HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

DRITTE AUFLAGE, ZWEITER BAND.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

MITGLIED DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU ST. PETERSBURG,
PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUT DASELBST.

DRITTE, UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

SPECIELLER THEIL: AROMATISCHE REIHE (KOHLENWASSERSTOFFE, PHENOLE, ALKOHOLE, SÄUREN).

HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1896.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT.

Specieller Theil.

Aromatische Reihe.

II. Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

A. Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

B. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

C. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

D. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

III. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

VI. Phenole mit einem Atom Wasserstoff.

A. Phenol $C_nH_{2n-2}O$.

B. Phenole $C_nH_{2n-6}O$.

C. Thiophenole $C_nH_{2n-6}S$, Sulfide und Selenide

D. Phenolsulfonsäuren $HO.C_nH_{2n-8}.SO_3H$ und **Phenolschwefelsäuren** $C_nH_{2n-7}O_3.SO_3H$.

E. Phenole $C_nH_{2n-8}O$.

Seite

Seite

B. Phenolalkohol $C_nH_{2n-24}O_5$.

XXI. Phenolalkohol mit sechs Atomen Sauerstoff.

XXII. Phenylalkohol mit sieben Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_7$.

XXIII. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

B. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

C. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

D. Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

E. Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

E. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

F. Säuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

XXVIII. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

XXIX. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

AROMATISCHE REIHE.

Einleitung.

(Litteratur: Ladenburg, *Theorie der aromatischen Verbindungen*, 1876). — Als Stammsubstanz der aromatischen Verbindungen ist das Benzol C_6H_6 zu betrachten, von welchem diese Verbindungen sich sämmtlich ableiten lassen durch Vertretung von Wasserstoff. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols können ringförmig mit einander verbunden gedacht werden, indem entweder jedes Kohlenstoffatom mit zwei anderen Atomen so zusammenhängt, dass die Atome abwechselnd durch einfache und doppelte Bindung mit einander verkettet sind (Fig. 1), oder es kann jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sein (Fig. 2 oder 3). Es bleibt daher an jedem C-Atome nur eine Affinität frei, und wird dieselbe durch Wasserstoff gebunden, so erhält man den gesättigten, aromatischen Kern: Benzol (Fig 1) (Kekulé, *A.* 137, 229).

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Centrische Formel des Benzols.

Aus der Verbrennungswärme des Benzols folgern Thomsen (*Thermochem. Unters.* 4, 6) und Dieffenbach (*Ph. Ch.* 5, 574), dass im Benzol neun einfache Bindungen der Kohlenstoffatome vorkommen. Nach Thomsen (*B.* 19, 2949) ist die Fig. 2 die Projektion einer sphärischen, die einfachsten Gleichgewichtsbedingungen befriedigenden Anordnung des Benzolmoleküls.

Räumliche Konfiguration des Benzolmoleküls: Herrmann, *B.* 21, 1949, im Sinne der Kekulé'schen Theorie: Sachse, *B.* 21, 2531. Ausgehend von der Bildung des Benzols aus Acetylen kommt Loschmidt (*M.* 11, 30) ebenfalls zu der Kekulé'schen Benzolformel.

Vergleicht man das spec. Volumen (beim Siedepunkt) der aromatischen Verbindungen mit dem der gesättigten „normalen" Fettkörper von gleichem Kohlenstoffgehalt, so ergiebt sich für jedes Wasserstoffatom die gewöhnliche Differenz von 5,6.

Spec. Vol. von Diisobutyl	C_8H_{18} = 184,49	Heptan	C_7H_{16} = 162,56
„ „ „ Xylol	C_8H_{10} = 139,67	Toluol	C_7H_8 = 117,97
„ „ „ H_8	= 44,82		= 44,59
„ „ „ H_1	= 5,6		= 5,6.

Daraus würde folgen, dass im Benzolkerne nur einfache Bindungen vorkommen (R. Schiff, *A.* 220, 303). Vergleicht man in der That die aromatischen Verbindungen mit den ungesättigten Fettkörpern, in denen eine mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome angenommen wird, so findet man für das spec. Vol. des Wasserstoffatomes völlig abweichende Werthe.

Spec. Vol. des Caprylens C_8H_{16}	= 177,22	Diallyls C_6H_{10}	= 125,82
„ „ „ Xylols C_8H_{10}	= 139,67	Benzols C_6H_6	= 95,94
„ „ „ H_6	= 37,55	H_4	= 29,88
„ „ „ H_1	= 6,3	H_1	= 7,5.

Vergleicht man das Molekularbrechungsvermögen der aromatischen Verbindungen mit jenem der Fettreihe, so findet man, dass im „Kerne" der aromatischen Verbindungen drei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen anzunehmen sind (Kanonnikow, *Ж.* 15, 473). Die Annahme von neun einfachen Bindungen führt zu einem, von der Beobachtung weit entfernten, Molekularbrechungsvermögen (Brühl, *Ph. Ch.* 1, 348). So ist das beobachtete Molekularbrechungsvermögen der Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ = 57,9 und das berechnete = 49,0. Die Differenz = 8,9 = 3.2,9 entspricht drei doppelten Bindungen. $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$ hat das Molekularbrechungsvermögen = 72,4, ber. = 60,8. Die Differenz 11,6 = 4.2,9 entspricht vier doppelten Bindungen. Naphtalin $C_6H_4.C_4H_4$ hat das Molekularbrechungsvermögen = 78,02, ber. = 60,4. Die Differenz 17,6 = 5.3,5 entspricht fünf doppelten Bindungen.

Zur Erklärung der Thatsache, dass das Benzol sich hauptsächlich wie ein gesättigter Körper verhält, die Kohlenstoffatome darin also dreiwerthig sind, nimmt Baeyer (*A.* 245, 122; 251, 285) an, dass die sechs Kohlenstoffatome sich so um die durch die Seiten des Sechseckes gebildeten Achsen drehen, dass ihre Richtung nach innen zu in die Ebene des Ringes fällt. Es liegen dann diese sechs Angriffspunkte im Innern des Ringes in völlig symmetrischer Lage und können sich dort so gegenseitig paralysiren, dass sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen (centrische Benzolformel). Die centrische Benzolformel wurde zuerst von Armstrong (*Soc.* 51, 264) vorgeschlagen.

Der geschlossene Benzolkern zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus: bei der Einwirkung der kräftigsten Reagenzien (Cl, HNO_3) wird meist nur eine Substitution des Wasserstoffes bewirkt. Eine Sprengung des Benzolringes tritt nur ganz ausnahmsweise ein. Der Wasserstoff im Benzol kann leicht durch Chlor, Brom, Jod, die Nitrogruppe und den Schwefelsäurerest (SO_3H) u. s. w. vertreten werden. Diese Derivate sind sehr beständig. Es gelingt nicht, durch blofses Kochen von gechlortem, jodirtem Benzol oder von Benzolsulfonsäure $C_6H_5(HSO_3)$ mit Alkali- oder Silberlösungen, eine doppelte Umsetzung zu bewirken. Erst beim Erhitzen auf 300—400° von Brombenzol C_6H_5Br mit Blutlaugensalz, von Jodbenzol mit Cyansilber u. s. w. (Merz, Weith, *B.* 10, 746) tritt eine Umsetzung ein. Die Benzolsulfonsäure wird nur durch Schmelzen mit Aetzkali in Phenol übergeführt. $C_6H_5(HSO_3) + 2KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O$. Die für die aromatische Reihe so sehr charakteristischen Nitroverbindungen gehen, bei der Reduktion, in basische Aminoderivate über.

C_6H_6	$C_6H_5(NO_2)$	$C_6H_5(NH_2)$
Benzol	Nitrobenzol	Aminobenzol (Anilin).

Durch Vertretung von Wasserstoff im Benzolkern durch Hydroxylgruppen entstehen die der aromatischen Reihe eigenthümlichen Phenole.

$C_6H_5(OH)$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Die Homologen des Benzols entstehen durch Eintritt von Alkyl C_nH_{2n+1} an die Stelle von Wasserstoff. Da diese Vertretung in verschiedener Weise geschehen kann, indem nämlich die Alkyle verschieden konstituirt sein können und eine wechselnde Anzahl von H-Atomen im Kern vertreten können, so sind zahlreiche Isomerien möglich:

$C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$	$C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5(C_2H_5)$
Methylbenzol (Toluol)	Dimethylbenzol	Aethylbenzol
$C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$	$CH_3.C_6H_4.C_2H_5$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$
Trimethylbenzol	Methyläthylbenzol	Propylbenzol

$$C_6H_5.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$$
Isopropylbenzol.

In all' diesen Homologen bewahren die Wasserstoffatome im Kerne denselben Charakter wie im Benzol, d. h. sie werden leicht durch Cl, Br u. s. w. ausgewechselt, und die gebildeten Derivate sind sehr beständig. Die Wasserstoffatome der Seitenketten zeigen dagegen ganz das Verhalten der Wasserstoffatome in den Fettkörpern: beim Behandeln mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird in ihnen der Wasserstoff nicht durch NO_2 oder HSO_3 vertreten, wohl aber gelingt eine Substitution des H durch Cl oder Br. Es ist zu

diesem Zwecke aber erforderlich, das Haloïd in höherer Temperatur einwirken zu lassen. Operirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt das Haloïd in den Kern:

$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4Cl.CH_3$	$C_6H_5.CH_2Cl$
Toluol	Chlortoluol	Benzylchlorid (entsteht in der Wärme).

Die Derivate mit Chlor im Kerne zeigen dieselbe Beständigkeit wie die Chlorderivate des Benzols, während das Benzylchlorid und alle analog konstituirten Körper mit Leichtigkeit doppelte Zersetzungen eingehen.

$$C_6H_5.CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + HCl$$
$$C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl.$$

Ersetzt man in der Seitenkette den Wasserstoff durch HO, so resultiren Alkohole, in jeder Hinsicht den Fettalkoholen vergleichbar. Primäre Alkohole, wie Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$, gehen, bei der Oxydation, in Aldehyde und Säuren über.

Die Homologen des Benzols unterscheiden sich vom Benzol sehr auffallend im Verhalten gegen Oxydationsmittel. Während Benzol von diesen kaum angegriffen wird, liefern alle Homologen leicht Säuren, indem (bei Anwendung von CrO_3) die ganze Seitenkette durch Carboxyl ersetzt wird. Die Länge der Seitenkette kommt hierbei nicht in Betracht; die Kohlenwasserstoffe

$$C_6H_5.CH_3 \qquad C_6H_5.C_2H_5 \qquad C_6H_5.C_3H_7 \qquad C_6H_5.C_5H_{11}\ldots$$

geben alle, bei der Oxydation (mit CrO_3), nur Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. Enthält ein Kohlenwasserstoff zwei oder mehr Seitenketten, so kann die Oxydation schrittweise geschehen, meist aber so, dass eine Seitenkette zu CO_2H verbrennt. Durch verdünnte Salpetersäure wird in den Kohlenwasserstoffen mit zwei Seitenketten nur die eine, mit drei Seitenketten werden höchstens zwei Seitenketten zu CO_2H oxydirt. Chromsäuremischung führt stets alle Seitenketten in CO_2H über.

$C_2H_5.C_6H_4.C_2H_5$ giebt mit verdünnter Salpetersäure $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$
$C_2H_5.C_6H_4.C_2H_5$ giebt mit Chromsäure $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$.

Treten an die Stelle von Wasserstoff im Benzol ungesättigte Radikale, so resultiren ungesättigte aromatische Verbindungen. Sie verhalten sich, so weit sich das auf Umsetzungen in der Seitenkette bezieht, durchaus wie die analogen Fettkörper.

$$C_6H_5.CH:CH_2 \qquad C_6H_5.C:CH \qquad C_6H_5.CH:CH.CO_2H.$$

Es kann endlich der Wasserstoff im Benzol durch Benzolreste substituirt werden; dann entstehen die höheren Kohlenwasserstoffe.

CH CH — CH CH
CH ⟨ ⟩ C — C ⟨ ⟩ CH
CH CH — CH CH

$C_{12}H_{10}$ Diphenyl ($C_6H_5.C_6H_5$)

CH CH
CH C CH
CH C CH
CH CH

$C_{10}H_8$ Naphtalin ($C_6H_4.C_4H_4$).

Die Isomerie der aromatischen Reihe wird nicht allein bedingt durch die relative Stellung der substituirenden Körper im Kerne oder in der Seitenkette, sondern auch durch die verschiedene Stellung der substituirenden Körper im Kerne gegen einander, sobald zwei oder mehr Atome Wasserstoff im Kerne ersetzt werden. Eine Verbindung C_7H_7Cl existirt in vier isomeren Formen, insofern dem Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ drei, und dem Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ eine Form entspricht:

CH; CH, CH; CH, CCl; C.CH_3	CH; CH, CCl; CH, CH; C.CH_3	CCl; CH, CH; CH, CH; C.CH_3	CH; CH, CH; CH, CH; C.CH_2Cl
Orthochlortoluol	Metachlortoluol	Parachlortoluol	Benzylchlorid.

Die Substitution im Kern bezeichnet Baeyer (*B.* 17, 963) als endo (eso) (en), die Substitution in der Seitenkette mit exo (ex). Das letzte Kohlenstoffatom in der Seiten-

kette erhält das Zeichen ω. Dann ist Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ = ω-Chlortoluol. Exodichloräthylbenzole: $C_6H_5.CCl_2.CH_3$, $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$, $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$. Endodichloräthylbenzol: $C_6H_3Cl_2.C_2H_5$.

Eine eingehende Untersuchung aller aromatischen Verbindungen hat gezeigt, dass ausnahmslos Monoderivate (d. h. solche, in denen ein Atom Wasserstoff des Benzols durch irgend eine Substanz vertreten ist), nur in einer Form existiren, alle Diderivate aber in drei isomeren Formen. Werden drei oder vier Atome Wasserstoff durch denselben Stoff vertreten, so sind ebenfalls je drei Isomere möglich, werden aber fünf oder alle sechs Atome Wasserstoff durch ein und denselben Stoff substituirt, so existirt wiederum nur je eine isomere Form. Diese Thatsachen ergeben sich ungezwungen aus der Annahme, dass die Struktur des Benzols eine symmetrische ist.

Dass von den sechs Wasserstoffatomen im Benzol wenigstens vier unter einander gleichwerthig sind, hat Ladenburg (*B.* 7, 1684) folgendermafsen bewiesen. Aus dem Phenol wird, durch Behandeln mit PBr_5, Brombenzol C_6H_5Br gewonnen und dieses (mit Na und CO_2) in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ übergeführt. Befindet sich im Phenol das Hydroxyl an der Stelle des Wasserstoffatoms a, so ist im Brombenzol das Brom und in der Benzoësäure das Carboxyl ebenfalls in a vorhanden. Von der Benzoësäure leiten sich nun drei isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH).CO_2H$ ab, welche das Carboxyl bei a und die Hydroxylgruppe an den Stellen b, c und d enthalten. Alle drei Säuren können in CO_2 und ein und dasselbe Phenol gespalten werden. Es werden demnach Phenole erhalten, welche die HO-Gruppe bei b, c und d enthalten, und da sie mit dem als Ausgangspunkt gewählten Phenol (mit der HO-Gruppe bei a) identisch sind, so sind a, b, c und d gleichwerthig.

Im Benzol sind zwei Wasserstoffatompaare einem fünften Wasserstoffatome a gegenüber symmetrisch. Das Thymol $C_{10}H_{14}O$ wird von Salpetersäure in Dinitrothymol $C_{10}H_{12}(NO_2)_2O$ übergeführt, das durch Reduktion in Diaminothymol $C_{10}H_{12}(NH_2)_2O$ übergeht. Letzteres giebt, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$. Andererseits gewinnt man aus Thymol, durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$, das mit Brom in Bromthymochinon $C_{10}H_{11}BrO_2$ und dann mit Kali in dasselbe Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$ umgewandelt werden kann. Thymol ist Methylisopropylphenol, und seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch das Schema:

	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	H	H

Da beim Uebergange von Thymol in Thymochinon die HO-Gruppe gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, so ist im Oxythymochinon, entstanden durch Oxydation von Thymol und darauf folgende Bromirung, ein Chinonsauerstoff bei c vorhanden, das andere Sauerstoffatom möge bei e und das Hydroxyl bei d stehen.

	a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	C_3H_7	O	(OH)	O	H	(1)

Bei der Bildung von Thymochinon aus Diaminothymol werden beide NH_2-Gruppen gegen Sauerstoff ausgewechselt, während die HO-Gruppe unverändert bei c bleibt. Es ist aber unentschieden, welche Stellungen die NO_2-, NH_2-Gruppen und schliefslich die Sauerstoffatome einnehmen. Für das aus Dinitrothymol gewonnene Oxythymochinon sind dann drei Fälle möglich:

	a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	O	O	H	(2)
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	O	H	O	(3)
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	O	O	(4)

Da nun die auf beide Weisen erhaltenen Oxythymochinone identisch sind, so müssen in Formel (2) die Wasserstoffatome c und d symmetrisch sein gegen a, b, e, f, in Formel (3) c und d, sowie e und f, symmetrisch gegen a und b, — in Formel (4) endlich c, d und f symmetrisch gegen a, b, e (Ladenburg, *Theorie d. arom. Verb.* S. 14). Einen neuen Beweis für diese Verhältnisse liefern folgende Thatsachen (Ladenburg, Engelbrecht, *B.* 10, 1218). Dinitrothymol wird von PCl_5 in Chlordinitrocymol $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$ übergeführt. Dieses wird, durch Reduktion und darauf folgende Oxydation, in Chloroxythymochinon $C_{10}H_{10}Cl(OH)O_2$ übergeführt, das Chloroxythymochinon endlich, durch Kali, in Dioxythymochinon $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$. Ist Thymol:

	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	H	H,

so ist Chlordinitrocymol:

	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	Cl	(NO_2)	(NO_2)	H

und folglich im Oxythymochinon das Hydroxyl auch bei c. Das Dioxythymochinon kann dann sein:

C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	O	O	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	O	OH	O
C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	OH	O	O

Aus Dinitrothymol erhält man Diaminothymol, das durch Oxydation in Oxythymochinon und dann in dasselbe Dioxythymochinon übergeht. Da das Thymochinon aus Thymol einen der Chinonsauerstoffe bei c enthalten muss, so kann das so dargestellte Dioxythymochinon sein:

C_6	CH_3	C_3H_7	O	O	OH	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	O	OH	O	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	O	OH	OH	O

Wie man auch diese sechs Formeln combiniren mag, sie zeigen notwendig, dass im Benzol zwei Paare symmetrisch gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind.

Hübner und Petermann (*A.* 149, 129) haben aus gebromter Benzoësäure $C_6H_4Br.CO_2H$ zwei verschiedene Bromnitrobenzoësäuren $C_6H_3(NO_2)Br.CO_2H$ dargestellt, die aber bei der Reduktion dieselbe o-Aminobenzoësäure lieferten. Daraus folgt, dass zwei durch die Nitrogruppe eingenommenen Wasserstoffatome symmetrisch zu dem durch CO_2H (in der Benzoësäure) vertretenen Wasserstoff gelagert sind.

Aus Acetparatoluidin $C_6H_4(CH_3)(NH.C_2H_3O)$ entsteht durch Bromiren Bromacettoluid $C_6H_3Br(CH_3).(NH.C_2H_3O)$ und daraus durch Nitriren ein Bromnitroacettoluid $C_6H_2Br(NO_2)CH_3(NH.C_2H_3O)$, das mit Kali in Essigsäure und Bromnitrotoluidin $C_6H_2Br(NO_2)(CH_3)NH_2$ zerfällt. Durch Salpetrigäther gewinnt man aus diesem Körper Bromnitrotoluol $C_6H_3Br(NO_2).CH_3$, hieraus durch Reduktion Toluidin $C_6H_4(NH_2).CH_3$ und aus diesem endlich Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$, identisch mit demjenigen, welches aus dem oben erwähnten Bromacettoluid entsteht, beim Ersetzen der Gruppe $NH.C_2H_3O$ durch Wasserstoff. In dem Bromtoluol aus Bromacettoluid steht aber offenbar das Brom an einer anderen Stelle als in dem Bromtoluol aus Bromnitrotoluol. Da nun beide Bromtoluode identisch sind, so steht das Brom in den beiden Bromtoluolen an zwei Stellen, die symmetrisch sind zu dem durch CH_3 vertretenen Wasserstoff. Toluol geht durch Oxydation glatt in Benzoësäure über. Diese Bromtoluole geben bei der Oxydation die Brombenzoësäure von Hübner und Petermann. Die im Bromtoluol durch Brom eingenommenen Wasserstoffatome sind demnach verschieden von denen, welche in Hübner und Petermann's Bromnitrobenzoësäuren durch die NO_2- (resp. NH_2-)Gruppe eingenommen werden. Im Toluol sind folglich zwei Paare Wasserstoffatome symmetrisch zu CH_3 gelagert. Die Thatsache der symmetrischen Lagerung des Wasserstoffes lässt sich bequem veranschaulichen durch die Annahme eines regelmäfsigen Sechsecks.

1
6 2
5 3
4

Man sieht dann leicht ein, dass eine Vertretung der Wasserstoffatome bei 1 und 2 völlig übereinstimmt mit einer Vertretung bei 1 und 6. Ebenso ist die Vertretung von 1 und 3 identisch mit 1 und 5. Die Stellung 1, 4 kommt nur einmal vor. Man bezeichnet als Orthoverbindungen diejenigen Derivate des Benzols, in welchen zwei benachbarte Wasserstoffatome (0 = 1, 2) vertreten sind. Metaverbindungen entsprechen der Stellung m = 1, 3; Paraverbindungen sind p = 1, 4. Dass Paraverbindungen wirklich die Konstitution 1, 4 haben, folgerte Ladenburg (*B.* 2, 140) aus den Versuchen von Hübner und Petermann (s. oben). Metabrombenzoësäure giebt nämlich beim Nitriren zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren, welche bei der Reduktion ein und dieselbe Orthoaminobenzoësäure liefern. Dies ist nur möglich, wenn Metabrombenzoësäure

Br
CO_2H

oder

Br
CO_2H

ist, denn dann sind die zwei isomeren Bromnitrobenzoësäuren:

…

und man erhält für die identischen Aminobenzoësäuren:

…

Ist nun Metabrombenzoësäure = 1, 3, so ist Orthoaminobenzoësäure = 1, 2, und folglich bleibt für die Parastellung nur 1, 4. Oder: Metabrombenzoësäure ist = 1, 2, dann ist Orthoaminobenzoësäure = 1, 3 und die Parasäure wiederum = 1,4.

Wollte man der Metabrombenzoësäure die Form 1, 4 geben, so würde man für die isomeren Bromnitrobenzoësäuren erhalten:

…

Durch Reduktion der Nitrogruppe und Elimination des Broms erhielte man aber zwei verschiedene Aminosäuren 1, 3 (= 1, 5) oder 1, 2 (= 1, 6). Die Metastelle kann also nicht = 1, 4 sein.

Die Parastellung ist aus obigen Thatsachen festgestellt; zweifelhaft bleiben die Meta- und Orthostellung. Körner (*G.* 4, 443) zeigte an dem Verhalten der gebromten Benzole, dass Orthokörper nothwendig die Stellung = 1, 2, Metakörper = 1, 3 haben. Zunächst ergiebt sich nämlich, dass, wenn man in einem Diderivat des Benzols, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch denselben Stoff ersetzt sind, ein drittes Wasserstoffatom durch diesen Stoff substituirt von einem Parakörper nur ein Triderivat, von einem Orthokörper zwei und von einem Metakörper drei Triderivate sich ableiten lassen.

1, 2, 4 = 1, 3, 4 = 1, 4, 5 = 1, 4, 6

1, 2, 3 = 1, 2, 6 1, 2, 4 = 1, 2, 5

1, 2, 3 1, 3, 4 = 1, 3, 6 1, 3, 5

Das Tribrombenzol 1, 3, 4 (= 1, 2, 4) wird sich, wie man sieht, aus allen Dibrombenzolen darstellen lassen. Der Versuch hat das vollkommen bestätigt. Dieses Tribrombenzol schmilzt bei 44° und siedet bei 275°.

Durch Behandeln von zweifach-gebromtem Anilin $C_6H_3Br_2.NH_2$ mit Salpetrigäther entsteht flüssiges Dibrombenzol (Siedep.: 219°). Dies ist eine Metaverbindung, denn es giebt beim Behandeln mit Salpetersäure zwei isomere Dibromnitrobenzole $C_6H_3Br_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 61,6° und 82,6°). Aufserdem existirt ein drittes Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°), das durch Vertretung von NO_2 gegen H dasselbe Dibrombenzol liefert.

Aus dem Dibromnitroanilin $C_6H_2Br_2(NO_2).NH_2$ (Schmelzp.: 202,5°) entsteht durch Salpetrigäther das oben erwähnte Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°), folglich sind im Dibromnitroanilin die Bromatome in der Metastellung (1, 3). Orthodibrombenzol (Schmelzp.: —1°, Siedep.: 223°) wird von Salpetersäure in Dibromnitrobenzol (Schmelzpunkt: 58°) übergeführt, und dieses giebt, beim Behandeln mit Ammoniak, Bromnitroanilin (Schmelzp.: 104,5°), welches durch Brom in das Dibromnitroanilin (Schmelzp.: 202,5°) übergeht. Im Bromnitroanilin steht natürlich das Bromatom zu der NH_2-Gruppe in derselben (Ortho-)Stellung wie im Orthodibrombenzol, und dasselbe ist der Fall mit dem einen Bromatom im Dibromnitroanilin. Wird nun in Letzterem die NH_2-Gruppe durch Brom, die NO_2-Gruppe durch H vertreten, so entsteht ein neues bei 87,4° schmelzendes Tribrombenzol. In demselben sind zwei Bromatome in der Metastellung und wiederum zwei Bromatome auch in der Orthostellung. Dasselbe kann nicht 1, 3, 4 (oder 1, 2, 4) sein, denn ein solches schmilzt bei 44°. Es kann aber auch nicht 1, 3, 5 sein, denn dann müssten alle Bromatome in der Metastellung sein, folglich kann es nur 1, 2, 3 sein. Damit ist aber bewiesen, dass Orthodibrombenzol = 1, 2 ist.

Ein ähnlicher Beweis ist von Griess geliefert worden (*B.* 7, 1226). Es giebt Diaminobenzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$, welche beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ zerfallen. Das bei 140° schmelzende Phenylendiamin entsteht nur aus einer Diaminobenzoësäure, es ist also ein Paraderivat, — das bei 99° schmelzende $C_6H_4(NH_2)_2$ entsteht aus zwei isomeren Diaminobenzoësäuren, ist also ein Orthoderivat, — das bei 63° schmelzende Phenylendiamin entsteht aus drei Diaminobenzoësäuren (vgl. Wurster, *B.* 7, 148 und 213) und ist also ein Metaderivat.

Andere Beweise für die Ortsstellung in den aromatischen Verbindungen ergeben sich aus der Konstitution des Mesitylens (Trimethylbenzol) $C_6H_3(CH_3)_3$ und dem Verhalten des Naphtalins gegen Oxydationsmittel. Schon die glatte Bildung des Mesitylens aus Aceton $(CH_3)_2CO$ spricht für eine symmetrische Konstitution desselben (Baeyer, *A.* 140, 306). Dass die drei H-Atome im Mesitylen unter einander gleichwerthig sind, bewies Ladenburg (*A.* 179, 163). Dieselben mögen als a, b, c bezeichnet werden, und in dem durch Nitriren aus Mesitylen gewonnenen Dinitromesitylen seien a und b durch NO_2 ersetzt. Das aus Dinitromesitylen durch Reduktion erhaltene Nitroaminomesitylen sei:

$$\begin{array}{cccc} & a & b & c \\ C_6(CH_3)_3 & NO_2 & NH_2 & H. \end{array}$$

Dasselbe kann durch Nitriren in ein Dinitroaminomesitylen übergeführt werden, und dies kann nur sein:

$$\begin{array}{cccc} & a & b & c \\ C_6(CH_3)_3 & NO_2 & NH_2 & NO_2. \end{array}$$

Beim Behandeln mit Salpetrigäther giebt es Dinitromesitylen:

$$\begin{array}{cccc} & a & b & c \\ C_6(CH_3)_3 & NO_2 & H & NO_2, \end{array}$$

identisch mit dem früher erhaltenen. Folglich ist b = c.

Das durch Nitriren von Mesitylen erhaltene Nitromesitylen ist identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Salpetrigäther auf das oben erwähnte Aminonitromesitylen. Nitromesitylen ist folglich:

$$\begin{array}{cccc} & a & b & c \\ C_6(CH_3)_3 & NO_2 & H & H. \end{array}$$

Durch Reduktion erhält man daraus Aminomesitylen (Mesidin) und aus diesem durch Nitriren Nitromesidin:

$$\begin{array}{ccccl} & a & b & c & \\ C_6(CH_3)_3 & NH_2 & NO_2 & H & \text{oder} \\ C_6(CH_3)_3 & NH_2 & H & NO_2. & \end{array}$$

Diese beiden Formeln sind aber identisch, da b = c ist. Da nun aber das Nitromesidin identisch ist mit dem früher erwähnten Nitroaminomesitylen von Maule und folglich:

$$C_6(CH_3)_3 \overset{a}{NH_2} \overset{b}{NO_2} \overset{c}{H} \text{ gleich } C_6(CH_3)_3 \overset{a}{NO_2} \overset{b}{NH_2} \overset{c}{H},$$

so ist a = b oder: alle drei dem Benzolkerne angehörigen H-Atome des Mesitylens sind gleichwerthig.

Das Mesitylen ist demnach = $C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{3}{(CH_3)}\overset{5}{(CH_3)}$. Ersetzt man darin eine CH_3-Gruppe durch H, so erhält man Isoxylol $C_6H_4(CH_3)_2$, unzweifelhaft eine Metaverbindung, ebenso wie die aus Isoxylol entstehende Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$.

Das Naphtalin kann als eine Aneinanderlagerung von zwei Sechsecken betrachtet werden. Bei der Oxydation wird ein Sechseck zerstört, es bleiben davon nur zwei C-Atome am anderen Sechseck haften.

```
      CH    CH
CH  /    C    \ CH
   |  1  |  2  |
CH  \    C    / CH
      CH    CH
```

Bei der Oxydation trennen sich zwei C-Atome vom Sechseck 2 ab, während die zwei anderen C-Atome dieses Sechseckes in Carboxyl übergehen. Man erhält Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$; diese ist daher eine Orthoverbindung (Graebe).

Die Derivate der Parareihe zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als jene der Meta- oder Orthoreihe. Die Orthoverbindungen sind mit den Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als die isomeren p- oder m-Körper (Fittig, *A.* 168, 244). Sehr auffallend zeigt sich dies an der Salicylsäure, Phtalsäure, o-Nitrophenol u. a. Das Verhalten kann sogar zur Trennung der o-Derivate, namentlich von den p-Derivaten, benutzt werden. p- und m-Derivate werden von Chromsäuregemisch leicht oxydirt, und zwar so, dass die C- und H-haltende Seitenkette in CO_2H übergeht. Orthoderivate werden dadurch meist völlig oxydirt, d. h. zu CO_2, H_2O und Essigsäure u. s. w. Eine glatte Oxydation der o-Körper gelingt nur durch verdünnte Salpetersäure, Chamäleonlösung oder eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz. Oxydation von o-Verbindungen s. S. 49, 80.

Orthoverbindungen unterliegen Kondensationen, namentlich erfolgt leicht ein Austritt von Wasser. So spaltet sich die Phtalsäure o $C_6H_4(CO_2H)_2$ bei der Destillation glatt in Anhydrid $C_6H_4(CO)_2O$ und Wasser, eine Reaktion, die bei der isomeren m- oder p-Verbindung ausbleibt. Ebenso geht die Cumarinsäure $C_6H_4\!\left<\begin{matrix}OH\\CH:CH.CO_2H\end{matrix}\right.$ sehr leicht in das Anhydrid $C_6H_4\!\left<\begin{matrix}O\text{——}\\CH:CH.CO\end{matrix}\right.$ über. Der Austritt von Wasser erfolgt sogar, wenn auch blos ein Hydroxyl vorhanden ist. o-Aminozimmtsäure $C_6H_4\!\left<\begin{matrix}NH_2\\CH:CH.CO_2H\end{matrix}\right.$ wandelt sich z. B. leicht in Carbostyril C_9H_7NO um. Kondensationsprodukte der o-Diamine s. Basen $C_nH_{2n-4}N_2$.

Befinden sich zwei negative Stoffe in der o-Stellung zu einander, so geht der eine Stoff leicht doppelte Umsetzungen ein. Während z. B. o-Bromnitrobenzol (aber auch p-Bromnitrobenzol) von alkoholischem Kali oder Ammoniak ziemlich leicht angegriffen wird:

$$C_6H_4Br(NO_2) + KHO = C_6H_4(OH)(NO_2) + KBr \text{ und}$$
$$C_6H_4Br(NO_2) + NH_3 = C_6H_4(NH_2)(NO_2) + HBr,$$

erfolgt eine gleiche Umsetzung beim m-Bromnitrobenzol nicht. Hierher ist auch das abweichende Verhalten von o-Chlornitroverbindungen gegen H_2S zu rechnen (I. S. 81). Es ist bemerkenswerth, dass in diesen Fällen vorzugsweise das Haloïd und nicht die Nitrogruppe austritt. Diese Beständigkeit zeigt die Nitrogruppe auch in einem anderen Falle, wenn nämlich ein Oxyalkylrest sich zwischen zwei Nitrogruppen verbindet. Kocht man z. B. Dinitroanissäure mit Ammoniak, so resultirt Dinitroaminobenzoësäure:

$$C_6(CO_2H)H(NO_2)(OCH_3)(NO_2)H + NH_3 = C_6(CO_2H)H(NO_2)(NH_2)(NO_2)H + CH_3.OH.$$

In den o-Verbindungen ist der Einfluss der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen (OH, NO_2 u. s. w.) ein viel gröfserer als in den m- und p-Verbindungen (Ostwald, *J. pr.* [2] 32, 351). So ist z. B. die o-Oxybenzoësäure (Salicylsäure) $OH.C_6H_4$.

CO_2H eine viel kräftigere Säure als die isomere m- oder p Säure. o-Nitrophenol OH. $C_6H_4(NO_2)$ ist stärker sauer als m- oder p-Nitrophenol. Man kann diese Erscheinung dem Umstande zuschreiben, dass die Nähe der Gruppen ihren Einfluss steigert. Dann müsste aber dieser Einfluss sich in den p-Verbindungen am wenigsten bemerkbar machen, während doch gewöhnlich das Umgekehrte beobachtet wird. m-Nitrophenol z. B. ist nicht stärker sauer als p Nitrophenol, sonder schwächer.

Mehratomige Phenole mit o-Stellung der Hydroxyle zeigen ein auffallend kleineres Neutralisationsvermögen (durch NaOH) als die isomeren m- und p-Verbindungen (Berthelot, Werner, *Bl.* 43, 539). Dasselbe beträgt für:

Phenole $C_6H_4(OH)_2$		Phenole $C_6H_3(OH)_3$	
Brenzkatechin (1, 2)	= 8,267 Cal.	Pyrogallol (1, 2, 3)	= 13,804 Cal.
Resorcin (1, 3)	= 16,290 „	Phloroglucin (1, 3, 5)	= 18,269 „
Hydrochinon (1, 4)	= 15,560 „		
Orcin $C_7H_8O_2$ (1, 3, 5)	= 15,700 „		

Bei der Bildung von p-Derivaten (z. B. p-Bromphenol $C_6H_4Br.OH$ aus Phenol $C_6H_5.OH$) wird mehr Wärme frei, als bei der Bildung von isomeren o-Derivaten (Werner, *Bl.* 46, 282).

Die m-Derivate unterscheiden sich meist wenig von der Stammsubstanz, während die o- und p-Derivate stärker abweichen (Lellmann, *B.* 17, 2719). So ist das m-Nitranilin eine stärkere Base als das p-Nitranilin und dieses wieder eine stärkere Base als das o-Nitranilin. m-Xylol wird viel schwerer oxydirt als p- oder o-Xylol. o- und p-Oxybenzoësäure zerfallen, beim Erhitzen mit HCl, in CO_2 und Phenol, m-Oxybenzoësäure nicht. o- und p-Bromnitrobenzol werden von NH_3 leicht angegriffen, m-Bromnitrobenzol nicht. o- und p-Nitranilin zerfallen, beim Kochen mit Alkalien, m-Nitranilin nicht. Umgekehrt wird m-Nitrobenzaldehyd von Oxydationsmitteln leicht angegriffen, p-Nitrobenzaldehyd aber nicht. m-Oxybenzoësäure wird durch Natriumamalgam reducirt, o- und p-Oxybenzoësäure nicht. m-Aminophenol kann durch salpetrige Säure leicht in Oxyphenol umgewandelt werden, o- und p-Aminophenol nicht.

Werden im Benzol 3 oder 4 H-Atome vertreten, so kann dies in dreierlei Weise geschehen. Man erhält entweder ein Derivat von symmetrischer (s) Konstitution (1, 3, 5 oder 1, 2, 4, 5), von unsymmetrischer (a) (1, 3, 4 oder 1, 3, 4, 5) oder benachbarter (v) (1, 2, 3 oder 1, 2, 3, 4) Konstitution.

Symmetrisch (s). Unsymmetrisch (a). Benachbart (v).

Statt der graphischen Darstellung kann man sich auch der aufgelösten Formeln bedienen. Die drei isomeren Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ erhalten dann folgende Formeln:

s Trichlorbenzol $C_6HClHClHCl = C_6(HCl)_3$
a Trichlorbenzol $C_6H_2ClHCl_2$
v Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ u. s. w.

Tritt derselbe Stoff (R) drei- oder viermal an die Stelle von Wasserstoff in das Benzol ein, so sind je drei Isomere möglich. Werden nur zwei H-Atome durch dieselbe Substanz, das dritte H-Atom aber durch einen anderen Stoff (R′) ersetzt, so sind sechs Triderivate $C_6H_3R_2R'$ möglich, eins vom Paraderivat, zwei vom Orthoderivat, drei vom Metaderivat.

R R R' R R giebt

1, 4 1, 4, 3 = 1, 4, 5 u. s. w.

R' R' R R R R R R

1, 2, 3 = 1, 2, 6 1, 2, 4 = 1, 2, 5

R' R R R R' R R' R R R R

1, 2, 3 1, 3, 4 = 1, 3, 6 1, 3, 5

Werden drei H-Atome im Benzol durch drei verschiedene Stoffe vertreten, so sind zehn Isomere möglich. Bei der direkten Bildung von Triderivaten des Benzols werden meist drei unsymmetrisch gelagerte H-Atome vertreten. Sind im Benzol bereits drei H-Atome durch denselben Stoff vertreten, und wird ein viertes H-Atom durch einen anderen Körper vertreten, so sind sechs Isomere möglich u. s. w.

Ist im Benzol ein Wasserstoffatom (angenommen bei 1) bereits substituirt, so nimmt ein neu eintretender Körper eine Stellung ein, welche abhängt von der Natur des bei 1 befindlichen Stoffes. Ist bei 1 ein Substituent erster Klasse vorhanden: NH_2, HO, CH_3, CH_2, $O.C_nH_m$, Cl, J, Br, so wird (beim Behandeln mit Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure) ein Paraderivat gebildet, neben wechselnden Mengen des Orthoderivates. Befindet sich in 1 ein Substituent zweiter Klasse: CO_2H, SO_3H, SO_2.., COH, $CO.CH_3$, CN, CCl_3 oder NO_2, so entsteht vorzugsweise ein Metaderivat, neben sehr wenig Para- und Orthoderivat (Hübner, *B.* 8, 873; Nölting, *B.* 9, 1797).

Die Aminogruppe übt ihren bestimmenden Einfluss selbst dann aus, wenn ein Atom Wasserstoff darin durch das Radikal einer organischen Säure vertreten ist. So entsteht, beim Bromiren von Anilin $C_6H_5.NH_2$, p-Bromanilin, und auch beim Uebergießen von Acetanilid $C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ mit Brom erhält man p-Bromacetanilid. Löst man aber das Anilin in viel Vitriolöl, so entsteht beim Substituiren (z. B. beim Zusatz von HNO_3) zwar auch ein p-Derivat, aber daneben sehr viel m-Derivat (Hübner, *A.* 208, 299; Nölting, Collin, *B.* 17, 261).

Tritt in ein Diderivat C_6H_4AB ein Körper C ein, so bethätigen sowohl A wie B ihren Einfluss, und diejenige Gruppe (A oder B), deren Einfluss prädominirend ist, wird C seine Stelle anweisen. Wenn A die Gruppe OH ist, so übt sie den orientirenden Einfluss auf C (= NO_2, SO_3H, Cl, Br, J) aus, B mag = Cl, Br, J, NO_2, SO_3H, CO_2H, NH_2 sein.

Ist A = NH_2, so übt A meist den prädominirenden Einfluss aus, wenn B nicht = OH ist. Ist A weder OH, noch NH_2, so üben A und B gleichzeitig den orientirenden Einfluss aus, wenn AB = 1, 2 oder = 1, 4 war. Ist aber AB = 1, 3, so findet die weitere Substitution statt, wie wenn 3 gar nicht besetzt wäre. Ist in diesem Fall A neutral, B sauer, so muss man A in 1 annehmen (Nölting).

Wenn also AB = 1, 4 ist, so geht die neue Gruppe C nach 2 und dann D nach 6; ist AB = 1, 2, so geht C nach 4 und gleichzeitig in geringerem Grade nach 6. — Ein 1-, 3-Derivat verhält sich bei weiterer Substitution wie ein Monoderivat. Während z. B. Anilin beim Bromiren nur Tribromanilin liefert, entsteht beim Bromiren von m-Bromanilin Tetrabromanilin und beim Bromiren von (s)-m-Dibromanilin Pentabromanilin.

Ist ein Benzolderivat C_6H_5X, durch direkte Oxydation, in einen Körper $C_6H_4X.OH$ überführbar, so entstehen bei weiterem Substituiren m-Derivate; ist aber eine solche Oxydation nicht ausführbar, so resultiren o- und p-Derivate (Brown, Gibson, *Soc.* 61, 368).

Aus dem Verhalten der Aminobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ gegen Brom

folgert LIMPRICHT (*A.* 191, 252), dass jedes neu eintretende Bromatom zum vorhandenen Bromatom die Metastellung einnimmt.

Aus: Br, NH_2, SO_3H entsteht: Br, Br, NH_2, SO_3H und endlich: Br, Br, NH_2, Br

Diese Verhältnisse wiederholen sich ganz allgemein bei Ortho- und Paraderivaten, nicht aber bei Metaderivaten und gelten nicht blos für Brom (resp. Cl, J), sondern auch für NO_2 und SO_3H. p-Nitrophenol, Dinitrophenol und Trinitrophenol zeigen folgende Konstitution:

NO_2, OH; NO_2, NO_2, OH; NO_2, NO_2, NO_2, OH

Aus Metanitrophenol entstehen aber Dinitrophenole nach folgendem Schema:

NO_2, OH; NO_2, NO_2, OH; NO_2, NO_2, OH; NO_2, NO_2, OH

In den einfach-nitrirten Säuren stellt sich jede neu eintretende Nitrogruppe in die m-Stellung zur vorhandenen Nitrogruppe, und zwar unabhängig davon, wo sich die erste Nitrogruppe befindet (HÜBNER, *A.* 222, 67). Aus m-Nitrobenzoësäure entsteht (s-)m-Dinitrobenzoësäure, aus p-Nitrobenzoësäure (a-)m-Dinitrobenzoësäure.

NO_2, CO_2H liefert NO_2, NO_2, CO_2H NO_2, CO_2H liefert NO_2, NO_2, CO_2H

Aehnlich wie die Substitution des Wasserstoffes durch Cl, Br, J, NO_2, SO_3H u. s. w. erfolgt auch der Ersatz von Wasserstoff durch CO_2H u. s. w. So vermag Phenol $C_6H_5(OH)$, in Gegenwart von Alkali, direkt CO_2 aufzunehmen und liefert dabei o- und p-Oxybenzoësäure $OH.C_6H_4.CO_2H$. Es tritt also das Carboxyl in die o- und p-Stellung zum Hydroxyl. Wirkt nun ein zweites Molekül CO_2 auf das Phenol ein, so begiebt sich dasselbe in die m-Stellung zum vorhandenen Carboxyl, und es entstehen daher zwei Oxyisophtalsäuren $(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. Ein drittes, neu eintretendes Kohlensäuremolekül erzeugt endlich Oxytrimesinsäure $(OH).C_6H_2(CO_2H)_3$, in welcher wiederum die Kohlensäure zu den Carboxylen in die m-Stellung tritt.

OH — Phenol; CO_2H, OH — o-Oxybenzoësäure; CO_2H, OH — p Oxybenzoësäure; CO_2H, CO_2H, OH — (v-)Oxyisophtalsäure

CO_2H, CO_2H, OH — (a-)Oxyisophtalsäure; CO_2H, CO_2H, CO_2H, OH — Oxytrimesinsäure.

Bei der molekularen Umwandlung der Diazo- und Hydrazoverbindungen werden gleichfalls vorzugsweise p-Verbindungen, und daneben zuweilen o-Verbindungen, gebildet. Hydrazobenzol liefert, bei der Einwirkung von Säuren, p-Benzidin und auch o-Benzidin.

NH.NH — Hydrazobenzol

NH_2—NH_2 — p-Benzidin

NH_2 NH_2 — o-Benzidin.

Diazoaminobenzol $C_6H_5.N:NH.C_6H_5$ wird durch salzsaures Anilin in p-Aminoazobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2$ umgewandelt. Eine analoge Umwandlung gelingt aber nicht beim p-Diazoaminotoluol $CH_3.C_6H_4.N:NH.C_6H_4.CH_3$, weil hier die p-Stelle schon besetzt ist.

—N:NH— — Diazoaminobenzol

NH_2— —N:N— — Aminoazobenzol

CH_3 —N:NH— CH_3 — p-Diazoaminotoluol.

Als eine analoge Erscheinung kann auch die Bildung von Rosanilin, durch Oxydation eines Gemenges von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin, betrachtet werden. Hierbei wird nämlich das Methyl des Toluidins zu C(OH) oxydirt, und die 2 Mol. Anilin verbinden sich in der Weise mit C(OH), dass die Aminogruppen des Anilins zum Kohlenstoff des C(OH) in die p-Stellung treten.

$$\underset{\text{Toluidin.}}{NH_2.C_6H_4.CH_3} + \underset{\text{Anilin.}}{2\,C_6H_5.NH_2} + O_3 = NH_2.C_6H_4.C(OH)(C_6H_4.NH_2)_2 + 2\,H_2O.$$

Bei den, in Gegenwart von $AlCl_3$, bewirkten Reaktionen, scheint aber der Eintritt von Kohlenstoffgruppen in anderer Weise zu erfolgen. Aus Toluol $CH_3.C_6H_5$ und $CO.Cl_2$ entsteht zwar p-Toluylsäurechlorid $CH_3.C_6H_4.COCl$, aber aus Benzol und Methylchlorid $CH_3.Cl$ wird wesentlich m-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_3$ erhalten. Vielleicht erfolgt dies, weil zunächst aus Benzol und CH_3Cl_3 Toluol entsteht, dieses dann mit $AlCl_3$ ein Additionsprodukt von saurem Charakter liefert, und die neu eintretende Methylgruppe daher sich zur ersten in die m-Stelle begiebt.

In den aromatischen Verbindungen kann der Wasserstoff im Kern auch durch Benzoyl vertreten werden, wenn man, in Gegenwart von $ZnCl_2$, Benzoylchlorid auf dieselben einwirken lässt. Die Reaktion gelingt mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Anilin, Benzoësäure u. s. w.

$$C_6H_6 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_5 + HCl$$
$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH_2 + HCl$$
$$C_6H_5.OH + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + HCl.$$

Es gelingt, auf diesem Wege, im Anilin, Phenol, Brenzkatechin und in der Benzoësäure ein Atom Wasserstoff durch Benzoyl zu ersetzen, während Resorcin und Hydrochinon Dibenzoylderivate liefern.

$$(OH)_2.C_6H_4 + 2\,C_6H_5.COCl = (OH)_2.C_6H_2(CO.C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Auch hier erfolgt die Substitution im Kern ganz wie in allen anderen Fällen, d. h. führt man in Phenol und Anilin eine Benzoylgruppe ein, so entsteht ein p-Derivat, während durch den Eintritt des Benzoyls in der Benzoësäure m-Benzoylbenzoësäure entsteht (Döbner, *A.* 210, 282).

Umlagerungen. Die im Bisherigen entwickelten Anschauungen gehen von der Voraussetzung aus, dass bei den Auswechselungen von Stoffen gegen einander keine Umlagerungen stattfinden, dass also der neu eintretende Stoff wirklich an die Stelle des austretenden tritt. In mehreren Fällen findet dies nun unzweifelhaft nicht statt. So z. B. liefern alle drei isomeren Bromphenole $C_6H_4Br.OH$, beim Schmelzen mit Kali, dasselbe

Resorcin $C_6H_4(OH)_2$. Die o-Phenolsulfonsäure geht schon bei 100° in die p-Phenolsulfonsäure über u. s. w. Solche Umlagerungen finden fast ausnahmslos in hoher Temperatur statt; namentlich beim Schmelzen mit Kali (viel seltener beim Schmelzen mit Natron). Salicylsaures Kalium wandelt sich bei 220° in p-oxybenzoësaures Kalium um, während salicylsaures Natrium hierbei unverändert bleibt. In hoher Temperatur erfolgen auch Wandlungen aus der Seitenkette in den Kern. So verwandelt sich z. B. salzsaures Methylanilin $C_6H_5.NH(CH_3).HCl$ bei 350° in salzsaures Toluidin $CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl$. Aus den bei hoher Temperatur erfolgenden Reaktionen können daher Schlüsse auf die Konstitution von Verbindungen nur mit Vorsicht gezogen werden. Zu Ortsbestimmungen erscheint die Kalischmelze überhaupt ungeeignet.

Additionsprodukte organischer Verbindungen. Denkt man sich im Benzol jedes Kohlenstoffatom nur mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden, so wird an jedem C-Atom je eine Affinität frei. Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass aromatische Verbindungen bis zu sechs Atomen Wasserstoff, Chlor u. s. w. direkt aufnehmen können. Die ringförmige Lagerung bleibt dabei erhalten, und die Additionsprodukte gehen mit grofser Leichtigkeit wieder in normale Benzolderivate über. Das Benzol verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_6H_6Cl_6$; beim Behandeln mit Kali zerfällt diese Verbindung aber in $3HCl$ und $C_6H_3Cl_3$.

Isomere Derivate zeigen eine verschiedene Reaktionsfähigkeit. Von den drei Brombenzylbromiden $C_6H_4Br.CH_2Br$ geht das o-Derivat am langsamsten, das p-Derivat am raschesten doppelte Zersetzungen ein. Erhitzt man z. B. gleiche Mengen dieser Körper mit Wasser auf 135°, oder kocht man sie mit alkoholischem Kaliumacetat, so stehen die ausgetretenen Brommengen beim o-, m- und p-Derivat im Verhältniss = 53 : 76 : 100 (Jackson, *B.* 12, 2243).

Bildung aromatischer Verbindungen aus Fettkörpern. Direkte Uebergänge aus der Fettreihe in die aromatische Reihe kommen nur ganz vereinzelt vor. Aus Aceton entsteht, beim Behandeln mit Schwefelsäure, Mesitylen C_9H_{12}. $3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$. Derselbe Körper bildet sich bei der Destillation der Lösung von Allylen in konc. H_2SO_4 mit Wasser. $3C_3H_4 = C_9H_{12}$. — Beim Kochen von Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mit Baryt bildet sich Uvitinsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. — Oxyuvitinsäureester $C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester. — Hydrochinon und Hydrochinondicarbonsäure $C_8H_6O_6$ erhält man bei der Einwirkung von Kali auf Succinylbernsteinsäureester. Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ entsteht auch bei der Destillation von bernsteinsauren Salzen. Durch Erhitzen von Malonsäureester $C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$ mit Natrium entsteht Phloroglucintricarbonsäureester $C_9H_3O_9(C_2H_5)_3$. — Ungesättigte Fettkörper gehen zuweilen durch Kondensation in aromatische Verbindungen über: aus Acetylen C_2H_2 entsteht bei Rothgluth Benzol $C_6H_6 = 3C_2H_2$.

Eine glatte Umwandlung von Körpern der aromatischen Reihe in Verbindungen der Fettreihe finden nur höchst selten statt. So entsteht aus dem Additionsprodukt von ClHO an Benzol, beim Behandeln mit Baryt, Fumarsäure. Bei der Einwirkung eines Gemenges von HCl und $KClO_3$ auf Gallussäure entsteht Isotrichlorglycerinsäure. Salpetrige Säure, in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin geleitet, erzeugt Carboxytartronsäure.

Die Fähigkeit mehratomiger Säuren und Alkohole (der Fettreihe), die Fällung von Metalloxyden durch Alkalien zu verhindern, findet sich auch bei den entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihe, aber, wie es scheint, nur bei Orthoderivaten (Weith, *B.* 9, 342). Eine alkalische Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure vermag $^1/_2$ Atom Kupfer in Lösung zu halten, während der m- und p-Oxybenzoësäure diese Fähigkeit durchaus abgeht. Ebenso löst sich CuO in einer alkalischen Lösung von o-Dioxybenzol (Brenzkatechin), aber nicht von m- und p-Dioxybenzol. Auch Pyrogallol, Gallussäure, Chinasäure verhindern die Fällung des Kupferoxyds, nicht aber die zweibasisch-zweiatomigen Säuren (Phtalsäure, Isophtalsäure u. s. w.).

Bezeichnung der aromatischen Verbindungen. Einkernige Verbindungen. Man fängt von demjenigen Elemente an zu zählen, welches das kleinste Atomgewicht hat, und nennt dann die folgenden mit steigendem Atomgewicht.

Cl (4), Br (2), OH (1)	Br (4), Cl (2), OH (1)	OC_2H_5 (4), OCH_3 (1)
4,2-Chlorbromphenol(1)	2,4-Chlorbromphenol(1)	1,4-Methoxy-Aethoxybenzol.

Kommen mehrere gleichartige Seitenketten vor, so wählt man eine Anordnung, welche die kleinsten Zahlen ergiebt. Das Radikal CH_3 (resp. $CH_2.OH$, CH_2Cl . . . .) kommt vor dem Radikale CH:NH (resp. CHO, $CHCl_2$ . . .), und dieses vor einem Radikale C : $N(CO_2H$, CCl_3 . . .).

1,2,3-Nitrodimethylbenzol (nicht 1,2,6-Nitrodimethylbenzol)

6-Chlor-4-Jod-3-Aethylbenzolsulfonsäure-1-Methylsäure

Mehrkernige Verbindungen. Das zwei Kerne verbindende Radikal wird als Stammkohlenwasserstoff betrachtet.

3,4-Dimethophenyl-2-Methylpropan-4-Methophenyl-1,3-Dion.

2,1'-Phenylnaphtalin.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Die hier abgehandelten Kohlenwasserstoffe sind isomer mit dem in Bd. I, S. 111 beschriebenen, unterscheiden sich aber von diesen sehr auffallend durch ein höheres specifisches Gewicht und durch die Unfähigkeit, direkt Brom u. s. w. aufzunehmen. Es sind Wasserstoffadditionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und entstehen aus diesen durch starkes Erhitzen mit konc. HJ. Sie bilden den Hauptbestandtheil des kaukasischen Petroleums (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 13, 1818). Es sind indifferente Oele, welche nur schwach (z. B. beim Durchleiten durch glühende Röhren [LETNY, *B.* 10, 412]) sich in aromatische Verbindungen zurück verwandeln lassen. Von den anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} u. s. w. unterscheiden sie sich durch ihre Indifferenz gegen konc. HNO_3, H_2SO_4 u. s. w.

1. Hexahydrobenzol C_6H_{12}. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen von je 1 ccm Benzol mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 280° (WREDEN, ZNATOWICZ, *A.* 187, 163; KISHNER, *Ж.* 23, 20; 24, 450). Man reinigt durch Auflösen von Triphenylmethan im Hexahydrobenzol, in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt benzolhaltiges Triphenylmethan aus. Man schüttelt dann noch bei 0° mit rauchender Salpetersäure. — Flüssig. Siedep.: 69—71°; spec. Gew. = 0,7473 bei 0°; 0,7287 bei 20°/4° (K.). Mit $H_2S_2O_7$ entweicht SO_2. Rauchende Salpetersäure wirkt, in der Wärme, ein, ohne dass hierbei Nitrobenzol entsteht.

2. Hexahydrotoluol (Heptanaphten) $C_7H_{14} = CH_3.C_6H_{11}$. *V.* Im kaukasischen Petroleum (MILKOWSKI, *Ж.* 17, 37). — *B.* Aus Toluol und viel Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) bei 280° (WREDEN, ZNATOWICZ, *A.* 187, 161). Findet sich im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 228). Aus Suberonylalkohol C_6H_{12}:CH.OH und HJ bei 140° (MARKOWNIKOW, *B.* 25 [2] 858). Beim Schütteln von 1 Vol. Heptin (aus Colophonium, Perseït) mit 3 Vol. Vitriolöl (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 28, 279; *Bl.* [3] 9, 180). — Siedep.: 100—101°; spec. Gew. = 0,7778 bei 0°; = 0,7624 bei 17,5°/0° (MARK). Siedep. 94—96°; spec. Gew. = 0,7723 bei 0°/4° (MAQ.). Spec. Gew. = 0,7741 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}0_211153.t + 0{,}0_639949.t^2 + 0{,}0_71654.t^3$ (LOSSEN, ZANDER, *A.* 225, 109). Liefert mit Brom (+ $AlBr_3$) Pentabromtoluol. Wird von Salpeterschwefelsäure, in der Kälte, nicht verändert, beim Erhitzen aber völlig zu CO_2 und H_2O verbrannt.

Chlorhexahydrotoluol $C_7H_{13}Cl$. *B.* Beim Chloriren von Hexahydrotoluol (SPINDLER, *Ж.* 23, 41). — Flüssig. Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,9769 bei 0°; 0,9589 bei 20°/0°. Beim Erhitzen mit Kaliumacetat auf 210° entsteht Heptanaphtylen C_7H_{12}.

3. Kohlenwasserstoffe C_8H_{16}.

1. ***Hexahydro-m-Xylol (Oktonaphten)*** $(CH_3)_2.C_6H_{10}(1,3)$. *V.* Im Petroleum von Baku (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 13, 1820). Im Harzöl (RENARD,) *A. ch.* [6] 1, 229). — *B.* Aus m-Xylol oder Camphersäure und viel Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei 280° (WREDEN, *A*, 187, 155; *Ж.* 6, 55; 9, 247). Bei wiederholtem Erhitzen, erst auf 210, dann auf 220° zuletzt auf 240° von (4 g) Heptanaphtencarbonsäure mit (3 ccm) HJ (spec. Gew. = 1,7,) und (0,4 g) rothem Phosphor (O. ASCHAN, *B.* 24, 2718). — Flüssig. Siedep.: 116—120°; spec. Gew. = 0,781 bei 0°; = 0,765 bei 20°/0° (W.). Siedep.: 117,5—118,5°; spec. Gew. = 0,7814 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = 1 + $0,0_2 10389.t$ = $0,0_6 97672.t^2$ + $0,0_8 74992.t^3$ (LOSSEN, ZANDER, *A.* 225, 110). Siedep.: 117—118° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,7706 bei 0°, 0,7580 bei 17°; Brechungsquotient n_D = 1,4186 bei 17°; mol. Brechungsvermögen = 37,32 (ASCHAN). Siedep.: 115—118°; spec. Gew. = 0,764 bei 22°; Brechungsexponent n_D^{22} = 1,41900 (WALLACH, *B.* 25, 923). Giebt mit Salpeterschwefelsäure wenig Trinitro-m-Xylol. Wird durch $KMnO_4$-Lösung nicht oxydirt. Wird von Chromsäure zu CO_2 und H_2O verbrannt. Chlor liefert ein Chlorid $C_8H_{15}Cl$ (JAKOWKIN, *Ж.* 16 [2] 294). Brom wirkt substituirend. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 220° entsteht m-Xylol; überschüssige, rauchende Schwefelsäure erzeugt Sulfonsäuren des m-Xylols (MARKOWNIKOW, SPADY, *B.* 20, 1850).

2. ***Isooktonaphten*** C_8H_{16}. *V.* Im kaukasischen Petroleum (PUTOCHIN, *Ж.* 16 [2], 295). — Flüssig. Siedep.: 122,3°; spec. Gew. = 0,77665 bei 0°; 0,7637 bei 17,5°/0°. Beim Einleiten von Chlor in erwärmtes Isooktonaphten entsteht ein Chlorid $C_8H_{15}Cl$.

3. ***Hexahydro-p-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_{10}$. *B.* Beim Erwärmen von Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ mit Chlorzink auf 150—160° (R. SCHIFF, *B.* 13, 1407). — Flüssig. Siedep.: 137,6° (kor.); spec. Gew. = 0,7956 bei 4°. Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-p-Xylol.

4. Kohlenwasserstoffe C_9H_{18}.

1. ***Hexahydrocumol*** $C_3H_7.C_6H_{11}$. *V.* Im Harzöl (KELBE, *B.* 19, 1970; RENARD, *A. ch.* [6] 1, 229). — Siedep.: 147—150°; spec. Gew. = 0,787 bei 20°.

2. ***Hexahydromesitylen*** $(CH_3)_3.C_6H_9(1,3,5)$. *B.* Durch Erhitzen von Mesitylen mit $PH_3.HJ$ auf 280° (BAEYER, *A.* 155, 273). — Siedep.: 135—138°. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen entsteht eine kleine Menge Trinitromesitylen. Mit Salpeterschwefelsäure entstehen sehr kleine Mengen von Nitroderivaten des Mesitylens (KONOWALOW, *Ж.* 19, 256).

3. ***Hexahydrocumol (Nonaphten)*** $(CH_3)_3.C_6H_9(1,3,4)$. *V.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 331). — *B.* Beim Erhitzen von Pseudocumol mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) und Phosphor auf 280° (KONOWALOW, *Ж.* 19, 255). — Flüssig. Siedep.: 135—136°; spec. Gew. = 0,7812 bei 0°; 0,7667 bei 20°/0° (K.). Molekularverbrennungswärme bei konst. Vol. = 1380,75 Cal. (OSSIPOW, *Ph. Ch.* 2, 649). Liefert mit Salpeterschwefelsäure eine kleine Menge Trinitropseudocumol. Beim Erwärmen mit rauch. Schwefelsäure entstehen Sulfonsäuren des Pseudocumols. Wird von HJ (und Phosphor) selbst bei 290° nicht verändert. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 120—130° entsteht u. A. ein flüssiger **Nitrokörper** $C_9H_{15}.NO_2$ (Siedep.: 218—220°), aus welchem (durch Sn + HCl) eine **Base** $C_9H_{15}.NH_2$ (flüssig, Siedep.: 172—177°; spec. Gew. = 0,8727 bei 0°; 0,8717 bei 20°) (K., *Ж.* 22, 15) entsteht. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Nonaphten (aus Petroleum) entsteht ein **Chlorid** $C_9H_{17}Cl$, das bei 182—188° siedet (KONOWALOW, *Ж.* 16 [2], 296). Dieses Chlorid liefert mit Silberacetat das bei 200—203° siedende **Acetat** $C_2H_3O_2.C_9H_{17}$. Mit Bleioxydhydrat liefert das Chlorid einen sekundären **Alkohol** $C_9H_{17}.OH$ (Siedep.: 185—195°). Bei allen diesen Reaktionen zerfällt ein Theil des Chlorids in HCl und Nonaphtylen C_9H_{16}. Mit Brom und etwas $AlBr_3$ liefert Hexahydrocumol Tribrompseudocumol (K., *Ж.* 19, 157; 22, 9).

5. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$.

1. ***Hexahydrocymol*** $CH_3.C_6H_{10}.C_3H_7$. *V.* Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 230). — Siedep.: 171—173°; spec. Gew. = 0,8116 bei 17°.

2. ***Terpilenhydrür.*** *B.* Entsteht, neben Kohlenwasserstoffen $(C_{10}H_{16})_x$, beim Erhitzen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit Natrium (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19,

158). Beim Erhitzen von Terpinhydrat mit Jodwasserstoffsäure (und Phosphor) auf 210° (SCHTSCHUKAREW, Ж. 22, 297). Beim Destilliren von Colophonium (ARMSTRONG, *B.* 12, 1761). — Flüssig. Siedep.: 170° (kor.); spec. Gew. = 0,8179 bei 0°; 0,8060 bei 17,5° (M.); 0,797 bei 15° SCHTSCH.). Löst sich nicht in rauchender Schwefelsäure. Wird, in der Kälte, von rauchender Salpetersäure und von Brom nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht eine zähflüssige Verbindung $C_{10}H_{18}Br_2$, die nach Campher und Terpentin riecht, sich sehr wenig in Alkohol löst und zum Theil unzersetzt destillirt.

3. ***Terpentetrahydrür.*** *B.* Entsteht in zwei Modifikationen, beim Erhitzen von je 3 ccm Terpentinöl mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt), 24 Stunden lang auf 150° und dann 24 Stunden lang auf 260—275° (ORLOW, Ж. 15, 45; vgl. BERTHELOT, *J.* 1869, 332). Beim Erhitzen von Pinenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ mit HJ (spec. Gew. = 1,95) auf 200° (WALLACH, BERKENHEIM, *A.* 268, 226).

a. α-Terpentetrahydrür. Siedep.: 160—162°; spec. Gew. = 0,802 bei 0°; = 0,788 bei 20°/0° (ORLOW). Wird von Vitriolöl nicht angegriffen. Erwärmt sich mit rauchender Schwefelsäure, ohne aber gelöst oder merklich verändert zu werden.

b. β-Terpentetrahydrür. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von HJ auf Terpentinöl (ORLOW). Siedep.: 164°; spec. Gew. = 0,806 bei 0°; = 0,793 bei 19°/0°. Molekularbrechungsvermögen = 76,7 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352). Wird von Vitriolöl nicht angegriffen. Beim Erwärmen von Brom tritt HBr auf. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht kein krystallisirtes Nitroprodukt. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen CO_2 und Essigsäure.

4. ***Dekanaphten.*** *V.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 332). — Flüssig. Siedep.: 160—162°; spec. Gew. = 0,795 bei 0°; = 0,783 bei 15°. Molekularbrechungsvermögen = 77,32 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352).

5. ***Menthonaphten.*** *B.* Bei 30stündigem Erhitzen auf 200° von 7,5 g Menthol mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,8) und 1 g rothem Phosphor (BERKENHEIM, *B.* 25, 688). — Nach Petroleum riechende Flüssigkeit. Siedep.: 169—170,5°; spec. Gew. = 0,8067 bei 0°; = 0,796 bei 15°. Molek.-Brechungsvermögen = 46,0 (B., Ж. 24, 687). Addirt kein Brom. Chlor erzeugt, in der Hitze, **Menthylchlorid** $C_{10}H_{19}Cl$ (?).

Menthendibromid $C_{10}H_{18}Br_2$ s. S. 19.

6. Hendekanaphten $C_{11}H_{22}$. *V.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 335). — Siedep.: 179—181°; spec. Gew. = 0,8119 bei 0°; = 0,8002 bei 14°. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, Oxalsäure u. a. Säuren, ein Oel $C_{33}H_{62}O$ (?) (Siedep.: 240—242°) und ein oberhalb 340° siedendes Oel $C_{22}H_{40}$ (?).

7. Dodekanaphten $C_{12}H_{24}$. *V.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 338). — Siedep.: 197°; spec. Gew. = 0,8055 bei 14°; = 0,8010 bei 20°. Liefert, beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und etwas Buttersäure (?).

8. Tetradekanaphten $C_{14}H_{28}$. *V.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 339). — Siedep.: 240—241° (kor.); spec. Gew. = 0,8390 bei 0°; = 0,8190 bei 17°.

9. Pentadekanaphten $C_{15}H_{30}$. *V.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 339). — Siedep.: 246—248° (kor.); spec. Gew. = 0,8294 bei 17°. Liefert, bei der Oxydation mit zweiprocentiger Chamäleonlösung, Oxalsäure, Essigsäure u. a. flüchtige Säuren.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

I. Kohlenwasserstoffe C_7H_{12}.

1. ***Tetrahydrotoluol*** $CH_3.C_6H_8$. *V.* In der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 231). — Flüssig. Siedep.: 103—105°; spec. Gew. = 0,797 bei 18°. Inaktiv. Absorbirt lebhaft Sauerstoff; in Gegenwart von Wasser entstehen hierbei Krystalle $C_7H_{16}O_2$. Liefert, beim Schütteln mit Vitriolöl, zwei Diheptine $C_{14}H_{24}$, Hexahydrotoluol und etwas Toluol. In der Schwefelsäure gelöst ist das α-Diheptin, das bei 230—235° siedet und sich sehr leicht oxydirt. Ungelöst bleibt das β-Diheptin, das auch bei 230—235° siedet, sich aber an der Luft nicht oxydirt und auch von Vitriolöl nicht verändert wird, während α-Diheptin von H_2SO_4 kondensirt wird.

2. ***Heptanaphtylen.*** Identisch mit Tetrahydrotoluol (?). *B.* Bei 21 stündigem Erhitzen auf 210° von 1 Thl. Chlorhexahydrotoluol mit $1^1/_2$ Thln. wasserfreiem Natriumacetat und etwas Eisessig (SPINDLER, *Ж.* 23, 42). — Flüssig. Siedep.: 102—104°; spec. Gew. = 0,8085 bei 0°; 0,7910 bei 20°/0°. Verbindet sich langsam mit HBr. Beim Behandeln mit Brom (+ $AlBr_3$) entsteht Pentabromtoluol.

2. Kohlenwasserstoffe C_8H_{14}.

1. ***Tetrahydro-m-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_8$ (1,3). *B.* Durch Erhitzen von Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ mit Wasser auf 180° oder mit HJ auf 150°; durch Destillation des Calciumsalzes des Oxycamphersäureanhydrids (WREDEN, *A.* 163, 336). Beim Erhitzen von Camphersäure mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195—200° (GILLE); bei der Destillation von Camphersäure oder von camphersaurem Ammoniak mit $ZnCl_2$ (BALLO, *A.* 197, 322). Beim Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) auf 200° (WREDEN, *A.* 187, 171). — Siedep.: 119°; spec. Gew. = 0,814 bei 0°; = 0,794 bei 14° (WREDEN). Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, Isotoluyl-, Isophtal- und Terephtalsäure oxydirt. Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-m-Xylol.

Durch Erhitzen von camphersaurem Kupfer auf 200° erhielt MOITESSIER (*J.* 1866, 410) einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14}. WREDEN (*A.* 187, 168) beobachtete für denselben den Siedep.: 104—107° und das spec. Gew. = 0,800 bei 0°.

Tetrahydro-m-Xylol wird sich wohl auch in dem Gemenge isomerer Carbüre C_8H_{14} befunden haben, welches BAEYER (*A.* 155, 273) durch Erhitzen von rohem Steinkohlenxylol mit PH_4.HJ auf 350° erhielt. — Diese Carbüre C_8H_{14} siedeten bei 122—125° und lieferten bei der Oxydation Iso- und Terephtalsäure.

2. ***Tetrahydroxylol*** $(CH_3)_2.C_6H_8$. *V.* In der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 236). — Siedep.: 129—132°; spec. Gew. = 0,8158 bei 20°. Absorbirt lebhaft Sauerstoff. Wird nicht gefällt durch ammoniakalische Silberlösung. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15), Oxalsäure und Bernsteinsäure. Nimmt, in Aether gelöst, zwei Atome Brom auf; freies Brom wirkt heftig ein und erzeugt ein Tribromderivat. Beim Schütteln mit Vitriolöl entstehen zwei Dioktine $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: 250—260° und 260°), wenig Xylol und Hexahydroxylol C_8H_{16}.

Tribromtetrahydroxyl $C_8H_{11}Br_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Tetrahydroxylol in Brom (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 236). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 246°. Sehr wenig löslich in Aether.

3. ***Oktonaphtylen.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in Oktonaphten (aus kaukasischem Petroleum) entsteht ein bei 174—176° siedendes Chlorid $C_8H_{15}Cl$, das durch CaJ_2 (bei 60°; bei 100° entsteht viel Oktonaphten) in das Jodid $C_8H_{15}J$ umgewandelt werden kann. Dieses liefert, mit feuchtem Silberoxyd, wesentlich Oktonaphtylen (JAKOWKIN, *Ж.* [2] 16, 294). — Terpentinartig riechendes Oel. Siedep.: 118—121°. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

4. ***Isooktonaphtylen.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in erwärmtes Isooktonaphten entsteht ein Chlorid $C_8H_{15}Cl$, das, bei anhaltendem Destilliren, in HCl und Isooktonaphtylen zerfällt (PUTOCHIN, *Ж.* [2] 16, 295). — Flüssig. Siedep.: 123—129°. Nimmt direkt Brom auf.

3. Kohlenwasserstoffe C_9H_{16}.

1. ***Tetrahydrocumol.*** *V.* In kleiner Menge in der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 239). — Siedep.: 155°.

2. ***Nononaphtylen.*** *B.* Beim Behandeln von Jodnononaphten mit Silbernitrat (M. KONOWALOW, *Ж.* 22, 131). — Flüssig. Siedep.: 135—137°; spec. Gew. = 0,8068 bei 0°. Riecht terpentinartig. Oxydirt sich an der Luft. Nimmt zunächst 2 At. Brom auf und liefert dann mit mehr Brom Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Capronsäure (?), eine Säure $C_7H_{12}O_4$ u. s. w. Wird von HJ bei 200—250° glatt in Nonaphten zurückverwandelt.

Beim Behandeln von Chlornonaphten mit alkoholischem Kali bildet sich ein ***Nononaphtylen,*** das bei 131—133° siedet, und dessen Bromid $C_9H_{16}.Br_2$ viel beständiger ist als dasjenige des bei 135—137° siedenden Naphtylens.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$.

1. ***Cynenhydrür.*** *B.* Beim Kochen von Cynendihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2$ (gebildet aus Wurmsamenöl $C_{10}H_{18}O$ und HJ) mit Zinkstaub und Wasser (HELL, RITTER, *B.* 17, 2612). — Flüssig. Siedep.: 166—167°.

2. ***Hydrocamphen.*** Aus Terpentinöl. *B.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$ und anderen Körpern, bei der Einwirkung von Natrium auf festes, salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 145). — Krystallinisch; Schmelzp.: 120°; Siedep.: 159—160°. Wird von Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Inaktiv. Löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich nur wenig beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr.

Behandelt man rohes, flüssiges salzsaures Terpentinöl mit Natrium, so entsteht flüssiges Hydrocamphen, das bei 163° siedet; spec. Gew. = 0,852 bei 19°. Riecht nach Citronenöl. Giebt mit rauchender Salpetersäure eine flüssige Nitroverbindung. Verbindet sich nicht mit HCl. Löst sich völlig in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure (MONTGOLFIER); — $Ba(C_{10}H_{17}SO_3)_2$. Harzartig; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Dibromhydrocamphen $C_{10}H_{16}Br_2$. *B.* Beim Behandeln von Tetrabromhydrocamphen mit Sn und HCl (DE LA ROYÈRE, *J.* 1885, 763). — Hexagonale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55,5°. Liefert mit Brom (gelöst in CS_2) Hydrocamphen.

Dibromcamphylidenbromid(Tetrabromhydrocamphen) $C_{10}H_{14}Br_4$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim allmählichen Eintragen von (1 Mol.) Brom in ein äquivalentes Gemisch aus Campher und PCl_3 (DE LA ROYÈRE, *Bl.* 38, 579). — Fettglänzende, rhomboïdale Tafeln. Schmelzp.: 164°. Spec. Gew. = 2,20421 bei 15°; Molek.-Drehungsvermögen = 405,44 (DE LA ROYÈRE, *J.* 1885, 765). Wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether und Benzol; sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Wird von Sn und HCl in Dibromhydrocamphen $C_{10}H_{16}Br_2$ umgewandelt. Kochendes alkoholisches Kali erzeugt Tribromcamphen $C_{10}H_{13}Br_3$; ebenso Ag_2O bei 100°. Mit alkoholischem NH_3 entsteht bei 150° Dibromcamphylen $C_{10}H_{12}Br_2$.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Entsteht neben dem α-Derivat (s. d.) (DE LA ROYÈRE, *J.* 1885, 764). Das ölige Nebenprodukt von der Darstellung des $α\text{-}C_{10}H_{14}Br_4$ bleibt 5—6 Monate lang stehen, dann mischt man den öligen Theil desselben mit dem gleichen Vol. Eisessig und lässt drei Wochen stehen. Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Rechtwinkelige Tafeln (aus $CHCl_3$); Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°; spec. Gew. = 1,93711 bei 16°. Molek.-Drehungsvermögen = 56,1. Giebt mit KHO, NH_3 und Ag_2O dieselben Produkte wie das α-Derivat.

Camphendichloridtetrabromid $C_{10}H_{12}Cl_2Br_4$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von α- oder β-Hydrocamphentetrabromid in CCl_4 mit Chlor (DE LA ROYÈRE, *J.* 1887, 756). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°.

3. ***Hydrocamphen.*** *B.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$, beim Behandeln einer Lösung von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (aus Borneol und PCl_5) oder Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (Schmelzp.: 155°) (aus Campher und PCl_5) in Benzol mit Natrium (KACHLER, SPITZER, *M.* 1, 589). — Stearinartig; sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in farnkrautartigen Gebilden. Schmelzp.: 152° (?); Siedep.: 157—158° (?). Leicht löslich in Aether und Essigäther, weniger in Alkohol. Die Lösung in Essigäther ist inaktiv. Verbindet sich nicht mit Salzsäuregas (Trennung des Hydrocamphens vom Camphen). Sehr resistent gegen Oxydationsmittel. Wird von rauchender Schwefelsäure bei 150° nicht angegriffen.

Ist nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 148) identisch mit dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf salzsaures Terpentinöl (siehe Nr. 2).

4. ***Terpendihydrür.*** *B.* Siehe Terpentetrahydrür $C_{10}H_{20}$ (BERTHELOT, *J.* 1869, 332). — Siedep.: 165°. Riecht stark lauchartig. Wird von Vitriolöl nicht angegriffen. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Rauchende Salpetersäure bildet ein Nitroprodukt. Brom liefert ein krystallisirtes Pulver.

5. ***Hydropinen.*** *B.* Beim Behandeln der flüssigen Antheile von der Darstellung des salzsauren Terpentinöls mit Natrium (BOUVEAULT, *B.* 26 [2] 491). — Flüssig. Siedep.: 148—149°. Riecht nach Orangen.

6. ***Menthen.*** *D.* Man erhitzt 24 Stunden lang auf 100° (1 Thl.) Terpinhydrat mit (20 Thln.) Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) und erhitzt das gereinigte Einwirkungsprodukt mit alkoholischem Kaliumacetat auf 100° (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 51, 8). — Oel. Siedep.: 167—170°; spec. Gew. = 0,837 bei 0°. Verbindet sich schwierig mit HCl u. s. w. — $C_{10}H_{18}HCl$. *D.* Man erhitzt Menthen mit 6—8 Vol. HCl (bei 0° gesättigt) auf 100° (B., L.). — Erstarrt nicht bei —60°. Siedep.: 105—110° bei 30 mm.

Ist identisch (?) mit dem Menthen aus Menthol (s. u.).

7. ***Menthen*** $CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.C_3H_7$. *B.* Aus Menthol $C_{10}H_{20}O$ und H_2SO_4 oder P_2O_5 (WALTER, *A.* 32, 289). — *D.* Man kocht Menthol einige Stunden lang mit

$ZnCl_2$ (Brühl, *B.* 25, 143). — Siedep.: 167,4° (kor.); spec. Gew. bei 0° = 0,8226, bei 10° = 0,8145, bei 20° = 0,8073, bei 60° = 0,7761 (gegen Wasser von 4°) (Atkinson, Yoshida, *Soc.* 41, 53). Spec. Gew. = 0,8064 bei 20°/4°; Molekularrefraktion = 45,62 (Brühl); = 74,0 (A., Y.). Rechtsdrehend: [α]j = + 13,25° (A., Y.; [α]D = 17—20° (Arth, *A. ch.* [6] 7, 492). Mol.-Verbrennungswärme = 1523,1 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* 10, 412). Mäfsig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, Ligroïn und Terpentinöl. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Liefert mit HJ ein unbeständiges Additionsprodukt. Mit Chlor entsteht $C_{10}H_{13}Cl_5$. Verbindet sich mit 2 und 4 At. Brom. Beim Erhitzen von Menthol mit entwässertem $CuSO_4$ entsteht Cymol. Liefert, beim Behandeln mit viel rauchender Salpetersäure, dieselbe zweibasische Säure wie Menthol (s. d.) (Moriya, *Soc.* 39, 79).

Hydrochlorid $C_{10}H_{19}Cl$. *D.* Durch Erhitzen von Menthen mit rauchender Salzsäure (Atkinson, Yoshida, *Soc.* 41, 54); Arth, *A. ch.* [6] 7, 476). — Gelbes Oel. Nicht destillirbar. Verliert, beim Kochen mit Wasser, alle Salzsäure. Mit Silberacetat entsteht kein Mentholacetat.

Identisch mit Menthylchlorid (?).

Chlormenthen $C_{10}H_{17}Cl$. *B.* Aus Menthen und PCl_5 (Berkenheim, *B.* 25, 687). — Flüssig. Siedep.: 204—208°.

Menthendibromid $C_{10}H_{18}Br_2$. Flüssig. Siedep.: 167—172° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,4453 bei 0° (Berkenheim, *B.* 25, 695). Liefert, beim Erwärmen mit Anilin, einen **Kohlenwasserstoff** $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172—174°; spec. Gew. = 0,8540 bei 0°), der direkt Brom und HCl aufnimmt.

Menthentetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4$. Oel (Wright, *Bl.* 26, 86). Geht, durch Destillation und darauf folgendes Behandeln des Destillates mit Natrium, in Cymol über.

Nitrosochlorid $C_{10}H_{18}.NOCl$. *B.* 15 ccm Menthen, gelöst in 15 ccm Eisessig und 15 ccm Aethylnitrit, wird, im Kältegemisch, mit 6 ccm HCl (verdünnt mit dem gleichen Vol. Eisessig) versetzt (Sieker, Kremers, *Am.* 14, 292). — Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol.

Dimenthen $C_{20}H_{36}$. *B.* Aus Menthol und koncentrirter H_2SO_4 (Montgolfier, *Bl.* 31, 530). — Flüssig; Siedep.: 320°; spec. Gew. = 0,894. Inaktiv. Giebt mitr auchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure.

5. Tetrahydrosesquiterpen $C_{15}H_{28}$ s. Terpen.

C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

1. Dihydrobenzol C_6H_8.
B. Beim Erhitzen von Dibromhexamethylen $C_6H_{10}Br_2$ mit Chinolin (Baeyer, *B.* 25, 1840). — Oel. Siedep.: 81,5°. Verbindet sich mit HBr. Liefert ein bei 180—182° schmelzendes Tetrabromid.

2. Dihydrotoluol $C_7H_{10} = CH_3.C_6H_7$.
B. Beim Erhitzen von Toluol mit PH_4J auf 350° (Baeyer, *A.* 155, 271). — Siedep.: 105—108°.

3. Kohlenwasserstoffe C_8H_{12}.

1. ***Cantharen (Dihydro-o-Xylol)*** $(CH_3)_2.C_6H_6$. *B.* Beim Glühen von Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ mit CaO (Piccard, *B.* 11, 2122; 12, 578). Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_{12}J_2O_3$ (aus Cantharidin und HJ) mit koncentrirter Kalilauge (Piccard, *B.* 19, 1406). — Flüssig. Siedep.: 134—135°. Riecht nach Terpentin und Campher. Oxydirt sich und verharzt sehr rasch an der Luft. Absorbirt in ätherischer Lösung Salzsäuregas. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, o-Toluylsäure und Phtalsäure.

2. ***Dihydro-m-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_6$. *B.* Entsteht, neben Polydihydroxylol, beim Erwärmen von 6 ccm des Ketons $CH_3.CO.CH_2.CH:CH.C_3H_7$ mit 15 g $ZnCl_2$ (Wallach, *A.* 258, 326). — Flüssig. Siedep.: 132—134°; spec. Gew. = 0,8275 bei 20°; Brechungsexponent: n_D = 1,4675. Konc. HNO_3 erzeugt Nitro-m-Xylol; mit $HNO_3 + H_2SO_4$ erhält man Di- und Trinitro-m-Xylol.

Polydihydroxylol $C_{16}H_{24}$. *B.* Siehe Dihydroxylol (Wallach). — Flüssig. Siedep.: 280—285°; spec. Gew. = 0,832 bei 20°.

3. ***Dihydro-p-Xylol*** $CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH_2.CH \diagdown \\ \diagdown CH.CH_2 \diagup\end{matrix}C.CH_3$. *B.* Man erwärmt Dimethylchinitdibromid $C_8H_{14}Br_2$ mit Chinolin (Baeyer, *B.* 25, 2122). — Siedep.: 133—134° bei 720 mm. Riecht terpentinartig. Liefert mit HBr ein krystallisirendes Additionsprodukt.

4. Dihydro-m-Aethyltoluol (?) $C_9H_{14} = CH_3.C_6H_6.C_2H_5$. *B.* und *V.* Im thierischen Oele (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 72). — Flüssig. Siedep.: 153,5° bei 748,7 mm. Riecht süfslich-ätherisch. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3 oder mit Chromsäuregemisch, Isophtalsäure.

D. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

In der aromatischen Reihe repräsentiren die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} die Grenzreihe und entsprechen daher der Sumpfgasreihe bei den Fettkörpern. Benzol und seine methylirten Homologen C_7H_8, C_8H_{10}, C_9H_{12} kommen in einigen Steinölen vor (in Sehnde in Hannover: BUSSENIUS und EISENSTUCK, *A.* 113, 151 und 169; UELSMANN, *A.* 114, 279; im galizischen Steinöl: FREUND, *A.* 115, 19). Im kaukasischen Steinöl wies MARKOWNIKOW (*A.* 234, 94) nach die Gegenwart von: Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, $C_{10}H_{14}$, $C_{11}H_{16}$. Sie entstehen beim Glühen der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_4$ mit Kalk. Die Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ zerfallen, beim Erhitzen mit Alkohol und Natrium, theilweise in HCN und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (BAMBERGER, *B.* 20, 1702). $C_6H_5.CN + H_2 = C_6H_6 + CNH$. Diese Reaktion ist auch mit Nitrilen wasserstoffärmerer, einbasischer (aromatischer) Säuren ausführbar, nur erfolgt dann leicht sofort eine weitere Reduktion des gebildeten Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_7.CN + H_2 = C_{10}H_8 + CNH$ und $C_{10}H_8 + H_2 = C_{10}H_{10}$. Die Homologen des Benzols lassen sich aus den Bromiden $C_nH_{2n-7}Br$ durch Behandeln mit Alkyljodiden (oder Bromiden) und Natrium darstellen. $C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} lassen sich auch aus Benzol (und seinen Homologen) gewinnen, indem man durch dasselbe Methylchlorid leitet, bei Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 459). Man wendet auf 5 Thle. Benzol u. s. w. 1 Thl. Aluminiumchlorid an und erhitzt, während des Durchleitens von CH_3Cl, auf 75—85°. Aus Benzol entsteht hierbei wesentlich s-Durol $C_6H_2(CH_3)_4$. Toluol liefert, bei gleicher Behandlung, m-Xylol und wenig p-Xylol, Pseudocumol und wenig Mesitylen, s-Durol, a-Durol, Penta- und Hexamethylbenzol (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329; FRIEDEL, CRAFTS). Nach JACOBSEN (*B.* 14, 2627) entsteht bei dieser Methylirung des Toluols wesentlich o-Xylol, neben wenig p-Xylol und sehr wenig m-Xylol. Aus o- und p-Xylol erhielt JACOBSEN ausschliefslich Pseudocumol, aus m-Xylol: Mesitylen und viermal mehr Pseudocumol, aus Mesitylen: (a)-Isodurol, Penta- und Hexamethylbenzol, aus Pseudocumol: Durol, aus Durol und Isodurol: Penta- und Hexamethylbenzol. Dabei ergab sich, dass die höheren Homologen des Benzols viel leichter methylirt werden wie die niederen, so z. B. Mesitylen viel leichter als Toluol, und Durol und Isodurol leichter als Mesitylen. Die Reaktion gelingt auch, wenn man statt Methylchlorid, andere Chloride, Bromide ($C_5H_{11}Cl$ . . .) einwirken lässt (FRIEDEL, CRAFTS). Aethylen, durch ein erwärmtes Gemisch von Benzol und Chloraluminium geleitet, liefert Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylbenzol (BALSOHN, *Bl.* 31, 539). Bei diesen Synthesen erfolgen Umwandlungen, wenn das angewandte Chlorid ein primäres ist; bei sekundären und tertiären Chloriden ist dies nicht der Fall (SCHRAMM, *M.* 9, 624). Das Phenyl des Benzolkernes tritt, bei primären Chloriden, nicht an die Stelle des Chlors, sondern lagert sich an ein (benachbartes) wasserstoffärmeres Kohlenstoffatom an. $(CH_3)_2.CH.CH_2Cl + C_6H_6 = (CH_3)_2.C(C_6H_5).CH_3 + HCl$. Die Reaktion lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass das Chlorid zunächst in $C_nH_{2n} + HCl$ zerfällt. $(CH_3)_2.CH.CH_2Cl = (CH_3)_2.C:CH_2 + HCl$ und $(CH_3)_2.C:CH_2 + C_6H_6 = (CH_3)_2.C(C_6H_5).CH_3$. Thatsächlich beobachtet man bei den Synthesen aus C_6H_6, $C_nH_{2n+1}Cl$ und $AlCl_3$ meist eine Entwickelung von Gasen (aufser HCl). Das Chloraluminium bewirkt übrigens auch schon für sich Spaltungen und Umwandlungen in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. Kocht man z. B. Toluol mit $AlCl_3$, so entstehen Benzol, Xylole und etwas Dimethylanthracen. m-Xylol wandelt sich hierbei in Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol um. Aus Aethylbenzol entstehen Benzol und Diäthylbenzole (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 192). Erhitzt man die Kohlenwasserstoffe mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome, so erfolgt die Loslösung der Seitenketten besonders leicht, namentlich bei längeren Seitenketten (JACOBSEN, *B.* 18, 343). Hat man es mit Methylderivaten des Benzols zu thun (Xylol, Mesitylen, Durol . .), so entweicht, bei dieser Reaktion, Methylchlorid, das dann wieder Nebenreaktionen (Einführung von Methyl) bewirken kann. So entstehen, beim Erhitzen von Pseudocumol mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome: Toluol, Xylol, Mesitylen und Durole. Aus dem a-Tetramethylbenzol können also niedrigere Homologen des Benzols entstehen, z. B. m-Xylol, und dieses liefert, mit dem freiwerdenden Methylchlorid, Mesitylen. Es ist daher leicht zu begreifen, wie das Chloraluminium molekulare Umlagerung bewirkt (wie z. B. die Umwandlung von Pseudocumol in Mesitylen).

Auch durch blofses Erhitzen auf 250° von Benzol (oder dessen Homologen) mit Alkyl-

jodiden, unter Zusatz von Jod, können Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gebildet werden. So erhält man, aus Benzol und Methyljodid, Toluol: $C_6H_6 + CH_3J = C_6H_5.CH_3 + HJ$, aus Toluol und Methyljodid: Xylole, aus m-Xylol und CH_3J: Pseudocumol und Mesitylen, aus Pseudocumol und Aethyljodid: Dimethyläthylbenzol (RAYMANN, PREIS, *A.* 223, 317). Gleichzeitig entstehen aber, infolge der reducirenden Wirkung des HJ, wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen ferner: 1. beim Erhitzen von Benzol und seinen Homologen mit Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und $ZnCl_2$ auf 270—300° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1066). $C_6H_6 + C_4H_9.OH = C_6H_5.C_4H_9 + H_2O$. Doch gelingt diese Reaktion gut nur mit den höheren Alkoholen (Isobutylalkohol, Fuselöl); sie erfolgt sehr schwer mit Holzgeist oder Weingeist.

2. Durch Behandeln der Ketone $C_nH_{2n}O$ mit überschüssigem Vitriolöl. $3(CH_3)_2.CO = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O$. Die in diesem Falle gebildeten Kohlenwasserstoffe haben eine symmetrische Lagerung ($CH_3:CH_3:CH_3 = 1:3:5$).

3. Durch Behandeln der Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (mit Chlor in der Seitenkette) mit Zinkalkylen. $C_6H_5.CH_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5.CH_2.C_2H_5 + ClZn.C_2H_5$.

4. Aus den Aminoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} können diese Kohlenwasserstoffe selbst dargestellt werden durch Behandeln der Aminoderivate mit salpetriger Säure und Alkohol (siehe Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}). $C_6H_5.NH_2 + HNO_2 + C_2H_5.OH = C_6H_5.N_2.OH + C_2H_5.OH + H_2O = C_6H_6 + N_2 + C_2H_4O + 2H_2O$.

5. Aus den Hydrazinderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen diese selbst durch Kochen mit Kupfervitriollösung oder mit Eisenchlorid (s. Hydrazinderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}). $C_6H_5.N_2H_3 + 2CuSO_4 + H_2O = C_6H_6 + 2H_2SO_4 + Cu_2O + N_2$.

6. Bei der trocknen Destillation organischer Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer (RITTHAUSEN, *J.* 1854, 602), Braunkohlentheer (HEUSLER. *B.* 25, 1672) und im rohen Holzgeist enthalten (CAHOURS, *A.* 76, 286; KRÄMER, GRODZKI [*B.* 9, 1924] benutzen zu ihrer Abscheidung Chlorzink). Theorie der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} im Gastheer: JACOBSEN, *B.* 10, 853. Beim Durchleiten von (kaukasischem) Petroleum, Braunkohlentheer u. s. w. durch glühende, mit Kohlen gefüllte, Röhren (LETNY, *B.* 10, 412; 11, 1210). Sind die Röhren genügend weit, so entstehen auch Naphtalin, Anthracen, Phenanthren.

7. Beim Behandeln von Campher mit Chlorzink (FITTIG, *A.* 145, 129). Beim Erhitzen von Terpentinöl (Siedep.: 152—154°) mit Jod im Rohr auf 230—250° entstehen fast genau dieselben Kohlenwasserstoffe, wie aus Campher und Chlorzink (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 219).

8. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen aus einander durch Umlagerung. So löst sich das s-Tetramethylbenzol in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure. Bleibt diese aber mit Vitriolöl bei 40° stehen, so entstehen Hexamethylbenzol und Sulfonsäuren des a-Trimethylbenzols und v-Tetramethylbenzols. Aus Pentamethylbenzol entsteht a-Tetramethylbenzol.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind bei gewöhnlicher Temperatur aromatisch riechende Flüssigkeiten, unzersetzt flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. In rauchender Schwefelsäure lösen sie sich leicht unter Bildung von Sulfonsäuren; die Lösungen sind mit Wasser mischbar, und bei der Destillation der Sulfonsäuren wird der Kohlenwasserstoff regenerirt. Hierauf beruht eine allgemeine Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von allen anderen wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen (BEILSTEIN, *A.* 133, 34). Die Spaltung erfolgt fast quantitativ, wenn man die Sulfonsäuren oder deren Salze mit der gleichen Gewichtsmenge Vitriolöl auf 110—170° erhitzt und Wasserdampf einleitet. Da die Temperatur, bei welcher verschiedene Sulfonsäuren gespalten werden, ungleich hoch liegt, so können hierdurch sogar isomere Sulfonsäuren getrennt werden (ARMSTRONG, MÜLLER, *Soc.* 45, 148; vgl. FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 42, 66). KELBE (*B.* 19, 93) empfiehlt, ein entwässertes Salz der Sulfonsäuren mit einem Gemisch aus 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. H_2O auf 180—220° zu erhitzen und Wasserdampf einzuleiten, welcher vorher ein hellroth glühendes Kupferrohr passirt hat (vgl. HEINICHEN, *A.* 253, 274). Besser ist es jedoch, die Salze der Sulfonsäuren mit viel Phosphorsäure (von 60° B.) zu vermischen und dann im überhitzten Dampfstrome zu erhitzen (FRIEDEL, CRAFTS, *B.* 22 [2] 577).

In rauchender Salpetersäure lösen sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} leicht, dabei in Nitroderivate übergehend. (Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe lösen sich nicht in Salpetersäure.) Verhalten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gegen Chlor, Brom und Jod s. Chlorderivate u. s. w. der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung) wirken nicht auf Benzol, sondern nur auf dessen Homologe ein, damit Säuren erzeugend.

In Gegenwart von Chloraluminium gehen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} eine ganze Reihe von Reaktionen ein (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 449). Die Synthese der Homologen des Benzols aus Benzol (Toluol u. s. w.) und Methylchlorid ($C_5H_{11}Cl$..) wurde oben bereits angeführt. In Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Säurechloriden Ketone, und zwar gelingt die Reaktion mit Chloriden ein- und zweibasischer Säuren:

$$CH_3.COCl + C_6H_6 = CH_3.CO.C_6H_5 + HCl$$
$$C_8H_4O_2.Cl_2 + 2C_6H_6 = C_8H_4O_2(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Mit $COCl_2$ entsteht, als intermediäres Produkt, ein Säurechlorid:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl \text{ und } 2C_6H_6 + COCl_2 = CO(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Aus Benzol und Cyanchlorid entsteht Benzonitril: $C_6H_6 + CNCl = C_6H_5.CN + HCl$.

Aus Benzol und PCl_3 (immer in Gegenwart von $AlCl_3$) resultirt eine Phosphorverbindung: $C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5.PCl_2 + HCl$. Aus Benzol, ClS und $AlCl_3$ entstehen $C_6H_5.SH$, $(C_6H_5)_2S$ und $C_{12}H_8S_2$.

Beim Erhitzen mit überschüssiger koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° liefern die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} Additionsprodukte C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-2} und zuletzt C_nH_{2n}, dieselben, welche BEILSTEIN und KURBATOW (*B.* 13, 1818) im kaukasischen Petroleum aufgefunden haben.

In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln ($ZnCl_2$, H_2SO_4) verbinden sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Aldehyden. $2C_6H_6 + CH_3.CHO = CH_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. — $2C_6H_6 + C_6H_5.CHO = CH(C_6H_5)_3 + H_2O$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verbinden sich direkt mit Chromylchlorid zu braunen Verbindungen $C_nH_{2n-6}.2CrO_2Cl_2$, welche beim Erhitzen auf 200—210° Salzsäure verlieren und Verbindungen $C_nH_{2n-8}.2CrO_2Cl$ liefern. Bei den Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten (Toluol) erfolgt die Einwirkung besonders leicht, indem das Chromylchlorid augenscheinlich die Seitenkette zunächst angreift. $C_6H_5.CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. Wasser zerlegt diese Verbindungen unter Bildung von Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ und Ketonen. Benzol wird nur beim Erwärmen von CrO_2Cl_2 angegriffen und liefert dann sofort den Körper $C_6H_4.2CrO_2Cl$, welcher, mit Wasser in Berührung, Chinon abscheidet (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 218).

Nach ISTRATI (*éthylbenzines chlorées*, Paris [1885] 148) lässt sich der Siedepunkt der Homologen des Benzols mit einer Seitenkette und mit normalen Alkoholradikalen nach folgender Formel berechnen: $80,5° + 2(C_nH_{2n+1}) - 2n$. Also für Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ ist der Siedepunkt $= 80,5 + 2.29 - 2.2 = 134,5°$ (gef. = 135,8°). C_nH_{2n+1} bedeutet das Molekulargewicht des Radikals ($C_2H_5 = 29$) und n die Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkoholradikal.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind im Nachfolgenden so geordnet, dass erst die Homologen des Benzols mit einer Seitenkette kommen, dann jene mit zwei Seitenketten u. s. w.

1. Benzol, Phen, Benzen C_6H_6. *B.* Beim Glühen von Benzoësäure (MITSCHERLICH, *A.* 9, 39) oder von Phtalsäure (MARIGNAC, *A.* 42, 217) mit Kalk. Bei der trocknen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim Erhitzen von Acetylen bis zur Schmelzhitze des Glases, neben Styrol, Naphtalin, Reten u. s. w. (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 469). Beim Durchleiten von Terpentinöl, Petroleum u. s. w. durch ein glühendes Rohr, daher im Steinkohlentheer u. s. w. Beim Auftröpfeln von Toluol auf Bleioxyd, das nicht ganz bis auf Bleischmelzhitze (335°) erhitzt ist (VINCENT, *Bl.* [3] 4, 7).

Darstellung im Kleinen. Man destillirt 1 Thl. Benzoësäure mit 3 Thln. Kalk.

Darstellung im Grofsen. Das beim Destilliren von Steinkohlentheer zunächst übergehende leichte Theeröl wird durch Schütteln mit Natronlauge von Phenolen, und durch Schwefelsäure von basischen Körpern befreit. Man rektificirt nun unter Anwendung eines dem Dephlegmator der Spiritusbrennereien nachgebildeten Apparates, da Benzol bei 80°, das nächstfolgende Toluol aber bei 110° siedet. Völlig rein erhält man das Benzol durch Ausfrieren und Pressen der erstarrten Masse. Die beigemengten homologen Kohlenwasserstoffe erstarren nicht. (Einfacher Apparat hierzu: HOFMANN, *B.* 4, 163). — In dem Vorlauf des Rohbenzols sind CS_2, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_4H_6 (HELBING, *A.* 172, 281), sowie Alkohol und Acetonitril (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 30, 519) nachgewiesen worden. Dem käuflichen Benzol aus Steinkohlentheer ist meist eine kleine Menge Thiophen C_4H_4S beigemengt, von welchem man es durch Schütteln mit Vitriolöl befreit. Das vollkommen reine Benzol löst sich ohne Bräunung in Vitriolöl und erzeugt beim Schütteln mit Isatin und (30 Thln.) Vitriolöl keine blaue Lösung (V. MEYER, *B.* 16, 1465; vgl. BAEYER, *B.* 12, 1311).

Nachweis von Benzol. Man führt dasselbe successive in Nitrobenzol und Anilin über und prüft auf Letzteres mit Chlorkalklösung.

Erstarrt unter 0° zu rhombischen Prismen (GROTH, *J.* 1870, 2). Schmelzp.: + 5,42° (LACHOWICZ, *B.* 21, 2207). Latente Schmelzwärme = 29,089 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 160). Benzol siedet bei 80,36° (REGNAULT). Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 654; YOUNG, *Soc.* 55, 487. Kritische Temperatur = 296,4° (SCHMIDT, *A.* 266, 287); = 290,5°; kritischer Druck = 50,1 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Elektromagnetische Drehung s = 2,5918 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 758). Spec. Gew. bei 14,2°/4° = 0,8839; bei 80°/4° = 0,8111 (R. SCHIFF, *A.* 220, 91). Brechungsexponent n_D^t = 1,514742 — 0,00066500.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt a^2 = 5,245 (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352; LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 303. Mittlere spec. Wärme bei t bis t_1° = 0,3834 + 0,0005215.(t + t_1) (R. SCHIFF, *A.* 234, 319). Verdampfungswärme = 93,4 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344; vgl. JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790). Verbrennungswärme des flüssigen Benzols = 776,000 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 193); = 779,530 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 33, 257), — des gasförmigen Benzols bei 17° = 787,488 Cal. (ST., R., H.). Absorptionsspektrum des Dampfes: KONIC, *J.* 1885, 326. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 298.

Spec. Gew. des Benzols.

ADRIEENZ, *B.* 6, 442.		PISATI, PATERNÒ, *J.* 1874, 368.	JANOVSKY, *M.* 1, 311.		JANOVSKY, *M.* 1, 511.
Bei 0°	0,90023	0,899487	Bei 15,4° — 0,8850	34° — 0,8600	15° = 0,8872
10	0,88982	—	17 — 0,8830	35° — 0,8595	17° = 0,8840
15	0,88462	0,883573	19 — 0,8802	36° — 0,8580	18° = 0,8823
20	0,87940	—	20 — 0,8790	38° — 0,8545	20° = 0,8789
25	0,87417	0,872627	24 — 0,8740	39° — 0,8530	23° = 0,8740
40	0,85829	—	27 — 0,8690	40° — 0,8525	25° = 0,8707
50	0,84748	0,846170	33 — 0,8615	42° — 0,8501	28° = 0,8651
65	0,83078	—			30° = 0,8615
75	0,81923	0,818721			

Spec Gew. $d_{4^0}^{t^0}$ = 0,898684 — 0,0009393.t + 0,00000206.t^2. Spec. Gew. des luftfreien Benzols bei t°/4°: LACHOWICZ, *B.* 21, 2210:

0°	0,89408	15°	0,87868	30°	0,86718	45°	0,85106	60°	0,83450	75°	0,81789
5°	0,88885	20°	0,87360	35°	0,86184	50°	0,84539	65°	0,82893	80°	0,81239
10°	0,88376	25°	0,87255	40°	0,85649	55°	0,83968	70°	0,82339	80,4°	0,81196

Benzol löst leicht Fette („Fleckenwasser"), Oele u. s. w. Benzol, durch rothglühende Röhren geleitet, zersetzt sich in Diphenyl, Diphenylbenzol und Isodiphenylbenzol, Triphenylen, Benzerythren und ölige Kohlenwasserstoffe (BERTHELOT, *J.* 1856, 540; SCHULTZ, *A.* 174, 229; SCHMIDT, *B.* 7, 1365; *A.* 203, 118). Beim Durchleiten von benzolhaltigem Aethylen durch ein glühendes Rohr entstehen: Diphenyl, Styrol, Naphtalin, Anthracen (BERTHELOT, *Bl.* 7, 275) und Phenanthren (FERKO, *B.* 20, 660). Lässt man Induktionsfunken durch flüssiges Benzol überspringen, so entweicht ein Gas, das 42—43 % Acetylen und 57—58 % Wasserstoff enthält (DESTREM, *Bl.* 42, 267).

Bei der Einwirkung von Ozon auf Benzol soll ein amorpher, sehr explosiver Körper entstehen, der schon von Wasser zersetzt wird (HOUZEAU, RENARD, *A.* 170, 123); daneben wird wenig Phenol gebildet (NENCKI, GIACOSA, *H.* 4, 339). Auch beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff und etwas Wasser, bei Luftzutritt, entsteht Phenol (HOPPE, *A.* 12, 1552). Ozon, in Benzol geleitet, erzeugt Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, aber weder Phenol noch einen explosiven Körper (LEEDS, *B.* 14, 975). Bringt man Benzol zu nascirendem Ozon (mit Wasser übergossene Phosphorstücke), so entstehen Oxalsäure und Phenol, Letzteres aber nur beim Arbeiten an der Sonne. Auch durch Wasserstoffsuperoxyd wird Benzol zur Oxalsäure und Phenol oxydirt (LEEDS). Bei der Elektrolyse von Benzol, das mit Alkohol und wässeriger Schwefelsäure versetzt ist, entsteht Isobenzoglykol $C_6H_6(OH)_2$. Lässt man Schwefel bei 75—80°, neben $AlCl_3$, auf Benzol einwirken, so entstehen Thiophenol $C_6H_5.SH$, Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ und Phenylensulfid $(C_6H_4)_2S$ (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1878, 384). Benzol, über glühendes Spiefsglanzerz Sb_2S_3 geleitet, erzeugt H_2S und Diphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 4, 394). Beim Erhitzen mit SCl_2 auf 120°, in Gegenwart von Jod, entsteht Diphenylhexasulfid $(C_6H_5)_2S_6$. Chlorschwefel (SCl) wirkt erst bei 250° auf Benzol und erzeugt Chlorbenzol. Bei Gegenwart von Zinkstaub tritt aber eine sehr lebhafte Reaktion ein: man erhält wenig $(C_6H_5)_2S_2$ und andere Schwefelkörper (s. Thiophenol). Mit SO_2Cl_2 entsteht bei 150° Chlorbenzol;

mit PCl_3 bei Rothgluth Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$. Beim Erhitzen von 5 Thln. Benzol mit 1 Thl. $AlCl_3$ auf 200°, im Rohr, entstehen: Toluol, Aethylbenzol und Diphenyl (Siedep.: 254°) (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 39, 306). Ein Gemisch aus Benzol und $AlCl_3$ absorbirt lebhaft SO_2; beim Behandeln des Produktes mit Wasser resultirt Benzolsulfinsäure $C_6H_5.SO_2H$. Wirkt SO_2 (oder $SOCl_2$) auf ein erhitztes Gemisch aus Benzol und $AlCl_3$ ein, so entsteht Diphenylsulfoxyd $(C_6H_5)_2SO$. Beim Erwärmen eines Gemisches aus Benzol, CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ entstehen Toluol, Diphenylmethan und Anthracen (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 11, 264). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Benzol und $C(NO_2)Cl_3$ mit Wasser entstehen Triphenylmethan und Triphenylcarbinol (ELBS, *B.* 16, 1274). In Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen aus Benzol und Aethylidenchlorid (oder Aethylidenbromid): a-Diphenyläthan, Aethylbenzol und s-Dimethylanthracenhydrür; aus Benzol und Vinylbromid: Aethylbenzol, a-Diphenyläthan, Dimethylanthracenhydrür und etwas Styrol; aus Benzol und Vinyltribromid: Dibenzyl; aus Benzol und Tribromäthylen: a-Diphenyläthylen und Triphenylmethan; aus a-Tetrabromäthan $CH_2Br.CBr_3$, Benzol und $AlCl_3$: a-Diphenyläthan, neben etwas a-Tetraphenyläthan und Brombenzol. Beim Kochen eines Gemenges aus Benzol, Chloracetonitril und viel $AlCl_3$ entstehen kleine Mengen von Benzonitril und o-Toluylsäurenitril (GENVRESSE, *Bl.* 49, 579). Aus Camphersäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$ entsteht ein bei 125—126° schmelzender Körper $C_{16}H_{20}O_3$ (BURCKER, *Bl.* [3] 4, 112).

Bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure werden Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure, neben einigen anderen Körpern, gebildet (CARIUS, *A.* 148, 50). Chromoxychlorid, in Eisessig gelöst, oxydirt zu Trichlorchinon. Mit unterchloriger Säure verbindet sich Benzol direkt zu Phenosechlorhydrin $C_6H_6(ClHO)_3$ (s. I, 1056). Chlordioxyd erzeugt Chlorbenzol, Dichlorchinon, Trichlorchinon, Trichlorhydrochinon und Trichlorphenomalsäure $C_5H_8Cl_3O_8$.

Bei längerem Einleiten von NO_2 in Benzol entstehen Nitrobenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure. Einmal wurde hierbei auch ein Körper C_6H_4O (Isophenylenoxyd) erhalten, der bei 215°, ohne zu schmelzen, in feinen, hellgelben Nadeln sublimirte, geruchlos war und sich in Alkohol löste (LEEDS, *Am. chem.* 2, 277). — Ein Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ist bei 280° ohne Wirkung auf Benzol. Erhitzt man aber Benzol mit sehr viel höchst koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280°, so wird Hexahydrobenzol, aber kein Hexan, gebildet (WREDEN, *Ж.* 9, 252; vgl. BERTHELOT, *Bl.* 28, 498). Verhalten von Benzol gegen Natrium: SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 37, 50.

Benzol verbindet sich direkt mit Pikrinsäure zu einer wenig beständigen Verbindung (FRITZSCHE).

Benzolkalium C_6H_5K und $C_6H_4K_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzol mit Kalium auf 230—250° (ABELJANZ, *B.* 9, 10). — Blauschwarzes, krystallinisches Gemenge. Entzündet sich an der Luft explosionsartig. Lässt man Wasser (oder Aethylbromid) zu, unter Benzol befindlichem, Benzolkalium treten, so entstehen Diphenylbenzol, wenig Diphenyl und ein bei 222° siedendes Oel (C_6H_8). — $AlCl_3.3C_6H_6$. *B.* Man leitet Salzsäuregas in eine Mischung von $AlCl_3$ und Benzol (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 390; *B.* 11, 2151; 22, 447; vgl. dagegen: FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 467). — Orangefarbenes, dickflüssiges Oel. Erstarrt bei —5° und schmilzt bei +3°. Spec. Gew. = 1,14 bei 0°; = 1,12 bei 20°. Wird von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Brom wirkt äufserst heftig ein und liefert C_6Br_6. Auch CCl_4, $C_5H_{11}Cl$ u. s. w. wirken ein. — $AlBr_3.3C_6H_6$. *B.* Man vermischt trockenes Bromaluminium mit Benzol und leitet Bromwasserstoffgas hindurch (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 305). — Flüssig. Erstarrt bei —15° krystallinisch. Spec. Gew. = 1,49 bei 0°, = 1,47 bei 20°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von Wasser, unter Abgabe von Benzol, zerlegt. Brom wirkt sehr heftig ein. Toluol und Cymol scheiden aus der Verbindung einen Theil des Benzols ab, indem sie sich mit dem Aluminiumbromid verbinden (GUSTAVSON, *Ж.* 14, 354; 15, 53). — $3SbCl_3.2C_6H_6$. *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus 3 Thln. $SbCl_3$ und 4 Thln. Benzol und lässt dann in einem zugekorkten Kolben einige Tage stehen (SMITH, WATSON, *Soc.* 41, 411). — Sehr zerfliefsliche, monokline Tafeln.

Verbindung $C_6H_4.2CrO_2Cl$. *B.* Beim Kochen von 4 Thln. Benzol mit 1 Thl. $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 269). — Brauner Niederschlag; giebt mit Wasser Chinon.

2. Toluol, Methylphen $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Tolubalsam (DEVILLE, *A. ch.* [3] 3, 168), Drachenblut (GLÉNARD, BOUDAULT, *C. r.* 19, 505), des Harzes von Pinus maritima (PELLETIER, WALTER, *A. ch.* [2] 67, 278). Aus Brombenzol, Methyljodid und Natrium (FITTIG, TOLLENS, *A.* 131, 303). Beim Einleiten von CH_3Cl in (5 Thle.) Benzol, vermischt mit (1 Thl.) $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 460). Wie das käufliche (Steinkohlen-) Benzol Thiophen, so kann das Toluol Thiotolen enthalten. Man weist dieses durch die Reaktion mit Phenanthrenchinon (s. d.) nach. Die Trennung

des Toluols vom Thiotolen erfolgt wie jene des Benzols vom Thiophen. — Flüssig. Siedep.: 14,5° bei 14,56 mm; 23,0° bei 26,58 mm; 31,9° bei 42,0 mm; 38° bei 56,6 mm; 46,8° bei 92,0 mm; 111,0° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 95). Siedep.: 110,3°. Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 656. Spec. Gew. = 0.8708 bei 13,1°/4°; = 0,77805 bei 109°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 91). Kritische Temperatur: 320,8° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Kritischer Druck = 41,6° (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Elektromagnetische Drehung s = 2,3541 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 63. Spec. Gew. bei $t^0/4^0 = 0,88418 - 0,0_391961 . t$; Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 299. Spec. Gew. = 1,47101 bei 20°/4°; Molekularrefraktion = 50,06 (EYKMAN, *B.* 25, 3075). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,746$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Spec. Wärme wie bei Benzol; Verdampfungswärme = 83,6 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Molek.-Verbrennungswärme = 933,762 Cal. (STOHMANN u. A. *J. pr.* [2] 35, 41). Wird Toluoldampf durch ein hellroth glühendes Porzellanrohr geleitet, so entstehen Benzol, Naphtalin, Anthracen (BERTHELOT, *Bl.* 7, 218), Phenanthren (GRÄBE, *B.* 7, 48), Styrol, Diphenyl u. s. w. (FERKO, *B.* 20, 662). Beim Durchleiten von Toluoldämpfen mit Aethylen durch ein glühendes Rohr entstehen Benzol, Styrol, Naphtalin, Anthracen u. s. w. (FERKO). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch flüssiges Toluol entweicht ein Gas, das 23—24% Acetylen und 76—77% Wasserstoff enthält (DESTREM, *Bl.* 42, 267). — Toluol, über erhitztes Bleioxyd geleitet, liefert Diphenyl, Stilben, Anthracen, Phenanthren und flüssige Kohlenwasserstoffe (LORENZ, *B.* 7, 1098). Ist hierbei die Temperatur niedriger als 335°, so entsteht wesentlich Benzol (VINCENT, *Bl.* [3] 4, 7). Lässt man ein Gemisch gleicher Moleküle Benzol und Toluol durch eine eiserne, mit Bimsstein gefüllte Röhre tropfen, die auf Dunkelrothgluth erhitzt ist, so erhält man Naphtalin, Diphenyl, Phenyltolyl, isomere Ditolyle, isomere Methylendiphenylene $C_{13}H_{10}$, Phenanthren, Anthracen, p-Diphenylbenzol, ein Carbür $C_{32}H_{28}$ und flüssige Kohlenwasserstoffe: 1. Schmelzp.: 13°; Siedep.: 293—316°. — 2. Siedep.: 359—383°. — 3. Siedep.: 404—427° (CARNELLEY, *Soc.* 37, 702). Bei der Elektrolyse von Toluol, das mit Alkohol und wässeriger Schwefelsäure versetzt ist, entstehen Benzaldehyd und Phenose $C_6H_6(OH)_6$ (RENARD, *J.* 1881, 352). Beim Kochen von Toluol mit $AlCl_3$ entstehen Aethyltoluol und Ditolyl (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1885, 674), Benzol und m- und wenig p-Xylol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 178). Beim Erwärmen eines Gemisches aus Toluol, CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ entstehen m- und p-Xylol, Ditolylmethan und Dimethylanthracen (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 11, 266). Aus Toluol, Aethylidenchlorid und $AlCl_3$ resultiren: p-Aethyltoluol, (a-)-p-Ditolyläthan und s-Tetramethylanthracenhydrür (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 313). Beim Erhitzen von Toluol mit Jodphosphonium PH_4J auf 350° entsteht ein Kohlenwasserstoff C_7H_{10}. Beim Erhitzen mit viel rauchender auf 280° entsteht Hexahydrotoluol. Verdünnte Salpetersäure und Chromsäuregemisch führen das Toluol in Benzoësäure über. Mit NO_2 längere Zeit in Berührung, entstehen o-Nitrotoluol, Dinitroorcin, Oxalsäure, Benzoësäure und eine Dioxybenzoësäure (LEEDS, *B.* 14, 482).

$AlCl_3.3C_7H_8$. *B.* wie $AlCl_3.3C_6H_6$ (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 390; *B.* 11, 2151; *J. pr.* [2] 42, 506. — Bleibt bei —17° flüssig. Spec. Gew. = 1,08 bei 0°; = 1,06 bei 22°. Giebt mit Brom $C_6Br_5.CH_3$. — $AlBr_3.3C_7H_8$. *B.* Man leitet Bromwasserstoffgas durch eine Lösung von $AlBr_3$ in Toluol (GUSTAVSON). — Rothbraune Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,37 bei 0°; = 1,35 bei 20°. Nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Toluol. Wird von Wasser lebhaft zersetzt unter Abscheidung von Toluol.

Benzylidendichlorochromsäure $C_7H_8.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *D.* Die Lösung von 1 Thl. CrO_2Cl_2 in Toluol wird in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thl. CS_2 und 10 Thln. Toluol getropft und der entstandene Niederschlag mit CS_2 gewaschen (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 225). — Dunkelchokoladebrauner, krystallinischer Niederschlag. Löslich in Eisessig; löslich, unter Zersetzung, in Alkohol und Aether. Zieht begierig Wasser an und zerfällt mit Wasser unter Bildung von Bittermandelöl. Mit $(C_2H_5)_2O$ entstehen Bittermandelöl und $C_2H_5.Cl$. Zerfällt, beim Erhitzen auf 240—250°, in HCl und das Säurechlorid $C_7H_6.2CrO_2Cl = C_6H_5.CH(O.CrOCl)_2$, welches sich gegen H_2O und Aether wie die ursprüngliche Verbindung $C_7H_8.2CrO_2Cl_2$ verhält. Es ist dunkler und beständiger als diese.

3. Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

Trennung der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}: CRAFTS, *Fr.* 32, 243.

1. ***Aethylbenzol, Aethylphen*** $C_6H_5.C_2H_5$. *V.* Neben Toluol im thierischen Oele (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 70). Im Theeröle (NÖLTING, PALMAR, *B.* 24, 1955). — *B.* Aus Brombenzol, Aethylbromid und Natrium (TOLLENS, FITTIG, *A.* 131, 310). Aus Benzol, C_2H_5J und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 457). Auch aus Benzol, Chloressigsäure

äthylester (oder Chlorameisensäureäthylester) und $AlCl_3$ entsteht Aethylbenzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 527), wahrscheinlich infolge von zunächst auftretendem Aethylchlorid (RENNIE, *Soc.* 41, 33). Beim Einleiten von Aethylen in ein erwärmtes Gemenge von Benzol und Chloraluminium (BALSOHN, *Bl.* 31, 540). Beim Erhitzen von Benzol mit $AlCl_3$ auf 200° (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 39, 195). Beim Erhitzen von Benzol mit Aether $(C_2H_5)_2O$ und Chlorzink auf 180° (BALSOHN, *Bl.* 32, 618). Entsteht, neben anderen Kohlenwasserstoffen, beim Einleiten von C_2H_3Br in ein Gemenge aus Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 331). — *D.* Man leitet Aethylchlorid in siedendes Benzol und fügt von Zeit zu Zeit Chloraluminium hinzu (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1680). Man trägt allmählich 1 Thl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 7 Thln. C_2H_5Br und 10,5 Thln. Benzol (SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2662). — Siedep.: 134°; spec. Gew. = 0,8664 bei 22,5° (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 278). Siedep.: 135,7—135,9° bei 758,5 mm; spec. Gew. = 0,8760 bei 9,9°/4°; = 0,76115 bei 135,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 92). Siedep.: 136,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,88316 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 86172 . t + 0,0_5 25344 . t^2 + 0,0_8 18319 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 67). Kritische Temperatur = 346,4°; kritischer Druck = 38,1 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Mittlere spec. Wärme bei t bis $t_1{}^0 = 0,3929 + 0,0_3 5215 . (t + t_1)$ R. SCHIFF, *A.* 234, 319). Verdampfungswärme = 76,4° (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Dielektricitätskonstante und spec. Gew.: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 299. Elektromagnetische Drehung s = 2,2632 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,495$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 68). Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1,49169$ (BRÜHL, *A.* 235, 12; LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 303). Beim Durchleiten von Aethylbenzoldämpfen durch ein glühendes Rohr entstehen: Benzol, Toluol, Styrol (BERTHELOT, *Bl.* 10, 344), Diphenyl, Naphtalin, Phenanthren und Anthracen (FERKO, *B.* 20, 664). Wird von Chromsäuregemisch oder von verdünnter Salpetersäure zu Benzoësäure oxydirt. Mit Essigsäure und CrO_3 entsteht daneben Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. Giebt mit Brom und $AlBr_3$: $C_6Br_5.C_2H_5$ (GUSTAVSON). Liefert, beim Kochen mit $AlCl_3$, Benzol, p- und etwas m-Diäthylbenzol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 189) und wenig Triäthylbenzol (HEISE, TÖHL, *A.* 270, 159).

Phenyläthylidendichlorochromsäure $C_8H_{10}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *D.* Aus Aethylbenzol und $CrO_2.Cl_2$, in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 246). — Hellbrauner Niederschlag. Giebt mit Wasser α-Toluylsäurealdehyd.

2. ***Xylol (Dimethylphen)*** $C_6H_4(CH_3)_2$. Die drei isomeren Dimethylbenzole sind im Steinkohlenöle enthalten, und zwar in überwiegender Menge m-Xylol (FITTIG, *A.* 153, 265). Gehalt von (englischem) Xylol an o-, m-, p-Xylol: LEVINSTEIN, *B.* 17, 446. Beim Schütteln von rohem Xylol mit gewöhnlicher Schwefelsäure gehen (JACOBSEN, *B.* 10, 1009) nur m- und o-Xylol in Lösung, p-Xylol bleibt ungelöst. Man verdünnt die saure Flüssigkeit mit Wasser, entfernt die freie Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und neutralisirt dann mit Soda. Beim Eindampfen krystallisirt erst o-xylolsulfonsaures Natrium. Man zerlegt dieses Salz durch Erhitzen mit konc. HCl im Rohr.

Dimethylbenzole entstehen beim Durchleiten von $CH_3.Cl$, durch, auf 75—80° erwärmtes, Toluol, bei Gegenwart von (1/5 Thl.) Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS). Man erhält m-Xylol, neben sehr wenig (5%) p-Xylol (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 1627).

Molek.-Verbrennungswärme der Xylole = 1084,22 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 35, 41).

a. ***o-Xylol.*** *V.* Im Theeröl (s. oben). — *B.* Bei der Destillation von p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ mit Kalk (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 238). Aus o-Bromtoluol mit Methyljodid und Natrium (JANNASCH, HÜBNER, *A.* 170, 117; REYMANN, *Bl.* 26, 532). Beim Erhitzen von Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ mit überschüssigem P_2S_5 entsteht reines o-Xylol (PICCARD, *B.* 12, 580). — *D.* Aus Steinkohlentheer (s. oben). — Man leitet CH_3Cl durch ein, auf 80—85° erwärmtes, Gemenge von 5 Thln. Toluol und 1 Thl. $AlCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2628). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —28° bis —28,5° (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 128). Siedep.: 141,9°; spec. Gew. = 0,8932 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_3 91734 . t + 0,0_5 13245 . t^2 + 0,0_8 19586 . t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 50). Siedep.: 141° bei 756,2 mm; spec. Gew. bei 141° = 0,7559; Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,437$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 66). Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 660. Kritische Temperatur = 358,3°; kritischer Druck = 36,9 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Dielektricitätskonstante, spec. Gew. und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 300. Elektromagnetische Drehung s = 2,2596 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Liefert, mit kalter Salpeterschwefelsäure, kein festes Nitroderivat (Unterschied von m- und p-Xylol). Wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Toluylsäure oxydirt, vom Chromsäuregemisch aber total verbrannt. Beim Schütteln mit einer kochenden Lösung von Kaliumpermanganat entsteht Phtalsäure. Beim Erwärmen mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome auf 100° entstehen m-Xylol, nebst kleinen Mengen p-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol (HEISE, TÖHL, *A.* 270, 168).

b. ***m-Xylol (Isoxylol).*** *V.* Im Theeröle. Im Steinöle. — *B.* Aus m-Jodtoluol, Methyljodid und Natrium (WROBLEWSKI, *A.* 192, 200). Beim Einleiten von CH_3Cl in ein Gemenge von Toluol und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 11, 1627). Die Abscheidung aus Steinkohlenxylol wurde oben erwähnt. Eine andere Methode, es von seinen Isomeren zu befreien, besteht darin, das Steinkohlenxylol anhaltend mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) zu kochen. p- und o-Xylol werden dadurch in Säuren übergeführt, das m-Xylol nicht (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 10). Rein erhält man m-Xylol beim Glühen von Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 236) oder Mesitylensäure (FITTIG, VELGUTH) $C_9H_{10}O_2$ mit Kalk. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —54 bis —53° (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 128). Siedep.: 138,9°; spec. Gew. = 0,8812 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_3 94866 . t + 0,0_6 97463 . t^2 + 0,0_8 51933 . t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 50). Siedep.: 139,2° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,8715 bei 12,3°/4°; = 0,7572 bei 139,2°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 92). Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 660. Kritische Temperatur = 345,6°; kritischer Druck = 35,8 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Spec. Gew. = 0,8655 bei 20°/4°; Brechungsvermögen μ_α = 1,49518 (BRÜHL, *A.* 335, 12). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 4,437$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Specifische Wärme wie bei Benzol; Verdampfungswärme = 78,3 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 303. Elektromagnetische Drehung s = 2,1620 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Charakteristisch für m-Xylol ist, dass es von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird, von Chromsäuregemisch aber zu Isophtalsäure oxydirt wird. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert es ein Trinitroderivat, das bei 176° schmilzt und durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet ist. Liefert beim Kochen mit $AlCl_3$: Benzol, Toluol, p-Xylol, Durol, Isodurol (?), Mesitylen und Pseudocumol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 182; vgl. JACOBSEN, *B.* 18, 342; HEISE, TÖHL, *A.* 270, 169). Beim Stehen eines Gemenges aus Aethylidenchlorid, m-Xylol und $AlCl_3$ entstehen Aethylxylol und Dixylyläthan (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 323). Beim Erhitzen mit überschüssiger, koncentrirter HJ auf 280° entsteht Hexahydroxylol; mit PH_4J wird aber, selbst bei 350°, nur C_8H_{14} erhalten.

Xylidendichlorochromsäure $C_8H_{10}.2CrO_2Cl_2 = CH_3.C_6H_4.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *D.* Aus m-Xylol und CrO_2Cl_2, wie die Toluolverbindung (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 244). — Brauner Niederschlag. Giebt mit Wasser m-Toluylsäurealdehyd. Zerfällt bei 200—210° in HCl und die Verbindung $CH_3.C_6H_4.CH(CrO_2.Cl)_2$.

c. ***p-Xylol.*** *V.* Im Theeröle. Im galizischen Steinöle (PAWLEWSKI, *B.* 18, 1915). — *B.* Aus p-Bromtoluol, Methyljodid und Natrium (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 303; JANNASCH, *A.* 171, 79). Aus p-Dibrombenzol, Methyljodid und Natrium (V. MEYER, *B.* 3, 753). — *D.* Man befreit Steinkohlenxylol, durch Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure, von o- und m-Xylol, löst den Rückstand unter mäfsigem Erwärmen in schwach rauchender Schwefelsäure und versetzt die schwefelsaure Lösung vorsichtig mit Wasser. Es scheidet sich p-Xylolsulfonsäure aus, die in verdünnter Schwefelsäure wenig löslich ist. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren oder stellt das Natriumsalz dar, krystallisirt dieses um und zerlegt dasselbe durch Destillation mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 10, 1009). — Man erhitzt 1 Thl. Xylol 1 Stunde lang, unter Schütteln, mit $2^1/_2$ Thln. Vitriolöl, lässt dann erkalten und fällt durch 2 Thle. Wasser + 2 2 Thle. HCl. Die abgegossene wässerige Schicht wird, im Rohr, 20 Stunden lang auf 122° erhitzt, wobei sich nur m-Xylol abscheidet. Den Rest der sauren Lösung erhitzt man 20 Stunden lang auf 175°. Die dadurch in Freiheit gesetzten Kohlenwasserstoffe (1 Thl.) löst man in 3 Thln. Vitriolöl und fällt, durch Zusatz des gleichen Vol. rauch. HCl, p-Xylolsulfonsäure (CRAFTS, *Fr.* 32, 243). — Man mengt je 50 g p-Dibrombenzol mit 80 g Methyljodid und 25 g dünn zerschnittenem Natrium und giebt absoluten Aether hinzu. Ist die Reaktion, welche man im Kolben am aufrechten Kühler vornimmt, beendet, so wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand über freiem Feuer destillirt (JANNASCH, *B.* 10, 1356). — Erstarrt im Kältegemisch zu monoklinen Prismen und schmilzt bei +15° (JANNASCH, *A.* 171, 80). Siedep.: 138°; spec. Gew. = 0,8801 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_3 97013 . t + 0,0_6 8714 . t^2 + 0,0_8 5287 . t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 51). Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 661. Kritische Temperatur = 344,4°; kritischer Druck = 35,0 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Dielektricitätskonstante, spec. Gew. und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 300. Specifische Wärme wie bei Benzol. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 4,430$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 67). Elektromagnetische Drehung s = 2,1718 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht p-Toluylsäure, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure. Verhält sich gegen $AlCl_3$ (+ HCl) wie o-Xylol.

4. Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

Mol.-Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} = 1251,7 Cal. (STOHMANN u. A. *J. pr.* [2] 35, 41; vgl. GENVRESSE, *Bl.* [3] 9, 220).

1. ***Propylbenzol (Propylphen)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Brombenzol, Propylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 324). Aus (50 g) Benzol, (50 g) n-Propylbromid und (10 g) $AlCl_3$ bei —2° (HEISE, *B.* 24, 768). Aus Benzylchlorid und Zinkäthyl (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 294). Beim Eintröpfeln von 50 g Allylchlorid auf ein vorher bereitetes und abgekühltes Gemisch von 150 g Benzol und 50 g $AlCl_3$ (WISPEK, ZUBER, *A.* 218, 379). Nach SILVA (*Bl.* 43, 318) entsteht hierbei Isopropylbenzol. Entsteht, neben Tetramethylanthracenhydrür und Ditolyläthan, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchldrid in Toluol (ANSCHÜTZ, ROMIG, *B.* 18, 605). — Siedep.: 157°; spec. Gew. = 0,881 bei 0° (P., S.). Siedep.: 158,5° bei 751,6 mm; spec. Gew. = 0,8702 bei 9,8°/4°; = 0,7399 bei 158,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 93). Kritische Temperatur = 365,6°; kritischer Druck = 32,3 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Mittlere spec. Wärme bei t bis t_1° = 0,4000 + $0,0_35215.(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 319). Verdampfungswärme = 71,7 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Dielektricitätskonstante, spec. Gew. und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 300. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: a^2 = 4,219 (R. SCHIFF, *A.* 223, 68). Elektromagnetische Drehung s = 2,1592 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Giebt mit Brom und Salpeterschwefelsäure nur flüssige Substitutionsprodukte. Beim Erwärmen mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome auf 100°, entstehen Benzol, m- und p-Dipropylbenzol (HEISE, TÖHL, *A.* 270, 164).

Phenylpropylidendichlorochromsäure $C_9H_{12}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *D.* Aus Propylbenzol und CrO_2Cl_2, in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 252). — Braunes Pulver. Giebt mit Wasser Hydrozimmtsäurealdehyd.

2. ***Isopropylbenzol (Cumol, Methoäthylphen)*** $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Cuminsäure mit Kalk oder Baryt (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 88). Aus Benzylidenchlorid und Zinkmethyl (LIEBMANN, *B.* 13, 46). Aus Benzol, Isopropyl- oder Normalpropylbromid und $AlBr_3$ entsteht stets Isopropylbenzol (GUSTAVSON, *B.* 11, 1251), weil Normalpropylbromid, beim Erhitzen mit $AlBr_3$, in Isopropylbromid übergeht (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2280). Aus Brombenzol, Isopropyljodid und Natrium (JACOBSEN, *B.* 8, 1260). Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge aus Benzol und Propylchlorid (oder Isopropylchlorid, Allylchlorid, 2,2-Dichlorpropan, 2-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$) (SILVA, *Bl.* 43, 317). — Siedep.: 152,5—153° (i. D.) (L.). Spec. Gew. = 0,87976 bei 0°; = 0,85870 bei 25°; = 0,83756 bei 50°; = 0,79324 bei 100° (PISATI, PATERNÒ, *J.* 1874, 389). Kritische Temperatur = 362,7°; kritischer Druck = 32,2 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Dielektricitätskonstante u. Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 301. Elektromagnetische Drehung s = 2,1661 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome auf 100° entstehen: C_3H_8, Benzol und Diisopropylbenzole (HEISE, TÖHL, *A.* 270, 159). Giebt mit Brom und etwas Aluminium: C_6Br_6, Isopropylbromid und $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 215—220°) (GUSTAVSON). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Bei der Oxydation mit CrO_2Cl_2 entstehen Hydratropaaldehyd und Acetophenon. Charakteristisch für Cumol sind das Baryumsalz und Strontiumsalz der Cumolsulfonsäure.

3. ***o-Methyläthylbenzol (1,2-Methyläthylphen, Aethyltoluol)*** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Aus o-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium (CLAUS, MANN, *B.* 18, 1121). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,8731 bei 16°. Liefert, bei der Oxydation mit verd. HNO_3, o-Toluylsäure; bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen, in der Kälte, o-Toluylsäure, Phtalsäure und Terephtalsäure; bei rascher Oxydation durch $KMnO_4$, in der Wärme, wird keine Terephtalsäure gebildet (CLAUS, PIESZCEK, *B.* 19, 3084).

a. ***m-Aethyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Aus m-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (WROBLEWSKI, *A.* 192, 198). Bei der Destillation von Abietinsäure mit Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 11, 270). — Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,869 bei 20°. Wird von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt.

b. ***p-Aethyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Aus p-Bromtoluol, Aethyljodid und Natrium (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 312; JANNASCH, DIECKMANN, *B.* 7, 1513). Entsteht, neben Kohlenwasserstoffen $C_{16}H_{18}$ und $C_{18}H_{20}$, aus Aethylidenchlorid, Toluol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 314). — Siedep.: 161—162° (JANNASCH, DIECKMANN). Spec. Gew. = 0,8652 bei 21°. Siedep.: 161,9—162,1° bei 756,3 mm; spec. Gew. = 0,8694 bei 11,3°/4°; = 0,73935 bei 162°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 93). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: a^2 = 4,184 (R. SCHIFF, *A.* 223, 68).

4. ***1,2,3-Trimethylbenzol (Hemimellithen, Hemellithol)*** $C_6H_3(CH_3)_3$. *V.* Im Steinkohlentheeröle (JACOBSEN, *B.* 19, 2513). Man bindet die bei 170—180° siedenden

Antheile des Theeröls an Schwefelsäure, neutralisirt mit $BaCO_3$ und zerlegt die am schwersten löslichen Antheile des Baryumsalzes durch Na_2CO_3. Die warme Lösung des Natriumsalzes fällt man durch eine ungenügende Menge $BaCl_2$ (J., *B.* 19, 2520). — *B.* Beim Glühen des Calciumsalzes der α-Isodurylsäure ($CO_2H:CH_3:CH_3:CH_3$ = 1:3:4:5) mit Kalk (JACOBSEN, *B.* 15, 1857). Aus v-o-Dibromxylol, CH_3J und Natrium (JACOBSEN, DEIKE, *B.* 20, 904). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 175—175,5° (J., *B.* 19, 2517).

a. ***1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol)*** $C_6H_3(CH_3)_3$. *V.* Im Steinkohlentheer, neben Mesitylen (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 317). Im Erdöle (ENGLER, *B.* 18, 2234). — *B.* Aus gebromtem Xylol, Methyljodid und Natrium (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 187). Es entsteht sowohl aus gebromtem p-Xylol (FITTIG, JANNASCH, *A.* 151, 286), wie aus gebromtem m-Xylol (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 257). Aus Dibromtoluol, Methyljodid und Natrium (JANNASCH, *A.* 176, 286). Aus (Aceton-) Phoron $C_9H_{14}O$ und Phosphorsäureanhydrid [oder Chlorzink] (JACOBSEN, *B.* 10, 855). Aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329). — *D.* Aus Steinkohlentheer (Trennung von Mesitylen). Man stellt Pseudocumolsulfonsäure (siehe diese) dar und zerlegt sie durch Destillation oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 173—175° (JACOBSEN, *A.* 184, 198). Mesitylensulfonsäure wird schon bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100° im Rohr zerlegt, Pseudocumolsulfonsäure aber nicht (ARMSTRONG, *B.* 11, 1697). Oder: Man stellt das Natriumsalz der rohen Cumolsulfonsäure dar, bereitet daraus mit PCl_5 ein Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$ und zerlegt dieses mit koncentrirtem Ammoniak. Beim Umkrystallisiren des Amids aus Alkohol erhält man zuerst Pseudocumolsulfamid und zuletzt das in Alkohol viel löslichere Mesitylensulfamid. Das Amid wird durch Erhitzen mit konc. HCl auf 175° zerlegt (JACOBSEN). — Siedep.: 169,8° (kor.) (WARREN). Spec. Gew. bei t°/4° = 0,89458—$0,0_379507.t$ (LANDOLT, JAHN). Kritische Temperatur = 381,2°; kritischer Druck = 33,2 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Specifische Wärme wie bei Aethylbenzol; Verdampfungswärme = 72,8 Cal. (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Elektromagnetische Drehung s = 2,0651 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Dielektricitätskonstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 301. Charakteristisch für Pseudocumol ist sein krystallisirtes Bromderivat $C_9H_{11}Br$, das ebenfalls krystallisirte Nitropseudocumol und das bei 185° schmelzende Trinitroderivat. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen zwei isomere Säuren $C_9H_{10}O_2$: Xylylsäure und Paraxylylsäure und wenig Xylidinsäure $C_9H_8O_4$. Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ entstehen: Benzol, Toluol, Xylole, Durol und Isodurol (JACOBSEN, *B.* 18, 341); es entstehen hierbei m-Xylol und dieselben Produkte, wie aus m-Xylol und $AlCl_3$, aber in anderen Mengenverhältnissen, nämlich: Toluol, m- und wenig p-Xylol, Mesitylen, wenig Pseudocumol, Durol und Isodurol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 186).

b. ***1,3,5-Trimethylbenzol, Mesitylen*** $C_6H_3(CH_3)_3$. *V.* Im Steinkohlentheeröl (FITTIG, WACKENRODER, *A.* 151, 292). Im Erdöle (ENGLER, *B.* 18, 2234). — *B.* Bei der Destillation von Aceton mit Schwefelsäure (KANE). $3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$. Aus Aceton-Phoron $C_9H_{14}O$ und Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 10, 858). Bei der Destillation einer Lösung von Allylen $CH_3.C:CH$ in koncentrirter Schwefelsäure mit Wasser (FITTIG, SCHROHE, *B.* 8, 17). Entsteht, neben (viermal mehr) Pseudocumol, beim Behandeln von Toluol mit CH_3Cl und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329). — *D.* Aus Aceton. Man mengt, unter Abkühlen, 180 g Aceton mit 300 g H_2SO_4, lässt 24 Stunden lang stehen und destillirt dann im Dampfstrome (VARENNE, *Bl.* 40, 267; ORNDORFF, YOUNG, *Am.* 15, 256; vgl. FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 43). — Aus Theeröl. Siehe Pseudocumolsulfonsäure. — Siedep.: 163° (CAHOURS, *A.* 74, 107; BRÜHL, *A.* 200, 190). Siedep.: 164,5° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,8694 bei 9,8°/4° = 0,7372 bei 164,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 94). Kritische Temperatur = 367,7°; kritischer Druck = 33,2 (ALTSCHUL, *Ph. Ch.* 11, 590). Specifische Wärme wie bei Aethylbenzol; Verdampfungswärme = 71,8 (R. Schiff, *A.* 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: a^2 = 4,085 (R. SCHIFF, *A.* 223, 68). Elektromagnetische Drehung s = 1,9381 (SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785). Dielektricitätskonstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 301. Mesitylen ist durch sein Trinitroderivat charakterisirt (Unterschied vom Trinitropseudocumol). Verdünnte Salpetersäure erzeugt Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$; mit Chromsäuregemisch entsteht nur Essigsäure (FITTIG, *A.* 141, 142). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Uvitinsäure und Trimesinsäure (JACOBSEN, *A.* 184, 191). Liefert, beim Erhitzen mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome: m-Xylol, wenig Benzol und Toluol (JACOBSEN, *B.* 18, 342).

5. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

Mol.-Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ = 1401,61 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 35, 41).

1. ***Normalbutylbenzol*** $C_6H_5.C_4H_9$. *B.* Aus Benzylchlorid oder -bromid, Normalpropylbromid und Natrium (Radziszewski, *B.* 9, 261). Aus Brombenzol, Normalbutylbromid und Natrium (Balbiano, *B.* 10, 296). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,875 bei 0°; = 0,864 bei 15°, 0,794 bei 99,3° (B.). Beim Erwärmen mit $AlCl_3$, im Salzsäurestrome auf 100° entstehen Benzol und m- und p-Dibutylbenzol (Heise, Töhl, *A.* 270, 166).

2. ***Sekundärbutylbenzol, 1¹-Methopropylphen*** $C_6H_5.CH(CH_3).C_2H_5$. *B.* Aus Phenylbromäthyl $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Zinkäthyl, in ätherischer Lösung (Radziszewski, *B.* 9, 261). Aus Benzol und Normalbutylchlorid, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Schramm, *M.* 9, 620). Aus $C_6H_5.CHBr.CH_3$, C_2H_5J und Natrium (Sch.). — Siedep.: 170—172°, spec. Gew. = 0,8726 bei 16° (R.). Siedep.: 173,5—174,5° (i. D.) bei 735,5 mm; spec. Gew. = 0,8669 bei 15° (Schr.). Liefert ein Bromderivat, das bei —18° noch nicht erstarrt. Liefert, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch, Acetophenon und dann Benzoësäure.

3. ***Isobutylbenzol. 2¹-Methopropylphen*** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylbromid, Brombenzol und Natrium (Leeds, *B.* 3, 779). Aus Isopropyljodid, Benzylchlorid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (Köhler, Aronheim, *B.* 8, 509). Durch möglichst rasches Erhitzen von 1 Thl. Benzol mit 1 Thl. Isobutylalkohol und 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 300° (H. Goldschmidt, *B.* 15, 1066, 1425). Beim Glühen von m- oder p-Isobutylbenzoësäure mit $Ca(OH)_2$ (Kelbe, Pfeiffer, *B.* 19, 1728). — *D.* Aus Brombenzol, Isobutyljodid und Natrium, in Gegenwart von Benzol (Wreden, Znatowicz, *B.* 9, 1606). — Siedep.: 167,5° (Radziszewski, *B.* 9, 260). Siedep.: 170—170,5° (i. D.) bei 736 mm; spec. Gew. = 0,8578 bei 15° (Schramm, *M.* 9, 617). Kritische Temperatur = 377,1°; kritischer Druck = 31,1 (Altschul, *Ph. Ch.* 11, 590). Elektromagnetische Drehung s = 2,0863 (Schönrock, *Ph. Ch.* 11, 785). Spec. Gew. bei $t^0/4^0 = 0,88316 - 0,0_3795.t$; Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* 10, 301. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Wird durch Kochen mit verd. HNO_3 nicht verändert. Liefert, beim Ueberleiten über glühendes Bleioxyd, Naphtalin.

4. ***Tertiärbutylbenzol (Dimethoäthylphen, Trimethylphenylmethan)*** $C_6H_5.C(CH_3)_3$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer auf 0° gekühlten Lösung von (300 g) $AlCl_3$ in (900 g) Benzol mit (300 g) Isobutylchlorid oder tertiärem Butylchlorid (Schramm, *M.* 9, 615; vgl. Gossin, *Bl.* 41, 446). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 167—167,5° (i. D.) bei 736 mm. Wird von Brom, in der Sonne und in der Kälte, nicht angegriffen. Liefert, mit Brom und Jod, ein bei 13—14° schmelzendes und bei 230—231,5° (i. D.) bei 736 mm siedendes Bromderivat.

5. ***o-Diäthylbenzol*** $o-C_6H_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von o-Dichlorbenzol und C_2H_5Br (Voswinkel, *B.* 21, 3499). Beim Erhitzen von o-Diäthylbenzolsulfamid mit Salzsäure (V.). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 184 bis 184,5°; spec. Gew. = 0,8662 bei 18°/4°.

6. ***m-Diäthylbenzol*** $m-C_6H_4(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben p-Diäthylbenzol, bei der Einwirkung von C_2H_5Br auf Benzol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Voswinkel, *B.* 21, 2829). Man stellt aus dem Gemisch Sulfonsäuren dar und bindet diese an Baryt. Das m-diäthylbenzolsulfonsaure Baryum ist schwerer löslich, als das Salz der p-Diäthylbenzolsulfonsäure. — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,8602 bei 20°/4°. Liefert, bei der Oxydation, m-Aethylbenzoësäure und Isophtalsäure.

7. ***p-Diäthylbenzol*** $p-C_6H_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Bromäthylbenzol $p-C_6H_4Br(C_2H_5)$, Aethylbromid und Natrium (Fittig, Koenig, *A.* 144, 285). Aus p-Dibrombenzol, Aethyljodid und Natrium (Aschenbrandt, *A.* 216, 212). — *D.* Aus Benzol, C_2H_5Br und $AlCl_3$: Voswinkel, *B.* 22, 315; Fournier, *Bl.* [3] 7, 651. — Erstarrt nicht bei —20°; Siedep.: 182 bis 183°; spec. Gew. = 0,8622 bei 18°/4° (Voswinkel, *B.* 22, 315). Giebt bei der Oxydation, erst p-Aethylbenzoësäure und dann Terephtalsäure.

Ein bei 179—185° siedendes Diäthylbenzol entsteht beim Einleiten von Aethylen in ein Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ (Balsohn, *Bl.* 31, 540).

Phenyläthylidendichlorochromsäure $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2 = C_2H_5.C_6H_4.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *B.* Aus Diäthylbenzol (aus Benzol, C_2H_4 und $AlCl_3$ bereitet) und CrO_2Cl_2, in Gegenwart von CS_2 (Etard, *A. ch.* [5] 22, 254). — Krystallpulver. Giebt mit Wasser den Aldehyd $C_{10}H_{12}O$.

Ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Diäthylbenzol) findet sich im kaukasischen Petroleum (Markownikow, *A.* 234, 99, 101).

Ein bei 176—179° siedendes Diäthylbenzol entsteht beim Einleiten von Aethylchlorid in Benzol, in Gegenwart von etwas Chloraluminium (Allen, Underwood, *Bl.* 40, 100). Dasselbe liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, eine Säure $C_9H_8O_4$ und mit $KMnO_4$ Isophtalsäure (?).

8. ***o-Methylpropylbenzol, o-Cymol*** $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. *D.* Durch Behandeln eines Gemisches von o-Bromtoluol und (Normal-) Propylbromid mit Natrium, in ätherischer Lösung (CLAUS, HANSEN, *B.* 13, 897). — Flüssig. Siedep.: 181—182°. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in der Kälte, Phtalsäure und Terephtalsäure (CLAUS, PIESZCEK, *B.* 19, 3087).

9. ***m-Methylpropylbenzol, m-Cymol*** $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. *D.* Durch Behandeln eines Gemisches von m-Bromtoluol und Propylbromid mit Natrium (CLAUS, STÜSSER, *B.* 13, 899; CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 567). Entsteht, neben wenig p-Methylpropylbenzol, aus Toluol, Propylbromid und $AlCl_3$ (GENVRESSE, *Bl.* [3] 9, 225). — Flüssig. Siedep.: 176 bis 177,5°; spec. Gew. = 0,863 bei 16°.

10. ***p-Methylpropylbenzol*** $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus Toluol, Normalpropylchlorid und $AlCl_3$ (SILVA, *Bl.* 43, 322). Aus p-Bromtoluol, Propylbromid und Natrium (WICHMAN, *B.* 24, 443). — Flüssig. Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,8682 bei 0° (W.).

11. ***m-Methylisopropylbenzol, 1,3-Methyl-Methoäthylphen, m-Isocymol*** $m\text{-}CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *V.* Im leichten Harzöle (erhalten durch Destillation von Fichtenharz) (KELBE, *A.* 210, 10; RENARD, *A. ch.* [6] 1, 249). — *B.* Aus Toluol, Isopropyljodid und Chloraluminium (KELBE). Entsteht, neben p-Cymol, beim Behandeln von Campher mit P_2S_5 (SPICA, *G.* 12, 487, 543), mit $ZnCl_2$ oder mit P_2O_5 (ARMSTRONG, SPICA, *B.* 16, 2258). Beim Erhitzen von 20 g Fenchon $C_{10}H_{16}O$ mit 30 g P_2O_5 auf 120° (WALLACH, *A.* 275, 158). — *D.* Harzessenz wird dreimal mit Schwefelsäure (4 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O), hierauf zweimal mit koncentrirter Schwefelsäure kalt geschüttelt und dann, nach dem Waschen mit Natron, mit Wasser destillirt. Das Destillat erwärmt man mit Vitriolöl, dem ein Viertel des Volumens rauchende Schwefelsäure zugesetzt ist, auf 90° und giebt ein Drittel des Volumens Wasser hinzu. Es entstehen hierdurch zwei Schichten; die obere wird abgehoben, mit Wasser verdünnt und einige Tage in die Wärme gestellt, um beigemengte Harze auszufällen. Man neutralisirt nun mit $BaCO_3$, kocht die Baryumsalze mit Alkohol von 50% aus und wandelt das in Lösung gegangene Baryumsalz in das Natriumsalz um. Dieses wird mit konc. HCl zwei Tage lang auf 180—190° erhitzt (KELBE, WARTH, *B.* 221, 158). — Bleibt bei —25° flüssig. Siedep.: 175—176°; spec. Gew. = 0,862 bei 20°; $n_D = 1,49222$ (WALLACH). Chlor und Brom wirken lebhaft ein, doch entstehen, selbst beim Operiren in der Kälte, Derivate, welche die Haloïde in der Seitenkette enthalten. Nur durch Eintragen von Brom in eine kochende Lösung von α-m-isocymolsulfonsaurem Natrium gelingt es, Brom-m-Isocymol darzustellen. Wird von verdünnter Salpetersäure zu m-Toluylsäure oxydirt. Mit Chamäleonlösung entsteht Oxypropylbenzoësäure und dann Isophtalsäure.

12. ***p-Methylisopropylbenzol (Cymol, 1,4-Methyl-Methoäthylphen)*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *V.* Im römischen Kümmel (aus den Samen von Cuminum Cyminum) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 71, 101 u. 345). Im flüchtigen Oele aus den Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa) (TRAPP, *A.* 108, 386). Im Oel von Ptychotis ajowan (H. MÜLLER, *B.* 2, 130; LANDOLPH, *B.* 6, 936). Im Thymianöl (LALLEMAND, *A.* 102, 119), neben Thymol und Thymen. Im Eucalyptusöl (von Eucalyptus globulus (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1429). Im Quendelöl (FEBVE, *J.* 1881, 1028). In der Harzessenz (KELBE, *B.* 19, 1969). — *B.* Beim Behandeln von Campher mit Chlorzink (?) (GERHARDT, *A.* 48, 234), Phosphorsäureanhydrid (DUMAS, DELALANDE, *A.* 38, 342) oder mit Schwefelphosphor (POTT, *B.* 1, 121). Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Isomere des Camphers, wie Wurmsamenöl (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1428), Wermuthöl (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 282). Bei der Destillation von Campher mit PCl_5 (WRIGTH, *J.* 1873, 366). Bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Thymol (POTT) und den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Eucalyptusöles (Siedep.: 216—218°) (FAUST, HOMEYER). Aus $C_{10}H_{13}Cl$ (Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Thymol) und Natriumamalgam (CARSTANJEN, *J.* 1871, 456). Aus Isopropylchlorid, Toluol und $AlCl_3$ (SILVA, *Bl.* 43, 321). (Die synthetische Darstellung eines Isopropyltoluols aus p-Bromtoluol, Isopropyljodid und Natrium gelang nicht: FITTIG, *A.* 149, 337). Aus p-Brom-, Isopropylbenzol, CH_3J und Natrium (WIDMAN, *B.* 24, 450; vgl. JACOBSEN, *B.* 12, 430). Terpene $C_{10}H_{16}$ gehen ganz allgemein in Cymol über durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen. Es gelingt dies durch Destillation von Terpentinöl u. s. w. mit Brom (OPPENHEIM, *B.* 5, 94 und 628; BARBIER, *B.* 5, 215) oder einfacher durch Erhitzen mit Jod (KEKULÉ, *B.* 6, 437). Altes Terpentinöl hält kleine Mengen Cymol (ORLOWSKY, *B.* 6, 1258), mehr Cymol entsteht beim Schütteln von Terpentinöl oder Tereben mit koncentrirter Schwefelsäure (RICHTER, *B.* 6, 1257), und besonders beim Erhitzen von Terpentinöl mit Diäthylsulfat auf 120° (BRUÈRE, *J.* 1880, 444). Bei der Einwirkung von Brom auf Menthen $C_{10}H_{18}$ entsteht ebenfalls Cymol (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 397). Beim Kochen von Cuminalkohol $C_{10}H_{13}(OH)$ mit Zinkstaub (KRAUT, *A.* 192, 224; JACOBSEN, *B.* 12, 434). — *D.* Man mengt gleiche Gewichtstheile Campher und P_2O_5 und befördert den Eintritt der

Reaktion durch Erwärmen. Man giefst das gebildete Cymol ab, kocht zweimal über wenig P_2O_5 und rektificirt über Natrium (Fittica, *A.* 172, 307). — Man leitet (1 Mol.) Chlor in Terpentinöl, das mit 4% PCl_3 versetzt ist und konstant auf 25° gehalten wird. Das Produkt wird mit H_2O gewaschen, getrocknet und über Natrium rektificirt (Naudin, *Bl.* 37, 111). — Flüssig. Siedep.: 175° (i. D.); spec. Gew. = 0,87226 bei 0°, = 0,85246 bei 25°, = 0,81219 bei 75°, = 0,79126 bei 100° (Paternò, Pisati, *J.* 1874, 397). Siedep.: 175,4—175,5° bei 749,5 mm; spec. Gew. = 0,864 bei 9,8°/4°; = 0,7248 bei 175,4°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 94). Kritische Temperatur = 378,6°; kritischer Druck = 28,6 (Altschul, *Ph. Ch.* 11, 590). Molekularrefraktion = 44,60 (Brühl, *B.* 25, 171; *A.* 235, 19). Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* 10, 302. Elektromagnetische Drehung s = 2,0004 (Schönrock, *Ph. Ch.* 11, 785). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: a^2 = 3,839 (R. Schiff, *A.* 223, 69). Spec. Wärme wie bei Propylbenzol; Verdampfungswärme = 66,3 (R. Schiff, *A.* 234, 344). Chromsäure oxydirt zu Terephtalsäure; $KMnO_4$ zu Oxypropylbenzoësäure $OH.C(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$ und dann zu Terephtalsäure. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt, in der Kälte, Nitrocymol, p-Methyltolylketon und das Diketonderivat $CH_3.C_6H_4.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_4.CH_3$, und, in der Wärme, p-Toluylsäure. Mit NO_2 entstehen Oxalsäure und p-Toluylsäure (Leeds, *B.* 14, 484). Beim Erhitzen von 1 Thl. Cymol mit ½ Thl. Jod, im Rohr auf 250°, entstehen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (Toluol C_7H_8 bis $C_{13}H_{20}$ u. a.) (Rayman, Preis, *B.* 13, 344). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 270° tritt Verkohlung ein, es werden Gase gebildet und daneben Toluol und Hexahydrotoluol (Orlow, *Ж.* 15, 51). Cymol wird von Brom und Aluminiumbromid bei 0° glatt in Pentabromtoluol und Isopropylbromid gespalten (Gustavson, *Ж.* 9, 287; *B.* 10, 1101), weil das zunächst entstehende Normalpropylbromid durch $AlBr_3$ in das sekundäre Bromid übergeführt wird. Beim Erhitzen von Cymol mit $AlCl_3$ auf 150° wird viel Toluol gebildet (Anschütz, *A.* 235, 191). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Cymol entsteht Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$. — Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über (Ziegler, Nencki, *B.* 5, 749). Jacobsen (*B.* 12, 1512) erhielt aus Hundeharn Cuminursäure $C_{12}H_{14}NO_2$ und nur höchst wenig Cuminsäure.

Cymol kann durch seine Absorptionsstreifen spektralanalytisch erkannt und quantitativ bestimmt werden (Hartley, *J.* 1879, 149). Die Methode ist besonders geeignet zum Nachweis von Cymol in Terpenen (Hartley, *Soc.* 37, 676).

$3C_{10}H_{14}.2AlCl_3$. Braunrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,139 bei 0°, = 1,127 bei 18° (Gustavson, *Ж.* 11, 81). — $3C_{10}H_{14}.2AlBr_3$. *D.* Man leitet Bromwasserstoffgas in ein Gemenge von Bromaluminium und Cymol (Gustavson). — Dunkelrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,493 bei 0°, = 1,477 bei 16°. Wird durch Wasser zersetzt. Brom wirkt heftig ein und erzeugt Isopropylbromid und Pentabromtoluol.

Verbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$. *D.* Durch Zusammenbringen von (Terpentinöl-) Cymol und CrO_2Cl_2, beide Körper in der zehnfachen Menge CS_2 gelöst (Etard, *A. ch.* [5] 22, 258). — Dunkelbrauner, sandiger Niederschlag. Geht bei 200—210° über in $C_{10}H_{12}.2CrO_2Cl$. Giebt mit Wasser p-Methylhydratropasäurealdehyd $C_{10}H_{20}O$ und Methyl-p-Tolylketon (Errera, *G.* 21, 89).

13. ***1,2,4-Dimethyläthylbenzol (Aethylxylol)*** $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. *B.* Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ oder Jod auf Campher (Armstrong, Miller, *B.* 16, 2258; Uhlhorn, *B.* 23, 2348). — Flüssig. Siedep.: 189°. Liefert bei der Oxydation p-Xylylsäure.

14. ***1,3,4-Dimethyläthylbenzol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. *B.* Aus Brom-m-Xylol, Aethylbromid und Natrium (Ernst, Fittig, *A.* 139, 192). Entsteht, in geringer Menge neben s-Aethyl-m-Xylol, bei 48stündigem Erwärmen auf 40° von (250 g) m-Xylol mit (250 g) C_2H_5Br und (50 g) $AlCl_3$ (Stahl, *B.* 23, 992). Aus Campher und $ZnCl_2$ (Uhlhorn, *B.* 23, 2348). — Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,8783 bei 20°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Xylylsäure.

Dasselbe (?) ***Aethylxylol*** entsteht aus Aethylidenchlorid, m-Xylol und $AlCl_3$ (Anschütz, *A.* 235, 323). — Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 0,8686 bei 20°/4°. Liefert mit überschüssigem Brom, bei 0°, ein bei 90—91° schmelzendes Tribromderivat $C_{10}H_{11}Br_3$.

15. ***1,3,5-Dimethyläthylbenzol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure (Jacobsen, *B.* 7, 1432). Aus symmetrischem Bromxylol $C_6H_3(CH_3)_2Br$, Aethylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (Wroblewski, *A.* 192, 217). Entsteht, neben Dixylyläthan, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in m-Xylol (Anschütz, Romig, *B.* 18, 655). Entsteht, neben 1,3,4-Dimethyläthylbenzol, bei 48stündigem Erwärmen auf 40° von (250 g) m-Xylol mit (250 g) C_2H_5Br und (50 g) $AlCl_3$ (Stahl, *B.* 23, 992). — Bleibt bei

—20° flüssig. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 0,861 bei 20° (W.). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Mesitylensäure und Uvitinsäure.

Einen ***isomeren Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{14}$ erhielt HOLTMEYER (*Z.* 1867, 689) aus den Rückständen von der Mesitylendarstellung, also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf (käufliches) Aceton. — Siedep.: 193—195°.

16. ***1,4,3-Dimethyläthylbenzol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. *B.* Aus Brom-p-Xylol mit C_2H_5J und Natrium (JACOBSEN, *B.* 19, 2516). Aus Campher und $ZnCl_2$ (UHLHORN, *B.* 23, 2348). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 185°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Isoxylylsäure $(CO_2H:CH_3:CH_3 = 3:4:1)$.

17. ***1,4,2-Dimethyläthylbenzol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. *B.* Aus Campher und $ZnCl_2$ (UHLHORN, *B.* 23, 2347). — Siedep.: 186°.

18. ***(v)-1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Prehnitol)*** $C_6H_2(CH_3)_4$. *B.* Die Sulfonsäure dieses Kohlenwasserstoffes entsteht bei zwölfstündigem Stehen von durolsulfonsaurem Natrium s-$(CH_3)_4.C_6H.SO_3Na$ mit Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 19, 1213). Man verdünnt mit H_2O, schüttelt die Lösung mit Ligroïn aus und sättigt sie dann mit $BaCO_3$. Die erhaltenen Baryumsalze werden in Natriumsalze übergeführt und aus diesen die Amide dargestellt. Die Amide krystallisirt man aus Alkohol um. Der in Alkohol am schwersten lösliche Antheil ist Prehnitolsulfamid, das man mit HCl auf 170° erhitzt. Durch zwölfstündiges Erhitzen von 100 g v-Bromcumol $(CH_3:Br:CH_3:CH_3 = 1:2:3:4)$ mit 120 g CH_3J, 500 g Benzol und 50 g Natrium, im Rohr, auf 150° (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1552). Pentamethylbenzol zerfällt, beim Schütteln mit Vitriolöl, in v-Tetramethylbenzolsulfonsäure und Hexamethylbenzol (JACOBSEN, *B.* 20, 901). Entsteht in kleiner Menge (?), neben a- und s-Tetramethylbenzol, aus Mesitylen (oder Pseudocumol) mit CH_3J und $AlCl_3$ (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3097). Aus 2,4-Dibrom-1,3-Xylol, CH_3J und Natrium (JACOBSEN, *B.* 21, 2827). — Erstarrt bei —4° groſskrystallinisch. Schmelzp.: —4°; Siedep.: 204° (i. D.) (J.). Wird von verdünnter HNO_3 zu Prehnitylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H$ oxydirt.

19. ***(a)-1,2,3,5-Tetramethylbenzol (β-Isodurol).*** *B.* Aus Brommesitylen, Methyljodid und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (JANNASCH, *B.* 8, 356). Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ oder Jod auf Campher (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2259). Findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Vitriolöl auf Aceton (ORNDORFF, YOUNG, *Am.* 15, 267). — *D.* Man leitet bei 80—85° Methylchlorid durch ein Gemenge von 5 Thln. Mesitylen und 1 Thl. $AlCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2629). Man erhitzt 5 Tage lang ein Gemisch von CS_2, 100 g $AlCl_3$, 100 g Mesitylen und 140 g CH_3J (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3097). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 195—197° (BIELEFELDT, *A.* 198, 381). Spec. Gew. = 0,8961 bei 0°/4° (O., Y.). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen, in nahezu gleicher Menge, drei isomere Säuren $C_{10}H_{12}O_2$; mit $KMnO_4$ wird schlieſslich Mellophansäure $C_6H_2(CO_2H)_4$ gebildet.

Derselbe (?) ***Kohlenwasserstoff*** entsteht aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 331). — Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 185—190°. Giebt ein bei 199° schmelzendes Dibromderivat und mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte, ein bei 165° schmelzendes Nitroderivat.

Ein ***Tetramethylbenzol*** entsteht auch beim Erhitzen von Tetramethylbenzoësäurenitril mit Salzsäure auf 250° (HOFMANN, *B.* 17, 1915). $(CH_3)_4.C_6H.CN + 2H_2O = (CH_3)_4.C_6H_2 + NH_3 + CO_2$.

20. ***(s)-1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol).*** *V.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 18, 3032; 20, 409). — *B.* Aus Brompseudocumol $C_9H_{11}Br$, Methyljodid und Natrium (JANNASCH, FITTIG, *Z.* 1870, 161). Aus Dibromxylol (aus käuflichem Xylol), Methyljodid und Natrium (JANNASCH, *B.* 7, 692; GISSMANN, *A.* 216, 203). Ebenso aus Dibrom-p-Xylol, CH_3J und Na (JANNASCH, *B.* 10, 1357). Aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 331; BEAUREPAIRE, *Bl.* 50, 677). Entsteht in kleiner Menge beim Durchleiten von Terpentinöl durch ein glühendes Rohr (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 164). — *D.* Man leitet bei 80—85° Methylchlorid durch ein Gemenge von 5 Thln. o-Xylol (oder p-Xylol, oder Pseudocumol) und 1 Thl. $AlCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2629). Aus $AlCl_3$, Pseudocumol und CH_3J, in Gegenwart von CS_2 (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3097). — Campherähnlich riechende, blätterige Krystallmasse. Monokline Krystalle (HENNIGES, *J.* 1882, 418). Schmelzp.: 79—80°. Siedepunkt: 189—191° (J.); 193—195° (A., R.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in kaltem Eisessig. Sublimirt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert, bei anhaltendem Oxydiren, schlieſslich Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, nur CO_2 und Essigsäure. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Cumylsäure $C_{10}H_{12}O_2$ und mit verdünnter Salpetersäure Cumylsäure, s-Dimethylisophtalsäure $C_{10}H_{10}O_4$ und s-Dimethylterephtalsäure. Dieselbe Cumylsäure

entsteht bei der Destillation von pseudocumolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat. Da nun Pseudocumolsulfonsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kali in Pseudocumenol $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ und dann in Oxyxylylsäure $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)(OH)$ übergeht, Letztere aber beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Xylenol ($OH:CH_3:CH_3 = 4:3:1$) zerfällt, so muss, da Pseudocumol ($CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4$) ist, das Durol nothwendig eine symmetrische Konstitution haben (REUTER, *B.* 11, 31).

21. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{14}$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von 50 g Dipentintribromid $C_{10}H_{17}Br_3$ mit der Lösung von 12 g Natrium in 150 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 264, 27). — Flüssig. Siedep.: 183°; spec. Gew. = 0,863 bei 20°. Brechungsvermögen: $n_D = 1,49693$. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf, unter Bildung zweier Bromide, die bei 154—155° und bei 103—104° schmelzen.

Bromid $C_{10}H_{14}Br_4$. Trikline (MILCH, *A.* 264, 29) Säulen aus Essigäther. Schmelzp.: 154—155° (WALLACH, *A.* 264, 29).

22. ***Naphtalinhexahydrür*** $C_{10}H_{14}$. Siehe Naphtalin.

23. ***Kohlenwasserstoff aus Santelöl.*** Siehe Santelöl.

24. Im Steinkohlentheer findet sich ein bei 175—175,5° siedender ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{14}$, der von $KMnO_4$ zu Isophtalsäure oxydirt wird. Mit Brom und etwas Jod liefert er ein bei 212° schmelzendes, in feinen Nadeln krystallisirendes Tetrabromderivat $C_{10}H_{10}Br_4$. Das Sulfamid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$ krystallisirt (aus Alkohol) in glasglänzenden Prismen, die bei 122—123° schmelzen (JACOBSEN, *B.* 19, 2514; vgl. BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 368; ROMMIER, *J.* 1873, 368).

6. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. ***Normal-Amylbenzol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Benzylbromid und Normalbutylbromid mit Natrium (SCHRAMM, *A.* 218, 388). — Flüssig. Siedep.: 200,5—201,5° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,8602 bei 22°.

2. ***Isoamylbenzol, 1³-Methobutylphen*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Brombenzol, Isoamylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (FITTIG, TOLLENS, *A.* 131, 313). Aus Isobutylphenylketon mit Jod und Phosphor (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 490). — Siedep.: 193°; spec. Gew. = 0,859 bei 12° (F., T.); spec. Gew. = 0,885 bei 18° (CL.). Wird von Chromsäuregemisch äufserst langsam zu Benzoësäure oxydirt. Liefert mit Brom, an der Sonne, ein bei 128—129° schmelzendes Bromderivat (SCHRAMM, *M.* 9, 622).

3. ***Diäthylphenylmethan (1¹-Aethopropylphen)*** $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Zinkäthyl, bei Gegenwart von Benzol (LIPPMANN, LUGININ, *Z.* 1867, 674). Aus Benzotrichlorid und Zinkäthyl (DAFERT, *M.* 4, 153). $2C_6H_5.CCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2C_{11}H_{16} + 2C_2H_4 + 3ZnCl_2$. — Siedep.: 178°; spec. Gew. = 0,8751 bei 0° (L., L.). Spec. Gew. = 0,8731 bei 21° (DAFERT, *M.* 4, 617).

4. ***Dimethyläthylphenylmethan, 1¹, 1¹-Dimethopropylphen*** $(CH_3)_2.C(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von $C_2H_5.CCl(CH_3)_2$ und Benzol mit $AlCl_3$ oder von Trimethyläthylen und Benzol mit $AlCl_3$ (ESSNER, *Bl.* 36, 212). — Flüssig. Siedep.: 188,5—189,5° (i. D.) bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8736 bei 15° (SCHRAMM, *M.* 9, 623). Giebt mit Brom ein öliges Substitutionsprodukt (Unterschied von Isoamylbenzol).

5. ***Pseudoamylbenzol*** $C_6H_5.CH(CH_3).CH(CH_3)_2$ oder $C_6H_5.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzol, Isoamylchlorid und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 454; SCHRAMM, *M.* 9, 622). — Flüssig. Siedep.: 187,5—188,5° (i. D.) bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8683 bei 15° (SCH.). Liefert mit Brom, an der Sonne, ein flüssiges Bromderivat. Beim Erhitzen mit (½ Thl.) Jod auf 250°, im Rohr, entstehen Benzol und dessen Homologe (C_7H_8 bis $C_{11}H_{16}$) (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 346).

Identisch mit Dimethyläthylphenylmethan?

6. ***p-Butyltoluol, 1,4-Methylbutylphen*** $C_4H_9.C_6H_4.CH_3$. *V.* In der Harzessenz (KELBE, BAUR, *B.* 16, 2562). — *D.* Man erhitzt die entsprechende Sulfonsäure mit HCl im Rohr. — Siedep.: 176—178°. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3, p-Toluylsäure.

7. ***p-Isobutyltoluol, 1-Methyl-4²-Methopropyl-(4)-Phen*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben m-Isobutyltoluol, aus Toluol, Isobutylbromid und $AlBr_3$ (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1724). — Wird von verd. HNO_3 zu p-Isobutylbenzoësäure oxydirt.

8. ***m-Pseudobutyltoluol, 1,3-Methyldimethoäthylphen*** $(CH_3)_3.C.C_6H_4.CH_3$. *V.* In der Harzessenz (KELBE, *B.* 14, 1240; KELBE, BAUR, *B.* 16, 2560; RENARD, *A. ch.*

[6] 1, 250). — *B.* Aus Isobutylbromid, Toluol und $AlCl_3$ (KELBE, BAUR; KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1724). Aus $(CH_3)_3CCl$, Toluol und $AlCl_3$ (BAUR, *B.* 24, 2833). Durch Behandeln des Diazosalzes von a- und v-Isobutyltoluidin $(CH_3:NH_2:C_4H_9 = 1:2:5$ und $= 1:2:3)$ mit $SnCl_2$ (EFFRONT, *B.* 17, 2329, 2341). — *D.* Die bei 190—200° siedenden Antheile der Harzessenz (Destillationsprodukt des Fichtenharzes) werden mit Vitriolöl auf 100° erwärmt, die entstandene Sulfonsäure an Blei gebunden und das Bleisalz, in höherer Temperatur, durch HCl zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 186—188° (K.). Wird von Chromsäuregemisch langsam zu Isophtalsäure oxydirt (KELBE, *B.* 16, 620). Liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15), m-Isobutylbenzoësäure.

9. ***Isobutyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Toluol mit 4 Thln. Isobutylalkohol und 20 Thln. $ZnCl_2$ auf 300° (GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1067). — Flüssig. Siedep.: 190—195°.

Identisch mit m-Pseudobenzol (?).

10. ***(s)-1,3,5-Diäthyltoluol (1,3,5-Methyldiäthylphen)*** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1434). — Siedep.: 199—200°; spec. Gew. = 0,8790 bei 20°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Uvitinsäure.

11. ***(s)-1,3,5-Dimethylpropylbenzol*** s-$(CH_3)_2C_6H_3.C_3H_7$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von 4 Vol. Aceton und 2 Vol. Methylpropylketon mit 3 Vol. Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 8, 1259). — Siedep.: 206—210°. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird Mesitylensäure erhalten.

12. ***Propyl-o-Xylol, 1,2,4-Dimethylpropylphen*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_3H_7$. *B.* Aus Monobrom-o-Xylol, Propylbromid u. s. w. (UHLHORN, *B.* 23, 2349). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 209°.

13. ***Propyl-m-Xylol, 1,3,4-Dimethylpropylphen.*** *B.* Aus Monobrom-m-Xylol, Propylbromid u. s. w. (UHLHORN, *B.* 23, 2350). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 208—208,5°.

14. ***Propyl-p-Xylol, 1,4,2-Dimethylpropylphen*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_3H_7$. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 206—207° (UHLHORN, *B.* 23, 2350).

15. ***Isopropyl-m-Xylol, 1,3,4-Dimethylmethoäthylphen*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Monobrom-p-Isocymol mit CH_3J und Natrium (UHLHORN, *B.* 23, 2351). — Siedep.: 194—195°.

16. ***p-Aethylpropylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus p-Brompropylbenzol mit C_2H_5Br und Natrium (WIDMAN, *B.* 23, 3081) oder aus p-Bromäthylbenzol mit Propylbromid und Natrium (BECKE, *B.* 23, 3195). — Flüssig. Siedep.: 202—205° (kor.) bei 765 mm; spec. Gew. = 0,867 bei 19°. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,07) oxydirt zu Propylbenzoësäure und p-Aethylbenzoësäure.

17. ***Aethylisopropylbenzol, 1,3-Aethylmethoäthylphen*** $C_2H_5.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben dem p-Derivat, bei 8tägigem Stehen von (300 g) Aethylbenzol mit (450 g) Propylbromid und (50 g) $AlCl_3$ (BECKE, *B.* 23, 3191). Man fraktionnirt das Produkt und stellt die Sulfonsäuren dar. — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 190—192°.

18. ***1,4-Aethylmethoäthylphen*** $C_2H_5.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep: 197—198° (BECKE).

19. ***1,2,5-Trimethyl-4-Aethylphen (Aethylpseudocumol)*** $(CH_3)_3.C_6H_2.C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brompseudocumol, C_2H_5J und Natrium (TÖHL, KARCHOWSKI, *B.* 25, 1530). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 206—208°. Vitriolöl erzeugt α-Aethylpseudocumolsulfonsäure; SO_3HCl erzeugt β-Aethylpseudocumolsulfonsäure.

20. ***Pentamethylbenzol*** $C_6H(CH_3)_5$. *B.* Aus Benzol oder Toluol, Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 472; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 332). — *D.* Man behandelt Mesitylen oder Pseudocumol bei 100—110° mit $AlCl_3$ und CH_3Cl, kühlt das Produkt ab und fraktionnirt die ausgeschiedenen, festen Antheile, nach dem Abpressen. Das bei 220—235° übergegangene Produkt wird in heifsem, starkem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das beigemengte Hexamethylbenzol zunächst ab. Das alkoholische Filtrat fällt man durch Wasser und trägt den Niederschlag (1 Thl.), allmählich und unter Abkühlen, in 2,5 Thle. $SO_3.HCl$ ein. Die schwefelsaure Lösung lässt man in flachen Schalen an der Luft stehen, giebt dann Eisstücke hinzu und saugt ab. Der Niederschlag wird nun mit konc. alkoholischer Natronlauge digerirt, dann mit etwas Wasser verdünnt und abgesogen. Er besteht aus dem Sulfon $(C_{11}H_{15})_2SO_2$ und penta-

methylbenzolsulfonsaurem Natrium, die man durch Wasser trennt. Beide liefern, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 170°, Pentamethylbenzol (JACOBSEN, *B.* 20, 896). — Schmelzp.: 53°; Siedep.: 230°. Molek. Verbrennungswärme (bei konst. Vol.) = 1551,8 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 83). Wird von Vitriolöl in Hexamethylbenzol und v-Tetramethylbenzolsulfonsäure zerlegt. Wird von verdünnter HNO_3 zu v-Tetramethylbenzoësäure oxydirt. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dinitro-v-Tetramethylbenzol (?) (GOTTSCHALK, *B.* 20, 3287). Wird von $KMnO_4$ zu Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10}$ oxydirt. Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ entstehen Isodurol, Hexamethylbenzol u. s. w. (JACOBSEN, *B.* 18, 340).

21. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{11}H_{16}$ aus kaukasischem Petroleum (MARKOWNIKOW, *A.* 234, 99.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. ***Isohexylbenzol (1⁴-Methopentylphen, Caprylbenzol)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid, Isoamylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (ARONHEIM, *A.* 171, 223). — Siedep.: 214—215° (A.). Siedep.: 212—213° bei 733 mm; spec. Gew. = 0,8568 bei 16° (SCHRAMM, *A.* 218, 391).

2. ***Methylisoamylbenzol (Amyltoluol)*** (?) $CH_3.C_6H_4.C_5H_{11}$. *B.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Toluol und Isoamylchlorid (PABST, *B.* 9, 503). — Siedep.: 203—205°; spec. Gew. = 0,8945 bei 0°.

3. ***m-Isoamyltoluol, 1-Methyl-3³-Metho-3-Butylphen*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln eines Gemenges von Toluol und aktivem oder inaktivem Isoamylchlorid mit $AlCl_3$; ebenso aus Toluol, Amylen und $AlCl_3$ (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 213). — Flüssig. Siedep.: 207—209°; spec. Gew. = 0,8679 bei 22°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Isophtalsäure.

4. ***p-Isoamyltoluol, 1-Methyl-3³-Metho-4-Butylphen.*** *B.* Aus p-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 162). — Siedep.: 213°; spec. Gew. = 0,8643 bei 9°. Chromsäure oxydirt zu Terephtalsäure.

5. ***p-Dipropylbenzol*** p-$C_6H_4(C_3H_7)_2$. *B.* Entsteht, neben dem m-Derivat, aus Propylbenzol und $AlCl_3$ bei 100° oder, neben Propylbenzol, aus Benzol, Propylbromid und $AlCl_3$, bei —2° (HEISE, *B.* 24, 769). Man führt die Kohlenwasserstoffe in ihre Sulfonsäuren über und trennt diese durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Bleisalze aus kaltem Wasser. Zuerst scheidet sich das Salzderivat des p-Dipropylbenzols aus. Aus p-Dibrombenzol, Normalpropylbromid, Natrium und Benzol (H. KÖRNER, *A.* 216, 223). Aus p-Brompropylbenzol, Propylbromid und Natrium (FILETI, *G.* 21, 22). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit, die im Kältegemisch nicht erstarrt. Siedep.: 220—221° (i. D.) bei 745,5 mm. Wird von verdünnter Salpetersäure zu p-Propylbenzoësäure oxydirt.

6. ***p-Normalpropylisopropylbenzol, 1, 4-Methoäthylpropylphen*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Cymylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ und Zinkäthyl (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746). Aus p-Bromcumol, Propylbromid und Natrium (FILETI, *G.* 21, 5) oder $AlCl_3$ (HEISE, *B.* 24, 771). — Siedep.: 211—213° (kor.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,8713 bei 0°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Propylbenzoësäure und Terephtalsäure.

7. ***o-Diisopropylbenzol, 1, 2-Dimethoäthylphen*** $C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht, neben dem m-Derivat und Isopropylbenzol, aus Benzol mit Isopropylchlorid und $AlCl_3$ (UHLHORN, *B.* 23, 3142; vgl. SILVA, *Bl.* 43, 320). Man schüttelt den bei 200—210° siedenden Antheil des Produkts mit Vitriolöl und trennt das Gemenge der beiden erhaltenen Diisopropylsulfonsäuren durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Kupfersalze; zuerst scheidet sich das Salz der o-Diisopropylsulfonsäure ab. — Siedep.: 209° (i. D.). Liefert, bei der Oxydation, o-Phtalsäure.

8. ***1, 3-Dimethoäthylphen.*** *B.* Siehe das o-Derivat (UHLHORN, *B.* 23, 3142). — Siedep.: 204° (i. D.). Liefert, bei der Oxydation, Isophtalsäure.

9. ***Aethylbutylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.C_4H_9$. *B.* Aus Aethylbenzol, Isobutylbromid und $AlCl_3$ (BAUR, *B.* 24, 2842). — Flüssig. Siedep. 200—205°.

10. ***1, 3, 5-(s)-Triäthylbenzol*** s $C_6H_3(C_2H_5)_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aceton und Methyläthylketon (JACOBSEN, *B.* 7, 1435). Bei der Einwirkung von Aethylen auf Benzol, in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 31, 540; 34, 635). — Siedep.: 217—220° (J.); 214—218° (F., B.). Wird vom Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ oxydirt; anfangs entsteht eine kleine Menge einer Säure $C_{10}H_8O_6$.

11. ***s-Pseudobutyl-m-Xylol, 1,3,5-Dimethyldimethoäthylphen*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C(CH_3)_3$. *B.* Aus m-Xylol, Isobutylbromid [oder $(CH_3)_3CCl$] und $AlCl_3$ (BAUR, *B.* 24, 2840). Man trägt ein Gemisch aus gleichen Mol. m-Xylol und Isobutylalkohol in (5 Thln.) Vitriolöl bei höchstens 45° ein (NÖLTING, *B.* 25, 791). Beim Erhitzen von m-Xylol mit Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ (NÖLTING). — Flüssig. Siedep.: 200—202° bei 747 mm.

12. ***Hexamethylbenzol*** $C_6(CH_3)_6$. *B.* Aus Benzol oder Toluol, Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 467). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlorzink auf Holzgeist (GREENE, LEBEL, *J.* 1878, 388) oder auf Aceton (GREENE, *J.* 1878, 389). Beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodid $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$ auf 330° (HOFMANN, *B.* 5, 721). Beim Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Holzgeist auf 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 1730). Beim Schütteln von Crotonylen $CH_3.C:C.CH_3$ mit Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) (ALMEDINGEN, *Ж.* 13, 392). Bei 12stündigem Stehen bei 40—50° von durolsulfonsaurem Natrium $(CH_3)_4.C_6H.SO_3Na$ mit Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 19, 1211). Pentamethylbenzol zerfällt, beim Schütteln mit Vitriolöl, in Hexamethylbenzol und v-Tetramethylbenzolsulfonsäure (JACOBSEN, *B.* 20, 901). Entsteht, neben anderen Körpern, aus Bromdurol und Vitriolöl, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 20, 2839). — Abgeplattete Prismen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°; Siedep.: 264° (FRIEDEL, CRAFTS; vgl. ADOR, RILLIET, *B.* 12, 332). Sublimirt leicht in Blättchen. Molek. Verbrennungswärme (bei konst. Vol.) = 1709,6 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 84). Löst sich bei 0° in 500 Thln. Alkohol (von 95%) (J.). Sehr leicht löslich in warmem Benzol. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht $C_{12}H_{12}Br_6$. Löst sich nicht in Schwefelsäure, da es keine Sulfonsäure zu bilden im Stande ist. (Trennung des Hexamethylbenzols von Pentamethylbenzol) (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 529). Liefert mit $MnKO_4$ Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12}$. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Prehnitoldicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$ oxydirt. Liefert, beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 200°, Durol (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1882, 371), Isodurol, Xylole, Trimethylbenzole und sehr wenig Benzol und Toluol (JACOBSEN, *B.* 18, 339). Erhitzt man 10 Thle. Hexamethylbenzol mit 1 Thl. $AlCl_3$ bis nahe über den Schmelzpunkt in einem Strome von Salzsäuregas, so entstehen dieselben Produkte, daneben aber Benzol und Toluol in erheblicher Menge (J.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,9) auf 260°, in CH_4 und Mesitylen (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 10, 420).

Pikrat $C_{12}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangegelbe, rektanguläre Tafeln. Schmelzp.: 170° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* 6 [10] 417). Verliert bei 100—110° Hexamethylbenzol; Alkohol entzieht der Verbindung Pikrinsäure.

13. ***Kohlenwasserstoff aus Campher.*** *B.* Bei 12—18stündigem Erhitzen von Fluorboräthylen $C_2H_3BoFl_2$ mit (1 Mol.) Campher auf 200—220° (LANDOLPH, *Bl.* 32, 301). — Flüssig. Siedep.: 185—190°.

14. Ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ soll beim Schütteln der unter 70° siedenden Antheile des Steinkohlenbenzols mit (10 Vol.) Schwefelsäure entstehen (WILLIAMS, *Z.* 1866, 223). — Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 0,8731 bei 13°. Oxydirt sich an der Luft (?). Lässt sich nitriren.

8. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

1. ***Heptylbenzol*** $C_6H_{13}.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 g Heptylidenchlorid $C_6H_{13}.CHCl_2$ (aus Oenanthol und PCl_5 (AUGER, *Bl.* 47, 48; KRAFFT, *B.* 19, 2987). — Flüssig. Siedep.: 233° bei 760 mm; 110° bei 15 mm (A.); 108—110° bei 10 mm (KR.)

2. ***Dimethylisoamylbenzol*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Bromxylol, Isoamylbromid, Natrium und Aether (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 168). — Siedep.: 232—233°; spec. Gew. = 0,8951 bei 9°.

3. ***α-Dipropyltoluol, 1,2,4-Methyldipropylphen*** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7)_2$. *B.* Aus Aethyl-p-Cymylketon und $(NH_4)_2S$ bei 270° (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 535). — Oel. Siedepunkt: 230°.

4. ***(s)-Methyldipropylbenzol*** s-$(CH_3)C_6H_3(C_3H_7)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aceton und Methylpropylketon (JACOBSEN, *B.* 8, 1259). — Siedep.: 243—248°. Giebt, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Uvitinsäure.

5. ***1-Methyl-2-Propyl-3-Isopropylbenzol*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Aethyl-p-Isocymylketon mit Jod und Phosphor (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 487). — Oel. Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,902 bei 17°.

6. ***Kohlenwasserstoff*** $\begin{matrix}(CH_3)_2.C \,.\, C.CH_2.CH_2 \\ CH_3.\dot{C}H.\ddot{C}.CH : \dot{C}.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Glühen von Dehydrophotosantonsäure mit Baryt (CANNIZARO, GUCCI, *Gaz.* 23 [1] 290). $C_{15}H_{20}O_4 = C_{13}H_{20} + 2CO_2$. — Flüssig. Siedep.: 225°. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht eine Säure $C_{11}H_{10}O_4$.

7. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{13}H_{20}$ gebildet durch Glühen von Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_4$ mit Barythydrat (SESTINI, DANESI, *G.* 12, 83). — Siedep.: 221,5—223°.

8. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{13}H_{20}$ gebildet durch Glühen von (1 Thl.) Ammoniakgummiharz mit (10 Thl.) Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 12, 1663). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 235°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Harze und daneben wenig Benzoësäure und Essigsäure.

9. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. ***Oktylbenzol*** $C_6H_5.C_8H_{17}$. *D.* Aus 24 g Brombenzol, 31 g Normaloktylbromid, 11 g Natrium und dem zweifachen Volumen Aether (SCHWEINITZ, *B.* 19, 641; AHRENS, *B.* 19, 2718). — Erstarrt bei —7° krystallinisch. Siedep.: 261—263°; spec. Gew. = 0,849 bei 15°. Chromsäuregemisch wirkt äufserst schwierig ein und erzeugt Benzoësäure.

2. ***Isooktylbenzol (1[6]-Methoheptylphen)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von Phenacylisoamylmalonsäure $C_6H_5.CO.CH_2.C(C_5H_{11})(CO_2H)_2$ mit Zinkstaub (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1502). Man kocht den bei 230—270° übergehenden Antheil des Produkts mit Natrium am Kühler. — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 245—255°.

3. ***Diisobutylbenzole*** $C_6H_4[CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ entstehen beim Erhitzen von Benzol mit Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ auf 270° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1067). — Siedep.: 230—240°.

4. ***Tertiäres Dibutylbenzol, Bis-Dimethoäthylphen*** $C_6H_4[C(CH_3)_3]_2$. *B.* Entsteht, neben Trimethylphenylmethan und tertiärem Tributylbenzol, aus (600 g) Benzol mit (200 g) Isobutylchlorid und (200 g) $AlCl_3$ bei +4° (SENKOWSKI, *B.* 23, 2420). — Monokline Säulen. Schmelzp.: 70°; Siedep.: 230—235° bei 736,5 mm. Leicht löslich in Alkohol.

5. ***1-Methyl-4-Isopropyl-2-Butylbenzol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Propylisocymylketon mit Jod und Phosphor (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 487). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 0,892 bei 17°.

6. ***1-Methyl-4-Isopropyl-2-Isobutylbenzol*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Isopropyl-p-Isocymylketon mit Jod und Phosphor (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 486). — Flüssig. Siedep.: 230°; spec. Gew. = 0,916 bei 17°.

7. ***(v)-1,2,3,4-Tetraäthylbenzol*** $C_6H_2(C_2H_5)_4$. *D.* Man erhitzt ein Gemisch aus Benzol, C_2H_5Br und $AlCl_3$ 9 Stunden lang, im Rohr, im Wasserbade, unter drei- bis viermaligem Oeffnen des Rohres und Nachfüllen von C_2H_5Br (GALLE, *B.* 16, 1745). Tetrāthylbenzolsulfonsäure entsteht, neben Hexaäthylbenzol, wenn man Pentaäthylbenzol mit dem gleichen Vol. Vitriolöl schüttelt, dann, unter Kühlen, starke rauchende Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung hinzusetzt und 3—4 Tage stehen lässt (JACOBSEN, *B.* 21, 2817). Man saugt das ausgeschiedene Hexaäthylbenzol ab, bindet die im Filtrat befindliche Sulfonsäure an Baryt und erhitzt das erhaltene Baryumsalz mit konc. Salzsäure auf 170°. — Flüssig. Siedep.: 249° (G.); 254° (J.). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Prehnitsäure $C_6H_2(CO_2H)_4$.

8. ***(s)-1,2,4,5-Tetraäthylbenzol*** $C_6H_2(C_2H_5)_4$. *B.* Entsteht, neben v-Teträthylbenzol, aus Benzol und Aethylbromid, bei Gegenwart von $AlCl_3$, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 21, 2819). Man behandelt das Produkt mit SO_3HCl dun stellt dann die Natriumsalze der Sulfonsäuren dar. Das Natriumsalz der s-Teträthylbenzolsulfonsäure scheidet sich zunächst aus. Aus der Mutterlauge wird, durch Fällen mit Natronlauge, das Salz der v-Teträthylbenzolsulfonsäure gewonnen. — Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei +13°. Siedep.: 250° (i. D.). Liefert, bei der Oxydation, Pyromellithsäure. Kaum löslich in Vitriolöl.

9. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{14}H_{22}$. *B.* Beim Behandeln von Lactucerin $C_{14}H_{24}O$ mit P_2S_5 (FRANCHIMONT, *B.* 12, 11). — Flüssig. Siedep.: 247—252°.

10. Ein ***Kohlenwasserstoff*** $C_{14}H_{22}$ findet sich im rohen Anilin und Toluidin (HELL, ROCKENBACH, *B.* 22, 510). — Flüssig. Siedep.: 255—259°.

10. 1-Methyl-4-Isopropyl-2-Isoamylbenzol $C_{15}H_{24} = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyl-p-Isoamylketon mit Jod und Phosphor (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 489). — Flüssig. Siedep.: 245°; spec. Gew. = 0,89 bei 17°.

11. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{26}$.

1. ***Pentaäthylbenzol*** $C_6H(C_2H_5)_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Benzol, in Gegenwart von $AlCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 21, 2814). Man gießt allmählich 160 g des erhaltenen Rohprodukts (Siedep.: 275—280°) in gekühltes SO_3HCl, setzt den entstandenen Brei in dünner Schicht der Einwirkung feuchter Luft aus, versetzt mit Schnee und saugt das Gemisch von $C_{16}H_{25}SO_2Cl$ und $(C_{16}H_{25})_2SO_2$ ab. Dasselbe trennt man durch Digeriren mit alkoholischem Natron. Beide Körper liefern, mit konc. Salzsäure auf 170° erhitzt, Pentaäthylbenzol. — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 277° (i. D.); spec. Gew. = 0,8985 bei 19°. Liefert, mit rauchender Schwefelsäure, v-Teträthylbenzol und Hexaäthylbenzol.

2. ***Diisoamylbenzol*** $C_6H_4(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Benzol, Isoamylchlorid und Chloraluminium (AUSTIN, *Bl.* 31, 12). — Wird bei —20° nicht fest. Siedep.: 265°; spec. Gew. = 0,8868 bei 0°. Brechungsvermögen: COSTA, *G.* 19, 496.

12. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{30}$.

1. ***Tertiäres Tributylbenzol, Tris-Dimethoäthylphen*** $C_6H_3[C(CH_3)_3]_3$. *B.* Entsteht, neben Trimethylphenylmethan und tert. Dibutylbenzol, aus (600 g) Benzol mit (200 g) Isobutylchlorid und (200 g) $AlCl_3$ bei +4° (SENKOWSKI, *B.* 23, 2421). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°; Siedep.: 291—292° bei 736,6 mm.

2. ***Hexaäthylbenzol*** $C_6(C_2H_5)_6$. *B.* Beim Einleiten von $C_2H_5.Cl$ in, mit Chloraluminium versetztes, Benzol (ALBRIGHT, MORGAN, WOOLWORTH, *Bl.* 31, 464). Entsteht, neben Pentaäthylbenzolsulfonsäure, aus Pentaäthylbenzol und rauchender Schwefelsäure (siehe v-Teträthylbenzol) (JACOBSEN, *B.* 21, 2817). — *D.* Wie bei Teträthylbenzol, nur wird länger erhitzt (GALLE, *B.* 16, 1747). — Fingerlange, verzweigte, monokline Prismen. Schmelzp.: 126°; Siedep.: 292° (kor. 305°) (G.). Schmelzp.: 129°; Siedep.: 298° (i. D.) (JACOBSEN). Sehr leicht löslich in Aether, in Eisessig etwas schwerer als in Alkohol. Löst sich in warmer, rauchender Schwefelsäure und krystallisirt, beim Erkalten, unverändert zum Theil wieder aus. Zersetzt sich, beim Erhitzen, mit $C_2H_5Br + AlCl_3$. Liefert, beim Behandeln mit Brom (+ Jod), Dibromtetraäthylbenzol (?) und mit Salpeterschwefelsäure Dinitrotetraäthylbenzol (?).

3. ***Chrysenperhydrür*** $C_{18}H_{30}$ siehe Chrysen $C_{18}H_{12}$.

4. ***Retendodekahydrür*** $C_{18}H_{30}$ siehe Reten $C_{18}H_{18}$.

13. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{34}$.

1. ***Colophenhydrür.*** *B.* Beim Kochen von Dextropimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und etwas Phosphor (VESTERBERG, *B.* 19, 2174). — Zähflüssig. Siedep.: 320—330°.

2. ***Dicamphenhydrür.*** *B.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von krystallisirtem, salzsaurem Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ mit Natrium (LETTS, *B.* 13, 793). Das zähflüssige Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe sondert, bei längerem Stehen, Krystalle der festen Modifikation ab.

Festes Dicamphenhydrür. Krystalle. Schmelzp.: 94°. Siedep.: 321—323,6°. Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch nur wenig angegriffen. Brom wirkt in der Kälte nicht ein.

Flüssiges Dicamphenhydrür. MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 150) erhielt aus salzsaurem Terpentinöl und Natrium nur flüssiges Dicamphenhydrür. Er fand den Siedepunkt = 321° (kor.); spec. Gew. = 0,9574 bei 19°. $[\alpha]_D = +21,18°$. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol; löslich in 5 Vol. absoluten Alkohols; fast unlöslich in Alkohol von 95% und in Eisessig. Wird von Vitriolöl nicht verändert; kochende konc. Salpetersäure wirkt kaum ein.

14. Cetylbenzol $C_{22}H_{38} = C_{16}H_{33}.C_6H_5$. *B.* Aus Jodbenzol, Cetyljodid und Natrium (KRAFFT, *B.* 19, 2983). — Schmelzp.: 27°. Siedep.: 230° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8567 bei 27°/4°; 0,8079 bei 99,2°/4° (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3181). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn.

15. Kohlenwasserstoffe $C_{23}H_{40}$.

1. ***o-Methylhexadekylbenzol*** $C_{16}H_{33}.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 140° von (34 g) o-Bromtoluol mit 48 g Cetyljodid und (10 g) Natrium (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3181). — Schmelzp.: 8—9°; Siedep.: 238,5—239° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8676 bei 9,2°/4°; 0,8072 bei 99°/4°.

2. ***m-Methylhexadekylbenzol*** $CH_3.C_6H_4.C_{16}H_{33}$. *B.* Beim Erhitzen auf 140° von m-Bromtoluol mit Cetyljodid und Natrium (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3182). — Schmelzpunkt: 11—12°; Siedep.: 236,5—237° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8617 bei 11°/4°; 0,8029 bei 99,3°/4°.

3. ***p-Methylhexadekylbenzol*** $CH_3.C_6H_4.C_{16}H_{33}$. *B.* Beim Erhitzen auf 140° von p-Bromtoluol mit Cetyljodid und Natrium (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3182). — Grofse, wavellitähnliche Krystalle. Schmelzp.: 27,5°; Siedep.: 239,5—240° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8499 bei 275°/4°; 0,8027 bei 99°/4°. Wird von verd. Salpetersäure zu p-Toluylsäure oxydirt.

16. Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{42}$.

1. ***Oktadekylbenzol*** $C_{18}H_{37}.C_6H_5$. *B.* Aus Jodbenzol, Oktadekyljodid und Natrium (KRAFFT, *B.* 19, 2984). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 36°. Siedep.: 249° bei 15 mm.

2. ***1,3-Dimethyl-4-Hexadekylbenzol*** $C_{16}H_{33}.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Brom-m-Xylol mit Cetyljodid und Natrium (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3184). — Schmelzpunkt: 33,5°; Siedep.: 249,5—250° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei 33,5°/4°; 0,8062 bei 99,4°/4°.

17. 1,3,5-Trimethyl-6-Hexadekylbenzol $C_{25}H_{44} = C_{16}H_{33}.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Brommesitylen mit Cetyljodid und Natrium (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21. 3184). — Schmilzt gegen 40°. Siedep.: 258—258,5° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8452 bei 40°/4°; 0,8065 bei 99,2°/4°.

II. Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

A. Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Beim Uebergiefsen von Benzoldiazopiperidin und seiner Homologen mit konc. Flusssäure erfolgt lebhafte Zerlegung, unter Entweichen von Stickstoff und Bildung der Fluoride C_nH_{2n-7} (WALLACH, *B.* 235, 258). $C_6H_5.N_2.NC_5H_{10} + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + NH.C_5H_{10}.HFl$.

1. Derivate des Benzols.

Fluorbenzol C_6H_5Fl. *B.* Beim Erhitzen von fluorbenzolsulfonsaurem Kalium mit koncentrirter Salzsäure im Rohr (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 13, 534). Man übergiefst je 10 g Benzoldiazopiperidin mit 20—30° ccm konc. Flusssäure und kühlt die entweichenden Gase sorgfältig ab (WALLACH, *A.* 235, 258). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 85°; spec. Gew. = 1,0236 bei 20°/4° (WALLACH, HEUSSLER, *A.* 243, 221). Siedepunkt und spec. Gew. unter verschiedenem Druck: YOUNG, *Soc.* 55, 487. Brechungsexponent für die Linie C = 1,46356. Wird von Natrium leicht in NaFl und Diphenyl zerlegt.

p-Difluorbenzol $C_6H_4Fl_2$. Bildung aus p-Fluorbenzol-p-Diazopiperidid und konc. HFl (W., H., *A.* 243, 224). — Flüssig. Siedep.: 87—89°; spec. Gew. = 1,11.

2. p-Fluortoluol $C_7H_7Fl = C_6H_4Fl.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Fluortoluolsulfonsäure (dargestellt aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure) mit koncentrirter HCl, im Rohr (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 13, 535). Beim Uebergiefsen von p-Toluoldiazopiperidid (dargestellt durch Vermischen der kalten, wässerigen Lösungen von p-Diazotoluolchlorid und Piperidin) mit konc. Flusssäure (WALLACH, *A.* 235, 261). — Flüssig. Riecht nach bittern Mandeln. Siedep.: 116—117° (i. D.); spec. Gew. = 0,992 bei 25° (W.). Wird von Chromsäuregemisch bei 160° zu p-Fluorbenzoësäure oxydirt.

3. Fluorpseudocumol $C_9H_{11}Fl = (CH_3)_3C_6H_2Fl$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Pseudocumoldiazopiperidid mit 5 Thln. konc. HFl (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 232). — Schmelzp.: 27°; Siedep.: 174—175°.

B. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Das Benzol verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_6H_6.Cl_6$. Eine regelmäſsige Substitution im Benzol gelingt nicht mit Chlor allein. Fügt man aber zum Benzol wenig Jod, so erfolgt eine glatte und stufenweise Substitution (H. MÜLLER, *J.* 1862, 415), infolge steter Zerlegung und Neubildung von Chlorjod (s. I, S. 65). Die letzten Atome Wasserstoff im Benzol werden am besten durch Pentachlorantimon, oder durch Chloriren in Gegenwart von etwas $SbCl_5$ (resp. $SbCl_3$) ersetzt (MÜLLER). Beim Chloriren in Gegenwart von Jod wird stets etwas eines Jodderivates erhalten. Leichter und reiner werden die Chlorderivate des Benzols erhalten, wenn man die Chlorirung bei Gegenwart von 1% Molybdänpentachlorid vornimmt (ARONHEIM, *B.* 8, 1400). Als vortreffliche Halogenüberträger haben sich auch erwiesen: TlCl, $FeCl_3$ (PAGE, *A.* 225, 200), In, Te, Zr, Bi, Al, Ur, Ga, Au, Sn (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 34, 286; 35, 391), d. h. überhaupt solche Elemente, welche sich mit 3—5 At. Chlor verbinden (daher Fe, aber nicht: Ni, Co, Mn, Pb . . . .). Bei der Darstellung von Chlorderivaten, mit Chlor im Kerne, ist möglichst alle Feuchtigkeit auszuschlieſsen (SEELIG, *A.* 237, 178). Man löst die Substanz in $CHCl_3$ und giebt einige Gramm gepulvertes Eisen hinzu. PETRICOU (*Bl.* [3] 3, 187) empfiehlt, als besonders rasch und energisch verlaufend, das Chloriren in Gegenwart von Zinn. Als energische Haloïd-(Brom)-Ueberträger erweisen sich Quecksilbersalze ($HgCl_2$, $HgBr_2$), schwächer wirken Cd- und noch schwächer Zn- und Alkali-Salze (LAZAREW, *Ж.* 22, 387).

Die Homologen des Benzols verhalten sich gegen Chlor auf eine ganz eigenthümliche Weise. Lässt man Chlor bei Siedehitze einwirken, so substituirt es ausschlieſslich den Wasserstoff in der Seitenkette. Wirkt das Chlor in der Kälte ein, so geht es in den Kern. Erhitzt sich aber das Gemenge während des Chlorirens, so geht natürlich das Chlor auch in die Seitenkette. Bei Gegenwart von Jod oder $SbCl_5$ tritt das Chlor, selbst bei Siedehitze, nur in den Kern ein (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 331). In der Hitze: $C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_5.CH_2Cl + HCl$ u. s. w. In der Kälte (oder bei Gegenwart von Jod): $C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_4Cl.CH_3 + HCl$ u. s. w. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt meist an der p-Stelle und daneben an der o-Stelle. Durch Einwirkung von, mit Chlor gesättigtem, Vitriolöl wird nur der Wasserstoff des Kerns durch Chlor ersetzt (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 180). Die Gegenwart von etwas PCl_5 beschleunigt sehr den Eintritt von Chlor in die Seitenkette (H. ERDMANN, *A.* 272, 150). Sonnenlicht befördert den Eintritt des Chlors in die Seitenkette (siehe Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}). Beim Einleiten von Chlor in Toluol an der Sonne entsteht, selbst beim Abkühlen, nur Benzylchlorid (SCHRAMM, *B.* 18, 608). Aus Phenylessigsäure und Chlor entstehen, an der Sonne, Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ und Phenyldichloressigsäure $C_6H_5.CCl_2.CO_2H$. Die Chlorderivate $C_nH_{2n-7}Cl$ (mit Chlor im Kerne) entstehen auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phenole $C_nH_{2n-7}.OH$. In gleicher Weise entsteht Dichlorbenzol aus Chlorphenol und PCl_5; Trichlorbenzol aus Dichlorphenol und PCl_5 u. s. w. Man erhält sie ferner aus den Nitro-, resp. Aminoderivaten ($C_nH_{2n-7}.NO_2$, $C_nH_{2n-7}.NH_2$) durch Austausch von NO_2 (resp. NH_2) gegen Chlor (siehe Diazoderivate $C_nH_{2n-7}.N_2R$). Chlorderivate, welche das Chlor in der Seitenkette enthalten, werden ferner gebildet durch Behandeln von Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ oder Ketonen $C_nH_{2n-8}O$ mit PCl_5. $C_6H_5.CHO + PCl_5 = C_6H_5.CHCl_2 + POCl_3$. Ferner durch direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-8} mit Chlor. $C_6H_5.CH:CH_2 + Cl_2 = C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$.

Das Chlor im Kern (z. B. in $C_6H_4Cl.CH_3$) ist äuſserst fest gebunden und geht nur bei sehr hohen Temperaturen in doppelte Umsetzungen ein. Bloſs Natrium ist im Stande, das Chlor direkt heraus zu nehmen. Dagegen gelingt es leicht, bei Chlorderivaten mit Chlor in der Seitenkette, das Chlor durch die verschiedensten Körper zu ersetzen. Die Umsetzungen erfolgen genau so wie bei den Alkylchloriden der Fettreihe. Schon durch Wasser kann alles Chlor ausgetrieben werden. Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ entsteht, beim Kochen mit Wasser, Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$. Durch Erhitzen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Wasser, im Rohr, entsteht Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$ und aus Benzotrichlorid geht, durch gleiche Behandlung, Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ hervor. Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Chlor im Kern verhalten sich gegen rauchende Salpetersäure oder Schwefelsäure ähnlich wie das Benzol. Sie sieden meist unzersetzt, sind sehr beständig und haben einen schwachen Geruch. Die Chlorderivate mit Chlor in der Seitenkette sind weniger beständig und haben einen höheren

Siedepunkt als die isomeren Derivate mit Chlor im Kerne. Ihr Dampf riecht heftig, die Augen zu Thränen reizend.

Den Chlorderivaten der Homologen des Toluols, mit Chlor in der Seitenkette, kann das Chlor als HCl entzogen werden; etwa durch alkoholisches Kali. $C_6H_5.C_2H_4Cl = C_6H_5.CH:CH_2 + HCl$.

Die Oxydation der Chlorderivate des Toluols und seiner Homologen erfolgt nach denselben Gesetzen wie beim Toluol und seinen Homologen selbst. $C_6H_4Cl.CH_3 + O_3 = C_6H_4Cl.CO_2H + H_2O$. — $C_6H_5.CH_2Cl + O_2 = C_6H_5.CO_2H + HCl$

Im Toluol und seinen Homologen kann das Chlor gleichzeitig den Wasserstoff im Kern und in der Seitenkette vertreten. Ein Körper $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ kann auf zweierlei Weise dargestellt werden. Entweder man leitet zunächst Chlor in siedendes Toluol und erhält dadurch Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, aus welchem, durch darauf folgendes Chloriren in Gegenwart von Jod, Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ entsteht. Oder umgekehrt man chlorirt erst in Gegenwart von Jod (Bildung von $C_6H_4Cl.CH_3$) und dann bei Siedehitze und bei Abwesenheit von Jod (Bildung von $C_6H_4Cl.CH_2Cl$). Das Verhalten der Chlorderivate des Toluols und Chlor im Kern und in der Seitenkette gegen Oxydationsmittel, Wasser u. s. w. entspricht ganz dem Verhalten der einfachen Chlorderivate des Toluols. p-Chlorbenzylchlorid liefert, z. B. beim Kochen mit Wasser, p-Chlorbenzylalkohol und wird von Chromsäure zu p-Chlorbenzoësäure oxydirt.

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + H_2O = C_6H_4Cl.CH_2.OH + HCl.$$
$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + O_2 = C_6H_4Cl.CO_2H + HCl.$$

Eine völlige Chlorirung gelingt nur beim Benzol C_6H_6, das in einen Chlorkohlenstoff C_6Cl_6 umgewandelt werden kann. Aus dem Toluol C_7H_8 kann nur ein Heptachlorderivat C_7HCl_7 dargestellt werden, und zwar existiren beide theoretisch möglichen, isomeren Modifikationen $C_6HCl_4.CCl_3$ und $C_6H_5.CHCl_2$. Versucht man, das letzte Wasserstoffatom durch Chlor zu verdrängen, so erfolgt ein Zerfall des Moleküls unter Bildung von Perchlorbenzol C_6Cl_6. Ebenso verhält sich Xylol beim Chloriren (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 150, 309). Schon beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ wird etwas Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$ gebildet, und beim Chloriren von Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ tritt auch Pentachlorbenzol auf.

I. Derivate des Benzols C_6H_6.

Additionsprodukte. Benzolhexachloride $C_6H_6.Cl_6$. a. (α)-***Trans-Verbindung.*** *B.* Aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht (Faraday, *A. ch.* [2] 30, 274; Mitscherlich, *P.* 35, 370). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (Lesimple, *A.* 137, 123; Heys, *Z.* 1871, 293). — *D.* Man leitet Chlor in ein Gemisch aus Benzol und einprocentiger Natronlauge bis zur Sättigung, lässt über Nacht stehen, filtrirt die abgeschiedenen Krystalle auf Musselin ab und destillirt die Krystalle im Dampfstrome. Das α-Derivat geht allein über (Matthews, *Soc.* 59, 166). — Monokline Krystalle (Bodewig, *J.* 1879, 387; Zingel, *J.* 1885, 729). Schmelzp.: 157°. Siedet bei 288°, dabei in Salzsäure und 1,2,4-Trichlorbenzol zerfallend. Spec. Gew. = 1,87 bei 20°; Siedep.: 218° bei 345—351 mm (Meunier, *A. ch.* [6] 10, 234). Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung glatt gespalten in HCl und a-Trichlorbenzol. Löst sich bei 15,25° in 22,8 Thln. $CHCl_3$ und bei 18,25° in 15,4 Thln. krystallisirtem Benzol (Friedel, *Bl.* [3] 5, 136). Wird von Vitriolöl bei 170° nicht angegriffen; rauch. Salpetersäure wirkt, bei 100°, nicht ein. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 300° entstehen C_2H_5Cl und Aether. Löst sich sehr leicht in Anilin; beim Erhitzen mit Anilin oberhalb 185° erfolgt stürmische Einwirkung. Beim Erhitzen mit 100° Thln. Wasser auf 190—200° entstehen HCl, a-$C_6H_3Cl_3$, m-Dichlorphenol, s-Trichlorphenol und Brenzkatechin (Meunier). Zink entzieht der alkoholischen Lösung von Benzolhexachlorid das Chlor und bildet Benzol (Zinin, *Z.* 1871, 284). Bei 30stündigem Erhitzen einer essigsauren Lösung von Benzolhexachlorid mit 6 Mol. Silberacetat auf 160° entstehen mehrere ölige Verbindungen, welche man — nach dem Neutralisiren der Essigsäure mit Soda — durch Aether ausziehen kann. Erwärmt man das hierbei erhaltene Oel mit verdünnter H_2SO_4, so scheiden sich kleine Krystalle $C_6H_6.Cl_6 + C_6H_6Cl_3(C_2H_3O_2)_3$ aus, löslich in Wasser, Alkohol, Aether (Rosenstiel, *J.* 1862, 482).

b. (β)-***Cis-Verbindung.*** *B.* Siehe die α-Verbindung (J. Meunier, *A. ch.* [6] 10, 227; Schüpphaus, *B.* 17, 2256). Man trennt die beiden isomeren Verbindungen $C_6H_6.Cl_6$ durch $CHCl_3$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzol (in $CHCl_3$) entsteht viel weniger der β-Verbindung. — Würfelartige, hexagonale (?) Krystalle. Schmilzt und sublimirt gegen 310°. Spec. Gew. = 1,89 bei 19°. Löst sich bei 20° in 775,1 Thln. $CHCl_3$ und bei 17,25° in 212,7 Thln. Benzol (Friedel, *Bl.* [3] 5, 136). 100 Thle. Essigsäure lösen bei 15,6° 0,289 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 22° 1,204 Thle. (Matthews, *Soc.* 59, 169).

Viel beständiger als das α-Derivat. Wird durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium nicht verändert (Unterschied vom α-Derivat). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali, aber viel schwerer als die isomere α-Verbindung, in HCl und a-$C_6H_3Cl_3$.

Chlorbenzolhexachlorid $C_6H_5Cl_7$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Sättigen von Chlorbenzol, das mit Natronlauge (von 1—2%) bedeckt ist, mit Chlor (Matthews, *Soc.* 61, 104). Man stellt das Produkt an die Sonne und leitet wieder Chlor ein u. s. w. Das Rohprodukt wird mit Wasser destillirt, wobei β-Derivat zurückbleibt. Das Destillat wird wiederholt aus Alkohol krystallisirt und die ersten Krystallisationen entfernt. — Schmelzp.: 146°. Mäfsig löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Wird von alkoholischem Kali in HCl und 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol zerlegt. Beim Behandeln (in alkoholischer Lösung) mit Zinkstaub wird C_6H_5Cl regenerirt. Liefert weder ein Nitroderivat, noch eine Sulfonsäure.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Chloriren von C_6H_5Cl (Matthews, *Soc.* 61, 107). Durch Chloriren von Sulfobenzid an der Sonne (Otto, *A.* 141, 101). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 260°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Schwerer löslich als das α-Derivat. Fast unlöslich in Aether. Liefert, mit alkoholischem Kali, 1,2,3,5-$C_6H_2Cl_4$.

Dichlorbenzolhexachlorid $C_6H_4Cl_2.Cl_6$. *B.* Aus Chlorbenzol und Chlor im Sonnenlichte (Jungfleisch, *Z.* 1868, 486). — Schiefe, rhomboïdale Prismen (aus Chloroform). Schmilzt nicht bei 250°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Salzsäure und Pentachlorbenzol.

1,2,4-Trichlorbenzolhexachlorid $C_6H_3Cl_3.Cl_6$. Krystallisirt schwer. Schmelzp.: 95—96° (Willgerodt, *J. pr.* [2] 35, 416). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas weniger in Alkohol. Wird von alkoholischem KOH in KCl und C_6Cl_6 zerlegt.

Substitutionsprodukte (Jungfleisch, *A. ch.* [4] 14, 186). 1. **Chlorbenzol** C_6H_5Cl. *B.* Aus Phenol und PCl_5 (Gerhardt, Laurent, *A.* 75, 79). Aus Benzol und SO_2Cl_2 bei 150° im Rohre (Dubois, *Z.* 1866, 705). $C_6H_6 + SO_2.Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2 + HCl$. Chlorschwefel und Benzol wirken erst bei 250° aufeinander, nach der Gleichung: $C_6H_6 + S_2Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl + S_2$ (E. Schmidt, *B.* 11, 1173). — *D.* Man leitet in, mit Jod (oder $MoCl_5$) versetztes, Benzol etwas weniger als 2 Atome Chlor ein, wäscht mit Natronlauge und destillirt. Durch Aussetzen an die Sonne werden beigemengte Jodverbindungen entfernt. — Erstarrt bei —55° und schmilzt bei 44,9° (Haase, *B.* 26, 1053). Siedep.: 132°; spec. Gew. = 1,12837 bei 0°; = 1,11807 bei 9,8°; = 1,10577 bei 21°, = 1,04428 bei 77,3° (Adrieenz, *B.* 6, 443). Siedep.: 132,02° bei 761,8 mm; spec. Gew. bei 132° = 0,97778 (Feitler, *Ph. Ch.* 4, 68; vgl. R. Schiff, *A.* 220, 98). Kritische Temperatur = 362,2° (Altschul, *Ph. Ch.* 11, 590). Siedetemperatur und spec. Gew. unter verschiedenem Druck: Feitler, *Ph. Ch.* 4, 68; Young, *Soc.* 55, 487; vgl. Kahlbaum, *Siedetemp. u. Druck*, 88. Spec. Gew. = 1,10701 bei 20°/4° (Seubert, *B.* 22, 2520). Molek.-Brechungsvermögen und Dispersionskoëfficient: Seubert. Wahre spec. Wärme bei t° = 0,2988 + 0,0₃74.t (R. Schiff, *Ph. Ch.* 1, 384). Chlorbenzol, dampfförmig durch ein rothglühendes Eisenrohr geleitet, zerfällt in Diphenyl $(C_6H_5)_2$, gechlortes Diphenyl $C_{12}H_9Cl$ und $C_{12}H_8Cl_2$ und in Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ (Kramers, *A.* 189, 135). Bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorbenzol, im Sonnenlicht, entstehen $C_6H_5Cl.Cl_4$, $C_6H_4Cl_8$ u. a. (Jungfleisch). Bleibt beim Kochen mit Chloraluminium unverändert (Unterschied von Brombenzol und Jodbenzol). Liefert mit Natrium Diphenyl. Giebt, bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Ameisensäure und p-Chlorbenzoësäure. — Chlorbenzol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Chlorphenylmercaptursäure $C_{12}H_{12}ClNSO_3$ über. Chlorbenzol ist viel weniger giftig als Nitrobenzol.

2. **Dichlorbenzol** $C_6H_4Cl_2$. a. ***o-Dichlorbenzol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von Benzol (Beilstein, Kurbatow, *A.* 176, 42; 182, 94). Leichter erhält man den Körper aus o-Chlorphenol und PCl_5 (Beilstein, Kurbatow, *A.* 176, 40). Da o-$C_6H_4Cl_2$ (durch Chloriren von Benzol gewonnen) flüssig ist, kann man es durch Absaugen vom festem p-$C_6H_4Cl_2$ trennen. Es enthält dann noch von Letzterem gelöst. Man behandelt es (1 Vol.) mit einem Gemisch aus 1 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. krystallisirter Pyroschwefelsäure, in der Kälte, wodurch p-$C_6H_4Cl_2$ ungelöst bleibt (B., K.). Die schwefelsaure Lösung versetzt man mit wenig Wasser, um p-Dichlorbenzol auszufällen, filtrirt und erhitzt das Filtrat im Dampfstrome auf 200°, zuletzt auf 240°. Hierbei geht anfangs noch etwas p-Dichlorbenzol über, dann folgt o-Dichlorbenzol (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 10, 413). — Erstarrt nicht bei —14°. Siedep.: 179° (i. D.); spec. Gew. = 1,3278 bei 0° (B., K.); spec. Gew. = 1,3254 bei 0° (Fr., Cr.). Molek.-Verbrennungswärme bei

konst. Druck = 671,8 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 131). Beim Einleiten von CH_3Cl in ein Gemisch von o-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ entstehen Hexamethylbenzol und Trichlormesitylen.

b. ***m-Dichlorbenzol.*** *B.* Beim Behandeln von zweifach-gechlortem Anilin mit Salpetrigäther (KÖRNER; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). Aus m-Dinitrobenzol, wenn Chlor an die Stelle der Nitrogruppen tritt (KÖRNER, *J.* 1875, 317). Zu diesem Zweck führt man das m-Dinitrobenzol, durch Reduktion, in m-Nitroanilin m-$C_6H_4(NO_2).NH_2$ über, stellt aus diesem ein Diazoderivat dar und zerlegt das Platinchloriddoppelsalz desselben durch Glühen mit Soda. Man erhält m-Chlornitrobenzol, das man in m-Chloranilin m-$C_6H_4Cl.NH_2$ überführt, in welchem dann wieder durch das Diazodoppelsalz die NH_2-Gruppe gegen Chlor ausgewechselt wird. — Siedep.: 172° (i. D.) bei 767 mm (B., K.). Spec. Gew. = 1,307 bei 0°.

c. ***p-Dichlorbenzol.*** *B.* Ist neben wenig o-Dichlorbenzol das Hauptprodukt der Einwirkung von (2 Mol.) Chlor auf Benzol, bei Gegenwart von Jod (H. MÜLLER, *J.* 1864. 524). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf p-Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *B.* 6, 944) oder auf p-Chlorphenol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 32). — Monokline Blätter (aus Alkohol). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 172° [(KÖRNER, *J.* 1875, 318) giebt die Temperaturen 56,4°, resp. 173,2° bei 757,6 mm]. Schmelzp.: 52,72° (MILLS, *Phil Mag.* [5] 14, 27). Spec. Gew. = 1,4581 bei 20,5°, = 1,2410 bei 63°, = 1,2062 bei 93°, = 1,1366 bei 161° (JUNGFLEISCH). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,2499 $-0,0_3998.(t-55,1°)-0,0_41334.(t-55,1°)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). In jedem Verhältniss löslich in heifsem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2 u. s. w. Beim Erhitzen mit PbO auf 250—300° erfolgt theilweise Umwandlung in m-Dichlorbenzol (ISTRATI, *Bl.* [3] 3, 186).

3. **Trichlorbenzol** $C_6H_3Cl_3$. a. ***1,2,3-(v)-Trichlorbenzol.*** *B.* Aus 2,3,4-Trichloranilin und Salpetrigäther (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 234). Aus 2,6-Dichloranilin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (B., K.). — Krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, in grofsen Tafeln. Schmelzp.: 53—54°. Siedep.: 218—219°.

b. ***1,2,4-(a)-Trichlorbenzol.*** *B.* Beim Chloriren von Benzol in Gegenwart von Jod (JUNGFLEISCH); beim Zerlegen von α- oder β-Benzolhexachlorid (s. diese) mit alkoholischem Kali. Aus o-p-Dichlorphenol und PCl_5; aus 3,4-Dichloranilin oder 2,4-Dichloranilin beim Ersetzen der Aminogruppe durch Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 229). — Schmelzp.: 16°; Siedep.: 213° (i. D.); spec. Gew. = 1,5740 bei 10° (im festen Zustande); = 1,4658 bei 10° (flüssig); = 1,4460 bei 26°; = 1,4111 bei 56°; = 1,2427 bei 196° (JUNGFLEISCH).

c. ***1,3,5-(s)-Trichlorbenzol.*** *B.* Aus 1,3,5-Trichloranilin $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und Salpetrigäther (KÖRNER). Aus Chlorbenzoltetrachlorid $C_6H_5Cl.Cl_4$ (?) und alkoholischem Kali (JUNGFLEISCH). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 63,4° (K.); Siedep.: 208,5° (i. D) bei 763,8 mm (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 232).

4. **Tetrachlorbenzol** $C_6H_2Cl_4$. a. ***1,2,3,4-(v)-Tetrachlorbenzol.*** *B.* Aus 2,3,4-Trichloranilin durch Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 45—46°. Siedep.: 254° (i. D.). Schwer löslich in Weingeist, sehr leicht in Aether, CS_2, Ligroïn und Essigsäure (von 90%).

b. ***1,2,3,5-(a)-Tetrachlorbenzol.*** *B.* Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Chlor auf Sulfobenzid (OTTO, *A.* 141, 105) oder auf Chlorbenzol (JUNGFLEISCH) mit alkoholischem Kali. Rein erhält man es aus 2,4,6-Trichloranilin durch Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 237). — *D.* aus Benzol: ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 391. — Nadeln. Schmelzp.: 50—51°; Siedep.: 246°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Giebt ein bei 21—22° schmelzendes Nitroderivat.

c. ***1,2,4,5-(s)-Tetrachlorbenzol.*** *B.* Beim Chloriren von Benzol (JUNGFLEISCH). Aus 1,3,4-Trichlor-6-Nitrobenzol beim Ersetzen der Nitrogruppe durch Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlor, in der Siedehitze, auf Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 247). — Monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 137—138°. Siedep.: 243—246° (i. D.) (B., K.). Spec. Gew. = 1,7344 bei 10°; = 1,4339 bei 149°; = 1,3958 bei 179°; = 1,3281 bei 230° (JUNGFLEISCH). Unlöslich in kaltem Weingeist, wenig löslich in siedendem. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Benzol, Aether, CS_2. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Nitroderivat und Tetrachlorchinon. Liefert, bei anhaltendem Erhitzen mit Vitriolöl, einen Farbstoff (ISTRATI, *Bl.* 48, 39).

5. **Pentachlorbenzol** C_6HCl_5. *B.* Beim Chloriren von Benzol (JUNGFLEISCH). Bei der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid (OTTO, OSTROP, *A.* 141, 93; 154, 182) oder auf Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 247). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°; Siedep.: 275—277° (LADENBURG, *A.* 172, 344). Spec.

Gew. = 1,8422 bei 10°, = 1,8342 bei 16,5°, = 1,6091 bei 84°, = 1,5732 bei 114°, = 1,3824 bei 261° (JUNGFLEISCH). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, reichlich löslich in kochendem, oder in Aether, C_6H_6, CS_2. Liefert, bei anhaltendem Erhitzen mit Vitriolöl, einen rothen Farbstoff (FRANCÉINE), der sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst (ISTRATI, *Bl.* 48, 36).

6. **Perchlorbenzol** (JULIN's Chlorkohlenstoff) C_6Cl_6. *B.* Beim Durchleiten von $CHCl_3$ oder C_2Cl_4 durch glühende Röhren (REGNAULT, *A.* 30, 350; BASSET, *Z.* 1867, 732). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Chloranil $C_6Cl_4O_2$ oder auf Perchlorphenol. Bei 100-stündigem Erhitzen von Acetylenchlorid auf 360° (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 256). $3C_2H_2Cl_4 = C_6Cl_6 + 6HCl$. Beim völligen Chloriren des Benzols, in Gegenwart von Antimonchlorid (H. MÜLLER, *J.* 1864, 523); ebenso aus Toluol und Xylol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 309). Perchlorbenzol tritt ganz konstant als schliefsliches Zersetzungsprodukt aromatischer Kohlenwasserstoffe auf, beim Chloriren mit überschüssigem Chlorjod bei 200°. RUOFF (*B.* 9, 1483) erhielt so C_6Cl_6 aus Diphenylmethan, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl, Terpentinöl, aber auch aus Anilin, Phenol, Thymol, Campher. — *D.* Man erhitzt 6 g Chloranil mit 6 g PCl_5 und 5 g PCl_3 4 Stunden lang auf 200° (GRAEBE, *A.* 263, 30). — Krystallisirt (aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol) in langen, dünnen Prismen. Schmelzp.: 226°; Siedep.: 326°; spec. Gew. = 1,569 bei 236°, = 1,5191 bei 266°, = 1,4624 bei 306° (JUNGFLEISCH). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck = 509 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 131). Unlöslich in kaltem Weingeist, sehr schwer löslich in siedendem, leichter in Benzol, namentlich in kochendem. Schwer löslich in Aether. 20 ccm einer bei 16,5° gesättigten Lösung in CS_2 halten 0,4045 g C_6Cl_6 (BEILSTEIN, KUHLBERG). Liefert, beim Erhitzen mit Natron und Glycerin, Perchlorphenol. Beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure entsteht Chloranil (ISTRATI, *Bl.* [3] 3, 184).

7. **p-Fluorchlorbenzol** C_6H_4FlCl. *B.* Aus p-Fluoranilin durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 225). — Flüssig. Siedep.: 130—131°; spec. Gew. = 1,226 bei 15°.

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

Additionsprodukt. **Dichlortoluolhexachlorid** $C_7H_6Cl_8 = Cl_6.C_6H_3Cl_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Toluol mit uberschüssigem Chlor und Stehenlassen (PIEPER, *A.* 142, 304). — Grofse Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Weingeist, etwas leichter in heifsem, noch leichter in Aether und sehr leicht in warmem Schwefelkohlenstoff. Wird von Wasser bei 200° nur unvollkommen zersetzt. Mit alkoholischem Natron auf 110° erhitzt, entstehen: Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$ (bei 280—290° siedende Flüssigkeit) und eine bei 203° schmelzende Dichlorbenzoësäure $C_7H_4Cl_2O_2$.

Im Folgenden werden immer erst die Substitutionsprodukte mit Haloïden im Kern und dann jene mit Haloïden in der Seitenkette aufgeführt.

Substitutionsprodukte. 1. **Monochlortoluol** C_7H_7Cl. a. ***o-Chlortoluol*** $C_6H_4Cl.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 790) oder besser von $FeCl_3$ oder $MoCl_5$ (SEELIG, *A.* 237, 152). Aus o-Toluidin durch Vertreten von NH_2 durch Cl (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 79). — *D.* Aus o-Toluidin: BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 393. Man verreibt ein gekühltes Gemisch aus 1 kg o-Toluidin und 1 l Wasser mit 1100 ccm roher HCl, giefst in 6 l Wasser und fügt noch $1^1/_2$ l rohe Salzsäure und 7 kg gestofsenes Eis hinzu; dann lässt man, unter Rühren, eine Lösung von 640 g $NaNO_2$ (von 98—99%) in 5 l Wasser, in dickem Strahl hinzufliefsen und fügt die erhaltene Lösung zu einem Gemisch aus Cu_2Cl_2-Lösung (dargestellt durch Kochen von 440 g krystallisirtem Kupferchlorid mit 210 g Kupferspähnen, 1840 ccm roher HCl und 370 ccm Wasser) und 1 kg Eis (H. ERDMANN, *A.* 272, 145). — Schmelzp.: —34,0° (HAASE, *B.* 26, 1053). Siedep.: 155° bei 750 mm; = 159,38° bei 760,07 mm; spec. Gew. = 0,93952 bei 159,38°. Siedepunkt und spec. Gew. unter verschiedenem Druck: FEITLER, *Ph. Ch.* 4, 73. Spec. Gew. = 1,08073 bei 20°/4° (SEUBERT, *B.* 22, 2520). Molekulares Brechungsvermögen und Dispersionskoëfficient: SEUBERT. Wird von Chromsäuregemisch völlig verbrannt, ohne eine Säure zu bilden. Mit $CrO_2.Cl_2$ und nachherigem Zusatz von Wasser entsteht o-Chlorbenzaldehyd.

b. ***m-Chlortoluol*** $C_6H_4Cl.CH_3$. *B.* Aus m-Toluidin, durch Austauschen von NH_2 gegen Cl; aus 3-Chlor-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen H (WROBLEWSKI, *A.* 168, 199). — Schmelzp.: —47,8° (HAASE, *B.* 26, 1053). Siedep.: 162,2° bei 756,52 mm; spec. Gew. bei 162,2° = 0,92723; Siedepunkt und spec. Gew. bei verschiedenem Druck: FEITLER, *Ph. Ch.* 4, 76. Spec. Gew. = 1,07218 bei 20°/4° (SEUBERT, *B.* 22, 2520). Molekulares Brechungsvermögen und Dispersionskoëfficient: SEUBERT.

c. ***p-Chlortoluol*** $C_6H_4Cl.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 334) oder besser von $MoCl_5$ (ARONHEIM, DIETRICH, *B.* 8,

1402). Aus p-Diazotoluolchlorid und HCl (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 1939). — Dem durch Chloriren von Toluol dargestellten p-Chlortoluol hängen Spuren von Beimengungen (wahrscheinlich o-Chlortoluol) an, welche das Krystallisiren desselben verhindern. Bereitet man es aber aus krystallisirtem p-Toluidin durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor, so erstarrt es bei 0° blätterig (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 794). Schmelzp.: 7,4°; Siedep.: 162,3° bei 756,4 mm; spec. Gew. bei 162,3° = 0,92360; Siedepunkt und spec. Gew. unter verschiedenem Druck: FEITLER, *Ph. Ch.* 4, 78. Spec. Gew. = 1,06974 bei 20°/4° (SEUBERT, *B.* 22, 2519). Molekulares Brechungsvermögen und Dispersionskoëfficient: SEUBERT. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Chlorbenzoësäure oxydirt.

d. ***Benzylchlorid (1[1]-Chlortoluol)*** $C_6H_5.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Benzylalkohol (CANNIZZARO, *A.* 88, 130). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol (CANNIZZARO, *A. ch.* [3] 45, 768; BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337). Beim Einleiten von Chlor in Toluol, an der Sonne, wird, selbst beim Abkühlen, nur Benzylchlorid gebildet (SCHRAMM, *B.* 18, 608). — Schmelzp.: —48,0° (HAASE, *B.* 26, 1053). Siedep.: 175—175,2° bei 769,3 mm; spec. Gew. bei 175°/4° = 0,94525 (R. SCHIFF, *A.* 220, 99; vgl. *B.* 19, 563). Siedep.: 63,0° bei 8,16 mm; 73,9° bei 17,0 mm; 78,2° bei 22,14 mm; 81,8° bei 26,74 mm; 83,6° bei 28,64 mm; 89,9° bei 40,0 mm; 93,3° bei 47,8 mm; 98,8° bei 62 mm; 103° bei 76,1 mm; 106,2° bei 92 mm; 179° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 84). Siedep.: 64—64,2° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1390). Wahre spec. Wärme bei t° = 0,3225 + $0,0_3 74.t$ (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 384). Unterscheidet sich von seinen Isomeren durch die große Leichtigkeit, mit der es doppelte Zersetzungen eingeht. Sehr lebhaft wirkt z. B. eine alkoholische Lösung von KHS ein. Bei der Oxydation wird nur Benzoësäure gebildet. Zerfällt, bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser, fast glatt in HCl und Benzylalkohol (NIEDERIST, *A.* 196, 353). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° und darauf folgende Destillation entstehen Anthracen, Benzyltoluol (DORP, *B.* 5, 1070) u. a. Körper. Anthracen und Benzyltoluol sind in dem Rohprodukt der Reaktion nicht enthalten. Sie entstehen erst bei der Destillation eines zunächst gebildeten Chlorides $C_{14}H_{13}Cl$ ($2C_7H_7Cl = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2Cl + HCl$). Dieses Chlorid zerfällt beim Destilliren in Benzylchlorid, Benzyltoluol, HCl und einen Rückstand, der sich, bei weiterem Erhitzen, in Toluol und Anthracen spaltet. Außerdem entstehen in kleiner Menge Bittermandelöl, Anthrachinon und ein Kohlenwasserstoff (ZINCKE, *B.* 7, 276). (Die Chlortoluole $C_6H_4Cl.CH_3$ werden von Wasser bei 190° nicht angegriffen.) Beim Behandeln mit Brom (+ Jod) entsteht p-Brombenzylbromid (ERRERA, *G.* 17, 198; SRPEK, *M.* 11, 430). Mit CS_2 und $AlCl_3$ entsteht ein unlöslicher Kohlenwasserstoff $(C_7H_6)_x$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 43, 53). Chloraluminium wirkt auf ein Gemenge aus Benzol und Benzylchlorid ein und erzeugt Diphenylmethan und einen Körper, der, bei der Destillation, in Anthracen und Toluol zerfällt. Bei Gegenwart von viel Benzol entsteht wesentlich Anthracen. Beim Kochen mit Zinkstaub tritt eine heftige Reaktion ein, unter Entwickelung von HCl. Bei der Destillation des Produktes gehen Toluol, Anthracen, Phenyltolylmethan und ein Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ (?) über (PROST, *Bl.* 46, 248). Phenylacetat, Benzylchlorid und etwas Aluminiumchlorid liefern Essigsäureanhydrid, Toluol, Anthracen und ein bei 310 bis 320° siedendes Oel $C_{25}H_{24}O_3$, wahrscheinlich ein Gemenge von Benzylphenolacetat $C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$ und einem indifferenten Körper $C_{10}H_{10}O$ (Schmelzp.: 38°; Siedep.: 290—300°) (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 722). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Essigäther entstehen Essigsäureanhydrid und Stilben $C_{14}H_{12}$ (?). Jodwasserstoffsäure reducirt bei 140° das Benzylchlorid (aber nicht Chlortoluole) zu Toluol. Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Zinkstaub wird die Benzylgruppe in die Kohlenwasserstoffe eingeführt. Mit Benzol erhält man auf diese Weise Benzylbenzol. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl$. Mit Natrium liefert Benzylchlorid Dibenzyl $(C_7H_7)_2$, das auch beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Kupferpulver entsteht (ONUFROWICZ, *B.* 17, 836). Beim Kochen von Benzylchlorid mit einer wässerigen Lösung von Bleinitrat wird Bittermandelöl gebildet. Beim Kochen von Benzylchlorid mit Kalisalzen (in alkoholischer) Lösung oder mit Silbersalzen entstehen Ester des Benzylalkohols (s. Benzylacetat). Mit $Na_2S_2O_3$ entsteht das Natriumsalz der benzylunterschwefligen Säure. Mit Kaliumnitrat und wenig Wasser entstehen aber bei 150° Bittermandelöl, Benzoësäure, Anthracen u. a. flüssige Körper (BRUNNER, *B.* 9, 1745). Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrobenzylchlorid. Alkoholisches Ammoniak liefert Mono-, Di- und Tribenzylamin. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat entstehen Dibenzyl, Tolan und wenig Stilben (ROTHENBURG, *B.* 26, 867).

Chlorbenzylidenchlorochromsäure $C_6H_5.CH_2Cl.CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CHCl.O.CrCl_2.OH$. *B.* Durch Eintröpfeln einer Lösung von CrO_2Cl_2 (in 1 Thl. CS_2) in ein Gemisch gleicher Theile Benzylchlorid und CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 236). — Brauner Niederschlag. Entwickelt mit Wasser Bittermandelöl. Zerfällt bei 170—180° in HCl und Chlorbenzylidenchromchlorid $C_7H_6Cl.CrO_2Cl = C_6H_5.CHCl.O.CrOCl$.

2. Dichlortoluole $C_7H_6Cl_2$. a. ***2,3-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Toluol und besonders von o-Chlortoluol, in Gegenwart von $FeCl_3$ oder $MoCl_5$ (SEELIG, *A.* 237, 168). — *D.* Man erhitzt rohes Dichlortoluol (1 Thl.) mit 2 Thln. rauch. Schwefelsäure nahe zum Sieden und neutralisirt dann mit CaO. Das Salz der Sulfonsäure des 2,3-Dichlortoluols ist weniger löslich als jenes der Sulfonsäure des 2,4-Dichlortoluols. Man wandelt das Calciumsalz in Natriumsalz um und zerlegt dieses, in Gegenwart von H_2SO_4, durch Wasserdampf bei 180° (S.). — Flüssig. Siedep.: 195—199°. Wird von $KMnO_4$ zu 3,2-Dichlorbenzoësäure (Schmelzp.: 166°) oxydirt.

b. ***2,4-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Toluol und von p-Chlortoluol (SEELIG, *A.* 237, 162). Aus 2,4-Toluylendiamin (ERDMANN, *B.* 24, 2769) oder o-Chlor-p-Toluidin, durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 314). — Flüssig. Siedep.: 194° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,24597 bei 20°. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 140° zu 2,4-Dichlorbenzoësäure oxydirt.

c. ***2,5-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-2-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 318). — Erstarrt im Kältegemisch; schmilzt bei 4—5°. Siedep.: 200° bei 770 mm (WYNNE, *Soc.* 61, 1053). Spec. Gew. = 1,2535 bei 20°.

d. ***2,6-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CH_3$ (?). *B.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von $MoCl_5$ (?) (SCHULTZ).

e. ***3,4-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-Kresol und PCl_5 (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2535). Aus 3-Chlor-4-Toluidin (CH_3 = 1) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 312). — Flüssig. Siedep.: 200,5° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,2512 bei 20° (L., K.). Siedep.: 207,4° bei 764 mm (WYNNE, *Soc.* 61, 1060, 1069).

f. ***3,5-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von mm-Dichlor-p-Toluidin mit Aethylnitrit (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 531, 323). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 195° bei 729 mm. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert bei der Oxydation mit verd. HNO_3 3,5-Dichlorbenzoësäure.

g. ***p-Chlorbenzylchlorid (1[1],4-Dichlortoluol)*** p-$C_6H_4Cl.CH_2Cl$. *B.* Drei Isomere $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ sind möglich. Genauer untersucht ist nur das Paraderivat (NEUHOF, *A.* 146, 320). Es entsteht durch Chloriren von Benzylchlorid bei Gegenwart von Jod oder bequemer durch Chloriren von p-Chlortoluol bei Siedehitze. — Schmelzp.: 29° (JACKSON, FIELD, *B.* 11, 904). Siedep.: 213—214°. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in kaltem, sehr leicht in Aether und CS_2. Liefert, beim Kochen mit Wasser, p-Chlorbenzylalkohol und HCl (J., F.). Ein Chloratom geht leicht in doppelte Zersetzungen ein. Bei der Oxydation entsteht p-Chlorbenzoësäure; beim Kochen mit einer Bleinitratlösung p-Chlorbenzoëaldehyd (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 320; 147, 352).

h. ***Benzylidenchlorid (Chlorobenzol, Benzalchlorid, Bittermandelölchlorid, 1[1],1[1]-Dichlortoluol)*** $C_6H_5.CHCl_2$. *B.* Aus Bittermandelöl und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 39). Aus Bittermandelöl und Succinylchlorid (REMBOLD, *A.* 138, 189). $C_7H_6O + C_4H_4O_2.Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_2.O$. Aus Bittermandelöl und $CO.Cl_2$ (KEMPF, *Z.* 1871, 79). Beim Chloriren von Toluol bei Siedehitze (BEILSTEIN, *A.* 116, 336; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 322; vgl. LIMPRICHT, *A.* 139, 318). Aus Toluol und (2 Mol.) PCl_5 bei 170—200° (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 21). Siedep.: 212—214° (i. D.); spec. Gew. = 1,295 bei 16° (HÜBNER, BENTE, *B.* 6, 804). Siedep.: 203,5° bei 756,2 mm; spec. Gew. = 1,2699 bei 0°/4°; = 1,2122 bei 56,8°/4°; = 1,1877 bei 79,2°/4°; = 1,1257 bei 135,5°/4°; = 1,0407 bei 203,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 563). Tauscht leicht beide Chloratome aus. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° entsteht Bittermandelöl. Noch leichter erfolgt diese Umwandlung, wenn man Benzylidenchlorid mit 2 Mol. Vitriolöl auf 50° erwärmt und, nach beendeter HCl-Entwicklung, mit Wasser destillirt (OPPENHEIM, *B.* 2, 213). Auch beim Kochen mit Potaschelösung entsteht Bittermandelöl. Bei der Einwirkung von Kali- oder Silbersalzen entstehen Derivate des Bittermandelöls. Oxalsaures Silber wirkt bei vorsichtigem Erwärmen, unter einer Schicht Steinöl, nach der Gleichung: $C_6H_5.CHCl_2 + Ag_2.C_2O_4 = C_6H_5.CHO + 2AgCl + CO + CO_2$ (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 252). Natrium erzeugt Stilben. Liefert mit (2 Mol.) alkoholischem Kaliumsulfhydrat: Benzyldisulfid, Dithiobenzoësäure und ein rothes Oel $2(C_6H_5.CHS).H_2S$. Wendet man überschüssiges Kaliumsulfhydrat an, so entstehen nur Benzyldisulfid und Dithiobenzoësäure. Mit Methyljodid und Natrium entsteht Cumol $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. Beim Erwärmen mit Kupferpulver auf 100° wird Stilbenchlorid $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$ gebildet. Ammoniak bildet Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$. Triäthylphosphin wirkt, in Gegenwart von Alkohol, bei 120—130° nach der Gleichung: $3P(C_2H_5)_3 + C_7H_6Cl_2 + H_2O = (C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3PCl + (C_2H_5)_3P.HCl + (C_2H_5)_3PO$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 323). Beim Erhitzen mit PH_4J wird Tribenzylphosphin gebildet. Beim Chloriren oder Nitriren entstehen Paraderivate (HÜBNER, BENTE). — Verhalten gegen NH_3, Anilin, Toluidin u. s. w.: BÖTTINGER, *B.* 11, 840.

3. **Trichlortoluol** $C_7H_5Cl_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 317; SEELIG, *A.* 237, 131).
a. ***(s)-2,4,5-Trichlortoluol*** $C_6H_2Cl_3.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (LIMPRICHT, *A.* 139, 326), $\frac{1}{2}$—1% $MoCl_5$ (ARONHEIM, DIETRICH) oder sublimirtem $FeCl_3$ (SEELIG). Man schüttelt das rohe Trichlortoluol mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure einige Minuten lang bei 60°, wobei nur 2,3,4-Trichlortoluol in Sulfonsäuren übergeht. Man fällt mit Wasser, destillirt das 2,4,5-Trichlortoluol mit Wasserdämpfen über und krystallisirt es aus Holzgeist um (SEELIG). — Lange Säulen aus Alkohol). Schmelzp.: 82°; Siedep.: 229—230° bei 716 mm. Liefert beim Nitriren das Dinitroderivat $C_6(CH_3)Cl(NO_2)Cl_2(NO_2)$. Chromsäurelösung oxydirt zu Trichlorbenzoësäure.

b. ***(v)-2,3,4-(β)-Trichlortoluol*** $C_6H_2Cl_3.CH_3$. *B.* Entsteht, neben 2,4,5-Trichlortoluol, beim Chloriren von o- oder p-Chlortoluol in Gegenwart von Molybdänchlorid oder $FeCl_3$ (SEELIG, *A.* 237, 36). — *D.* Siehe 2,3,4-Trichlortoluol. Man zerlegt die Sulfonsäuren des β-Trichlortoluols durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf erst bei 160° (wobei etwas Dichlortoluol entweicht) und dann bei 210°. — Lange Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 41°; Siedep.: 231—232° bei 716 mm.

c. ***3,4,5-Trichlortoluol*** $C_6H_2Cl_3.CH_3$. *B.* Entsteht, neben 3,4-Dichlortoluol, beim Austausch von NH_2 gegen Cl im 3-Chlor-4-Toluidin (WYNNE, *Soc.* 61, 1070). — Schmelzp.: 42,5°; Siedep.: 245,5—247°. Bei der Oxydation durch verd. HNO_3 entsteht 3,4-Dichlorbenzoësäure.

d. ***Dichlorbenzylchlorid*** $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Chloriren von Benzylchlorid in Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.. 241°.

e. ***o-Chlorbenzylidenchlorid, 2,1¹,1¹-Trichlortoluol*** $C_6H_4Cl.CHCl_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 135). Man leitet, am Kühler und bei hellem Tageslicht, einen kräftigen Chlorstrom in ein auf 150—180° erhitztes Gemenge aus 750 g völlig trocknem o-Chlortoluol und 23 g PCl_5, bis das Gewicht um 380—400 g zugenommen hat (H. ERDMANN, *A.* 272, 151). — Siedep.: 227—230°; spec. Gew. = 1,413 bei 9° (H.). Siedep.: 228,5°; spec. Gew. = 1,399 bei 15° (GILL, *B.* 26, 650). Setzt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 170°, in HCl und Chlorsalicylaldehyd um. Bei der Oxydation mit CrO_3 wird o-Chlorbenzoësäure gebildet. Wird von Natrium bei 160° nicht verändert. Beim Erhitzen mit molekularem Silber und Holzgeist entsteht oo-Dichlorstilbendichlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$.

f. ***p-Chlorbenzylidenchlorid, 4,1¹,1¹-Trichlortoluol*** $C_6H_4Cl.CHCl_2$. *B.* Durch Chloriren von Benzylidenchlorid, in Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 234°. Zerfällt mit Wasser bei 170° in Salzsäure und p-Chlorbenzoëaldehyd. HÜBNER und BENTE (*B.* 6, 804) erhielten, durch Chloriren von $C_6H_5.CHCl_2$, ein bei 255—260° (i. D.) siedendes Chlorbenzylidenchlorid, das bei der Oxydation unreine p-Chlorbenzoësäure lieferte.

g. ***Benzotrichlorid, 1¹,1¹,1¹-Trichlortoluol*** $C_6H_5.CCl_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und PCl_5 (SCHISCHKOW, RÖSING, *J.* 1858, 279; LIMPRICHT, *A.* 134, 55). Beim völligen Chloriren von Toluol in der Hitze (LIMPRICHT, *A.* 135, 50; 139, 323). — Schmelzp.: —22,5° (HAASE, *B.* 26, 1053). Siedep.: 213—214° (B., K.); spec. Gew. = 1,380 bei 14° (L.). Zerfällt mit Wasser bei 150° in HCl und Benzoësäure, mit Alkohol in HCl und Benzoësäureester. Mit Natriumalkoholat entsteht der Aether $C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$. NH_3 erzeugt Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril; mit Anilin entsteht das Amidin $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, mit Dimethylanilin und Chlorzink Malachitgrün. Mit salzsaurem Anilin, Nitrobenzol und Eisenfeile entsteht, bei 180°, Diaminotriphenylcarbinol $(NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$. Beim Erhitzen mit Diphenylamin und $ZnCl_2$ wird ein blaugrüner Farbstoff gebildet, wahrscheinlich das Carbinol $[NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ (DÖBNER, *B.* 15, 237). Wird von Kupferpulver, in der Wärme, heftig angegriffen und zu Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ und dann zu Tolandichlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$ reducirt. Liefert mit Zinkäthyl Amylbenzol. Mit rauchender Salpetersäure wird sofort m-Nitrobenzoësäure erhalten (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 333). Vitriolöl mit 4,6% Wasser bildet Benzoësäureanhydrid. Benzotrichlorid wirkt, beim Erwärmen, sehr leicht auf Phenole ein, und zwar erfolgt stets Einwirkung zwischen 1 Mol. $C_7H_5Cl_3$ und 2 Mol. des (ein- oder zweiatomigen) Phenols. Es resultiren zunächst Chloride, welche durch die darauf folgende Behandlung mit Wasser in HCl und (gefärbte) Phenolalkohole (Dioxytriphenylcarbinole) zerfallen. I. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5(OH) = C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + 2HCl$. II. $C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + H_2O = C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OH)_2 + HCl$. Die erhaltenen Produkte enthalten die Hydroxyle (im $C_6H_4.OH$) in der p-Stellung (zum C.OH) (DÖBNER, *A.* 217, 223). Ist in den Phenolen die p-Stelle (in Beziehung zum Hydroxyl des Phenols) bereits besetzt (wie z. B. im β-Naphtol), so bilden sich ätherartige Körper. $C_6H_5.CCl_3 + 2\beta\text{-}C_{10}H_7.OH = C_6H_5.CCl(O.C_{10}H_7)_2 + 2HCl$ und $2C_6H_5.CCl(O.C_{10}H_7)_2 + H_2O = [C_6H_5.C(O.C_{10}H_7)_2]_2O + 2HCl$. Mit Phenol und Natronlauge entstehen Benzoësäurephenylester, o-Oxybenzophenon und Benzaurin (?) (HEIBER, *B.* 24, 3084). Genau so wie auf Phenole wirkt Benzotrichlorid auch auf Basen $C_nH_{2n-5}N$ ein, d. h. es findet Wechselwirkung zwischen einem Molekül Benzotrichlorid und zwei Molekülen der Base statt. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.$

$N(CH_3)_2 = C_6H_5.CCl[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + 2HCl$. Die Reaktion erfolgt jedoch nicht ohne Zusatz von Chlorzink. Sie verläuft aber dann fast quantitativ bei den tertiären Basen (Dimethylanilin), etwas schwerer bei den sekundären und noch schwerer bei den primären Basen. Beim Anilin gelingt die Reaktion überhaupt nur unter besonderen Verhältnissen (s. Diaminotriphenylcarbinol). Die erhaltenen Produkte leiten sich, ganz wie jene aus den Phenolen, vom Triphenylmethan ab. Die gebildeten Chloride erweisen sich als Farbstoffe, und zwar sind die Produkte aus primären Basen violette, jene aus sekundären Basen blaugrüne und jene aus tertiären Basen smaragdgrüne Farbstoffe. Die letzteren finden Anwendung in der Farbentechnik. Ganz wie bei den Produkten aus Phenolen und Benzotrichlorid erfolgt, auch bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Basen, der Eintritt des Kohlenstoffes (in der Gruppe CCl_3) an der p-Stelle der Basen. Daraus erklärt sich, warum aus p-Dimethyltoluidin und $C_7H_5Cl_3$ kein Farbstoff entsteht. Uebrigens reagiren auch α- und β-Dimethylnaphtylamin nicht mit Benzotrichlorid (Döbner). Das Verhalten von Dimethylanilin gegen Benzotrichlorid giebt ein sehr empfindliches Mittel ab zum Nachweise des Benzotrichlorids.

Beim Behandeln von Benzotrichlorid mit Chlor im Sonnenlicht entsteht der **Chlorkohlenstoff** $C_{21}Cl_{26}$. Dieser Körper ist unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 152—153°, krystallisirt, löst sich nicht in Alkohol, aber leicht in $CHCl_3$. Durch Zink und Schwefelsäure wird er in den **Körper** $C_{21}HCl_{25}$ übergeführt, welcher (aus Alkohol) in Tafeln krystallisirt, bei 102° schmilzt und sich leicht in $CHCl_3$ löst (Smith, *J.* 1877, 420). Beim Erhitzen von $C_{21}Cl_{26}$ mit Anilin auf 180° entsteht eine krystallisirte, äufserst lösliche Base (Smith, *B.* 13, 33).

4. **Tetrachlortoluol** $C_7H_4Cl_4$ (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 150, 286). a. ***Tetrachlortoluol*** $C_6HCl_4.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Toluol, zuletzt unter Zusatz von $SbCl_5$. — Kurze, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 276,5° (kor.) (Limpricht, *A.* 139, 327); 91—92°, resp. 271° (B., K.). Sehr leicht löslich in CS_2 und C_6H_6, schwerer in Alkohol.

Ein isomeres flüssiges Tetrachlortoluol, Siedep.: 280—290°, erhielt Pieper (*A.* 142, 305) beim Erhitzen von $C_7H_6Cl_8$ (s. S. 45) mit alkoholischem Kali auf 110°.

b. ***Trichlorbenzylchlorid*** $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$. *B.* Durch Chloriren von Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ in der Hitze (B., K.). — Siedep.: 273°; spec. Gew. = 1,547 bei 23°.

c. ***3,4-Dichlorbenzylidenchlorid*** $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$. *B.* Durch Chloriren von 3,4-Dichlortoluol bei Siedehitze (B., K.). — Siedep.: 257°; spec. Gew. = 1,518 bei 22°. Giebt mit Wasser bei 220° den Aldehyd der Dichlorbenzoësäure.

d. ***o-Chlorbenzotrichlorid, 2,1¹,1¹,1¹-Tetrachlortoluol*** $C_6H_4Cl.CCl_3$. 1. *B.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 (Kolbe, Lautemann, *A.* 115, 195). — Krystalle. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 260°; spec. Gew. = 1,51 (im flüssigen Zustande). Zerfällt, mit Wasser bei 150°, in HCl und o-Chlorbenzoësäure. Beim Kochen mit Kupferpulver und Benzol entstehen zwei o o-Dichlortolandichloride $C_6H_4Cl.CCl:CCl.C_6H_4Cl$.

e. ***m-Chlorbenzotrichlorid, 3,1¹,1¹,1¹-Tetrachlortoluol*** $C_6H_4Cl.CCl_3$. *B.* Aus m-Sulfobenzoësäure und PCl_5 (Carius, Kämmerer, *A.* 131, 158). Aus m-Oxybenzoësäure und (3 Mol.) PCl_5 bei 180° (Anschütz, Moore, *A.* 239, 342). — Flüssig. Siedep.: 247—250° (A., M.).

f. ***p-Chlorbenzotrichlorid, 4,1¹,1¹,1¹-Tetrachlortoluol*** $C_6H_4Cl.CCl_3$. *B.* Durch Chloriren von Benzotrichlorid bei Gegenwart von Jod (B., K.). Beim Erhitzen von p-Oxybenzid $C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}$ mit PCl_5 auf 290—300° (Klepl, *J. pr.* [2] 28, 204). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von (1 Mol.) p-Oxybenzoësäure mit (3 Mol.) PCl_5 auf 180° (Anschütz, Moore, *A.* 239, 347). — Siedep.: 245°. Zerfällt, mit Wasser bei 200°, in HCl und p-Chlorbenzoësäure.

Limpricht (*A.* 134, 57) erhielt, beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit PCl_5 auf 180°, neben Benzotrichlorid, wenig eines ***Körpers*** $C_6H_4Cl.CCl_3$, der gegen 250° siedete. Mit Wasser entstand daraus bei 140—150° Chlorbenzoësäure. Bei späteren Darstellungen (*A.* 139, 326) wurde der Siedep.: 255° und das spec. Gew. = 1,495 bei 14° beobachtet. Vielleicht lag das Para- oder Orthoderivat vor.

5. **Pentachlortoluol** $C_7H_3Cl_5$ (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 150, 298). a. ***Pentachlortoluol*** $C_6Cl_5.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod und zuletzt von $SbCl_5$. — Lange, haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Siedep.: 301°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in kaltem CS_2, leichter in siedendem; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Aether.

b. ***Tetrachlorbenzylchlorid*** $C_6HCl_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol in der Hitze (B., K.). — Siedep.: 296°; spec. Gew. = 1,634 bei 25°.

c. ***2,4,5-Trichlorbenzylidenchlorid*** $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$. *B.* Beim Chloriren von 2,4,5-Trichlortoluol in der Siedehitze (B., K.). — Flüssig, erstarrt unter 0° zu feinen,

nadelförmigen Krystallen. Siedep.: 280—281°; spec. Gew. = 1,607 bei 22°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in HCl und Trichlorbenzaldehyd. Dieser Körper entsteht auch schon beim Schütteln von $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ mit rauchender Schwefelsäure.

d. ***(β)-2,3,4-Trichlorbenzylidenchlorid*** $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, nahe zum Sieden erhitztes, 2,3,4-Trichlortoluol (Seelig, *A.* 237, 146). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Siedep.: 275—285°. Liefert mit rauchender Schwefelsäure β-Trichlorbenzaldehyd.

e. ***Dichlorbenzotrichlorid*** $C_6H_3Cl_2.CCl_3$. *B.* Beim Chloriren von Dichlortoluol bei Siedehitze (B., K.). — Siedep.: 273; spec. Gew. = 1,587 bei 21°.

Die Versuche von Aronheim und Dietrich, sowie von Schultz, machen es wahrscheinlich, dass beim Chloriren von Dichlortoluol drei isomere Verbindungen entstehen, weil das angewandte (rohe) Dichlortoluol selbst ein Gemenge von drei isomeren Körpern ist. Beim Erhitzen des Produktes mit Wasser auf 200° entstehen nämlich drei Dichlorbenzoësäuren.

6. Hexachlortoluol $C_7H_2Cl_6$ (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 150, 302). a. ***Pentachlorbenzylchlorid, 1¹,2,3,4,5,6-Hexachlortoluol*** $C_6Cl_5.CH_2.Cl$. *B.* Beim Chloriren von Benzylchlorid in Gegenwart von $SbCl_5$. — Feine Krystallnadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 103°; Siedep.: 325—327°. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol, gar nicht in kaltem. Leicht löslich in kochendem Aether.

b. ***Tetrachlorbenzylidenchlorid*** $C_6HCl_4.CHCl_2$. *B.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol in der Siedehitze (B., K.). — Flüssig. Siedep.: 305—306°; spec. Gew. = 1,704 bei 25°. Zerfällt, mit Wasser bei 250°, in HCl und den Aldehyd der Tetrachlorbenzoësäure.

c. ***2,4,5-Trichlorbenzotrichlorid*** $C_6H_2Cl_3.CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol (B., K.). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°; Siedep.: 307—308°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, mit Wasser bei 250°, in HCl und 2,4,5-Trichlorbenzoësäure.

7. Heptachlortoluol C_7HCl_7 (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 150, 306). a. ***Pentachlorbenzylidenchlorid, 1¹,1¹.2,3,4,5,6-Heptachlortoluol*** $C_6Cl_5.CHCl_2$. *B.* Beim Chloriren von Benzylidenchlorid bei Gegenwart von Jod und schliefslich von $SbCl_5$. — Flache, längliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Siedep.: 334° (B., K.); Schmelzp.: 119,5° (Zincke, *B.* 26, 318). Wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht in siedendem. Wird von Wasser bei 300° nicht angegriffen.

b. ***Tetrachlorbenzotrichlorid*** $C_6HCl_4.CCl_3$. *B.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol in der Siedehitze (B., K.). — Feine kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Siedep.: 316°. Zerfällt, mit Wasser bei 270°, langsam in HCl und Tetrachlorbenzoësäure.

3. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. Derivate des Aethylbenzols. Chloräthylbenzol C_8H_9Cl. a. ***(en)-Chloräthylbenzol*** $C_6H_4Cl.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemenge aus 5 Thln. Chlorbenzol und 1 Thl. $AlCl_3$ entsteht m-Aethylchlorbenzol, neben weniger der isomeren p- und noch weniger der o-Verbindung (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 402). — Das Gemenge der drei Chloride ist flüssig, siedet bei 179—182°, hat ein spec. Gew. = 1,068 bei 0° und liefert, bei der Oxydation, o-, m- und p-Chlorbenzoësäure.

b. ***1¹-(α)-Chloräthylbenzol*** $C_6H_5.CHCl.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäure in kalt gehaltenes Methylphenylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ (Engler, Bethge, *B.* 7, 1127). Beim Chloriren von Aethylbenzol, in der Kälte, an der Sonne (Schramm, *M.* 8, 102). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in siedendes Aethylbenzol (Schramm; s. ω-Chloräthylbenzol). Aus Styrol und HCl (Schramm, *B.* 26, 1710). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 194°. Liefert, mit alkoholischem KCN, wesentlich den Aether $C_6H_5.C_2H_3.O.C_2H_5$. Mit Benzol und $AlCl_3$ entstehen, bei 0°, $C_6H_5.C_2H_5$, $(C_6H_5)_2CH.CH_3$ und ms-Dimethylanthracenhydrür (Schramm, *B.* 26, 1706).

c. ***ω-Chloräthylbenzol (1²-Chloräthylbenzol)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in siedendes Aethylbenzol (Fittig, Kiesow, *A.* 156, 246). (Beim Bromiren von Aethylbenzol entsteht $C_6H_5.CHBr.CH_3$). — Siedet bei 200—204°, dabei zum grofsen Theile in HCl und Styrol zerfallend. Siedet unzersetzt bei 90—95° bei 17 mm (Anschütz, *A.* 235, 329). Mit $AlCl_3$ (+ Benzol) entstehen, bei 0°, Dibenzyl, 1,1-Diphenyläthan und Anthracen (Schramm, *B.* 26, 1707).

Dichloräthylbenzol $C_8H_8Cl_2$. a. ***Aethyl-p-Dichlorbenzol*** $C_6H_3Cl_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Aethylen in ein, auf 125—150° erhitztes, Gemisch aus p-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 476). — Flüssig. Siedep.: 213,5°; spec. Gew. = 1,239 bei 0°. Löslich in 3 Vol. Benzol und in 9 Vol. Alkohol von 90%.

b. ***Styrolchlorid ($1^1,1^2$-Dichloräthylbenzol)*** $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Styrol und Chlor (Blyth, Hofmann, *A.* 53, 309). — Dicke Flüssigkeit, nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und ω-Chlorstyrol C_8H_7Cl.

c. ***$1^1,1^1$-(α)-Dichloräthylbenzol*** $C_6H_5.CCl_2.CH_3$. *B.* Aus Acetophenon und PCl_5, in der Kälte (Friedel, *Bl.* 1, [1858/59] 7; Ladenburg, *A.* 217, 105). — Liefert, beim Behandeln mit KCN und Alkohol, das Nitril der Atrolaktinäthyläthersäure $C_2H_5O.C_9H_9O_2$.

d. ***$1^2,1^2$-(ω)-Dichloräthylbenzol*** $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und PCl_5 bei 0^0 (Forrer, *B.* 17, 982). — Stechend riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bald unter Abgabe von HCl. Wird durch alkoholisches Kali erst in ω-Chlorstyrol und dann in Phenylacetylen übergeführt.

Aethyl-a-Trichlorbenzol $C_8H_7Cl_3 = C_6H_2Cl_3.C_2H_5$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus 1,2,4-Trichlorbenzol und $AlCl_3$ entsteht ein flüssiges Gemisch von Aethyltrichlorbenzolen, das bei 244^0 siedet; spec. Gew. = 1,389 bei 0^0 (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 490).

Tetrachloräthylbenzol $C_8H_6Cl_4$. a. ***Aethyl-a-Tetrachlorbenzol*** $C_6HCl_4.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus 1,3,4,5-Tetrachlorbenzol und $AlCl_3$ (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 497). — Flüssig. Siedep.: 270—275^0; spec. Gew. = 1,543 bei 0^0. Löslich in $5^1/_2$ Vol. Benzol und in 16 Vol. Alkohol (von 90 $^0/_0$). Liefert ein bei 28—30^0 schmelzendes Nitroderivat.

b. ***Phenyl-$\omega_2\,\alpha_2$-Tetrachloräthan ($1^1,1^1,1^2,1^2$-Tetrachloräthylbenzol)*** $C_6H_5.CCl_2.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in $1^1,1^2$-Dichlorstyrol $C_6H_5.CCl:CHCl$ (Dyckerhoff, *B.* 10, 533). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation in HCl und $C_6H_5.CCl:CCl_2$.

Aethylpentachlorbenzol $C_8H_5Cl_5 = C_6Cl_5.C_2H_5$. *B.* Man leitet Aethylen erst durch rauchende Salzsäure und dann durch ein Gemisch aus 4 Thln. $AlCl_3$ und 35 Thln. Pentachlorbenzol (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 502). — Krystalle. Schmelzp.: 85^0; Siedep.: 300^0; spec. Gew. = 1,7205 bei 19^0. Löst sich bei 15^0 in 9 Vol. Benzol und in 108 Vol. Alkohol (von 90 $^0/_0$).

2. **Derivate des 1,2-Xylols** $CH_3.C_6H_4.CH_3$. **Chlorxylole** C_8H_9Cl. a. ***3-Chlorxylol*** $C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben 4-Chlorxylol, beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, o-Xylol (Krüger, *B.* 18, 1755; vgl. Claus, Kautz, *B.* 18, 1368). Das bei 190 bis 192^0 siedende Gemenge der beiden Chlorxylole wird mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt und die Lösung der gebildeten Sulfonsäuren mit Baryt neutralisirt. Man erhält zwei Baryumsalze von sehr verschiedener Löslichkeit in Wasser; das schwerer lösliche leitet sich vom 3-Chlorxylol ab. Man führt es in das Natriumsalz über und zerlegt dieses durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180^0 (Kr.). — Bleibt bei -20^0 flüssig. Siedep.: $189,5^0$ (kor.). Liefert, bei der Oxydation durch verd. HNO_3, 6-Chlor-o-Toluylsäure ($CH_3:CO_2H$ = 1:2).

b. ***4-Chlorxylol*** $C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *B.* Siehe 3-Chlorxylol (Krüger, *B.* 18, 1757). Beim Chloriren von o-Xylol entstehen nur 4-Chlor-o-Xylol und 4,5-Dichlor-o-Xylol (Claus, Groneweg, *J. pr.* [2] 43, 256). — Bleibt bei -20^0 flüssig. Siedep.: $191,5^0$ (kor.); spec. Gew. = 1,0692 bei 15^0. Liefert, beim Kochen mit verdünnter HNO_3, zwei Chlor-o-Toluylsäuren.

c. ***Tolylchlorid, 1^1-Chlorxylol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Chloriren von o-Xylol bei Siedehitze (Rayman, *Bl.* 26, 534). — Siedep.: 197—199^0.

Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2$. a. ***4,5-Dichlorxylol*** $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. α. Feste Modifikation. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben der flüssigen Modifikation, beim Chloriren von o-Xylol (Koch, *B.* 23, 2321). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 73^0.

β. Flüssige Modifikation. *B.* Wie bei $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (Claus, Kautz, *B.* 18, 1368). — Erstarrt bei 0^0 krystallinisch und schmilzt bei 3^0. Siedep.: 227^0.

b. ***(ω_2)-$1^1,2^1$-Dichlorxylol*** $C_6H_4(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Phtalylalkohol und koncentrirter Salzsäure (Hessert, *B.* 12, 648). Durch zweistündiges Erhitzen auf 190^0 von 10—12 ccm o-Xylol mit 35 g PCl_5 (Colson, Gautier, *A. ch.* [6] 6, 109; 11, 22). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54,6—$54,8^0$; Siedep.: 239—241^0; spec. Gew. = 1,393 bei 0^0, spec. Wärme bei 0—50^0 = 0,283 (Colson, *Bl.* 46, 2). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn; die Lösungen riechen höchst stechend.

c. ***Tolylidenchlorid*** $CH_3.C_6H_4.CHCl_2$ (?). *B.* Beim Chloriren von o-Xylol in der Hitze (Rayman). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 103^0. Siedet nicht unzersetzt bei 225^0. Beim Kochen mit Bleinitratlösung entsteht ein in Tafeln krystallisirender Körper [Phtalsäurealdehyd $C_6H_4(CHO)_2$?].

Beim Chloriren von o-Xylol in der Hitze erhielt Rayman noch eine in Aether schwerer lösliche Verbindung $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (?), die bei 83^0 schmolz.

Trichlorxylol $C_8H_7Cl_3 = C_6HCl_3(CH_3)_2$. *B.* Wie bei $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1369). — Lange, glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 93°; Siedep.: 265°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Aether. Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 200° entsteht Trichlorphtalsäure.

Tetrachlorxylol $C_8H_6Cl_4$. a. ***3,4,5,6-Tetrachlorxylol*** $C_6Cl_4(CH_3)_2$. *B.* Wie bei C_6H_3Cl $(CH_3)_2$ (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1369). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 215° (CL., K.). Spec. Gew. = 1,601; Schmelzwärme, spec. Wärme: COLSON, *J.* 1887, 752. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol. Wird von koncentrirter Salpetersäure bei 200° nicht angegriffen.

b. ***1¹,1¹,2¹,2¹-(ω₂)-Tetrachlorxylol*** $C_6H_4(CHCl_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in o-Xylol bei 140° und dann bei 160—170° (HJELT, *B.* 18, 2879). Aus o-Xylol und (4 Mol.) PCl_5 bei 150° (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 25). — Trikline (WILK, *B.* 18, 2879) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89°; Siedep.: 273—274° (H.). Schmelzp.: 86° (C., G.). Spec. Gew. bei 0° = 1,601; spec. Wärme bei 0—50° = 0,240 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Löslich in 1 Thl. Aether bei 15°, in ½ Thl. bei 35° (C., G.). Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 200—210°, Phtalid.

1¹,1¹,1¹,2¹,2¹-(ω)-Pentachlorxylol $C_8H_5Cl_5 = CHCl_2.C_6H_4.CCl_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3,2 ccm o-Xylol mit 40 g PCl_5, im Rohr, auf 200° (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 26). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 53,6°. Liefert, durch Kochen mit viel Wasser, die Säure $CHO.C_6H_4.CO_2H$.

3. **Derivate des 1,3-Xylols** $(CH_3)_2.C_6H_4$. **Chlorxylol** C_8H_9Cl. a. ***en-Chlorxylol*** $C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *B.* Beim Chloriren von m-Xylol in Gegenwart von Jod (VOLLRATH, *Z.* 1866, 488). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 186,5° bei 767 mm; spec. Gew. = 1,0598 bei 20° (JACOBSEN, *B.* 18, 1761).

b. ***m-Tolylchlorid, 1¹-Chlorxylol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Chloriren von m-Xylol bei Siedehitze (GUNDELACH, *Bl.* 26, 43; vgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Siedep.: 195—196°; spec. Gew. = 1,079 bei 0°; = 1,064 bei 20°.

Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2$. a. ***4,6-Dichlorxylol*** $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Chloriren von m-Xylol in Gegenwart von Eisen (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] 41, 556; vgl. HOLLEMANN, *A.* 144, 268). Entsteht, neben 2,4-Dichlor-m-Xylol, durch Chloriren von kaltem m-Xylol in Gegenwart von Jod (KOCH, *B.* 23, 2319). — Blätter; Schmelzp.: 68°; Siedep.: 222°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Geht, beim Erhitzen mit Vitriolöl, z. Th. in 2,4-Dichlor-m-Xylol über. Liefert, mit CH_3J und Natrium, Durol.

b. ***2,4-Dichlorxylol*** $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. *B.* Siehe 4,6-Dichlorxylol (KOCH, *B.* 23, 2319). Beim Erhitzen von 4,6-Dichlor-m-Xylol mit Vitriolöl auf 220° (KOCH). — Erstarrt bei —20°. Siedep.: 221,5°. Liefert, mit CH_3J und Natrium, Prehnitol.

c. ***1¹,3¹-Dichlorxylol (m-Tolylenchlorid)*** $C_6H_4(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Behandeln des Alkohols $m-C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit HCl (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 113). Aus m-Xylol und 2 Mol. PCl_5 bei 190° (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 23). — Krystalle. Schmelzp.: 34,2°; Siedep.: 250—255°; spec. Gew. = 1,302 bei 20°; = 1,202 bei 40°. Spec. Wärme, Schmelzwärme: COLSON, *J.* 1887, 752.

Trichlorxylol $C_8H_7Cl_3 = C_6HCl_3(CH_3)_2$. a. ***2,4,6-Trichlorxylol.*** *B.* Beim Chloriren von m-Xylol, in Gegenwart von Eisen (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] 41, 560). — — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. ***Trichlor-(m)-Xylol*** (?) (HOLLEMANN, *A.* 144, 270). Nadeln. Schmelzp.: 150°; Siedep.: 255°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in heißem. Wird durch Kochen mit Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

Tetrachlorxylol $C_8H_6Cl_4$. a. ***2,4,5,6-Tetrachlorxylol*** $C_6Cl_4(CH_3)_2$. Nadeln (aus $CHCl_3$ und Alkohol). Schmelzp.: 210° (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] 41, 562); 212° (KOCH, *B.* 23, 2321). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. ***1¹,1¹,3¹,3¹-(ω₂)-Tetrachlorxylol*** $C_6H_4(CHCl_2)_2$. Siedep.: 273°; spec. Gew. = 1,536 (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 509).

4. **Derivate des (p)-1,4-Xylols** $C_6H_4(CH_3)_2$. **Chlorxylol** C_8H_9Cl. a. ***(en)-Chlorxylol*** $C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *B.* Beim Chloriren von p-Xylol, in Gegenwart von Jod (KLUGE, *B.* 18, 2099). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei +2°. Siedep.: 186°.

b. ***1¹-Chlorxylol, Tolylchlorid*** $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Chloriren von p-Xylol in der Siedehitze (LAUTH, GRIMAUX, *Z.* 1867, 381). — Siedep.: 192°. Greift die Augen stark an.

Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2$. a. ***2,5-Dichlorxylol*** $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Chloriren von p-Xylol (KLUGE, *B.* 18, 2099). Aus Chlorxylidin (CH_3:Cl:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (KL.). — Blätter oder flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°; Siedep.: 221° (i. D.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. ***1[1],4[1]-Dichlorxylol, Tolylenchlorid*** $C_6H_4(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Chloriren von (reinem) p-Xylol in der Siedehitze (LAUTH, GRIMAUX, *Z.* 1867, 381). Bei der Destillation von p-Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit Salzsäure (GRIMAUX, *Z.* 1870, 394). Aus p-Xylol und PCl_5 bei 190° (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 22). — Blättchen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Siedet unter Zersetzung bei 240—250°. Spec. Gew. = 1,417 bei 0°; spec. Wärme bei 0—50° = 0,282 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Beim Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° entsteht Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$. Mit alkoholischem Kali entsteht Tolylenmonoäthyläther $OH.C_6H_4.OC_2H_5$. Beim Kochen mit Bleinitratlösung wird Terephtalsäurealdehyd gebildet.

1[1],1[1],4[1],4[1]-(ω_2)-Tetrachlorxylol $C_8H_6Cl_4 = C_6H_4(CHCl_2)_2$. *B.* Bei $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen von je 5,5 ccm p-Xylol mit 40 g PCl_5 auf 190° (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 24). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 93°; spec. Gew. = 1,606 bei 0°; spec. Wärme bei 0—50° = 0,242 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Löslich in 1 Thl. kochenden Aethers, in $1\frac{1}{2}$ Thln. kalten Aethers, in 14 Thln. Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Terephtalaldehyd.

1[1],1[1],1[1],4[1],4[1],4[1]-(ω)-Hexachlorxylol $C_8H_4Cl_6 = C_6H_4(CCl_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylol mit (6,5 Mol.) PCl_5, im Rohr, auf 180—200° (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 27). — Lanzenförmige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 110°. Wird durch Kochen mit viel Wasser in Terephtalsäure umgewandelt.

4. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Propylbenzols** $C_3H_7.C_6H_5$. **Chlorpropylbenzol** $C_9H_{11}Cl$. a. ***1[1]-(β)-Chlorpropylbenzol*** $C_6H_5.CHCl.CH_2.CH_3$. *B.* Aethylphenylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).C_2H_5$ verbindet sich, schon in der Kälte, mit Salzsäuregas (ERRERA, *G.* 16, 322). — Flüssig. Siedet bei 200—205° unter starker Zersetzung in HCl und α-Phenylpropylen $C_6H_5.C_3H_5$. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Kochen mit alkoholischem Kali. Mit Silberacetat entsteht das Acetat $C_6H_5.CH(OC_2H_3O).C_2H_5$.

b. ***1[2]-(α)-Chlorpropylbenzol*** $C_6H_5.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Propylbenzol (ERRERA, *G.* 14, 506). Aus Methylbenzylcarbinol $CH_3.CH(OH).CH_2.C_6H_5$ und PCl_5 oder besser durch Erhitzen mit höchst koncentrirter Salzsäure auf 135° (ERRERA, *G.* 16, 317). — Flüssig. Siedet, unter theilweisem Zerfallen in HCl und Allylbenzol $C_6H_5.C_3H_5$, bei 204—207°. Wird von alkoholischem Kali in HCl und Allylbenzol zerlegt. Wird von Silberacetat nicht angegriffen.

c. ***1[3]-Chlorpropylbenzol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Phenylpropylalkohol $C_6H_5.C_3H_4.OH$ und höchst koncentrirter Salzsäure bei 130° (ERRERA, *G.* 16, 313). — Flüssig. Siedep.: 219—220° (i. D.). Sehr beständig. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit $ZnCl_2$. Wird von Silberacetat bei 100° nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht der Aether $C_9H_9.OC_2H_5$.

2. **Derivat des Isopropylbenzols. Chlorisopropylbenzol** $C_9H_{11}Cl = (CH_3)_2.CH.C_6H_4Cl$. a. ***o-Chlorisopropylbenzol.*** *B.* Aus o-Cumidin $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.NH_2$, durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (PERATONER, *G.* 16, 420). — Flüssig. Siedep.: 191° (i. D.) bei 742,6 mm.

b. ***p-Chlorisopropylbenzol.*** *B.* Durch Chloriren von Isopropylbenzol, in der Hitze (GENVRESSE, *Bl.* [3] 9, 223). — Flüssig. Siedep.: 125° bei 20 mm; siedet nicht ganz unzersetzt bei 205—206°.

Nach GENVRESSE (*Bl.* [3] 9, 220) entstehen, beim Einleiten von Chlor in siedendes Propylbenzol, 1[1]- und 1[2]-Chlorpropylbenzol, von denen nur das 1[1]-Chlorpropylbenzol von koncentrirter Potaschelösung bei 180° in HCl und Allylbenzol zerlegt wird.

3. **Derivat des Aethyltoluols** (?). **Dichloräthyltoluol** $C_9H_{10}Cl_2$. *B.* Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$ zerfällt bei der Destillation in Propylen, gechlortes Kresol und ein bei 365° siedendes Oel $C_9H_{10}Cl_2$ (LALEMAND, *J.* 1856, 621).

4. **Derivat des Pseudocumols** a-$C_6H_3(CH_3)_3$. **5-Chlor-1,2,4-Trimethylbenzol** $C_9H_{11}Cl = (CH_3)_3.C_6H_2Cl$. *B.* Aus Pseudocumidin $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor (S. HALLER, *B.* 18, 93). Aus Pseudocumoldiazopiperidid und koncentrirter HCl (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 232). — Blätter. Schmelzp.: 70—71°; Siedep.: 213—215° (W., H.).

Fluorchlorpseudocumol $C_9H_{10}FlCl = (CH_3)_3C_6HFlCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Fluorpseudocumol; beim Erhitzen des Natriumsalzes der

Fluorchlorpseudocumolsulfonsäure mit koncentrirter HCl auf 180° (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1111). — Siedep.: 205°. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Fluorpseudocumolsulfonsäure und Fluordichlorpseudocumol.

Fluordichlorpseudocumol $C_9H_9FlCl_2 = C_6FlCl_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Fluorpseudocumol (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1110). Entsteht auch aus Fluordichlorpseudocumol und $H_2S_2O_7$ (F., M.). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

5. **Derivate des Mesitylens** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. Trockenes Chlor wirkt sehr energisch auf kalt gehaltenes Mesitylen. Man erhält ein Gemenge von Mono-, Di- und Trichlormesitylen, welches man in siedendem Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich Trichlormesitylen ab. Mono- und Dichlormesitylen werden durch Fraktionniren getrennt (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 323).

Monochlormesitylen $C_9H_{11}Cl$. a. ***2-Chlormesitylen*** $C_6H_2Cl(CH_3)_3$. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 204—206° (F., H.). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Chlormesitylensäure.

b. ***1¹-(ω)-Chlormesitylen*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in. auf 215° erhitztes, Mesitylen (ROBINET, *Bl.* 40, 315). — Schmelzp.: 41,5°; Siedep.: 260—265°; Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Mesitylensäure.

Dichlormesitylen $C_9H_{10}Cl_2$. a. ***2,4-Dichlormesitylen*** $C_6HCl_2(CH_3)_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 59°. Siedep.: 243—244° (F., H.). Verflüchtigt sich stark bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtiger als Monochlormesitylen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Oxydationsmittel (CrO_3, HNO_3) wirken kaum ein.

b. ***1¹,3¹-(ω₂)-Dichlormesitylen*** $CH_3.C_6H_3(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Mesitylen (ROBINET, COLSON, *Bl.* 40, 110). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt: 41,5°; Siedep.: 260—265°. Liefert, beim Kochen mit Wasser und $PbNO_3$, den Alkohol $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$.

(en)-Trichlormesitylen $C_9H_9Cl_3 = C_6Cl_3(CH_3)_3$. *B.* Beim Chloriren von Mesitylen (FITTIG, HOOGEWERFF). Entsteht, neben Hexamethylbenzol, beim Einleiten von CH_3Cl in ein Gemisch aus o-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 10, 418). — Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 204—205° (F., H.). Siedep.: 280° (FR., CR.). Sublimirt in Spießen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem. Leicht löslich in Aether. Chromsäuregemisch und koncentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung.

5. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivat des Normalbutylbenzols.** **1¹-(α)-Chlorbutylbenzol** $C_{10}H_{13}Cl = C_6H_5.CHCl.C_3H_7$. *B.* Aus dem Alkohol $C_6H_5.CH(OH).C_3H_7$ und HCl (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1128). — Flüssig. Nicht destillirbar.

2. **Derivat des Isobutylbenzols.** **Isobutyl-p-Chlorbenzol** $C_{10}H_{13}Cl = (CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Isobutylphenol $C_4H_9.C_6H_4.OH$ und PCl_3 (DOBRZYCKI, *J. pr.* [2] 36, 399). — Flüssig. Siedep.: 216°. Wird von sehr verd. Salpetersäure bei 190° zu p-Chlorbenzoësäure oxydirt.

3. **Derivate des Diäthylbenzols.** **Diäthylchlorbenzol** $C_{10}H_{13}Cl = C_6H_3Cl(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus 5 Thln. Chlorbenzol und 1 Thl. $AlCl_3$ entstehen mehrere Diäthylchlorbenzole (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 413). — Siedep.: 216—219°.

Diäthyl-p-Dichlorbenzol $C_{10}H_{12}Cl_2 = C_6H_2Cl_2(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus p-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ entstehen mehrere Diäthyldichlorbenzole (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 482). — Das flüssige Gemenge siedet bei 247°; spec. Gew. = 1,179 bei 0°.

Diäthyl-a-Trichlorbenzol $C_{10}H_{11}Cl_3 = C_6HCl_3(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus 1,2,4-Trichlorbenzol und $AlCl_3$ entsteht ein flüssiges Gemisch $C_{10}H_{11}Cl_3$, das bei 269° siedet; spec. Gew. = 1,305 bei 0° (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 491).

Diäthyl-a-Tetrachlorbenzol $C_{10}H_{10}Cl_4 = C_6Cl_4(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus 1,3,4,5-Tetrachlorbenzol und $AlCl_3$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 500). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 290°; spec. Gew. = 1,431 bei 15°. Löslich in 7 Vol. Benzol und in 40 Vol. Alkohol (von 90%).

4. **Methyl-3-Propyl-3²-Chlorbenzol** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Durch Chloriren von 1,3-Methylpropylbenzol, in der Hitze (GENVRESSE, *Bl.* [3] 9, 226). — Flüssig. Siedep.: 218—220°.

5. **Derivate des Cymols** (1,4-Methylmethoäthylbenzol) p-$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. **Monochlorcymol** $C_{10}H_{13}Cl$. a. ***2-Chlorcymol*** o-$CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$. *B.* Aus Carvakrol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ und PCl_5 (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 1090). Beim Chloriren von Camphercymol in Gegenwart von Jod (GERICHTEN, *B.* 10, 1249). — Siedep.: 216—218° (i. D.) bei 746 mm (FILETI, CROSA, *G.* 18, 299). Spec. Gew. = 1,014 bei 14° (GERICHTEN). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24) zu 2-Chlor-p-Toluylsäure oxydirt.

b. ***3-Chlorcymol*** $CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$. *B.* Aus Thymol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ und PCl_5 (GERICHTEN, *B.* 11, 364). — Siedep.: 213—214° (i. D.) bei 735,6 mm von 0° (FILETI, CROSA, *G.* 16, 288). Wird von Reduktionsmitteln nicht verändert. Bei der Oxydation durch verd. NO_3 entstehen m-Chlorcuminsäure, 3-Chlor-p-Toluylsäure (4) und Chlorterephtalsäure (F., CR.).

c. ***1¹-Chlorcymol, Cumylchlorid*** $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Cymol (ERRERA, *G.* 14, 277). — Flüssig. Siedep.: 225—229°. Zersetzt sich beim Sieden unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{24}$. Liefert, beim Kochen mit wässeriger Bleinitratlösung, Cuminol. Mit alkoholischem Kali entsteht Aethylcumyläther $C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Cymol über.

d. ***4²-Chlorcymol,*** (α)-***p-Tolylpropylchlorid*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2Cl$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und höchst konc. HCl bei 135° (ERRERA, *G.* 21, 86; vgl. SPICA, *J.* 1875, 414; PATERNÒ, SPICA, *J.* 1879, 369). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 228°.

Dichlorcymol $C_{10}H_{12}Cl_2$. a. ***en-Dichlorcymol*** $CH_3.C_6H_2Cl_2.C_3H_7$. *B.* Beim Chloriren von Cymol in Gegenwart von Jod (GERICHTEN, *B.* 10, 1252). — Flüssig. Siedepunkt: 240—244°.

b. ***1¹,1¹-Dichlorcymol, Cumylidenchlorid*** $C_{10}H_{12}Cl_2 = CHCl_2.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus Cuminol und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 44). Bei der Darstellung dieses Körpers wendet man zweckmäfsig auf 2 Thle. Cuminol 5 Thle. PCl_5 an (SIEVEKING, *A.* 106, 258). — Flüssig. Siedep.: 255—260° (CAHOURS). Geht, beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150°, in Cuminol über (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 311).

6. **Derivat des m-Isocymols.** **en-Tetrachlorisocymol** $C_{10}H_{10}Cl_4 = CH_3.C_6Cl_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer mit Chlor gesättigten wässerigen Lösung von α-Chlor-m-Isocymolsulfonsäure auf 40° (KELBE, *B.* 16, 617). — Lange Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 158,5°. Sublimirt leicht. Wird von Chromsäuregemisch, HNO_3 oder $KMnO_4$ nicht angegriffen. Wird von CrO_3 und Essigsäure total verbrannt. Liefert, beim Erhitzen mit Brom auf 150° und dann mit HNO_3, eine Säure $C_{10}H_8Cl_4O_2$ (?).

7. **Derivat des 1,2,3,4-Tetramethylbenzols.** **Chlorprehnitol** $C_{10}H_{13}Cl = C_6HCl(CH_3)_4$. Oel. Siedep.: 240° (TÖHL, *B.* 25, 1524).

8. **Derivate des 1,2,4,5-Tetramethylbenzols** s-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Chlordurol** $C_{10}H_{13}Cl = C_6HCl(CH_3)_4$. Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°; Siedep.: 237—238° (TÖHL, *B.* 25, 1523). Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 60° entstehen 2-Chlor-1,3,4-Trimethylbenzol, resp. dessen Sulfonsäure, sowie Chlorpentamethylbenzol (TÖHL, *B.* 25, 1528).

Dichlordurol $C_{10}H_{12}Cl_2 = C_6Cl_2(CH_3)_4$. Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 189 bis 190°; Siedep.: 275° (TÖHL, *B.* 25, 1523). Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leichter in $CHCl_3$, CCl_4 und CS_2.

ex-Tetrachlordurol $C_{10}H_{10}Cl_4 = C_6H_2(CH_2Cl)_4$ (?). *B.* Aus Durol und 4 Mol. PCl_5 (COLSON, *Bl.* 46, 198). — Krystalle. Schmelzp.: 144°; spec. Gew. = 1,479.

6. Chlorderivat der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

Chlorpentamethylbenzol $C_{11}H_{15}Cl = C_6Cl(CH_3)_5$. *B.* Beim Stehen von Chlordurol mit Vitriolöl bei 60° (TÖHL, *B.* 25, 1527). — Prismen (aus Ligroïn), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (TÖHL, *B.* 25, 1524).

7. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Derivate des Triäthylbenzols.** **Triäthylchlorbenzol** $C_{12}H_{17}Cl = C_6H_2Cl(C_2H_5)_3$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus C_6H_5Cl und $AlCl_3$ entstehen mehrere isomere Verbindungen $C_{12}H_{17}Cl$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 425). — Siedep.: 248° und 252°; spec. Gew. = 1,028 bei 8°.

Triäthyl-p-Dichlorbenzol $C_{12}H_{16}Cl_2 = C_6HCl_2(C_2H_5)_3$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus p-$C_6H_4Cl_2$ und $AlCl_3$ entstehen mehrere Verbindungen $C_{12}H_{16}Cl_2$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 483). — Das Gemenge ist flüssig; Siedep.: 270—276°; spec. Gew. = 1,131 bei 0°.

Triäthyl-a-Trichlorbenzol $C_{12}H_{15}Cl_3 = C_6Cl_3(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus 1,2,4-Trichlorbenzol und $AlCl_3$ (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 493). — Flüssig. Siedep.: 291°; spec. Gew. = 1,240 bei 0°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Aether.

2. **Derivate des Hexamethylbenzols** $C_6(CH_3)_6$. **Chlorhexamethylbenzol, Mellithylchlorid** $C_{12}H_{17}Cl = (CH_3)_5.C_6.CH_2Cl$. *B.* Aus 40 g Hexamethylbenzol und (50 g) PCl_5 bei 100—140° (Jacobsen, *B.* 22, 1217). — Lange rhombische Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 99°. Siedet, fast unzersetzt, gegen 285°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Hexachlorhexamethylbenzol $C_{12}H_{12}Cl_6$. a. ***1¹,2¹,3¹,4¹,5¹,6¹-Derivat*** $C_6(CH_2Cl)_6$. Aus Hexamethylbenzol und PCl_5 (Colson, *Bl.* 46, 197). — Flache Prismen. Schmelzp.: 269°. Spec. Gew. = 1,609 bei 15°. Fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Verliert, beim Kochen mit alkalihaltigem Wasser, sehr langsam das Chlor.

b. ***ex-Derivat*** $(CH_3)_2.C_6(CCl_3)(CH_2Cl)_3$. *B.* Aus Hexamethylbenzol und PCl_5, neben dem 1¹,2¹,3¹,4¹,5¹,6¹-Derivat (Colson, *Bl.* 46, 198). Aus dem Gemisch krystallisirt erst das ex-Derivat aus. — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 147°. Wird von kalihaltigem Wasser viel leichter angegriffen als das ω_6-Derivat.

8. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. **Derivat des Normal-Oktylbenzols. en-Chloroktylbenzol** $C_{14}H_{21}Cl = C_6H_4Cl.C_8H_{17}$. *B.* Beim Chloriren von Oktylbenzol, in Gegenwart von Jod (Ahrens, *B.* 19, 2719). — Flüssig. Siedep.: 270—275°.

2. **Derivate des Teträthylbenzols. Teträthylchlorbenzol** $C_{14}H_{21}Cl = C_6HCl(C_2H_5)_4$. *B.* Ein Gemenge isomerer Körper $C_{14}H_{21}Cl$ entsteht beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus Chlorbenzol und $AlCl_3$ (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 427). — Das Gemisch ist flüssig. Siedepunkt: 269°; spec. Gew. = 1,022 bei 0°.

Teträthyl-p-Dichlorbenzol $C_{14}H_{20}Cl_2 = C_6Cl_2(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus p-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 485). — Flüssig. Siedep.: 296°; spec. Gew. = 1,129 bei 0°. Löslich in 6 Vol. Benzol und in 46 Vol. Alkohol (von 90%).

9. Chlorderivat der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{26}$.

Pentäthylchlorbenzol $C_{16}H_{25}Cl = C_6Cl(C_2H_5)_5$. *B.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus Chlorbenzol und $AlCl_3$ (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 428). — Flüssig. Siedepunkt: 290—295°; spec. Gew. = 1,605 bei 0°. Löst sich in 5½ Vol. Benzol und in 32 Vol. Alkohol (von 90%).

C. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Brom wirkt auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} wie Chlor, nur langsamer. Bei Gegenwart von Jod erfolgt die Bromirung rascher und im Kern. Bei Siedehitze tritt das Brom in die Seitenkette, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Ist dem zu bromirenden Körper nicht genug Jod zugesetzt, so erfolgt bei höherer Temperatur auch eine Bromirung im Kern (Jackson, Field, *Am.* 2, 10). Die Einwirkung des Broms wird beeinflusst durch das Licht. Auf Aethylbenzol und p-Bromtoluol wirkt Brom, in der Kälte und im Dunkeln, überhaupt nicht ein. Am Lichte, besonders schnell an der Sonne, erfolgt aber Einwirkung und Substitution in der Seitenkette. Es entstehen dann, selbst in der Kälte, folgende Derivate: $C_6H_5.CHBr.CH_3$ (aus Aethylbenzol), $C_6H_4Br.CH_2Br$ (aus p-Bromtoluol) (Schramm, *B.* 18, 350). Das Maximum der Einwirkung liegt im gelben und gelbgrünen Theile des prismatischen Sonnenspektrums, wobei es gegen Violett viel langsamer abnimmt als gegen Roth. Die blauen und violetten Strahlen üben einen ganz geringen Einfluss aus und die dunkelrothen gar keinen (Schramm, Zakrzewski, *M.* 8, 306). Die Wirkung wird also durch die Strahlen ausgeübt, welche vom Brom absorbirt werden. Bei Gegenwart von wenig Bromaluminium wirkt Brom auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sehr lebhaft ein. Es entstehen zunächst Additionsprodukte, die sehr leicht mit Brom reagiren (Gastavson, *Ж.* 10, 306). Auch der Zusatz von $ZnCl_2$ oder Zinkpulver beschleunigt sehr erheblich die Wirkung des Broms (Schiaparelli, *G.* 11, 70). Am wirksamsten ist ein kleiner Zusatz von trockenem Eisenchlorid (Scheufelen, *A.* 231, 186). Das Brom tritt hierbei in den aromatischen Kern. Durch Ersetzen der NO_2-, NH_2- oder HO-Gruppe durch Brom in den Nitro- u. s. w.-Derivaten der Kohlenwasserstoffe entstehen natürlich ebenfalls Bromderivate, ebenso aus Phenolen mit PBr_5 u. s. w.

Die Bromderivate zeigen dieselbe Beständigkeit wie die analogen Chlorderivate. Befindet sich das Brom im Kern, so gelingt ein direkter Austausch desselben gegen OH, NH_2 u. s. w. nur sehr schwer. Doch lassen sich durch Erhitzen mit Piperidin auf 250° leicht Basen darstellen. $C_6H_5Br + C_5H_{10}.NH = C_6H_5.N.C_5H_{10} + HBr$. Befinden sich mehrere Atome Brom im Kerne, so gelingt die Elimination des Broms erheblich leichter. Natriummethylat wirkt auf Brombenzol selbst bei 150° nur unvollständig ein; p-Dibrombenzol wird aber davon schon bei 150° und 1,3,5-$C_6H_3Br_3$ sogar bei 120° leicht und vollständig zersetzt.

I. Derivate des Benzols C_6H_6.

Additionsprodukt. **Benzolhexabromid** $C_6H_6.Br_6$. *B.* Aus Benzol und Brom an der Sonne (MITSCHERLICH, *P.* 35, 374), namentlich bei Siedehitze des Benzols (MEUNIER, *A. ch.* [6] 10, 270). — Monokline (DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [6] 10, 272) Prismen (aus Xylol). Schmelzp.: 212°. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit (50 Thln.) Wasser auf 200° entstehen 1,2,4-$C_6H_3Br_3$, Brenzkatechin und gebromte Phenole. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und 1,2,4-Tribrombenzol. Lässt man auf eine Lösung von Benzolhexabromid in Benzol Zinkäthyl einwirken und behandelt das Produkt mit Chromsäuregemisch, so werden Benzoësäure, Dibrombenzoësäure, Iso- und Terephtalsäure erhalten (ADOR, RILLIET, *Bl.* 24, 485).

Substitutionsprodukte. 1. **Brombenzol** C_6H_5Br. *B.* Brom und Benzol setzen sich, selbst an der Sonne, nur zu 50% in Brombenzol und HBr um (SCHRAMM, *B.* 18, 606). Eine bessere Ausbeute wird erzielt durch Zusatz von Jod zu dem Gemische aus Benzol und Brom (RILLIET, ADOR, *B.* 8, 1287). Man tröpfelt 640 g Brom auf ein Gemisch aus 450 g Benzol und 25 g $AlCl_3$ (LEROY, *Bl.* 48, 211). Brombenzol entsteht, neben anderen Körpern, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Perbromaceton (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 84). — Schmelzp.: —31,1° (HAASE, *B.* 26, 1053). Siedep.: 156,6° bei 758,6 mm; spec. Gew. bei 156,6° = 1,30223 (FEITLER, *Ph. Ch.* 4, 70). Spec. Gew. = 1,51768 bei 0°, = 1,50236 bei 11,46°, = 1,48977 bei 20,96°, = 1,41163 bei 77,76° (ADRIEENZ, *B.* 6, 443). Siedep.: 155,6° (i. D.); spec. Gew. = 1,5203 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 83368.t + 0,0_6 90506.t^2 + 0,0_8 28245.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 71). Siedepunkt unter verschiedenem Druck (vgl. KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 88) und spec. Gew.: FEITLER; YOUNG, *Soc.* 55, 487. Spec. Gew. = 1,49095 bei 20°/4° (SEUBERT, *B.* 22, 2520). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 651. Molek. Brechungsvermögen und Dispersionscoëfficient: SEUBERT. Liefert, beim Kochen mit (10 Thln.) Vitriolöl, 1,3,5-Dibrombenzolsulfonsäure und zwei Brombenzoldisulfonsäuren (HERZIG, *M.* 2, 192). Liefert, bei acht- bis zwölfstündigem Kochen mit $AlCl_3$: Benzol und isomere Dibrombenzole (DUMREICHER, *B.* 15, 1867). Beim Erhitzen mit Natriummethylat auf 200° entstehen Anisol $C_6H_5.OCH_3$, Phenol und eine kleine Menge Benzol (BLAU, *M.* 7, 626). Viel weniger giftiger als Nitrobenzol. Wird Brombenzol einem Hunde innerlich eingegeben, so treten im Harn p-Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}BrNSO_3$, p-Bromphenol, ein isomeres Bromphenol, Brombrenzkatechin und Bromhydrochinon auf; die gebromten Phenole und Oxyphenole werden dabei, an H_2SO_4 gebunden, ausgeschieden (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 340).

2. **Dibrombenzol** $C_6H_4Br_2$. a. ***o-Dibrombenzol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von Benzol (RIESE, *A.* 164, 176). Aus 1,2-Bromnitrobenzol durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom (KÖRNER, *G.* 4, 337). Aus 3,4-Dibromanilinsulfat mit Aethylnitrat u. s. w. (HOSÄUS, *M.* 14, 325). — Erstarrt bei —6° und schmilzt bei —1°; Siedep.: 223,8° bei 751,6 mm (K.); spec. Gew. = 2,003 bei 0°, = 1,977 bei 17,6°, = 1,858 bei 99° (K.). Bei 200stündigem Kochen einer Lösung von 1,2-Dibrombenzol in absol. Aether mit Natrium entstehen, neben Diphenyl und wenig Benzol, Tridekaphenylendibromid $C_{78}H_{52}Br_2$, ein gelbes, amorphes Pulver, das bei 280—290° schmilzt, sich in Aether, aber nicht in Alkohol löst, und in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol leicht löslich ist (HOSÄUS, *M.* 14, 326).

b. ***m-Dibrombenzol.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dibromanilin mit Salpetrigäther (V. MEYER, STÜBER, *A.* 165, 169). Aus m-Dinitrobenzol durch Austauschen der Nitrogruppen gegen Brom (KÖRNER, *G.* 4, 336; WURSTER, *A.* 176, 170). Entsteht, neben (viel mehr) p-Dibrombenzol, beim Bromiren von Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEROY, *Bl.* 48, 213). — Erstarrt bei starkem Abkühlen und schmilzt dann bei +1—2° (F. SCHIFF, *M.* 11, 335). Siedep.: 219,4° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 1,955 bei 18,6°/4,2°. Geht, beim Behandeln mit Chlorameisenester und Natrium, in m-Brombenzoësäureester und dann in Isophtalsäureester über. Bei mehrtägigem Behandeln einer ätherischen Lösung von m-$C_6H_4Br_2$ mit Natrium entstehen Diphenyl und ein amorphes Pulver $C_{48}H_{[illegible]}Br_2$ und dann ein Bromid $C_{[illegible]}H_{[illegible]}Br_2$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 45).

c. ***p-Dibrombenzol.*** *B.* Entsteht, neben wenig o-Dibrombenzol, beim Bromiren von Benzol (COUPER, *A. ch.* [3] 52, 309). Aus p-Bromphenol und PBr_5 (MAYER, *A.* 137, 221). Aus p-Bromanilin durch Austauschen von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1866, 454). — *D.:* RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 51; RIESE, *A.* 164, 162. Man versetzt 250 g Benzol mit 20—30 g Jod und trägt (2 Mol.) Brom ein. Das mit Natronlauge und dann mit heifsem Wasser gewaschene Produkt wird abgepresst (JANNASCH, *B.* 10, 1355). Man tröpfelt 960 g Brom in ein Gemisch aus 240 g Benzol und 30 g $AlCl_3$ (LEROY, *Bl.* 48, 211). — Monokline Prismen oder Blätter (FRIEDEL, *J.* 1869, 387). Schmelzp.: 87,04° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27); 89,3° (kor.); Siedep.: 219°; spec. Gew. = 2,220 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563); im flüssigen Zustande bei $t^0 = 1,8408 - 0,0_3 9696.(t - 89,3^0) - 0,0_6 2023.(t - 89,3^0)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). Bei dreitägigem Behandeln seiner ätherischen Lösung mit Natrium entsteht wesentlich ein Bromid $C_{48}H_{32}Br_2$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 42), daneben Biphenyl und Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ (RIESE, *A.* 164, 164). Setzt man die Einwirkung des Natriums fünf Tage lang fort, so bildet sich ein Bromid $C_{78}H_{52}Br_2$ (GOLDSCHMIEDT). Beim Kochen von p-Dibrombenzol mit Vitriolöl entstehen: Tetrabrombenzol (Schmelzp.: 136—138°) und etwas Perbrombenzol, aber keine Sulfonsäure (HERZIG, *M.* 2, 195). Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 190°, Bromphenetol $C_6H_4Br.OC_2H_5$, Brombenzol und wenig Benzol (BALBIANO, *G.* 11, 401). Mit Natriummethylat entstehen bei 150°: p-Bromphenol, p-Bromanisol und kleine Mengen Hydrochinondimethyläther (?) (BLAU, *M.* 7, 627). Beim Erwärmen von 5 Thln. p-Dibrombenzol mit 1 Thl $AlCl_3$ entstehen C_6H_5Br, m-$C_6H_4Br_2$, 1,2,4- und 1,3,5-Tribrombenzol (LEROY).

3. **Tribrombenzol** $C_6H_3Br_3$. a. ***1,2,3-Tribrombenzol.*** *B.* 2,6-Dibrom-4-Nitranilin wird in Tribromnitrobenzol übergeführt und aus Letzterem die NO_2-Gruppe eliminirt, indem man zunächst Tribromanilin darstellt und dieses mit Salpetrigäther behandelt (KÖRNER, *G.* 4, 408). — Grofse rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87,4°.

b. ***1,2,4-Tribrombenzol.*** *B.* Aus Benzolhexabromid und alkoholischem Kali (MITSCHERLICH). Aus 1,2-Dibromphenol und PBr_5 (MAYER, *A.* 137, 224). Aus o-, m-, p-Dibromnitrobenzol durch Ersetzen von NO_2 durch Brom (KÖRNER, *G.* 4, 404). Aus 2,4-Dibromanilin durch Einführung von Brom an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *J.* 1866, 454; WURSTER, *B.* 6, 1490). Aus allen drei Dibrombenzolen durch Erhitzen mit Brom und etwas Wasser im Rohr (WROBLEWSKI, *B.* 7, 1060). — Nadeln. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 275—276°. Schwer löslich in Alkohol.

c. ***1,3,5-Tribrombenzol.*** *B.* Aus 2,4,6-Tribromanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (V. MEYER, STÜBER, *A.* 165, 173). Aus 3,5-Dibromanilin bei Ersatz von NH_2 durch Br (KÖRNER, *G.* 4, 410). Bromacetylen wandelt sich am Lichte theilweise in 1,3,5-Tribrombenzol um (SABANEJEW, *Ж.* 17, 176). — *D.* Man löst 50 g 2,4,6-Tribromanilin in 300 ccm warmem Weingeist von 95 %, fügt 75 ccm Benzol und 20 ccm Vitriolöl hinzu und trägt in die heifse Lösung 20 g gepulvertes $NaNO_2$ ein. Man kocht, bis kein Gas mehr entweicht, und lässt über Nacht stehen (BAESSMANN, *A.* 191, 206; JACKSON, MOORE, *Am.* 12, 167; 14, 335). — Nadeln. Schmelzp.: 119,6° (K.); Siedep.: 278°. Schwierig löslich in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Vitriolöl entsteht Perbrombenzol, aber keine Sulfonsäure. Eine Verkohlung erfolgt durch das Kochen nicht, nur wird durch zu lange Einwirkung das Perbrombenzol weiter zersetzt (HERRIG, *M.* 2, 197). Natrium wirkt auf eine ätherische Lösung von 1,3,5-Tribrombenzol nicht ein (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 47). Beim Erhitzen mit Natriummethylat auf 130° entsteht 3,5-Dibromphenol, neben etwas Dibromanisol u. a. Körpern (BLAU, *M.* 7, 630).

4. **Tetrabrombenzol** $C_6H_2Br_4$. a. ***1,3,4,5-Tetrabrombenzol.*** *B.* Aus 2,4,6-Tribromphenol und PBr_5 (KÖRNER, *A.* 137, 218; MAYER, *A.* 137, 227). Aus Tetrabromanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe oder aus Tribromanilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (WURSTER, NOELTING, *B.* 7, 1564). — *D.* Man übergiefst 2,4,6-Tribromanilin mit Eisessig und koncentrirter Bromwasserstoffsäure und leitet, unter Erwärmen, salpetrige Säure ein, bis die Stickstoffentwickelung aufhört (RICHTER, *B.* 8, 1428). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 98,5°; Siedep.: 329° (KÖRNER, *J.* 1875, 343). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Aether, C_6H_6, CS_2.

b. ***1,2,4,5-Tetrabrombenzol.*** *B.* Beim Erhitzen von p-Dibrombenzol mit Brom auf 150° (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 52). Aus Nitrobenzol und Brom bei 250° (KEKULÉ, *A.* 137, 172). — *D.* Aus Benzol, Brom und Eisenchlorid (SCHEUFELEN, *A.* 231, 187). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175° (R. MEYER, *B.* 15, 48).

c. ***Tetrabrombenzol.*** *B.* Beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B.* 14, 911). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

d. ***Tetrabrombenzol*** Schmelzp.: 136—138° (s. p-Dibrombenzol s. o).

5. **Pentabrombenzol** C_6HBr_5. *B.* Aus Nitrobenzol und Brom bei 250° (KEKULÉ, *A.* 137, 172). Bei 8—14tägigem Erhitzen von 1,3,5-Tribrombenzol mit rauchender Schwefel-

säure auf 100° (Bässmann, *A.* 191, 208). Aus Alizarin und Bromjod bei 250° (Diehl, *B.* 11, 191). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 260°. Wenig löslich in siedendem Alkohol.

6. **Perbrombenzol** C_6Br_6. *B.* Beim Bromiren von Benzol (oder Toluol) mit Bromjod, zuletzt bei 350—400° (Gessner, *B.* 9, 1507). Aus Bromanil $C_6Br_4O_2$ und PBr_5 (Ruoff, *B.* 10, 403). — *B.* Man tröpfelt Benzol in überschüssiges, trocknes Brom, das mit einigen Grammen Eisenchlorid versetzt ist (Scheufelen, *A.* 231, 189). — Sehr ähnlich dem Perchlorbenzol. Krystallisirt (aus Toluol) in langen Nadeln. Schmilzt oberhalb 315°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in Toluol, $CHCl_3$, C_6H_6.

p-Fluorbrombenzol C_6H_4FlBr. *B.* Aus p-Fluoranilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (Wallach, Heusler, *A.* 243, 226). — Flüssig. Siedep.: 152—153°; spec. Gew. = 1,593 bei 15°. Beim Behandeln mit Natrium entstehen NaFl und Dibrombiphenyl.

Chlorbrombenzol C_6H_4ClBr. a. ***m-Chlorbrombenzol.*** *B.* Aus gebromtem p-Chloranilin und Salpetrigäther (Körner, *J.* 1875, 326). — Siedep.: 196°.

b. ***p-Chlorbrombenzol.*** *B.* Aus p-Bromanilin durch Einführung von Cl an die Stelle NH_2 oder aus p-Chloranilin durch Eintritt von Br an die Stelle von NH_2 (Griess, *Z.* 1866, 201). Durch Kochen von Chlorbenzol mit Brom (Körner, *G.* 4, 342). — Schmelzp.: 67,4°; Siedep.: 196,3° bei 756,1 mm (Körner, *J.* 1875, 319).

Chlor-2,4,6-Tribrombenzol $C_6H_2ClBr_3$. *B.* Beim Behandeln von Chlortribromanilin mit Isoamylnitrit (Langer, *A.* 215, 113). Durch Erwärmen des Perbromides $C_6H_2Br_3N_2Cl.Br_2$ (aus Tribromdiazobenzolnitrat und HCl) mit Eisessig (Silberstein, *J. pr.* [2] 27, 115). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (S.); 82° (L.). Sublimirt leicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

1,3-Dichlor-4,5-Dibrombenzol $C_6H_2Cl_2Br_2$. *B.* Aus Dichlorbromphenol und PBr_5 (Garzino, *G.* 17, 502). — Feine, seideglänzende Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Sublimirt in langen, glänzenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

1,3-Dichlor-2,4,6-Tribrombenzol $C_6HCl_2Br_3$ *B.* Beim Behandeln von Dichlortribromanilin mit Isoamylnitrit (Langer, *A.* 215, 122). — Dünne, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°.

Dichlortetrabrombenzol $C_6Cl_2Br_4$. *B.* Entsteht, neben C_6ClBr_5 und C_6Br_6, beim Erhitzen von (10 g) m-Dinitrobenzol mit (3 Mol.) Brom und (8—10 g) $FeCl_3$ auf 180 bis 220° (Kerrow, *B.* 24, 2941). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 277—279°. Sehr schwer löslich in heifsem Aether, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol.

1,3,5-Trichlor-2,4-Dibrombenzol $C_6HCl_3Br_2$ *B.* Beim Behandeln von Trichlordibromanilin mit Isoamylnitrit (Langer, *A.* 215, 119). — Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Tetrachlordibrombenzol $C_6Cl_4Br_2$. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 230—235° von (5,3 g) 1,3,5-Trinitrobenzol mit (12 g) Brom und (5—6 g) $FeCl_3$ (Kerrow, *B.* 24, 2944). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 241—242°. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in heifsem Aether, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol.

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

1. **Monobromtoluol** C_7H_7Br. a. ***o-Bromtoluol*** $C_6H_4Br.CH_3$. *B.* Entsteht, neben p-Bromtoluol, beim Bromiren von Toluol (Hübner, Jannasch, *A.* 170, 117). Die Ausbeute an o- und p-Bromtoluol bleibt dieselbe, gleichviel ob man im Dunkeln, im zerstreuten Tageslicht oder unter Zusatz von Jod (und dann selbst an der Sonne) operirt (Schramm, *B.* 18, 607). Aus o-Toluidin durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom (Wroblewski, *A.* 168, 171). — *D.* Das vom festen Bromtoluol durch Abpressen getrennte Bromtoluol (durch Bromiren von Toluol bereitet) wird in einer Kältemischung möglichst von p-Bromtoluol befreit. Durch Destillation seiner alkoholischen Lösung verflüchtigt sich mit den Alkoholdämpfen noch beigemengtes p-Bromtoluol. Man kann Letzteres auch durch Natrium zerstören, da Natrium auf o-Bromtoluol, in der Kälte, ohne Wirkung ist (Luginin, *B.* 4, 514). Man löst das Bromtoluol in Benzol, giebt Natrium hinzu und lässt 8 Tage lang stehen. Dann wird destillirt und das bei 170—190° Siedende noch 3—4mal in gleicher Weise behandelt (Reyman, *Bl.* 26, 533). Man zerlegt 2-bromtoluolsulfonsaures Kalium durch überhitzten Wasserdampf (Miller, *Soc.* 61, 1029). — Schmelzp.: —25,9° (Haase, *B.* 25, 1053). Siedep.: 180,33° bei 753,91 mm; spec. Gew. bei 180,33° = 1,21861; Siedepunkt und spec. Gew. unter verschiedenem Druck: Feitler, *Ph. Ch.* 4, 73. Spec. Gew. = 1,4222 bei 20°/4° (Seubert, *B.* 22, 2520). Molekulares Brechungsvermögen und Dispersionskoëfficient: Seubert. Liefert mit Chromsäuregemisch keine Säure, verdünnte

Salpetersäure oxydirt aber zu o-Brombenzoësäure (ZINCKE, *B.* 7, 1502). Beim Behandeln mit $CrO_2.Cl_2$ und nachherigem Zusatz von Wasser entstehen o-Brombenzaldehyd und $1^1,1^1$-Dichlor-o-Bromtoluol $C_6H_4Br.CHCl_2$. Mit Brom (und etwas Jod) entsteht, in der Kälte, 2,5- und weniger 2,4-Dibromtoluol (MILLER, *Soc.* 61, 1032). Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz langsam oxydirt zu o-Brombenzoësäure (NOYES, *Am.* 7, 145).

b. ***m-Bromtoluol*** $C_6H_4Br.CH_3$. *B.* Aus m-Toluidin durch Austausch von NH_3 gegen Br: aus bromirtem p-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEWSKI, *A.* 168, 155). — *D.:* GRETE, *A.* 177, 231. — Schmelzp.: —39,8° (HAASE, *B.* 26, 1053). Siedep.: 183,67° bei 759,46 mm; spec. Gew. bei 183,67° = 1,20082; Siedepunkt und spec. Gew. bei verschiedenem Druck: FEITLER, *Ph. Ch.* 4, 78. Spec. Gew. = 1,40988 bei 20°/4° (SEUBERT, *B.* 22, 2520). Molekulares Brechungsvermögen und Dispersionskoëfficient: SEUBERT. Wird von Chromsäuregemisch zu m-Brombenzoësäure oxydirt.

c. ***p-Bromtoluol*** $C_6H_4Br.CH_3$. *B.* Entsteht, neben o-Bromtoluol (s. d.), beim Bromiren von Toluol in der Kälte (HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 293; vgl. GLINZER, FITTIG, *A.* 136, 301). — *D.* Durch Abkühlen des gebromten Toluols gelingt es, das meiste o-Bromtoluol wegzuschaffen. Apparat hierzu: MICHAELIS, GENZKEN, *A.* 242, 165. Schneller erfolgt die Reinigung, wenn man flüssiges, rektificirtes Bromtoluol mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure schüttelt. Die, nach einigem Stehen in der Kälte, abgeschiedene feste Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 28,5°; Siedep.: 185,2° (i. D.) (HÜBNER, POST, *A.* 196, 6). Siedep.: 183,57° bei 758,05 mm; spec. Gew. bei 183,6° = 1,19306; Siedepunkt und spec. Gew. bei verschiedenem Druck: FEITLER, *Ph. Ch.* 4, 80. Spec. Gew. = 1,38977 bei 20°/4° (SEUBERT, *B.* 22, 2519). Molekulares Brechungsvermögen und Dispersionskoëfficient: SEUBERT. Latente Schmelzwärme = 20,15 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 162). Liefert mit Brom (und wenig Jod), in der Kälte, 3,4- und wenig 2,4-Dibromtoluol (MILLER, *Soc.* 61, 1034). Wird, in Aether oder Ligroïn gelöst, leicht von Natrium zersetzt unter Bildung von Bitolyl $C_{14}H_{14}$ und Toluol (Unterschied und Trennung von o-Bromtoluol). p-Bromtoluol, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-Brombenzoësäure und p-Bromhippursäure über (PREUSSE, *H.* 5, 63).

Verbindung $C_7H_5Br.2CrO_2Cl = C_6H_4Br.CH(O.CrOCl)_2$. *D.* Durch Uebergiefsen von (rohem) p-Bromtoluol mit CrO_2Cl_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 241). — Brauner Niederschlag. Liefert mit H_2O p-Brombenzaldehyd.

d. ***Benzylbromid, 1¹-Bromtoluol*** $C_6H_5.CH_2Br$. *B.* Beim Sättigen von Benzylalkohol mit Bromwasserstoff (KEKULÉ, *A.* 137, 190). Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol (BEILSTEIN, *A.* 143, 369). Lässt sich am leichtesten darstellen durch Eintröpfeln von Brom, in dem direkten Sonnenlichte ausgesetztes, Toluol (SCHRAMM, *B.* 18, 608; vgl. GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 108). — Siedep.: 198—199°; spec. Gew. = 1,4380 bei 22°/0°. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Beim Einleiten von Chlor, an der Sonne, in geschmolzenes Benzylbromid entsteht p-Brombenzylbromid (ERRERA, *G.* 17, 202; SRPEK, *M.* 11, 431). Das Zinkkupferelement wirkt auf Benzylbromid heftig ein unter Entwickelung von HBr und Bildung von zwei isomeren Benzylenen $(C_7H_6)_x$, von denen das eine in Aether und Alkohol unlöslich und harzig ist und sich in Benzol löst, das andere Benzylen zwar ebenfalls harzig ist, bei 42° schmilzt, aber sich in Aether löst (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 47, 448). Lässt man die Reaktion in Gegenwart von Aether vor sich gehen, so verläuft dieselbe ebenfalls lebhaft, es entweicht aber kein HBr, und beim Uebergiefsen des Produktes mit Wasser resultiren Dibenzyl und Toluol. Bei der Einwirkung von Zinkkupfer auf eine alkoholische Lösung von Benzylbromid wird vorzugsweise Toluol gebildet und, in Gegenwart von Wasser, hauptsächlich Bibenzyl, neben etwas Toluol (GLADSTONE, TRIBE).

2. Dibromtoluole $C_7H_6Br_2$ (WROBLEWSKI, *A.* 168, 181; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). a. ***2,3-Dibromtoluol*** $C_6H_3Br_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5,6-Dibrom-3-Toluidin mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 30—31° (WYNNE, *Soc.* 61, 1040). Giebt, beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 130°, 2,3-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 146—148°).

b. ***2,4-Dibromtoluol*** $C_6H_3Br_2.CH_3$. *B.* Aus p-Brom-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br; durch Behandeln von 4,6-Dibrom-3-Toluidin mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). — Bleibt bei —20° flüssig. Wird von verd. HNO_3 zu 2,4-Dibrombenzoësäure oxydirt.

Nach FITTIG (*A.* 147, 39) entsteht beim Bromiren von Toluol in der Kälte, ohne Zusatz von Jod, eine kleine Menge eines bei 107—108° schmelzenden Dibromtoluols, das aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt.

c. ***2,5-Dibromtoluol*** $C_6H_3Br_2.CH_3$. *B.* Beim Bromiren von m-Bromtoluol aus 5-Brom-2-Toluidin (WROBLEWSKI), oder aus 6-Brom-3-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Er-

starrt nicht bei —20°. Siedep.: 236°; spec. Gew. = 1,8127 bei 19°. Wird von Chromsäuregemisch nicht oxydirt; geht aber, bei mehrtägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, in 2,5-Dibrombenzoësäure über.

d. ***2,6-Dibromtoluol*** $C_6H_3Br_2.CH_3$. *B.* Aus zweifach gebromtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (Wroblewski); ebenso aus 2,6-Dibrom-p-Toluidin (Nevile, Winther). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 246°; spec. Gew. = 1,812 bei 22°.

e. ***3,4-Dibromtoluol*** $C_6H_3Br_2.CH_3$. *B.* Beim Bromiren von Toluol, namentlich bei Gegenwart von Jod und an der Sonne (Jannasch, *A.* 176, 286). Aus 3-Brom-4-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (Wroblewski). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 239—241°; spec. Gew. = 1,812 bei 19°. Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig oxydirt zu 3,4-Dibrombenzoësäure.

f. ***(s)-3,5-Dibromtoluol*** $C_6H_3Br_2.CH_3$. *B.* Aus 3,5-Dibrom-4-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (Wroblewski); ebenso aus zweifach-gebromtem o-Toluidin (Nevile, Winther, *B.* 13, 966). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 39°. Siedep.: 246°. Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 280—300°, Orcin. Geht durch Oxydation in 3,5-Dibrombenzoësäure über.

g. ***o-Brombenzylbromid, 1[1],2-Dibromtoluol*** $C_6H_4Br.CH_2Br$. *B.* Entsteht, neben der p-Verbindung, durch Bromiren von rohem Bromtoluol (Jackson, *B.* 9, 932). Durch Abpressen des abgekühlten Produktes wird das Meiste der p-Verbindung entfernt. Destillirt man das Flüssige mit Wasser, so geht zunächst die o-Verbindung über. Rein erhält man dieselbe durch Bromiren von o-Bromtoluol. — Krystallisirt bei 0° in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 30° (Jackson, Winther, *Am.* 2, 315). Siedet nicht unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Liefert beim Behandeln mit Natrium, in ätherischer Lösung, Anthracen, etwas Phenanthren, Bibenzyl, Bitolyl (?) u. s. w. (Jackson, White, *Am.* 2, 391). Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung.

h. ***m-Brombenzylbromid, 1[1],3-Dibromtoluol*** $C_6H_4Br.CH_2Br$. *B.* Beim Bromiren von m-Bromtoluol in der Hitze (Jackson, *B.* 9, 932). — Blätter oder blätterige Nadeln. Schmelzp.: 41°. Schwer mit Wasserdampf flüchtig, aber sehr leicht mit Aetherdampf. Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung.

i. ***p-Brombenzylbromid, 1[1],4-Dibromtoluol*** $C_6H_4Br.CH_2Br$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes (rohes) p-Bromtoluol (Jackson, *B.* 9, 931). Entsteht auch aus p-Bromtoluol und Brom, in der Kälte (Schramm, *B.* 17, 2922), am Lichte, aber nicht im Dunkeln (Schramm, *B.* 18, 350). — Nadeln (aus Alkohol) oder grofse rhombische Prismen (aus o-Brombenzylbromid). Schmelzp.: 61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in CS_2, Aether u. s. w. Geht schneller doppelte Umsetzungen ein als o- oder m-Brombenzylbromid. In derselben Zeit, wo (z. B. mit alkoholischem Natriumacetat) 100 Thle. p-Brombenzylbromid in Wechselwirkung treten, setzen sich (im Mittel) nur 76 Thle. m-Brombenzylbromid um (Jackson, *Am.* 3, 262). p-Chlor- und p-Jodbenzylbromid verhalten sich hierbei genau wie p-Brombenzylbromid. Beim Kochen von p-Brombenzylbromid mit alkoholischem Kali entstehen Brombenzylalkohol und p-Brombenzoësäureäthylester (Elbs, *J. pr.* [2] 34, 341).

k. ***1[1],1[1]-(ω)-Dibromtoluol (Benzylidenbromid)*** $C_6H_5.CHBr_2$. *B.* Aus Bittermandelöl und PBr_5 (Michaelson, Lippmann, *Bl.* 4, 251). — Siedet (nur im Vakuum) unzersetzt bei 130—140° bei 20 mm. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natrium auf 180°, in Toluol und Bibenzyl.

3. **Tribromtoluol** $C_7H_5Br_3$ (Wroblewski, *A.* 168, 194; Nevile, Winther, *B.* 13, 974). Uebersicht: Nevile, Winther, *B.* 14, 419.

a. ***2,3,4-Tribromtoluol*** $C_6H_2Br_3.CH_3$. *B.* Durch Behandeln des 4,5,6-Tribrom-3-Toluidins mit Aethylnitrit (Nevile, Winther). — Schmelzp.: 44—44,7°.

b. ***3,4,5-Tribromtoluol*** $C_6H_2Br_3.CH_3$. *B.* Aus 3,5-Dibrom-4-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Schmelzp.: 88—89° (N., W.).

c. ***2,4,6-Tribromtoluol*** $C_6H_2Br_3.CH_3$. *B.* Aus 2,4,6-Tribrom-3-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe. — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 66° (N., W.). Siedep.: 290° (W.). In Alkohol sehr schwer löslich.

d. ***2,5,6-Tribromtoluol*** $C_6H_2Br_3.CH_3$. *B.* Aus 2,5,6-Tribrom-3-Toluidin und Aethylnitrit (Nevile, Winther). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 58—59°.

e. ***2,3,5-Tribromtoluol*** $C_6H_2Br_3.CH_3$. *B.* Aus 3,5-Dibrom-2-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (Nevile, Winther). — Lange flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°.

f. ***2,4,5-Tribromtoluol*** $C_6H_2Br_3.CH_3$. *B.* Aus 4,6-Dibrom-3-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (Nevile, Winther). Aus nitrirtem 3,4-Dibromtoluol durch Reduktion u. s. w. (N., W., *B.* 14, 417). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111,2—112,8°.

Nach PFANKUCH (*J. pr.* [2] 6, 103) soll beim Erhitzen von Tribromphenolkalium mit Kaliumacetat ein in kleinen Nadeln krystallisirendes **Tribromtoluol** entstehen, das bei 150° schmilzt, sich leicht in heifsem Alkohol und wenig in Aether löst.

4. **Tetrabromtoluol** $C_7H_4Br_4 = C_6HBr_4.CH_3$ (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). a. ***2,3,4,5-(v)-Tetrabromtoluol.*** *B.* Aus 4,5,6-Tribrom-3-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 111—111,5°.

b. ***2,3,4,6-(a)-Tetrabromtoluol.*** *B.* Aus 2,4,6-Tribrom-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br; durch Behandeln von Tetrabrom-m-Toluidin mit Aethylnitrit. — Schmelzp.: 105—108°.

c. ***2,3,5,6-(s)-Tetrabromtoluol*** *B.* Aus 2,5,6-Tribrom-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. Wenig löslich in Alkohol.

5. **Pentabromtoluol** $C_7H_3Br_5 = C_6Br_5.CH_3$. *B.* Man tröpfelt Toluol in, auf 0° abgekühltes, reines (chlorfreies) Brom, dem etwas Bromaluminium zugesetzt ist (GUSTAVSON, *Ж.* 9, 286). Aus Tetrabrom-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 976). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 282—283°. Sublimirbar. Wenig löslich in Eisessig und Alkohol.

Erhitzt man Toluol mit überschüssigem, jodhaltigem Brom, zuletzt bis auf 350—400°, so wird Perbrombenzol C_6Br_6 gebildet (GESSNER, *B.* 9, 1508).

6. **Chlorbromtoluol** C_7H_6ClBr. a. ***p-Chlorbenzylbromid, 4,1¹-Chlorbromtoluol*** p-$C_6H_4Cl.CH_2Br$. *B.* Durch Bromiren von p-Chlortoluol bei 160° (JACKSON, FIELD, *Am.* 1, 102). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48,5°. Riecht angenehm aromatisch, aber die Schleimhäute heftig angreifend. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Krystalle verflüchtigen sich rasch an der Luft. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen.

b. ***p-Brombenzylchlorid, 1¹,4-Chlorbromtoluol*** $C_6H_4Br_2CH_2Cl$. *B.* Bei 3 bis 4stündigem Erhitzen auf 150° von p-Brombenzylalkohol mit rauch. Salzsäure (ERRERA, *G.* 18, 239). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 38—39°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

c. ***Chlorbromtoluol.*** Beim Chloriren von p-Bromtoluol entstehen o-Chlor-p-Bromtoluol und m-Chlor-p-Bromtoluol (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 465).

o-**Chlordibromtoluol** $C_7H_5ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2.CH_3$. *B.* Durch Bromiren von o-Chlortoluol (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 482). — Nadeln. Schmelzp.: 100°; Siedep.: 275—280°.

Dichlor-p-Bromtoluol $C_7H_5Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von p-Bromtoluol, in Gegenwart von Eisen (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 480). — Breite, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°; Siedep.: 240—250°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Trichlor-p-Bromtoluol $C_7H_4Cl_3Br = C_6HCl_3Br.CH_3$. *B.* Durch Chloriren von p-Bromtoluol (WILLGERODT, SALZMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 55—60°; Siedep.: 265 bis 275°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Tetrachlor-p-Bromtoluol $C_7H_3Cl_4Br = C_6Cl_4Br.CH_3$. *B.* Durch Chloriren von p-Bromtoluol (WILLGERODT, SALZMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 213°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$. **Bromäthylbenzol** C_8H_9Br. a. ***o-Aethylbrombenzol*** $C_6H_4Br.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Bromiren von Aethylbenzol im Dunkeln oder in Gegenwart von Jod (SCHRAMM, *B.* 18, 1273). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 202—204° (i. D.). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, o-Brombenzoësäure.

b. ***p-Aethylbrombenzol*** $C_6H_4Br.C_2H_5$. *B.* Beim Bromiren von Aethylbenzol in der Kälte, unter Zusatz von ½% Jod (THORPE, *Z.* 1871, 131; FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 282). Aus p-Dibrombenzol, Aethyljodid und Natrium (ASCHENBRANDT, *A.* 216, 222). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 199° (F., K.); 204° (A.). Spec. Gew. = 1,34 bei 13,5°.

c. ***1¹-Bromäthylbenzol*** $C_6H_5.CH_2.CHBr$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von 1 Vol. Styrol C_8H_8 mit 3 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 15, 1983). — Gelbliche Flüssigkeit. Riecht rosenähnlich, nach Benzylchlorid. Spec. Gew. = 1,3108 bei 23°. Zerfällt, beim Erwärmen, in HBr und Styrol. Liefert, beim Behandeln mit Benzol und Zinkstaub, einen bei 287—295° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ (?), aus dem, durch Oxydation, eine bei 184—186° schmelzende Säure $C_{15}H_{12}O_3$ entsteht.

Dasselbe (?) ***ω-Bromäthylbenzol*** entsteht, neben Styrol und $C_6H_4(C_2H_4Br)_2$, beim allmählichen Eintragen von 2 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 50 Thln. C_2H_3Br und 23 Thln. Benzol (HANRIOT, GILBERT, *J.* 1884, 562). — Siedep.: 145—150° bei 30 mm.

d. ***1¹-(α)-Bromäthylbenzol*** $C_6H_5.CHBr.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes Aethylbenzol (BERTHELOT, *Bl.* 10, 343). Ueberschüssiges Brom wirkt, im Dunkeln, auf Aethylbenzol ein, unter Bildung von o- und p-Aethylbrombenzol. Am Lichte (besonders rasch an der Sonne) erfolgt aber die Bildung von 1¹-Bromäthylbenzol (SCHRAMM, *B.* 18, 351). Aus Methylphenylcarbinol und HBr (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 142; ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1126). Aus Styrol und HBr (SCHRAMM, *B.* 26, 1710). — Siedet unter erheblicher Zersetzung in HBr und Styrol. Destillirt unzersetzt bei 148—152° bei 500 mm (THORPE, *Z.* 1871, 131); bei 97° bei 17 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 328). Liefert mit Kalisalzen Ester des Methylphenylcarbinols. Liefert mit Brom, an der Sonne, 1¹,1¹-Dibromäthylbenzol $C_6H_5.CBr_2.CH_3$, während im zerstreuten Tageslicht 1¹,1¹-Dibromäthylbenzol und Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ entstehen. Bei 100° und im Dunkeln wird nur Styrolbromid gebildet (SCHRAMM, *B.* 18, 353). Beim Behandeln mit Zinkstaub entsteht symmetrisches Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$.

1¹,1²-Dimbromäthylbenzol, Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Styrol und Brom (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 306). Aus Aethylbenzol und 2 Mol. Brom bei 145—150° (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 493). — *D.* Aus Styrol: GLASER, *A.* 154, 154; ZINCKE, *A.* 216, 288. Man lässt Brom in heifses, reines Aethylbenzol (aus krystallisirtem Benzol bereitet) eintropfen (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 55). Man erwärmt 1¹-Bromäthylbenzol mit 1 Mol. auf 100°, bei Abschluss von Tageslicht (SCHRAMM, *B.* 18, 354). — Blättchen oder breite Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: 74—74,5° (Z.); 73° (MILLER, *B.* 11, 1450; ERDMANN, *A.* 216, 194). Siedet unzersetzt bei 139—141° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 328). Schwer löslich in Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder mit Wasser auf 190°, in HBr und ω-Bromstyrol C_8H_7Br. Liefert, beim Erhitzen mit Kaliumacetat und absolutem Alkohol auf 150—160°, α-Bromstyrol und Styrolenalkohol $C_8H_8(HO)_2$. Mit Silberacetat entstehen α-Bromstyrol, Styrolenalkohol und Benzoësäure. Auch mit Silberbenzoat und Alkohol entsteht nur freier Styrolenalkohol, neben $α-C_8H_7Br$, während mit Silberbenzoat und Toluol Styrolendibenzoat gebildet wird. Auch beim Kochen von Styrolbromid mit Potaschelösung erhält man Styrolenalkohol. Aus Styrolbromid, Benzol und $AlCl_3$ entstehen Bibenzyl (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 338), Anthracen und wenig Brombenzol (SCHRAMM, *B.* 26, 1708).

Tribromäthylbenzol $C_8H_7Br_3$. a. ***1¹,1¹,2¹-Tribromäthylbenzol, Bromstyrolbromid*** $C_6H_5.CBr_2.CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von α-Bromstyrol $C_6H_5.CBr:CH_2$ in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 142). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Ligroïn). Schmelzp.: 37—38°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

b. ***p-Bromstyroldibromid, 4,1¹,2¹-Tribromäthylbenzol*** $C_6H_4Br.CHBr.CH_2Br$. *B.* Man behandelt rohes Bromäthylbenzol erst mit (1 Mol.) Brom im direkten Sonnenlicht, dann mit (1 Mol.) Brom im Dunkeln, unter Erwärmen auf dem Wasserbade (SCHRAMM, *B.* 24, 1333). Man streicht das Produkt auf Thonplatten. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Beim Kochen mit Pottasche entsteht p-Bromphenyläthylenglykol $C_6H_4Br.CH(OH).CH_2(OH)$.

Dibromstyrolbromid $C_8H_6Br_4$. *B.* Aus Dibromstyrol und Brom (KINNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 387). — Zähes Oel. Löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

2. **Derivate des o-Xylols (1,2-Dimethylbenzols). Bromxylol** C_8H_9Br. a. ***3-Bromxylol*** $C_6H_3Br(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, verd. Lösung des Natriumsalzes der 1,2-Xylol-3-Sulfonsäure mit einer Lösung von Brom in HCl (JACOBSEN, DEIKE, *B.* 20, 904). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 206°.

b. ***4-Bromxylol*** $(CH_3)_2.C_6H_3Br$. *B.* Ist das einzige Produkt der Einwirkung von Brom auf kaltgehaltenes o-Xylol, in Gegenwart von etwas Jod (JACOBSEN, *B.* 17, 2372). — Erstarrt unter 0° zu einer langfaserig-krystallinischen Masse. Schmelzp.: —0,2°. Siedep.: 214,5° (i. D.). Spec. Gew. = 1,3693 bei 15°. Liefert, mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam, Paraxylylsäureester. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Brom-o-Toluylsäure.

c. ***1¹-(ω)-Bromxylol (Xylylbromid)*** $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$. *B.* Durch Einleiten von Brom in siedendes o-Xylol (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 15, 1747; 18, 1281). Aus o-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1278). — Prismen. Schmelzp.: 21°. Siedep.: 216—217° bei 742 mm. Spec. Gew. = 1,3811 bei 23°.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2$. a. ***3,4-Dibromxylol*** $(CH_3)_2.C_6H_2Br_2$. *B.* Siehe 4,5-Dibromxylol (JACOBSEN, *B.* 17, 2377). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Schmelzp.: 6,8°; Siedep.: 277°. Spec. Gew. = 1,7842 bei 15°. Liefert mit CH_3J, Natrium und etwas Essigäther viel o-Xylol und etwas 1,2,3-Trimethylbenzol.

b. ***4,5-(s)-Dibromxylol*** $(CH_3)_2.C_6H_2Br_2$. *B.* Entsteht, neben dem 3,4-Derivat, beim Versetzen von Brom-o-Xylol mit (1 Mol.) Brom, in Gegenwart von Jod (JACOBSEN, *B.* 17, 2376). Man trennt beide Isomere durch Eintragen in ein Kältegemisch und Absaugen auf einem Filter des bei möglichst niedriger Temperatur verflüssigten Gemisches. — Sehr große, rhombische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°; Siedep.: 278°. Sehr schwer löslich in eiskaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Alkohol oder Essigsäure.

c. ***1¹2¹-(ω₂)-Dibromxylol (Xylylenbromid)*** $C_6H_4(CH_2Br)_2$. *B.* Wie Xylylbromid (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 18, 1281). Aus o-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1279). — *D.* Man tropft sehr langsam 160 g Brom in 50 g o-Xylol, das konstant auf 125—130° erhitzt wird. Man lässt schliefslich 1 Tag lang stehen, presst dann ab, wäscht mit $CHCl_3$ und krystallisirt aus $CHCl_3$ um (PERKIN, *Soc.* 53, 5). — Große, trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1884, 581) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 94,9° (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 105). Zersetzt sich bei der Destillation. Spec. Gew. = 1,988 bei 0°; spec. Wärme bei 0—50° = 0,183 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Löslich in 6 Thln. Ligroïn, leichter in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in 5 Thln. Aether. Liefert, beim Kochen mit Sodalösung, Phtalalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Phtalsäure oxydirt. Alkohol spaltet aus $1^1,2^1$-Dibrom-o-Xylol viel rascher HBr ab, als aus $1^1,4^1$-Dibrom-p-Xylol, aber langsamer als aus $1^1,3^1$-Dibrom-m-Xylol. Wasser wirkt, bei kurzer Dauer, anders: es zerlegt am raschesten $1^1,4^1$-Dibrom-p-Xylol und am langsamsten das $1^1,3^1$-Dibrom-m-Xylol. NH_3 erzeugt bei 100—120° Di-o-Xylylenammoniumbromid $C_{16}H_{16}N.Br$, bei 170° Di-o-Xylylendiamin $C_{16}H_{18}N_2$.

Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4 = (CH_3)_2.C_6Br_4$. *B.* Aus o-Xylol und Brom, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 17, 2378). — Lange, glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 262° (J.). Schmelzp.: 254—255°; Siedep.: 374—375° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2493). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit verd. HNO_3 und Brom auf 170°, Tetrabromphtalsäure.

4-Chlor-5-Bromxylol $C_8H_8ClBr = (CH_3)_2.C_6H_2ClBr$. *B.* Aus 4-Chlor-o-Xylol, gelöst in $CHCl_3$, und Brom, bei Gegenwart von Eisen (CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] 43, 257). — Sehr lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°.

4,5-Dichlor-3-Bromxylol $C_8H_7Cl_2Br = (CH_3)_2.C_6HCl_2Br$. *B.* Aus 4,5-Dichlor-o-Xylol mit Brom (und Eisen) (CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] 43, 259). — Feine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

3. Derivate des m-Xylols. Bromxylol C_8H_9Br. a. ***4-Bromxylol*** $C_6H_3Br(CH_3)_2$. *B.* Beim Bromiren von m-Xylol (FITTIG, *A.* 147, 31). — Siedep.: 203—204°. Wird durch Chromsäuregemisch zu Brom-m-Toluylsäure oxydirt.

b. ***5-Bromxylol*** $C_6H_3Br(CH_3)_2$. *B.* Aus gebromtem m-Xylidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEWSKI, *A.* 192, 215). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 204°; spec. Gew. = 1,362 bei 20°.

c. ***Xylylbromid (1¹-Bromxylol)*** $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$. *B.* Durch Einleiten von Brom in siedendes m-Xylol (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 15, 1745; 18, 1282). Aus m-Xylol und Brom, an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1277). — Siedet nicht unzersetzt bei 212 bis 215° bei 735 mm. Spec. Gew. = 1,3711 bei 23°. Siedep.: 185° bei 340 mm (POPPE, *B.* 23, 109).

Dibromxylol $C_8H_8Br_2$. a. ***4,6-(s)-Dibromxylol*** $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Bromiren von m-Xylol (FITTIG, *A.* 147, 25; 156, 236). Beim Erwärmen der 6-Bromxylol-4-Sulfonsäure mit Bromwasser (KELBE, STEIN, *B.* 19, 2139). — Schmelzp.: 72°; Siedep.: 255—256°. Liefert, mit Vitriolöl bei 230—240°, v-Dibromxylol.

b. ***2,4-Dibrom-m-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_2Br_2$. *B.* Entsteht, neben 4,6-Dibrom-m-Xylol, beim Behandeln von m-Xylol mit Brom (JACOBSEN, *B.* 21, 2824). Bei ¼stündigem Erhitzen von 4,6-Dibrom-m-Xylol mit Vitriolöl auf 240° (J., *B.* 21, 2827). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei —8°. Siedep.: 269° (i. D.).

c. ***4,5-(?)-Dibromxylol*** erhielt WROBLEWSKI (*A.* 192, 216) beim Behandeln von gebromtem m-Xylidin mit Salpetrigäther. — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 252°.

d. ***1¹,3¹-Dibromxylol (Xylylenbromid)*** $C_8H_8Br_2 = C_6H_4(CH_2Br)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes m-Xylol (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 18, 1282). Aus m-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1278). Aus dem Glykol m-$C_6H_4(CH_2.OH)_2$ und HBr (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 110). — Lange, prismatische monokline (HAUSHOFER, *J.* 1885, 742) Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 77°; spec. Gew. = 1,959 bei 0°; spec. Wärme bei 0—50° = 0,184 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Löslich in 3 Thln. Ligroïn, viel leichter in $CHCl_3$ und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Isophtalsäure oxydirt. Liefert mit Aether bei 160° den Diäthyläther $C_6H_4(CH_2.OC_2H_5)_2$.

Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4 = C_6Br_4(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylol und überschüssigem Brom nach längerem Stehen (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 235). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 241°. Fast gar nicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

Dichlordibromxylol $C_8H_6Cl_2Br_2 = C_6Cl_2Br_2(CH_3)_2$. a. ***4,6-Dichlor-2,5-Dibromxylol.*** *B.* Durch Bromiren von 4,6-Dichlor-m-Xylol (CLAUS, RUNSCHKE, *J. pr.* [2] 42, 125). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 230°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

b. ***2,4-Dichlor-5,6-Dibromxylol.*** *B.* Beim Eintragen von Brom in kaltes o-(v)-Dichlor-m-Xylol (KOCH, *B.* 23, 2320). — Seideglänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Alkohol.

4. **Derivate des p-Xylols. Bromxylol** C_8H_9Br. a. ***2-Bromxylol*** $C_6H_3Br(CH_3)_2$ (JANNASCH, *A.* 171, 82; vgl. FITTIG, JANNASCH, *A.* 151, 283). — Erstarrt bei 0° zu Blättern oder Tafeln, die bei +9—10° schmelzen (JANNASCH). Siedep.: 199,5—200,5°; 205,5° (i. D.) bei 755 mm (JACOBSEN, *B.* 17, 2379; 18, 356). Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig oxydirt zu Brom-p-Toluylsäure.

b. ***1¹-Bromxylol, p-Xylylbromid*** $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$. *D.* Durch Einleiten von Bromdämpfen in siedendes p-Xylol (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 15, 1743; 18, 1279). Aus p-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1277). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 35,5°. Siedep.: 218—220° bei 740 mm. Sehr leicht löslich in siedendem Aether und $CHCl_3$.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2$. a. ***2,6-Dibromxylol*** $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben 2,5-Dibromxylol, beim Bromiren von p-Xylol (JACOBSEN, *B.* 18, 358). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch.

b. ***2,5-(s)-Dibromxylol*** $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Bromiren von p-Xylol in Gegenwart von Jod (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 26). — Blätter oder monokline (MIERS, *Soc.* 57, 975) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75,5° (JANNASCH, *B.* 10, 1357). Siedep.: 261° (JACOBSEN, *B.* 18, 358).

c. ***1¹,4¹-Dibromxylol (Xylylenbromid, Tolylenbromid)*** $C_6H_4(CH_2Br)_2$. *B.* Aus Brom und siedendem p-Xylol (GRIMAUX, *Z.* 1870, 394). — Rhomboidale Blätter (aus Chloroform). Schmelzp.: 143,5°; Siedep.: 240—250° (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 15, 1744; 18, 1280). Spec. Gew. = 2,012 bei 0°; spec. Wärme = 0,180 bei 0—50° (COLSON, *Bl.* 46, 2). 100 Thle. Aether lösen bei 20° 2,65 Thle. (R., W.). Leicht löslich in $CHCl_3$. Beim Auflösen in rauchender HNO_3 entstehen Terephtalaldehyd, Terephtalaldehydsäure und ein Körper $C_{24}H_{20}Br_2O_4$ (s. Terephtalaldehyd) (W. LÖW, *B.* 18, 2072).

1¹,4¹,4¹-Tribromxylol $C_8H_7Br_3 = CH_2Br.C_6H_4.CHBr_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom, in der Wärme, auf p-Xylol (W. LÖW, *A.* 231, 363). — Schmelzp.: 106°. Liefert, beim Kochen mit Wasser, p-Oxymethylbenzaldehyd.

Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4$. a. ***en-Derivat*** $C_6Br_4.(CH_3)_2$. *B.* Beim Bromiren von p-Xylol (JACOBSEN, *B.* 18, 359). — Lange, feine Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 253°. Siedet fast unzersetzt bei 355°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol.

b. ***1¹,1¹,4¹,4¹-Tetrabromxylol*** $C_6H_4(CHBr_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Brom in, erst auf 140°, dann auf 170° und zuletzt auf 200° erhitztes, p-Xylol (HÖNIG, *M.* 9, 1150). — Glänzende, monokline (KOHN, *M.* 9, 1151) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und kaltem $CHCl_3$, leicht in Benzol.

Chlorbromxylol $C_8H_8ClBr = (CH_3)_2C_6H_2ClBr$. *B.* Beim Eintragen von (11,5 g) Brom in (10 g) Chlor-p-Xylol, vermischt mit Eisenfeile (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] 39, 403). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 66°.

Dichlorbromxylol $C_8H_7Cl_2Br = (CH_3)_2.C_6HCl_2Br$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben Dichlordibromxylol, aus (5 g) Dichlor-p-Xylol mit (4,6 g) Brom und etwas Eisenfeile (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] 39, 406). Man schüttelt nach 3 Tagen mit kaltem Alkohol aus und löst den Rückstand in kochendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zuerst Dichlordibromxylol heraus. — Nadeln. Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol u. s. w.

Trichlorbromxylol $C_8H_6Cl_3Br = (CH_3)_2.C_6Cl_3Br$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in Chlorbrom-p-Xylol, in Gegenwart von Eisenfeile (WILLGERODT, WOLFIEN). Man extrahirt mit kaltem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Alkohol um. — Nadeln (aus heifsem Alkohol). Sublimirbar. Schmelzp.: 219°.

Chlordibromxylol $C_8H_7ClBr_2 = (CH_3)_2.C_6HClBr_2$. *B.* Man tröpfelt, unter Kühlung und beständigem Schütteln, (3,8 g) Brom zu (5 g) Chlorbrom-p-Xylol, das mit etwas Eisenfeile versetzt ist (WILLGERODT, WOLFIEN). Man behandelt nach 2 Tagen mit Alkohol in

der Kälte und löst den Rückstand in kochendem Alkohol. Zuerst krystallisirt Chlortribrom-p-Xylol heraus. — Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 93°.

Dichlordibromxylol $C_8H_6Cl_2Br_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2Br_2$. *B.* Siehe Dichlorbrom-p-Xylol (WILLGERODT, WOLFIEN). — Nadeln. Schmelzp.: 226°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol. Leichter löslich als Dichlorbrom-p-Xylol.

Chlortribromxylol $C_8H_6ClBr_3 = C_6(CH_3.Cl.Br.CH_3.Br.Br)$. *B.* Aus (10 g) Chlor-p-Xylol mit (34,2 g) Brom, in Gegenwart von Eisenfeile (WILLGERODT, WOLFIEN). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 234°.

4. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Normalpropylbenzols** $C_6H_5.C_3H_7$. **Brompropylbenzol** $C_9H_{11}Br$. a. ***o-Brompropylbenzol*** $C_6H_4Br.C_3H_7$. *B.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Versetzen von Propylbenzol mit überschüssigem Brom, an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1274). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 221—223° (i. D.).

b. ***p-Brompropylbenzol.*** *D.* Man trägt (1 Mol.) Brom in, auf 0° abgekühltes und mit Jod versetztes, Propylbenzol ein (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 101). — Flüssig. Siedep.: 220° (kor.). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 ($KMnO_4$ wirkt kaum ein), p-Brombenzoësäure.

Dibrompropylbenzol $C_9H_{10}Br_2$. a. ***1¹,1²-(αβ)-Dibrompropylbenzol (Allylbenzolbromid)*** $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Allylbenzol und Brom (RÜGHEIMER, *A.* 172, 131; RADZISZEWSKI, *J.* 1874, 393; PERKIN, *J.* 1877, 382). Aus Propylbenzol und Brom bei 160° (RADZISZEWSKI) oder erst an der Sonne und dann, im Dunkeln, in der Hitze (SCHRAMM, *B.* 18, 1275). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem.

b. ***1¹,1¹-(β₂)-Dibrompropylbenzol*** $C_6H_5.CBr_2.CH_2.CH_3$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Propylbenzol im Dunkeln (SCHRAMM, *B.* 18, 1275). — Flüssig.

4,1¹,1²-Tribrompropylbenzol $C_9H_9Br_3 = C_6H_4Br.CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Man behandelt rohes Brompropylbenzol erst mit (1 Mol.) Brom im direkten Sonnenlicht, dann mit (1 Mol.) Brom im Dunkeln auf dem Wasserbade (SCHRAMM, *B.* 24, 1336). — Lange glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol.

Tetrabrompropylbenzol $C_9H_8Br_4$. Zähflüssige Masse (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 327).

Verbindungen $C_6H_5.C_3H_4Br_3$, $C_6H_5.C_3H_4Br_2Cl$ s. Styron $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.OH$.

Verbindung $C_6H_5.CBr_2.CBr_2.CH_3$ s. Phenylallylen C_9H_8.

2. **Derivate des Isopropylbenzols (Cumol)** $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. **Bromisopropylbenzol** $C_9H_{11}Br = C_6H_4Br.C_3H_7$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus o-Isopropylphenol $C_3H_7.C_6H_4.OH$ und PBr_5 (FILETI, *G.* 16, 131). — Flüssig. Siedep.: 205—207° (kor.) bei 740,6 mm von 0°.

b. ***p-Derivat.*** Siedep.: 218—220°; spec. Gew. = 1,3223 bei 13° (MEUSEL, *Z.* 1867, 322). Siedep.: 217°; spec. Gew. = 1,3014 bei 15° (JACOBSEN, *B.* 12, 430). Siedep.: 216° (kor.) (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 93). Wird durch Kochen mit einer Lösung von $KMnO_4$ kaum verändert. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 (spec. Gew. = 1,2) entsteht p-Brombenzoësäure.

Pentabromisopropylbenzol $C_9H_7Br_5$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Cumol mit überschüssigem Brom in der Kälte (MEUSEL). — Nadeln. Schmelzp.: 97° (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 326). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem

3. **Derivat des o-Aethyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. **2-Bromäthyltoluol** $C_9H_{11}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_2H_5$. — Flüssig. Siedep.: 220—221° (CLAUS, PIESZCEK, *B.* 19, 3088). Wird durch Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) nicht verändert. Beim Erhitzen damit auf 200° entsteht Brom-o-Toluylsäure (Schmelzp.: 118°).

4. **Derivat des m-Aethyltoluols.** **3¹,3²-Dibromäthyltoluol** $C_9H_{10}Br_2 = CH_3.C_6H_4.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus m-Methylstyrol $CH_3.C_6H_4.C_2H_3$ und Brom (MÜLLER, *B.* 20, 1216). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 45°.

5. **Derivat des p-Aethyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. **Bromäthyltoluol** $C_9H_{11}Br$. a. ***2-Bromäthyltoluol*** $CH_3.C_6H_3Br.C_2H_5$. *B.* Beim Bromiren von p-Aethyltoluol bei 0° (REMSEN, MORSE, *B.* 11, 225). — Geht bei der Oxydation, durch Chromsäuregemisch, in m-Brom-p-Toluylsäure über.

b. ***4¹-Bromäthyltoluol*** $C_9H_{11}Br = CH_3.C_6H_4.CHBr.CH_3$. *B.* Aus p-Aethyltoluol und (1 Mol.) Brom im direkten Sonnenlicht (SCHRAMM, *B.* 24, 1332). — Erstarrt nicht bei —20°. Nicht unzersetzt flüchtig. Alkoholisches Kali erzeugt wenig p-Methylstyrol.

4[1],4[2]-Dibromäthyltoluol, p-Methylstyroldibromid $C_9H_{10}Br_2 = CH_3.C_6H_4.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus p-Methylstyrol $CH_3.C_6H_4.CH:CH_2$ und Brom oder besser beim Behandeln von p-Aethyltoluol erst mit (1 Mol.) Brom im direkten Sonnenlicht, dann mit (1 Mol.) Brom im Dunkeln auf dem Wasserbade (SCHRAMM, *B.* 24, 1332). - Lange feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 44,5°.

6. **Derivat des 1,2,3-Trimethylbenzols** v-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Tribromhemimellithen** $C_9H_9Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_3$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245° (JACOBSEN, *B.* 19, 2517). Sehr schwer löslich in Alkohol.

7. **Derivate des 1,2,4-Trimethylbenzols** a-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Bromcumol** $C_9H_{11}Br$. a. ***3-Bromcumol*** $C_6H_2Br(CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln der 3-Bromcumol-5-Sulfonsäure mit Wasserdampf bei 200—215° (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1551). Entsteht, neben dem festen s-Brompseudocumol, beim Bromiren von Pseudocumol (JACOBSEN, *B.* 21, 2822). Man kühlt das flüssige Brompseudocumol auf —20° bis —25° ab, saugt die festen Antheile ab und behandelt das Filtrat mit SO_3HCl. Das erhaltene Säurechlorid wird durch alkoholisches Natron zerlegt, das Natriumsalz wiederholt umkrystallisirt und durch Salzsäure bei 180° zerlegt. — Bleibt bei —25° flüssig. Siedep.: 226—229° (K., P.), 237—238° (i. D.) (J.). Liefert mit H_2SO_4 wieder dieselbe Sulfonsäure, aus welcher es dargestellt war.

b. ***5-Bromcumol*** (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 323). Aus 5-Pseudocumidin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (NÖLTING, T. BAUMANN, *B.* 18, 1446). Aus Pseudocumoldiazopiperidid $C_6H_2(CH_3)_3N:N.NC_5H_{10}$ und konc. HBr (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 233). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 73°. Siedep.: 233—235° (W., H.). Beim Behandeln mit kalter, schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei v-Brompseudocumolsulfonsäuren, neben wenig Tribrompseudocumol (JACOBSEN, *B.* 22, 1580).

c. ***6-Bromcumol.*** *B.* Beim Erhitzen der 6-Brompseudocumol-3-Sulfonsäure mit HCl auf 170° (JACOBSEN, *B.* 19, 1223). — Bleibt bei —10 bis —15° flüssig. Siedep.: 236—238°.

Dibromcumol $C_9H_{10}Br_2$. a. ***3,6-Dibromcumol*** $C_6H_2Br_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumol und Brom im Dunkeln (SCHRAMM, *B.* 19, 217). Man fraktionnirt das Produkt und löst den bei 292—300° siedenden Antheil in warmem Ligroïn. Hierbei scheidet sich zunächst Tribromcumol aus (JACOBSEN, *B.* 19, 1221). — Lange, platte, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63,6°; Siedep.: 293—294° (i. D.) (J.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit SO_3HCl: Dibromcumolsulfonsäure, Monobromcumolsulfonsäure und Tribromcumol.

b. ***ω_2-Dibromcumol*** $CH_3.C_6H_3(CH_2Br)_2$. *B.* Aus Cumol und (2 Mol.) Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 19, 218). Aus Cumol und Brom bei 140° (HJELT, GADD, *B.* 19, 867). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—97,5°. Leicht löslich in Benzol. Nicht destillirbar. Giebt, beim Kochen mit Sodalösung, Pseudocumenylalkohol $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$.

Tribromcumol $C_9H_9Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_3$. *B.* Beim Bromiren von Pseudocumol (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 264). Entsteht, neben $C_9H_9Br_2.SO_3H$ und $C_9H_{10}Br.SO_3H$, bei der Einwirkung von SO_3HCl auf Dibrompseudocumol (JACOBSEN, *B.* 19, 1222). — Schmelzp.: 225—226° (FITTIG, LAUBINGER); 233° (J.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig, leicht in heifsem Toluol. Sublimirbar.

Fluorbrompseudocumol $C_9H_{10}FlBr = C_6HFlBr(CH_3)_3$. Flüssig. Siedep.: 225—230° (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1112). Vitriolöl erzeugt Fluordibrompseudocumol und Fluorbrompseudocumolsulfonsäure.

Fluordibrompseudocumol $C_9H_9FlBr_2 = C_6FlBr_2(CH_3)_3$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144° (T., M.).

8. **Derivate des Mesitylens, 1,3,5-Trimethylbenzol** s-$C_3H_3(CH_3)_3$ (FITTIG, STORER, *A.* 147, 6).

Brommesitylen $C_9H_{11}Br$. a. ***Brommesitylen*** $C_6H_2Br(CH_3)_3$. Aus Brom und kalt gehaltenem Mesitylen (F., ST.), im Dunkeln (SCHRAMM, *B.* 19, 212). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —1°. Siedep.: 225°; spec. Gew. = 1,3191 bei 10°. Chromsäuregemisch oxydirt zu Brommesitylensäure $C_9H_9BrO_2$.

b. ***1[1]-Brommesitylen (Mesitylbromid)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Br$. *D.* Man lässt auf Mesitylen, bei 135—145°, zwei Drittel der theoretischen Menge Brom einwirken (WISPEK, *B.* 16, 1577; COLSON, *A. ch.* [6] 6, 89). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 37,5 bis 38°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 229—231° bei 740 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dibrommesitylen $C_9H_{10}Br_2$. a. ***2,4-Dibrommesitylen*** $C_6HBr_2(CH_3)_3$. *D.* Man lässt Brom (2 Mol.) auf Mesitylen im Dunkeln einwirken (SCHRAMM, *B.* 19, 212). — Lange

Nadeln. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 285° (F., St.). Schmelzp.: 64°; Siedep.: 276—278° (Süssenguth, *A.* 215, 248). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, Dibrommesitylensäure $C_9H_8Br_2O_2$. Wird, beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, in Bromdinitromesitylen übergeführt.

b. ***$1^1,3^1$-Dibrommesitylen*** $CH_3.C_6H_3(CH_2.Br)_2$. *B.* Beim Behandeln von siedendem Mesitylen mit Bromdampf (Colson, *A. ch.* [6] 6, 91). Beim Behandeln des Alkohols s-$CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$ mit HBr (Robinet, Colson, *Bl.* 40, 110). — Längliche Prismen. Schmelzp.: 66,4°. Sehr leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol (von 90%), fast unlöslich in kaltem Alkohol.

c. ***$1^1,4$-Dibrommesitylen*** $(CH_3)_2.C_6H_2Br.CH_2Br$. *B.* Aus Mesitylen und einem Mol. Brom an der Sonne (Schramm, *B.* 19, 213). — Bleibt bei —19° flüssig. Zersetzt sich völlig bei der Destillation. Liefert mit Kaliumacetat das Acetat des p-Brommesitylalkohols.

Tribrommesitylen $C_9H_9Br_3$. a. ***2,4,6-Tribrommesitylen*** $C_6Br_3(CH_3)_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol) oder kleine Prismen (aus Benzol). Krystallisirt triklin (Henniges, *J.* 1882, 446). Schmelzp.: 224°. In kaltem Alkohol fast unlöslich, sehr schwer in heifsem [Unterschied vom Dibrommesitylen $C_6HBr_2(CH_3)_3$] (vgl. Hofmann, *A.* 71, 128).

b. ***$1^1,3^1,5^1$-Tribrommesitylen*** $C_6H_3(CH_2Br)_3$. *B.* Beim Behandeln von Mesitylen mit Brom bei Siedehitze (Colson, *A. ch.* [6] 6, 96). — Nadeln. Schmelzp.: 94,5°. Siedet bei 210—220° im Vakuum.

c. ***ω_2-Tribrommesitylen*** $CH_3.C_6H_2Br(CH_2Br)_2$. *B.* Beim Kochen des Alkohols $CH_3.C_6H_2Br(CH_2.OH)_2$ mit konc. HBr (Colson, *A. ch.* [6] 6, 101). Bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylen (Colson, *Bl.* 41, 362). — Krystalle. Schmelzp.: 81°.

d. $1^1,3^1,4$-***Tribrommesitylen*** $CH_3.C_6H_2Br(CH_2Br)_2$. *B.* Aus $1^1,4$-Dibrommesitylen und Brom, an der Sonne (Schramm, *B.* 19, 215). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—122°. Giebt an alkoholisches Silbernitrat zwei Atome Brom ab.

$1^1,3^1$-Dichlor-(en)-Brommesitylen $C_9H_9Cl_2Br = CH_3.C_6H_2Br(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Alkohol $CH_3.C_6H_2Br(CH_2.OH)_2$ und koncentrirter Salzsäure (Colson, *A. ch.* [6] 6, 101). — Schmelzp.: 75—76°.

5. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. Derivate des Normalbutylbenzols $C_6H_5.C_4H_9$. Brombutylbenzol $C_{10}H_{13}Br = C_6H_4Br.C_4H_9$. *B.* Aus normalem Butylbenzol mit Brom (und Jod) (Schramm, *B.* 24, 1336). — Siedep.: 240—242° (i. D.).

Bromderivate $C_{10}H_{12}Br$. a. $1^3,1^4$-***Dibrombutylbenzol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Phenylbutylen $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$ und Brom (Aronheim, *A.* 171, 229). — Schweres Oel. Wird das Bromid über glühenden Aetzkalk geleitet, so entsteht Naphtalin.

b. ***$1^1,1^2$-Dibrombutylbenzol*** $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Butenylbenzol und Brom (Perkin, *J.* 1877, 382; *Soc.* 35, 140; Radziszewski, *B.* 9, 261). Beim Behandeln von Butylbenzol mit 1 Mol. Brom an der Sonne und dann nochmals mit 1 Mol. Brom bei 100°, aber im Dunkeln (Schramm, *B.* 18, 1276). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 70°.

c. ***$1^1,1^1$-Dibrombutylbenzol*** $C_6H_5.CBr_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Butylbenzol und 2 Mol. Brom an der Sonne (Schramm). — Oelig. Sehr unbeständig. Giebt an alkoholische Silberlösung alles Brom ab.

d. ***$1^1,1^4$-Dibrombutylbenzol*** $C_6H_5.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus Phenylbutylenglykol und rauch. HBr bei 100° (Marshall, Perkin, *Soc.* 59, 891). — Sehr dickflüssig.

$1^1,1^2,4$-Tribrombutylbenzol $C_{10}H_{11}Br_3 = C_6H_4Br.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$. *B.* Man behandelt Brombutylbenzol erst mit (1 Mol.) Brom im direkten Sonnenlicht, dann mit (1 Mol.) Brom im Dunkeln, bei 100° (Schramm, *B.* 24, 1337). — Glänzende Blättchen oder platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

2. Derivat des sekundären Butylbenzols. p-Brombutylbenzol $C_{10}H_{13}Br = C_6H_4Br.CH(CH_3).C_2H_5$. Erstarrt nicht bei —18°. — Siedep.: 235,5—237° (i. D.) bei 739 mm (Schramm, *M.* 9, 847).

3. Derivate des Isobutylbenzols $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)_2$. Bromisobutylbenzol $C_{10}H_{13}Br = C_6H_4Br.C_4H_9$. a. ***m-Derivat.*** *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine erwärmte, alkoholische Lösung von m-Brom-p-Aminoisobutylbenzol (Gelzer, *B.* 21, 2944). — Siedep.: 231 bis 232° (i. D.) bei 710 mm. Wird von verd. Salpetersäure zu m-Brombenzoësäure oxydirt.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Bromiren von Isobutylbenzol in Gegenwart von etwas Jod (Schramm, *M.* 9, 617, 846). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 232—233,5° (i. D.) bei 739 mm. Wird von $KMnO_4$ nur schwer zu p-Brombenzoësäure oxydirt.

Dibromisobutylbenzol $C_{10}H_{12}Br_2$. a. ***1¹,1²-Dibromisobutylbenzol*** $C_6H_5.CHBr.CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylenbenzol $C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$ und Brom (PERKIN, *Soc.* 35, 138). — Bleibt bei —20° flüssig; mit alkoholischem Kali liefert es öliges Bromisobutenylbenzol $C_{10}H_{11}Br$, welches mit Brom das krystallisirte **Bromid** $C_{10}H_{11}Br_3$ (Schmelzp.: 63,5°) giebt. Dieses Tribromid löst sich leicht in Aether und Ligroïn, aber wenig in kaltem Alkohol oder Eisessig.

b. ***3,5-Dibromisobutylbenzol*** $C_4H_9.C_6H_3Br_2$. *B.* Aus m-Bromisobutylbenzol und Brom, bei Gegenwart von Jod (GELZER, *B.* 21, 2956). — Flüssig. Siedep.: 276—277° (i. D.) bei 718 mm. Wird von verdünnter Salpetersäure zu 3,5-Dibrombenzoësäure oxydirt.

Bromtertiärbutylbenzol $C_{10}H_{13}Br = C_6H_4Br.C(CH_3)_3$ (?). Schmelzp.: 13—14°; Siedep.: 230—230,5° (i. D.) bei 736 mm (SCHRAMM, *M.* 9, 617, 1848; spec. Gew. = 1,2572 bei 15°. Wird von $KMnO_4$ gar nicht, von Chromsäuregemisch nur sehr schwierig angegriffen.

4. **Derivate des o-Diäthylbenzols. Tetrabrom-o-Diäthylbenzol** $C_{10}H_{10}Br_4 = (C_2H_5)_2C_6Br_4$. Derbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64,5° (VOSWINKEL, *B.* 21, 3501).

5. **Derivate des m-Diäthylbenzols. Bromdiäthylbenzol** $C_{10}H_{13}Br = C_6H_3Br.(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedet gegen 238° (VOSWINKEL, *B.* 21, 2830).

Tetrabromdiäthylbenzol $C_{10}H_{10}Br_4 = C_6Br_4(C_2H_5)_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74° (VOSWINKEL).

6. **Derivate des p-Diäthylbenzols. ex-Tribromdiäthylbenzol** $C_{10}H_{11}Br_3 = C_6H_4(C_4H_7Br_3)$. *B.* Beim Eintragen von 72 g Brom in auf 155° erhitztes p-Diäthylbenzol (FOURNIER, *Bl.* [3] 7, 652). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°.

ex-Tetrabromdiäthylbenzol $C_{10}H_{10}Br_4 = C_6H_4(C_4H_6Br_4)$. *B.* Beim Eintröpfeln von 120 g Brom in 25 g auf 155° erhitztes p-Diäthylbenzol (FOURNIER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 157°.

en-Tetrabrom-p-Diäthylbenzol $C_{10}H_{10}Br_4 = (C_2H_5)_2.C_6Br_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112° (VOSWINKEL, *B.* 22, 316).

7. **Derivat des o-Cymols. 4,5-Dibrom-o-Cymol** $C_{10}H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$. *B.* Aus o-Cymol, Brom (und Eisenpulver), in der Kälte (CLAUS, RAPS, *J. pr.* [2] 43, 573). — Flüssig. Siedep.: 285°.

8. **Derivat des p-Aethylpropylbenzols. 2,5-Dibrom-p-Cymol** $C_{10}H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$. *B.* Durch Bromiren von p-Methylnormalpropylbenzol (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 578). — Flüssig. Siedep.: 283—284°.

9. **Derivate des m-Isocymols** (1,3-**Methylmethoäthylphen**). **Bromisocymol** $C_{10}H_{13}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_3H_7$. a. (α)-6-***Bromisocymol.*** *B.* Durch Eintragen einer Lösung von Brom in HBr in eine wässerige Lösung von α-m-Isocymolsulfonsäure (KELBE, *B.* 15, 40). Beim Destilliren des Ammoniaksalzes der β-Bromisocymolsulfonsäure (KELBE, CZARNOMSKI, *A.* 235, 281). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 225°. Liefert mit verdünnter Salpetersäure 6-Brom-m-Toluylsäure und mit koncentrirter Salpetersäure Bromnitroisocymol.

b. ***4-Bromisocymol.*** *B.* Beim Zerlegen von gebromter α-m-Isocymolsulfonsäure mit koncentrirter HCl (KELBE, CZARNOMSKI, *A.* 235, 293). — Flüssig. Siedep.: 224°. Wird von verdünnter Salpetersäure viel schwerer angegriffen als das α-Derivat. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 130—135°, im Rohr, entsteht 4-Brom-3-Toluylsäure (CH_3 = 1), welche, bei weiterer Oxydation, in 4-Bromisophtalsäure übergeht.

4,6-Dibrom-m-Isocymol $C_{10}H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_2Br.C_3H_7$. *B.* Durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von β-Bromisocymolsulfonsäure mit Brom auf 80° (KELBE, CZARNOMSKI, *A.* 235, 282). Aus m-Cymol, Brom (und Eisen) (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 568). — Flüssig. Siedep.: 272—273° (K., Cz.); 281—283° (CL., H.).

10. **Derivate des p-Methylisopropylbenzols (Cymol)** $p-CH_3.C_6H_4.C_3H_7$.

Bromcymol $C_{10}H_{13}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_3H_7$. a. ***2-Bromcymol.*** *B.* Beim Bromiren von Cymol in Gegenwart von Jod (LANDOLPH, *B.* 5, 267; vgl. FITTICA, *A.* 172, 310). Beim Erwärmen von Cymolsulfonsäure mit Bromwasser (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1732). — Siedep.: 233—235° (i. D.). Spec. Gew. = 1,269 bei 17,5°. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit CH_3J und Na oder mit CO_2 und Na, das Brom zu eliminiren.

b. ***3-Bromcymol.*** *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-p-Cymol-6-Sulfonsäure mit Schwefelsäure (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1731). — *D.* Man übergieſst, unter Abkühlen, 45 g PBr_3 mit 26 g Brom und trägt dann 100 g Thymol ein. Das Gemisch wird einige Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann zwei bis drei Stunden lang, auf dem

Sandbade, nahe zum Sieden erhitzt. Man destillirt dann mit Wasser, wäscht das Oel im Destillat mit Kalilauge und rektificirt (FILETI, CROSA, *G.* 16, 292). — Siedep.: 232—233° (i. D.) bei 740,9 mm von 0°. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,29) entstehen Bromcuminsäure, Bromnitro-p-Toluylsäure, Bromterephtalsäure und Bromnitrocymol.

2,5-Dibromcymol $C_{10}H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$. *B.* Beim Bromiren von Cymol (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 903). Entsteht auch bei der Einwirkung von PBr_5 auf 6-Bromthymol (MAZZARA, *G.* 18, 518). — Flüssig. Siedep.: 272°; spec. Gew. = 1,596 bei 14°. Giebt, bei der Oxydation, eine Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ und dann p-Dibromterephtalsäure. Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure entstehen: Dibromdinitrocymol, Dibromdinitrotoluol und Dibromnitrotoluol.

3-Chlor-6-Bromcymol $CH_3.C_6H_2ClBr.C_3H_7$. *B.* Aus 6-Bromthymol und PCl_5 (PLANCHER, *G.* 23 [2] 69). — Entsteht auch beim Bromiren von 3-Chlorcymol (PL.). — Flüssig. Siedep.: 259—261° bei 750,9 mm.

11. **Derivat des 1,2,4-Dimethyläthylbenzols** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **Tribromäthyl-o-Xylol** $C_{10}H_{11}Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 93° (STAHL, *B.* 23, 992).

12. **Derivate des 1,3,4-Dimethyläthylbenzols** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **6-Bromdimethyläthylbenzol** $C_{10}H_{13}Br = (CH_3)_2.C_6H_2Br.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 247—248° (TÖHL, GEYGER, *B.* 25, 1534).

Tribromäthyl-m-Xylol $C_{10}H_{11}Br_3$. Grofse, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (STAHL, *B.* 23, 989).

13. **Derivate des 1,3,5-Dimethyläthylbenzols** $C_6H_3(CH_3)_2.C_2H_5$. **Tribromdimethyläthylbenzol** $C_{10}H_{11}Br_3 = s\text{-}C_6Br_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218° (JACOBSEN, *B.* 7, 1434); 216—217° (TÖHL, GEYGER, *B.* 25, 1534). Destillirt unzersetzt weit über 300°. Sublimirt bei niederer Temperatur. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Das isomere **Dimethyläthylbenzol** aus Mesitylen (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689) gab mit (4 At.) Brom ein **Dibromderivat** $C_{10}H_{12}Br_2$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirte und bei 196—202° schmolz.

14. **Derivate des Prehnitols (v-1,2,3,4-Tetramethylbenzols)** $C_6H_2(CH_3)_4$. **Bromprehnitol** $C_{10}H_{13}Br = C_6HBr(CH_3)_4$. Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 30°; Siedep.: 265° (TÖHL, *B.* 25, 1526). Zerfällt, durch warme H_2SO_4, in Prehnitol und Dibromprehnitol.

Dibromprehnitol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$. *B.* Aus v-Tetramethylbenzol und Brom in Gegenwart von Jod (JACOBSEN, *B.* 19, 1213). Beim Stehen von Bromprehnitol mit Vitriolöl oberhalb 30° (TÖHL, *B.* 25, 1527). — Lange Prismen (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 210°.

15. **Derivate des Isodurols (1,2,3,5-Tetramethylbenzols)** $a\text{-}C_6H_2(CH_3)_4$.

Bromtetramethylbenzol $C_{10}H_{13}Br = C_6HBr(CH_3)_4$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch blätterig. Siedep.: 252—254° (BIELEFELDT, *A.* 198, 388).

Dibromtetramethylbenzol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 199° (JANNASCH, *B.* 8, 356); 209° (JACOBSEN, *B.* 15, 1853). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

16. **Derivate des Durols (1,2,4,5-Tetramethylbenzols)** $s\text{-}C_6H_2(CH_3)_4$. **Monobromdurol** $C_{10}H_{13}Br = C_6HBr(CH_3)_4$. *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Durol, bei 0°, mit Brom, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann mit Wasser, wobei zunächst Bromdurol und später Dibromdurol übergeht (GISSMANN, *A.* 216, 210). — Dünne, perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Siedep.: 262—263° (JACOBSEN, *B.* 20, 2837). Schmelzp.: 61°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Dibromdurol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$. *B.* Beim Bromiren von Durol (FITTIG, JANNASCH). Bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Bromdurol mit 8 Thln. Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 20, 2838). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199° (FITTIG, JANNASCH, *Z.* 1870, 161); 202—203° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 515). Siedep.: 317° (JACOBSEN, *B.* 20, 2838). Liefert, bei 10—12tägigem Stehen mit 8 Thln. Vitriolöl, Dibromdurol und Durol, (resp. Hexamethylbenzol und Sulfonsäuren des Pseudocumols und v-Tetramethylbenzols) (J.). Wird von kaltem Vitriolöl kaum angegriffen. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heifsem.

6. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Derivate des Normal-Amylbenzols** $C_6H_5.C_5H_{11}$.

$1^1,1^5$-Dibromamylbenzol $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_5.CHBr.[CH_2]_3.CH_2Br$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von (2 Mol.) PBr_5 in ein Gemisch aus 1 Thl. ω-Phenylpentamethylenglykol $C_6H_5.CH(OH).C_4H_8.OH$ und 30 Thln. $CHCl_3$ (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 314). — Dickes Oel. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Dibromderivat $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_5.C_5H_9.Br_2$. Siehe Phenylamylen $C_{11}H_{14}$.

2. **Derivate des Isoamylbenzols** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

p-Bromisoamylbenzol $C_{11}H_{15}Br = C_6H_4Br.C_5H_{11}$. Siedep.: 253—255° (i. D.) bei 736 mm; spec. Gew. = 1,2144 bei 75° (SCHRAMM, *M.* 9, 850). Wird von Oxydationsmitteln nur schwierig zu p-Brombenzoësäure oxydirt.

Dibromderivat $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_5.C_5H_9Br_2$. Siehe Phenylisoamylen $C_{11}H_{14}$.

Tribromisoamylbenzol $C_{11}H_{13}Br_3 = C_6H_2Br_3.C_5H_{11}$. *B.* Beim Bromiren von Isoamylbenzol erst in der Kälte und dann im Rohr bei 100° (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 161). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

3. **Derivat des Aethopropylbenzols** $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$. **Bromdiäthylphenylmethan** $C_{11}H_{15}Br = C_6H_5.CH(C_2H_5).CHBr.CH_3$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Diäthylphenylmethan (DAFERT, *M.* 4, 620). — Gelbliches, heftig riechendes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 77—80° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,2834 bei 21°. Raucht an der Luft. Zerfällt, beim Kochen mit viel Wasser, leicht in HBr und Amenylbenzol $C_{11}H_{14}$.

4. **Derivat des Aethylisopropylbenzols** $C_2H_5.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. **$1^1,1^2$-Dibromderivat** $C_{11}H_{14}Br_2 = CH_2Br.CHBr.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. Siehe Vinylisopropylbenzol $C_{11}H_{14}$.

5. **Derivat des m-Butyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C_4H_9$. **$3^3,3^4$-Dibromderivat** $C_{11}H_{14}Br_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. Siehe Tolylbutylen $C_{11}H_{14}$.

6. **Derivat des 1,3,5-Methyldiäthylbenzols** s-$CH_3.C_6H_3.(C_2H_5)_2$.

2,4,6-Tribromdiäthyltoluol $C_{11}H_{13}Br_3 = CH_3.C_6Br_3(C_2H_5)_2$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 206° (JACOBSEN, *B.* 7, 1435). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

7. **Derivate der Dimethylpropylbenzole. Verbindungen** $C_{11}H_{13}Br$. **3,5,6-Tribrom-4-Propyl-1,2-Xylol** $(CH_3)_2.C_6Br_3.C_3H_7$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 48° (UHLHORN, *B.* 23, 2350).

2,5,6-Tribrom-4-Propyl-1,3-Xylol $(CH_3)_2.C_6Br_3.C_3H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 39° (UHLHORN, *B.* 23, 2350).

2,5,6-Tribrom-2-Propyl-1,4-Xylol $(CH_3)_2.C_6Br_3.C_3H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 49° (UHLHORN, *B.* 23, 2350).

2,5,6-Trimbromisopropyl-1,3,4-m-Xylol $(CH_3)_2.C_6Br_3.CH(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 261° (UHLHORN, *B.* 23, 2351).

8. **Derivat des Laurols** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3)_2$. **Tribromlaurol** $C_{11}H_{13}Br_3$. *B.* Aus Laurol und Brom, in der Kälte (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 149). — Nadeln. Schmelzpunkt: 125°.

Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 93) giebt Laurol $C_{10}H_{14}$, beim Bromiren, **Dibromlaurol** $C_{10}H_{12}Br_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 201°, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

9. **Derivat des 1,2,5-Trimethyl-4-Aethylbenzols. 3,6-Dibromtrimethyläthylbenzol** $C_{11}H_{14}Br_2 = (CH_3)_3.C_6Br_2(C_2H_5)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218° (TÖHL, KARCHOWSKI, *B.* 25, 1531). Schwer löslich in Alkohol.

10. **Derivat des Pentamethylbenzols** $C_6H(CH_3)_5$. **Brompentamethylbenzol** $C_{11}H_{15}Br = C_6Br(CH_3)_5$. *B.* Aus Pentamethylbenzol und Brom, in der Kälte, in Gegenwart von etwas Jod (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 473). — Krystalle. Schmelzp.: 160,5°. Siedep.: 288—290°.

7. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Dibrom-p-Dipropylbenzol** $C_{12}H_{16}Br_2 = C_6H_2Br_2(C_3H_7)_2$. *D.* Man tropft überschüssiges Brom in abgekühltes p-Dipropylbenzol (H. KÖRNER, *A.* 216, 227). — Glänzende Nadeln oder rechteckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°.

2. **Derivate des p-Propylisopropylbenzols. 2-Brom-1-Methoäthyl-4-Propylbenzol** $C_{12}H_{17}Br = CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3Br.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 265° (i. D.) bei 738,6 mm (FILETI, *G.* 21, 9). Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entstehen o- und m-Brompropylbenzoësäure, m-Bromcuminsäure und Bromterephtalsäure.

en-Dibromderivat $C_{12}H_{16}Br_2 = (C_3H_7)_2.C_6H_2Br_2$. Bleibt im Kältegemisch flüssig. Nicht destillirbar (F.).

3. **Tribrom-p-Isoamyltoluol** $C_{12}H_{15}Br_3 = CH_3.C_6HBr_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Isoamyltoluol und Brom im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 165). — Dickflüssige, fadenziehende Masse, löslich in sehr viel heifsem Alkohol.

4. ω_6-**Hexabromhexamethylbenzol** $C_{12}H_{12}Br_6 = C_6(CH_2Br)_6$. *B.* Aus Hexamethylbenzol, Brom und etwas Wasser bei 100° (HOFMANN, *B.* 13, 1732; FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 468). — Rhombische Tafeln (aus Aethylenbromid). Schmelzp.: 227° (H.); 255° (F., C.). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, CCl_4, Benzol.

5. **Bromide** $C_{12}H_{16}Br_2$ der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$. Siehe Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$.

8. Derivat des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{20}$.

Dibromid des Isopropylbutenylbenzols $C_{13}H_{18}.Br_2$. Siehe Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{18}$.

9. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. **Derivat des Oktylbenzols** $C_6H_5.C_8H_{17}$. **Bromoktylbenzol** $C_{14}H_{21}Br = C_6H_4Br.C_8H_{17}$. *B.* Beim Erwärmen von Oktylbenzol mit Bromwasser (SCHWEINITZ, *B.* 19, 642; AHRENS, *B.* 19, 2719). — Erstarrt nicht bei —10°. Siedep.: 285—290°.

2. **Derivat des s-1,2,4,5-Tetraäthylbenzols** s-$C_6H_2(C_2H_5)_4$. **Dibromtetraäthylbenzol** $C_{14}H_{20}Br_2$ = s-$C_6Br_2(C_2H_5)_4$. Lange, dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112,5° (JACOBSEN, *B.* 21, 2821). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

3. **Derivate des 1,2,3,4-Tetraäthylbenzols** $C_6H_2(C_2H_5)_4$. **Bromtetraäthylbenzol** $C_{14}H_{21}Br = C_6HBr(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Bromiren von in Eisessig gelöstem Tetraäthylbenzol (GALLE, *B.* 16, 1745). — Flüssig. Siedep.: 284° (G.); 254° (JACOBSEN, *B.* 21, 2818).

Dibromtetraäthylbenzol $C_{14}H_{20}Br_2 = C_6Br_2(C_2H_5)_4$. Prismen. Schmelzp.: 74,5° (GALLE); 77° (JACOBSEN). Siedet oberhalb 330° unter Zersetzung (GALLE). Leicht löslich in Alkohol.

10. Derivat des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{26}$.

Brompentaäthylbenzol $C_{16}H_{25}Br = C_6Br.(C_2H_5)_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 47,5°; Siedep.: 315° (JACOBEEN, *B.* 21, 2815). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

D. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Jod wirkt nicht direkt substituirend auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ein. Um in diesen Wasserstoff gegen Jod auszutauschen, erhitzt man die Kohlenwasserstoffe mit Jod und Jodsäure auf 200—240°. Die Einwirkung geschieht nach der Gleichung: $5C_6H_6 + 4J + HJO_3 = 5C_6H_5J + 3H_2O$ (KEKULÉ, *A.* 137, 161). Leichter erfolgt das Jodiren durch Erwärmen der Kohlenwasserstoffe mit Jod und Vitriolöl (NEUMANN, *A.* 241, 33; ISTRATI, *Bl.* [3] 5, 160). Höhere Jodderivate entstehen aus den niederen durch Erwärmen dieser Letzteren mit Vitriolöl (NEUMANN, *A.* 241, 33). $2C_6H_5J + H_2SO_4 = C_6H_4J_2 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Jodderivate werden ebenfalls erhalten, wenn man in Nitro-, resp. Aminoderivaten die NO_2- (oder NH_2-)Gruppe gegen Jod auswechselt (s. Diazoderivate, $C_nH_{2n-7}N_2.R$). In gleicher Weise entstehen die Chlorjod-, Bromjodderivate u. s. w. Jodbenzol kann sehr leicht dargestellt werden durch Erwärmen von Benzol mit Jod und trockenem Eisenchlorid, im Rohr, auf 100° (LOTH. MEYER, *A.* 231, 195).

I. Derivate des Benzols C_6H_6.

1. **Jodbenzol** C_6H_5J. *B.* Aus Phenol und PJ_3 (SCRUGHAM, *A.* 92, 318). Beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 349; 1862, 251). Beim Erhitzen von Benzol mit Kaliumjodat und verdünnter Schwefelsäure im Rohr (PELTZER, *A.* 136, 197). Aus Anilin, durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod (GRIESS, *J.* 1866, 447). Beim Versetzen von Phenylhydrazin mit einer überschüssigen Lösung von Jod in KJ (E. MEYER, *J. pr.* [2] 36, 115). $C_6H_5.N_2H_3 + J_4 = C_6H_5J + 3HJ + N_2$. Beim Erhitzen von 8 Thln. Benzol mit 1 Thl. Jod und 10 Thln. Vitriolöl auf 150° (NEUMANN, *A.* 241, 84). $2C_6H_6 + J_2 + H_2SO_4 = 2C_6H_5J + 2H_2O + SO_2$. — *D.* Man tröpfelt Chlorjod auf Benzol, das mit wenig Chloraluminium versetzt ist (GREENE, *Bl.* 36, 234). Aus Benzol, Jod und etwas $FeCl_3$ bei 100° (s. oben). — Schmelzp.: —29,8° (HAASE, *B.* 26, 1053). Siedep.: 188,36° bei 755,75 mm; spec. Gew. bei 188,36° = 1,56682 (FEITLER, *Ph.* 4, 71).

Siedepunkt und spec. Gew. unter verschiedenem Druck: FEITLER, YOUNG, *Soc.* 55, 487. Spec. Gew. = 1,83206 bei 20°/4°; molekulares Brechungsvermögen und Dispersionskoëfficient: SEUBERT. Spec. Gew. = 1,8578 bei 0°/4°; 1,8403 bei 11°/4°; 1,7732 bei 56,8°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam leicht in Benzol übergeführt. Festes Aetzkali ist bei 250° ohne Wirkung. Liefert, beim Erwärmen mit Chloraluminium: Benzol, isomere Dijodbenzole, HCl und Jod (DUMREICHER, *B.* 15, 1868). Liefert, beim Erhitzen mit $AgNO_3$ auf 145°, Pikrinsäure (GEUTHER, *A.* 245, 100).

Dichlorid $C_6H_5J.Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. Jodbenzol in 2—4 Thln. $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 155). — Gelbe Nadeln. Verliert bereits bei 80° Chlor; bei 120° hinterbleibt Jodbenzol. Unzersetzt löslich in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Wenig löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Löst sich in Alkohol unter Abspaltung von Jodbenzol. Liefert mit Alkalien Jodosobenzol $C_6H_5.JO$. Beim Stehen mit Wasser bilden sich C_6H_5J, HCl, HClO und $C_6H_5.JO$. Scheidet, aus einer wässerigen Jodkaliumlösung, sofort Jod aus. Scheidet aus Aethyljodid Jod aus, wirkt aber, selbst beim Kochen, nicht auf Aethylbromid ein.

2. **Dijodbenzol** $C_6H_4J_2$. a. ***o-Dijodbenzol.*** *B.* Aus o-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 491). — Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 286,5° (i. D.) bei 751 mm (von 20,5°).

b. ***m-Dijodbenzol.*** *B.* Aus m-Jodanilin durch Austauch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER, *G.* 4, 385). Aus 2,4-Dijodanilin durch Elimination von NH_2 (RUDOLPH, *B.* 11, 81). — Rhombische Tafeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 40,4°; Siedep.: 284,7° bei 756,5 mm (K.). Schmelzp.: 36,5° (RUDOLPH).

c. ***p-Dijodbenzol.*** *B.* Beim Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure (KEKULÉ). Aus Natriumbenzoat und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER). Aus p-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KEKULÉ, *Z.* 1866, 688). Beim Erwärmen von 1 Thl. Jodbenzol mit 1 Thl. Vitriolöl (spec. Gew. = 1,84) zwei Stunden lang auf 170—180° (NEUMANN, *A.* 241, 47). — Blättchen. Schmelzp.: 129,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 357). Siedep.: 285° (kor.) (KEKULÉ).

3. **Trijodbenzol** 1,2,4-$C_6H_3J_3$. *B.* Aus Benzol, Jod und Jodsäure (KEKULÉ). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 76°. Sublimirbar.

4. **1,2,4-Trijodbenzolhexachlorid** $C_6H_3J_3Cl_6$. *B.* Aus 1,2,4-Trijodbenzol, gelöst in CCl_4, und Chlor (WILLGERODT, *B.* 25, 3494). — Glänzende Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 145°. Verliert leicht Chlor.

Durch Erhitzen von Benzol mit Jod und Vitriolöl entstehen zwei **Trijodbenzole**, die bei 83—84° und 182—184° (in $CHCl_3$ viel schwerer löslich als das bei 83° schmelzende) schmelzen (ISTRATI, GEORGESCU, *Buletinul* 1, 62).

5. **Tetrajodbenzol** $C_6H_2J_4$. Durch Erhitzen von Benzol mit Jod und Vitriolöl entstehen zwei Tetrajodbenzole (ISTRATI, GEORGESCU).

*α-**Derivat.*** Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 247°; Siedep.: 290° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Aether oder Benzol.

*β-**Derivat.*** Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 220°. In heißem Alkohol und in $CHCl_3$ löslicher, als das α-Derivat.

6. **p-Fluorjodbenzol** C_6H_4FlJ. Aus reinem Fluorbenzoldiazopiperidid und konc. HJ (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 227). — Flüssig. Siedep.: 182—184°. Rauchende HNO_3 bildet Fluornitrobenzol, unter Ausscheidung von Jod.

7. **Chlorjodbenzol** C_6H_4ClJ. a. ***o-Chlorjodbenzol.*** *B.* Aus o-Chloranilin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2. — Siedep.: 229—230° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 43); über 233° (KÖRNER, *G.* 4, 343). Spec. Gew. = 1,928 bei 24,5° (B., K.).

Dichlorid $C_6H_5JCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von 1,2-C_6H_4ClJ (WILLGERODT, *B.* 26, 1532). — Weißgelbe Kryställchen (aus Ligroïn). Zersetzt sich bei 95—98° unter heftiger Gasentwickelung. Zerfällt, beim Kochen mit Eisessig, in C_6H_4ClJ und Chlor. Mit verdünnter Natronlauge entsteht Chlorjodosobenzol.

b. ***p-Chlorjodbenzol.*** *B.* Aus p-Chloranilin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2, oder ebenso aus p-Jodanilin durch Einführung von Cl an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *J.* 1866, 455). — Große Blätter. Schmelzp.: 56° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 33). Siedep.: 227,6° bei 751,3 mm KÖRNER, *J.* 1875, 319).

8. **1,2,4-Trichlor-5-Jodbenzol** $C_6H_2Cl_3J$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von 1,2,4-Trichlorbenzol mit Jod und Vitriolöl (ISTRATI, *Bul.* 2, 8). — Nadeln. Schmelzp.: 107°; Siedep.: 293,5—295° bei 11 mm. Liefert, mit rauchender HNO_3, Trichlor-5-Nitrobenzol.

9. **1,2,4-Trichlordijodbenzol** $C_6HCl_3J_2$. *B.* Aus 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$, Jod und Vitriolöl (ISTRATI). — Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. In Alkohol weniger löslich als Trichlorjodbenzol.

10. **1,2,4-Trichlortrijodbenzol.** *B.* Wie bei $C_6HCl_3J_2$ (ISTRATI). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 243—246°.

11. **Tetrachlorjodbenzol** C_6HCl_4J. a. ***1,2,4,5-Tetrachlorderivat.*** *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$ mit Jod und Vitriolöl (ISTRATI, *Bul.* 1, 156). — Längliche Prismen. Schmelzp.: 88—90°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

b. ***1,2,3,5-Tetrachlorderivat.*** Schmelzp.: 78—80° (ISTRATI).

12. **Tetrachlordijodbenzol** $C_6Cl_4J_2$. a. ***1,2,4,5-Tetrachlorderivat.*** *B.* Aus 1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$, Jod und Vitriolöl (ISTRATI, *Bul.* 1, 157). — Nädelchen. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol oder Benzol, schwer in heifsem $CHCl_3$. Rauchende HNO_3 erzeugt $C_6Cl_4J(NO_2)$.

b. ***1,2,3,5-Tetrachlorderivat.*** Schmelzp.: 222—224° (ISTRATI). Rauchende HNO_3 erzeugt $C_6Cl_4J(NO_2)$.

13. **Pentachlorjodbenzol** C_6Cl_5J. *B.* Man erwärmt 10 Thle. C_6HCl_5 mit 40 ccm Vitriolöl und 5,5 g Jod (ISTRATI, *Bl.* [3] 5, 169). — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 207,5—208°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

14. **Bromjodbenzol** C_6H_4BrJ. a. ***o-Bromjodbenzol.*** Flüssig. Siedep.: 257,4° bei 754,4 mm (KÖRNER, *G.* 4, 340).

b. ***m-Bromjodbenzol.*** *B.* Aus m-Bromanilin oder aus m-Jodanilin (KÖRNER, *G.* 4, 339). — Siedep.: 252° bei 754,4 mm. Liefert, beim Nitriren, zwei Bromjodnitrobenzole.

c. ***p-Bromjodbenzol.*** *B.* Aus p-Brom- oder p-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod, resp. Brom (GRIESS, *J.* 1866, 452 u. 456). — Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 92°. Siedep.: 251,5° bei 754,4 mm (KÖRNER, *G.* 4, 339). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) bildet wesentlich p-Bromnitrobenzol, während o- und m-Bromjodbenzol dadurch in Bromjodnitrobenzol übergehen.

Dichlorid $C_6H_4BrJCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von p-Bromjodbenzol in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 158). — Gelbe Nadeln oder Säulen. Verliert bei 119—120° das Chlor. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; löslich in CS_2, fast unlöslich in kaltem Ligroïn.

15. **Bromtrijodbenzol** C_6HBrJ_3. *B.* Bei 97stündigem Erhitzen von 250 g 1,4-Dibrombenzol mit 500 ccm Vitriolöl und 1250 g Jod (ISTRATI, EDELEANU, *Bul.* 1, 208). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 206—207°.

16. **1,4,2-Dibromjodbenzol** $C_6H_3Br_2J$. *B.* 500 g 1,4-Dibrombenzol werden mit 1 kg Jod und 500 ccm Vitriolöl 22 Stunden lang auf 220° erhitzt; man giebt dann 500 g Jod und 250 ccm H_2SO_4 hinzu und erhitzt noch 3 Stunden lang (ISTRATI, EDELEANU, *Bulet.* 1, 205). — Flüssig. Siedep.: 180° bei 25 mm.

17. **1,4-Dibromdijodbenzol** $C_6H_2Br_2J_2$. *B.* Wie bei 1,4,2-$C_6H_3Br_2J$ (ISTRATI, EDELEANU). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 161—162°.

18. **Tribromjodbenzol** $C_6H_2Br_3J$. a. ***1,3,4-Tribrom-6-Jodbenzol.*** Schmelzp.: 165° (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 159).

Dichlorid $C_6H_2Br_3J.Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1,3,4-Tribromjodbenzol in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 159). — Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig, schwieriger in Ligroïn.

b. ***1,3,5-Tribrom-4-Jodbenzol.*** *B.* Beim Behandeln von 1,3,5-Tribrom-4-Diazobenzolnitrat mit HJ (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 119). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,5°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2. Jodderivate des Toluols C_7H_8.

Jodtoluol C_7H_7J. a. ***o-Jodtoluol*** $C_6H_4J.CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 347). — *D.:* MABERY, ROBINSON, *Am.* 4, 101. — Flüssig. Siedep.: 204°; 211° (i. D.) (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). Spec. Gew. = 1,697 bei 20°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Jodbenzoësäure oxydirt; giebt mit Chlorameisenester und Natrium o-Toluylsäureäthylester. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Di-, Tri-Jodtoluol und Jodtoluolsulfonsäure. Liefert mit $CrO_2.Cl_2$ eine Verbindung, aus welcher Wasser $1^1,1^1$-Dichlor-o-Jodtoluol $C_6H_4J.CHCl_2$ abscheidet.

Dichlorid $C_7H_7JCl_2 = CH_3.C_6H_4J.Cl_2$. *B.* Beim Chloriren von o-Jodtoluol, gelöst in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *B.* 26, 360). — Krystallkörner. Zersetzt sich gegen 91°.

b. ***m-Jodtoluol*** $C_6H_4J.CH_3$. *B.* Aus m-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Flüssig. Siedep.: 204°; spec. Gew. = 1,698 bei 20°. Giebt mit Chromsäuregemisch keine Säure.

c. ***p-Jodtoluol*** $C_6H_4J.CH_3$. *B.* Aus p-Toluidin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2 (KÖRNER, *Z.* 1868, 327). — Blättchen. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 211,5°. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Di-, Tri-Jodtoluol und Jodtoluolsulfonsäure.

Dichlorid $C_7H_7JCl_2 = CH_3.C_6H_4J.Cl_2$. α-Derivat. *B.* Durch Chloriren von p-Jodtoluol, gelöst in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *B.* 26, 358). — Nadeln. Zersetzt sich bei 85°.

β-Derivat. *B.* Durch Chloriren von p-Jodtoluol (gelöst in CCl_4 (WILLGERODT). — Krystallkörner. Zersetzt sich bei 100—118°. Verd. Natronlauge erzeugt p-Jodosotoluol und p-Jodotoluol.

d. ***Benzyljodid, 1¹-Jodtoluol*** $C_6H_5.CH_2J$. *B.* Aus Benzylalkohol und Jodphosphor (CANNIZZARO, *Gm.* 6, 38). Wird leichter rein erhalten, wenn Benzylchlorid drei Wochen lang mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) in Berührung bleibt (LIEBEN, *J.* 1869, 425). — *D.* Man erhitzt 20—30 Minuten lang Benzylchlorid mit KJ und Alkohol, fällt die Lösung mit Wasser und bringt das gefällte Benzyljodid in ein Kältegemisch. Die erstarrte Masse wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt (V. MEYER, *B.* 10, 311; KUMPF, *A.* 224, 126). — Krystallinisch. Schmelzp.: 24,1°. Zersetzt sich völlig beim Sieden. Spec. Gew. = 1,7335 bei 25°. Wenig löslich in CS_2 bei 0°. Wirkt äufserst heftig zu Thränen reizend. Salpetrigsaures Silber erzeugt Bittermandelöl und Benzoësäure, aber keinen Salpetrigester (RENESSE, *B.* 9, 1454; vgl. BRUNNER, *B.* 9, 1744).

2,4-Dijodtoluol $C_7H_6J_2 = C_6H_3J_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. o- oder p-Jodtoluol mit 1 Thl. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 170° (NEUMANN, *A.* 241, 51). — Bleibt bei —13° flüssig. Siedep.: 295—296°. Wird von verd. HNO_3 bei 200° zu 2,4-Dijodbenzoësäure oxydirt.

2,4,6-Trijodtoluol $C_7H_5J_3 = C_6H_2J_3.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Theile o- oder p-Jodtoluol und Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 170° (NEUMANN, *A.* 241, 55). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Siedet oberhelb 300°.

Chlorjodtoluol $C_7H_6ClJ = C_6H_3ClJ.CH_3$. a. ***α-Chlorjodtoluol.*** *B.* Aus α-Chlornitrotoluol durch Ersatz der NO_2-Gruppe durch Jod (WROBLEWSKI, *A.* 168, 210). — Erstarrt nicht bei —14°. Siedep.: 242—243°; spec. Gew. = 1,716 bei 17°.

b. ***β-Chlorjodtoluol.*** *B.* Aus β-Chlornitrotoluol wie die α-Verbindung (WROBLEWSKI). — Erstarrt bei +10°. Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,770 bei 19,5°.

c. ***Chlor-o-Jodtoluol.*** *B.* Aus gechlortem o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 82). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,702 bei 49°.

1¹,1¹-Dichlor-o-Jodtoluol $C_7H_5Cl_2J = C_6H_4J.CHCl_2$. *B.* Man vermischt allmählich die Lösungen von o-Jodtoluol und $CrO_2.Cl_2$ in CS_2, lässt 2—3 Tage stehen und giebt dann, zur filtrirten Lösung, Wasser (STUART, ELLIOT, *Soc.* 53, 804). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 243—250°.

Bromjodtoluol $C_7H_6BrJ = C_6H_3BrJ.CH_3$. a. ***2-Brom-3 (oder 5)-Jodtoluol.*** *B.* Aus m-Brom-o-Toluidin (WROBLEWSKI, *A.* 168, 164). — Flüssig. Siedep.: 260°; spec. Gew. = 2,139 bei 18°.

b. ***3-Brom-4-Jodtoluol.*** *B.* Aus m-Brom-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (WROBLEWSKI, *A.* 168, 159). — Siedep.: 265°; spec. Gew. = 2,044 bei 20°. Giebt ein bei 118° schmelzendes Mononitroderivat.

c. ***o-Jodbenzylbromid, 2-Jod-1¹-Bromtoluol*** $C_6H_4J.CH_2Br$. *D.* Man behandelt o-Jodtoluol bei 200° mit Brom, destillirt das Produkt in einem Strome concentrirter Bromwasserstoffsäure, kühlt das Destillat mit Eis und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle, nach dem Abpressen, aus Ligroïn um (MABERY, ROBINSON, *Am.* 4, 101). — Lange, flache Prismen. Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$; sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an.

d. ***p-Jodbenzylbromid, 4-Jod-1¹-Bromtoluol*** $C_6H_4J.CH_2Br$. *B.* Beim Bromiren von p-Jodtoluol bei 115—150° (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 55). — *D.:* MABERY, JACKSON, *Am.* 1, 103; 2, 205. — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78,75°. Sublimirt in Nadeln. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem; wenig löslich in kaltem Eisessig, leicht in Aether, CS_2 und Benzol. Wird von Chromsäuregemisch sehr schwer angegriffen.

3,5-Dibrom-4-Jodtoluol $C_7H_5Br_2J = C_6H_2Br_2J.CH_3$. *B.* Aus zweifach-gebromtem p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (WROBLEWSKI, *A.* 168, 190). Aus 3-Brom-5-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod und dann von NO_2 gegen Brom (W., *A.*, 192, 209). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86°; Siedep.: 270°. Giebt ein bei 69° schmelzendes Mononitroderivat.

3,5-Dibrom-2,4-Dijodtoluol $C_7H_4Br_2J_2 = C_6HBr_2J_2.CH_3$. *B.* Aus nitrirtem Dibromjodtoluol durch Austausch von NO_2 gegen Jod (W., *A.* 192, 212). — Prismen. Schmelzp.: 68°. In Alkohol schwer löslich; mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt ein bei 129° schmelzendes Mononitroderivat.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivat des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$. **Styroljodid, $1^1,1^2$-Dijodäthylbenzol** $C_8H_8J_2 = C_6H_5.CHJ.CH_2J$. *B.* Beim Schütteln von Styrol mit einer koncentrirten Lösung von Jod in Jodkalium (BERTHELOT, *Bl.* 6, 295; 7, 277). — Krystalle. Leicht löslich in Aether. Sehr unbeständig. Zersetzt sich rasch in Jod und Metastyrol.

2. **Derivat des 1,2-Dimethylbenzols. $1^1,2^1$-Dijodxylol** (**Xylylenjodid**) $C_8H_8J_2 = C_6H_4(CH_2J)_2$. *B.* Durch Kochen von $1^1,2^1$-Dibromxylol mit alkoholischem Jodkalium oder besser durch Kochen von o-Phtalylalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor (LESER, *B.* 17, 1826). — Gelbliche Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 109—110°.

3. **Derivate des 1,3-Dimethylbenzols. 4-Jodxylol** $C_8H_9J = C_6H_3J(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (HAMMERICH, *B.* 23, 1634). — Flüssig. Siedep.: 232°; spec. Gew. = 1,6609 bei 13°. Vitriolöl erzeugt allmählich Dijod-m-Xylol und Jod-m-Xylolsulfonsäure.

4,6-Dijodxylol $C_8H_8J_2 = (CH_3)_2.C_6H_2J_2$. *B.* Entsteht, neben Jod-m-Xylolsulfonsäure, bei 4—6wöchentlicher Einwirkung von (2—3 Thln.) Vitriolöl auf (1 Thl.) 4-Jod-1,3-Xylol (HAMMERICH, *B.* 23, 1635; TÖHL, BAUCH, *B.* 26, 1105). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Rauchende Schwefelsäure erzeugt eine Sulfonsäure und daneben Tetrajodxylol.

en-Tetrajodxylol $C_8H_6J_4 = C_6J_4(CH_3)_2$. *B.* Bei 6tägigem Stehen von 4,6-Dijodxylol mit rauch. Schwefelsäure (TÖHL, BAUCH, *B.* 26, 1106). — Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 128°.

4. **Derivat des 1,4-Dimethylbenzols. $1^1,4^1$-Dijodxylol** (**Tolylenjodid**) $C_8H_8J_2$ = p-$C_6H_4(CH_2J)_2$. *B.* Beim Aufkochen von p-Tolylenalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (GRIMAUX, *Z.* 1870, 395). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 170° unter beginnender Zersetzung. Wenig löslich in Aether, löslich in siedendem Alkohol und $CHCl_3$.

4. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **p-Jodpropylbenzol** $C_9H_{11}J = C_6H_4J.C_3H_7$. *B.* Aus p-Aminopropylbenzol durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LOUIS, *B.* 16, 110). — Flüssig. Siedep.: 250°. Mäfsig löslich in Weingeist, leicht in Aether.

2. **p-Jodisopropylbenzol** $C_9H_{11}J = C_6H_4J.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Aminoisopropylbenzol u. s. w. (LOUIS, *B.* 16, 114). — Flüssig. Siedep.: 234°.

3. **Jodpseudocumol, Jod-1,3,4-Trimethylbenzol** $C_9H_{11}J = (CH_3)_3C_6H_2.J$. *B.* Aus Pseudocumolpiperidid und HJ (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 233). — Schmelzp.: 37°. Siedep.: 256—258°. Liefert, mit Vitriolöl oder rauchender Schwefelsäure, zwei isomere Dijodpseudocumole, Jodpseudocumolsulfonsäure und s-Pseudocumolsulfonsäure (KÜRZEL, *B.* 22, 1586).

Dijodpseudocumol $C_9H_{10}J_2 = (CH_3)_3C_6HJ_2$. *B.* Bei längerer Einwirkung von Vitriolöl oder rauchender Schwefelsäure auf s-Jodpseudocumol entstehen zwei isomere Dijodpseudocumole, Jodpseudocumolsulfonsäure und s-Pseudocumolsulfonsäure (KÜRZEL, *B.* 22, 1586). Man trennt beide Dijodcumole durch Destillation im Vakuum. Beim Erkalten scheidet sich die α-Verbindung aus.

a. ***α-Verbindung.*** Rhombische Tafeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 73° (K.).
b. ***β-Verbindung.*** Flüssig. Erstarrt unterhalb 0° (K.).

Fluorjodpseudocumol $C_9H_{10}FlJ = (CH_3)_3.C_6HJFl$. *B.* Aus Fluorpseudocumidin u. s. w. (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1113). — Flüssig.

4. **Derivate des Mesitylens. 2-Jodmesitylen, 2-Jod-1,3,5-Trimethylbenzol** $C_9H_{11}J = C_6H_2J(CH_3)_3$. Krystalle. Schmelzp.: 30,5°; Siedep.: 248—250° (TÖHL, *B.* 25, 1522). Vitriolöl erzeugt Dijodmesitylen und rauch. Schwefelsäure Trijodmesitylen, neben Mesitylensulfonsäure. SO_3 erzeugt Jodmesitylensulfonsäure. SO_3HCl erzeugt Trichlormesitylen (TÖHL, ECKEL, *B.* 26, 1104).

2,4-Dijodmesitylen $C_9H_{10}J_2 = C_6HJ_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Schütteln von 1 Thl. Jodmesitylen mit 5 Thln. Vitriolöl (TÖHL, ECKEL, *B.* 26, 1104). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—83°.

2,4,6-Trijodmesitylen $C_9H_9J_3 = C_6J_3(CH_3)_3$. *B.* Durch Schütteln von Mono- oder Dijodmesitylen mit rauch. Schwefelsäure (TÖHL, ECKEL). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 208°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol und Aether.

5. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **p-Jodisobutylbenzol** $C_{10}H_{13}J = C_6H_4J.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Aminoisobutylbenzol durch Austausch von NH_2 gegen Jod (PAHL, *B.* 17, 1233). — Flüssig. Siedep.: 255—256° (kor.).

2. **3-Joddurol, 3-Jod-1,2,4,5-Tetramethylbenzol** $C_{10}H_{13}J = C_6HJ(CH_3)_4$. Prismen oder Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 80°; Siedep.: 285—290° (TÖHL, *B.* 25, 1522).

6. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

Jodisobutyltoluol, 6-Jodmethyl-3-Metho-(3²)-Propylbenzol $C_{11}H_{15}J = (CH_3)_2.CH.CH.C_6H_3J.CH_3$. *B.* Aus Isobutyl-o-Toluidin $C_4H_9.C_6H_3(NH_2).CH_3$ durch Austausch von NH_2 gegen Jod (EFFRONT, *B.* 17, 2325). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34—35°; Siedep.: 264—265°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von CrO_3 und Eisessig total zerstört. Mit verdünnter HNO_3 entsteht bei 200° Nitrotolylisobuttersäure $CH_3.C_6H_3(NO_2).C_3H_6.CO_2H$; mit einer stärkeren Säure (spec. Gew. = 1,25) erhält man bei 200° Nitrotolylpropionsäure $C_7H_6(NO_2).C_2H_4.CO_2H$.

7. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. **p-Jodnormaloktylbenzol** $C_{14}H_{21}J = C_6H_4J.C_8H_{17}$. *B.* Aus p-Aminonormaloktylbenzol $NH_2.C_6H_4.C_8H_{17}$ durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (BERAN, *B.* 18, 136).

Dasselbe (?) **Jodoktylbenzol** entsteht beim Behandeln von Normaloktylbenzol mit Jod und HgO, in Gegenwart von Ligroïn (AHRENS, *B.* 19, 2720). — Flüssig. Erstarrt bei —4°. Zersetzt sich völlig beim Sieden.

2. **p-Jodsekundäroktylbenzol** $C_{14}H_{21}J = C_6H_4J.C_8H_{17}$. *B.* Aus p-Aminosekundäroktylbenzol $NH_2.C_6H_4.C_8H_1$ u. s. w. (BERAN, *B.* 18, 142). — Flüssig. Siedep.: 304—305°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Eisessig.

E. Jodosoderivate und Jododerivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

I. Jodosobenzol $C_6H_5.JO$. *B.* Man lässt 5 g $C_6H_5J.Cl_2$ mehrere Stunden lang, unter öfterem Umschütteln, mit überschüssiger Natronlauge (von 4—5%) stehen (WILLGERODT, *B.* 25, 3495; 26, 1307; vgl. ASKENSAY, V. MEYER, *B.* 26, 1354). — Amorph. Explodirt gegen 210°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn, Aceton und Benzol. Verbindet sich leicht mit Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in Jodobenzol $C_6H_5JO_2$ und C_6H_5J. Scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung 2 At. Jod aus. $C_6H_5JO + 2HJ = C_6H_5J + H_2O + J_2$. PCl_5 erzeugt $C_6H_5JCl_2$. — $C_6H_5.J(O.NO_2)$. *B.* Wird durch Verdunsten der Lösung von Jodosobenzol in Eisessig mit verd. HNO_3 in grofsen gelben, monoklinen (RECKENKAMP, *B.* 26, 1309) Tafeln erhalten. (Rauchende HNO_3 bewirkt eine Explosion.) Zersetzt sich bei 105—106°. — $C_6H_5.JO.CrO_3$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer eisessigsauren Lösung von C_6H_5JO mit CrO_3, gelöst in Eisessig (W.). Wird beim Trocknen orangeroth. Explodirt bei 66—67°. Beim Versetzen mit (durch H_2SO_4) angesäuerter KJ-Lösung fällt C_6H_5J aus.

Acetat $C_{10}H_{11}JO_4 = C_6H_5J(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Krystallisirt aus der Lösung von Jodosobenzol in Eisessig aus (WILLGERODT). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht Jodobenzol $C_6H_5JO_2$.

o-Chlorjodosobenzol $C_6H_4Cl(JO)$. *B.* Bei ½stündigem Schütteln von o-Chlorjodbenzoldichlorid mit verd. Natronlauge (WILLGERODT, *B.* 26, 1532). — Pulver. Explodirt bei 83—85°. Kaum löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Chlorjodobenzol. Löst sich in Eisessig unter Bildung des Diacetates $C_6H_4ClJ(C_2H_3O_2)_2$. Dieses bildet durchsichtige Säulen, die bei 140° schmelzen und mit CrO_3 (gelöst in Eisessig) das **Chromat** $C_6H_4ClJ.CrO_4$ (braunrothes Pulver; verpufft bei 56—57°) ausscheiden.

p-Bromjodosobenzol $C_6H_4Br.JO$. Amorph. Zersetzt sich gegen 185° (WILLGERODT, *B.* 26, 361).

Jodobenzol $C_6H_5.JO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Jodosobenzol $C_6H_5.JO$, an der Luft, auf 90—100° (WILLGERODT, *B.* 25, 3500). Man kocht Jodosobenzol, mit Wasser (W., *B.* 26, 358, 1310). $2C_6H_5JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J$. — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser) Explodirt bei 227—230°. Fast unlöslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Entwickelt mit

verd. HCl Chlor. Fällt, aus angesäuerter Jodkaliumlösung, 4 At. Jod aus. $C_6H_5JO_2 + 4HJ = C_6H_5J + 4J + 2H_2O$. Wird von H_2O_2 zu Jodbenzol reducirt. Auch beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von CrO_3 entsteht C_6H_5J. PCl_5 und Vitriolöl bewirken Explosionen.

o-Chlorjodobenzol $C_6H_4Cl(JO_2)$. *B.* Beim Kochen von o-Chlorjodosobenzol mit Wasser (Willgerodt, *B.* 26, 1534). — Nadeln. Explodirt bei 230°.

p-Bromjodobenzol $C_6H_4Br(JO_2)$. *B.* Bei tagelangem Kochen von p-Bromjodosobenzol mit Wasser (Willgerodt, *B.* 26, 361). — Blättchen (aus Eisessig). Explodirt bei 240°. Sehr schwer löslich in Eisessig.

2. Jodosotoluol $C_7H_7JO = CH_3.C_6H_4.JO$.

a. ***o-Jodosoderivat.*** *B.* Aus o-Jodtoluoldichlorid und verd. Natronlauge (Willgerodt, *B.* 26, 361). — Amorph.

b. ***p-Jodosoderivat.*** *B.* Durch Behandeln von p-Jodtoluoldichlorid mit verd. Natronlauge (Willgerodt, *B.* 26, 359). Man entfernt beigemengtes Jodtoluol durch Behandeln des getrockneten Produkts mit $CHCl_3$. — Zersetzt sich bei 175—178°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Eisessig. Beim Kochen mit Wasser entstehen p-Jodtoluol und p-Jodotoluol.

Jodotoluol $C_7H_7JO_2 = CH_3.C_6H_4.JO_2$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Durch Kochen von o-Jodosotoluol mit Wasser, bei Luftzutritt (Willgerodt, *B.* 26, 361). — Krystallmasse. Explodirt bei 210°.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Wie bei dem o-Derivat (Willgerodt). — Atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Explodirt bei 228°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w.

Die **Cyanderivate** $C_nH_{2n-7}CN$, $C_nH_{2n-8}(CN)_2$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind als Säurenitrile bei den entsprechenden Säuren beschrieben.

F. Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

(p)-Dinitrosoderivate entstehen durch Oxydation der Hydroxylaminderivate der Chinone mit rothem Blutlaugensalz, in alkalischer Lösung. $C_6H_4(N.OH)_2 + O = C_6H_4(NO)_2 + H_2O$. Sie werden von kalter, rauchender Salpetersäure in Dinitroderivate umgewandelt.

1. Nitrosobenzol $C_6H_5(NO)$. *B.* Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Quecksilberphenyl in Benzol mit einer Benzollösung von NOBr, NOCl oder am besten $2NOCl.SnCl_4$ (Baeyer, *B.* 7, 1638). $Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = C_6H_5(NO) + Hg.C_6H_5Br$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Zinndiphenylchlorid, wobei aber hauptsächlich Zinntriphenylchlorid entsteht (Aronheim, *B.* 12, 510). $Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + N_2O_3 = SnOCl_2 + 2C_6H_5(NO)$. Entsteht, neben Diazobenzolsäure, Azobenzol und Diphenyl, beim Eingiefsen von Diazobenzolchlorid (dargestellt aus 10 g Anilin) in eine eiskalte wässerige Lösung von (71 g) rothem Blutlaugensalz, die mit 120 g Natronlauge (von 20%) versetzt ist (Bamberger, Storch, *B.* 26, 473; Bamberger, Landsteiner, *B.* 26, 483). Man lässt 70—80 Stunden bei 0° stehen und schüttelt die filtrirte Lösung wiederholt mit Aether aus. Man destillirt die ätherische Lösung ab und destillirt den Rückstand im Dampfstrome. — Glasglänzende, monokline Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 67,5—68°, ohne Zersetzung, zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol u. s. w. Die Lösungen sind grün. Sehr flüchtig. Riecht stechend. Liefert mit Anilin (und heifser Essigsäure) Azobenzol.

p-Dinitrosobenzol $C_6H_4N_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von rothem Blutlaugensalz in eine alkalische Lösung von Chinondioxim $C_6H_4(N.OH)_2$ (Nietzki, Kehrmann, *B.* 20, 615). — Goldgelber Niederschlag. Wenig löslich in Lösungsmitteln. Sublimirt theilweise unzersetzt. Geht, durch Oxydation, in p-Dinitrobenzol über. Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht Chinondioxim.

2,5-Dichlor-1,4-Dinitrosobenzol $C_6H_2Cl_2N_2O_2 = C_6H_2Cl_2(NO)_2$. *B.* Durch Oxydation von p-Dichlor-p-Chinondioxim $C_6H_2Cl_2(N.OH)_2$ mit kalter, rauchender Salpetersäure (Kehrmann, *B.* 21, 3319). — Citronengelbe Nädelchen. Verpufft bei 120—130°. Unlöslich. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

2. 2,5-Dinitrosotoluol $C_7H_6N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO)_2$. *B.* Beim Oxydiren von Toluchinondioxim $CH_3.C_6H_3(N.OH)_2$ mit rothem Blutlaugensalz und Natron (Nietzki, Guiter-

MAN, *B.* 21, 432; MEHNE, *B.* 21, 734). — Hellgelb. Schmelzp.: 133° (N., G.). Schmilzt gegen 144° unter schwacher Verpuffung (M.). Riecht chinonartig. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Lösungsmitteln, aufser in Eisessig. Wird von rauchender Salpetersäure zu p-Dinitrotoluol oxydirt. Geht, durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin, in Toluchinondioxim über.

Dinitrosotoluol $C_{14}H_{14}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.NO \\ C_6H_5.CH_2.NO \end{matrix}$. Siehe β-Benzaldoxim.

3. 2,5-Dinitroso-1,4-Xylol $C_8H_8N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Xylochinondioxim in Natronlauge mit rothem Blutlaugensalz (PFLUG, *A.* 255, 176). — Schmilzt gegen 250°. Schwer löslich.

4. p-Dinitrosocymol $C_{10}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_2(NO)_2.CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Beim Versetzen, unter Kühlung, einer Lösung von Thymochinondioxim in Natronlauge mit einem geringen Ueberschuss von rothem Blutlaugensalz, gelöst in verd. Natron (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 3560). — Grünlich gelber, flockiger Niederschlag. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 72°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Salpetersäure zu p-Dinitrocymol oxydirt.

G. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, aufser C_6R_6, lösen sich in koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von Nitroderivaten. Auf Zusatz von Wasser werden diese ausgefällt. Je koncentrirter die Salpetersäure ist, um so leichter und reichlicher erfolgt die Auflösung des Kohlenwasserstoffes. Man wendet daher meist eine Säure vom spec. Gew. 1,50—1,52 an. In der Kälte entstehen vorzugsweise Mononitroderivate, beim Kochen Dinitroderivate. Zur Darstellung von Trinitroderivaten wendet man ein Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 2 Thln. Vitriolöl an. Je mehr Wasserstoff im Benzol durch Alkoholradikale vertreten ist, um so leichter und weiter geht die Nitrirung. So gelingt es, beim Operiren unter gewöhnlichem Druck, im Benzol nur zwei H-Atome zu vertreten, im Toluol lassen sich — aber schwer — drei H-Atome vertreten, vom Xylol C_8H_{10}, Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ u. s. w. werden leicht Trinitroderivate erhalten. Aus diesem Grunde wendet man zur Darstellung von Nitrotoluol oder Nitroxylol eine etwas schwächere Salpetersäure an, als für Nitrobenzol.

Die beim Behandeln von Benzol u. s. w. mit Salpetersäure gebildeten Mengen Nitrobenzol hängen ab von der Koncentration der Säure. Je stärker diese ist, um so rascher und vollständiger verläuft die Nitrirung, doch kann auch mit wässeriger Säure, bei genügend langer Einwirkung, eine völlige Nitrirung erfolgen. Es existirt aber für die wässerige Säure eine Grenze der Einwirkung. Wendet man auf 5 ccm Benzol ein Gemisch aus 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und 50 ccm Wasser an, so wird, selbst nach 120stündigem Erhitzen (im zugeschmolzenen Rohr) auf 100°, keine Spur Nitrobenzol gebildet (SPINDLER, *A.* 224, 283). Brombenzol (und auch Bromtoluol) wird leichter nitrirt als Benzol, dafür schwächt aber Wasserzusatz die nitrirende Wirkung der Salpetersäure viel bedeutender bei Brombenzol als bei Benzol.

Mononitroderivate können aus den entsprechenden Aminoderivaten dargestellt werden durch Austausch von NH_2 gegen NO_2. Man löst zu diesem Zweck die Base in 2 Mol. verd. Salpetersäure (oder H_2SO_4), giebt die Lösung von 1 Mol. $NaNO_2$ hinzu und nach erfolgter Diazotirung noch 1 Mol. $NaNO_2$. Die erhaltene Lösung giefst man in frisch bereitetes feuchtes Kupferoxydul (SANDMEYER, *B.* 20, 1494). I. $C_6H_5.NH_2 + 2HNO_3 + 2NaNO_2 = NaNO_3 + C_6H_5.N_2.NO_3 + NaNO_2 + 2H_2O = C_6H_5.N_2.NO_2 + 2NaNO_3 + 2H_2O$. — II. $C_6H_5.N_2.NO_2 + Cu_2O = \begin{matrix} C_6H_5.N \quad N.ONO \\ Cu.O.Cu \end{matrix} = C_6H_5.NO_2 + Cu_2O + N_2$.

(p)-Dinitroderivate entstehen auch durch Oxydation der Dinitrosoderivate durch kalte, rauchende Salpetersäure. $C_6H_4(NO)_2 + O_2 = C_6H_4(NO_2)_2$.

Die Mononitroderivate sind mit Wasserdämpfen flüchtig und sieden gröfstentheils unzersetzt. — Dinitroderivate sind nicht flüchtig. Diejenigen Dinitroderivate, deren Nitrogruppen benachbart gelagert sind, wechseln beim Kochen mit Natron leicht eine Nitrogruppe gegen OH aus (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828). $o\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + NaOH = o\text{-}C_6H_4(NO_2)(OH) + NaNO_2$. Beim Behandeln mit NH_3 erfolgt Austausch einer Nitrogruppe gegen NH_2. Einige Dinitroderivate verbinden sich mit (aromatischen) Kohlenwasserstoffen. — Die Trinitroderivate verbinden sich direkt (ganz wie das Trinitrophenol) mit (aromatischen) Kohlenwasserstoffen (Naphtalin u. s. w.). Sie bilden auch

Additionsprodukte mit Basen (Anilin), doch scheint diese Fähigkeit nur den Trinitroderivaten mit symmetrischer Lagerung der Nitrogruppen — das Trinitromesitylen ausgenommen — zuzukommen. Trinitroderivate mit unsymmetrisch gelagerten Nitrogruppen tauschen, beim Behandeln mit Basen (Anilin, NH_3), eine Nitrogruppe gegen einen Basenrest aus (Hepp, *A.* 215, 372). 1,2,4-$C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_6H_5 + HNO_2$. Die Konstitution der Di- und Trinitroderivate lässt sich häufig ableiten aus der Konstitution der aus ihnen, durch Reduktion, erhaltenen Di- und Triaminoderivate.

Chlor-, Brom- und Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verhalten sich gegen Salpetersäure fast wie die freien Kohlenwasserstoffe. Die Stellung der neu eintretenden Nitrogruppe ergiebt sich aus dem S. 10 Gesagten. Man erhält also, z. B. beim Auflösen von Chlorbenzol in koncentrirter Salpetersäure, o- und p-Chlornitrobenzol. Um Chlor oder Brom in ein Nitroderivat (z. B. Nitrobenzol) einzuführen, bedarf es der Beihülfe eines Haloïdüberträgers, wozu sich am besten Eisenchlorid eignet.

Chlornitro- und analoge Derivate entstehen ferner beim Behandeln der Nitroderivate der Phenole mit PCl_5 u. s. w. und durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Cl u. s. w. in den Nitrobasen (z. B. Nitroanilin). Die Gegenwart der Nitrogruppe (namentlich in p- und o-Stellung) bewirkt, dass die Haloïde im Kern viel leichter ausgewechselt werden, als sonst. Während z. B. Chlorbenzol, durch Kochen mit Alkalien, nicht einmal spurenweise angegriffen wird, zerfällt p-Chlornitrobenzol, schon beim Erhitzen mit Sodalösung auf 130°, in p-Nitrophenol und HCl. Je mehr Nitrogruppen vorhanden sind, um so leichter lassen sich die Haloïde eliminiren. Die Konstitution von Chlornitro- u. a. Verbindungen lässt sich häufig ermitteln durch ihr Verhalten gegen Piperidin. o- und p-Derivate (z. B. o- und p-Chlornitrobenzol) setzen sich leicht um mit Piperidin (zu o- und p-Nitrophenylpiperidin), m-Chlornitroderivate u. s. w. aber nur sehr langsam (Lellmann, Just, *B.* 24, 2101).

Nitroderivate zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate, und diese einen höheren als die korrespondirenden Chlorderivate (Petersen, *B.* 7, 59).

Ueber Bildung und Verhalten der Nitroderivate (namentlich gegen Reduktionsmittel) siehe Bd. I, S. 81.

Beim Ersatz von Wasserstoff durch NO_2 erfolgt fast stets eine Wärmeentwickelung von 36,0 Cal. für je 1 Mol. Substanz (Berthelot, *A. ch.* [5] 9, 316).

Giersbach und Kessler (*Ph. Ch.* 2, 693) haben den Vorgang der Nitrirung genauer untersucht. Beim Nitriren von Benzol beobachteten sie, dass die Nitrirung in der ersten Stunde äufserst rasch verläuft, dann aber schnell abnimmt. Es wird dabei um so mehr mehr Nitrobenzol gebildet, je weniger Benzol der Salpetersäure zugesetzt wird. Der Procentsatz gebildeten Nitrobenzols wächst im quadratischen Verhältniss mit der Menge der Salpetersäure. Vorhandenes Wasser oder (als Verdünnungsmittel benutztes) Nitrobenzol verzögern die Nitrirung. Für eine äquivalente Menge des Gemisches aus Benzol und Salpetersäure ist die verzögernde Wirkung des Wassers geringer als die des Nitrobenzols. Vergleicht man dagegen gleiche Volume, so ist der Einfluss des Wassers bedeutend gröfser als der des Nitrobenzols. Noch schwächer wirkt Benzol als Verdünnungsmittel: 100 Aequivalente Nitrobenzol verzögern stärker als 700 Aequivalente Benzol.

Der Vorgang der Nitrirung ist daher ein anderer als bei den meisten chemischen (umkehrbaren) Umsetzungen. Während bei diesen die Vermehrung jedes einzelnen wirksamen Bestandtheils der Mischung die Umsetzung vergröfsert, bewirkt hier nur die Vermehrung der Säure eine Vermehrung der Umsetzung. Eine Vermehrung des Benzols vermindert die Umsetzung. Zur Darstellung z. B. von Nitrobenzol sind zwei Moleküle Salpetersäure HNO_3 erforderlich, da das frei werdende Molekül Wasser ein Molekül HNO_3 bindet und unwirksam macht. In der Praxis wird dieser schwächende Einfluss des Wassers durch Anwendung einer gröfseren Menge HNO_3 oder durch Zusatz von H_2SO_4 aufgehoben.

I. Nitroderivate des Benzols C_6H_6.

1. Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzol mit koncentrirter Salpetersäure (Mitscherlich, *Berz. Jahresb.* 15, 429). Bei der Oxydation einer wässerigen Lösung von Anilin mit $KMnO_4$ (Bamberger, Meimberg, *B.* 26, 496). — *D.* Bei der Darstellung im Grofsen lässt man in Benzol ein Gemenge von 100 Thln. Salpetersäure und 115 Thln. Vitriolöl einfliefsen. Man wäscht mit Wasser und Alkali und rektificirt. Durch Destillation mit Wasser kann zunächst unangegriffenes Benzol abgetrieben werden. — Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt bei + 3° zu Nadeln (Mitscherlich). Latente Schmelzwärme = 22,30 Cal. (Pettersson, *J. pr.* [2] 24, 161). Siedep.: 209,4° bei 745,4 mm (Brühl, *A.* 200, 188). Siedep.: 84,5° bei 8,66 mm; 95° bei 16,68 mm; 108° bei 32,84 mm; 116,4° bei 51 mm; 121,3° bei 76 mm (Kahlbaum, *Siedetemp. u. Druck*, 88). Siedepunkt und spec. Gew.

bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 655. Spec. Gew. = 1,2002 bei 0°, = 1,1866 bei 14,4° (KOPP, *A.* 98, 369). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Nitrobenzol in Vitriolöl entsteht p-Aminophenolsulfonsäure. Wird von Chlor und Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. In Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid entsteht m-Chlornitrobenzol, neben sehr wenig p-$C_6H_4Cl(NO_2)$. Beim Erhitzen mit Brom auf 250° entsteht wesentlich Tetrabrombenzol (KEKULÉ, *A.* 137, 169). Koncentrirte Salzsäure führt bei 245° das Nitrobenzol in Dichloranilin über; Bromwasserstoffsäure erzeugt bei 185—190° Di- und Tribromanilin. Jodwasserstoffsäure reducirt schon bei 104° zu Anilin (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 204). Beim Erhitzen mit (3 Thln.) Aethylsulfid auf 160—180° entstehen bei 198° bis oberhalb 240° siedende Basen (Aethylanilin, Diäthylanilin) (KLINGER, *B.* 16, 946). Die alkoholische Lösung des reinen Nitrobenzols bleibt auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge farblos, enthält es aber Spuren von Dinitrothiophen, so wird die Lösung roth (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2780). Beim Stehen einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol an der Sonne entsteht eine kleine Menge Anilin, neben Acetaldehyd (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 2900). Nitrobenzol verbindet sich mit 1 Mol. $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3522). — Nitrobenzol ist giftig (BACCHETTI, *J.* 1856, 607), seine Homologen aber nicht, weil diese (z. B. p-Nitrotoluol) im Organismus zu Säuren oxydirt werden, was beim Nitrobenzol nicht möglich ist (JAFFÉ, *B.* 7, 1673).

Seines an Bittermandelöl erinnernden Geruches wegen wird Nitrobenzol in der Parfümerie verwendet („Mirbanessenz").

Verbindung $C_6H_5(NO_2).2CrO_2Cl$. *D.* Durch Erwärmen von (1 Thl.) CrO_2Cl_2 mit (3—4 Thln.) Nitrobenzol (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 272). — Braune Masse; giebt mit Wasser Nitrobenzol (HENDERSON, CAMPBELL, *Soc.* 57, 253).

2. **Dinitrobenzol** $C_6H_4N_2O_4 = C_6H_4(NO_2)_2$. Die m-Struktur des gewöhnlichen Dinitrobenzols ergiebt sich aus seinen verschiedenen Bildungsweisen und ganz bestimmt aus seinem Uebergange in m-Phenylendiamin, über dessen Konstitution kein Zweifel sein kann (WURSTER, *B.* 7, 148, 213). m-Dinitrobenzol entsteht, aufser durch Nitriren von Benzol, aus 2,4 Dinitranilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (RUDNEW, *Z.* 1871, 203), aus α- und β-m-Dinitrophenol durch Elimination der HO-Gruppe (SALKOWSKY, *A.* 174, 270).

a. ***o-Dinitrobenzol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben m- und wenig p-Nitrobenzol, beim Nitriren von Benzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1372; KÖRNER, *G.* 4, 356). Beim Behandeln von 2,3- oder 3,4-Dinitranilin mit Aethylnitrat (WENDER, *G.* 19, 227. 229). — *D.* Benzol wird in ein Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen, einfliefsen gelassen und dann kurze Zeit gekocht. Man fällt mit Wasser, presst ab und krystallisirt aus Alkohol um. Die Krystalle sind reines m-$C_6H_4(NO_2)_2$, die Mutterlauge scheidet, bei einigem Stehen, Krystalle von p-Dinitrobenzol ab. Die Mutterlauge vom p-Dinitrobenzol wird abdestillirt, wobei noch etwas m-Dinitrobenzol ausfällt. Die späteren Krystallisationen reinigt man durch Umkrystallisiren aus 25procentiger Essigsäure (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 870; KÖRNER). Besser ist es, die Rückstände von der Darstellung des m-Dinitrobenzols (1 Thl.) mit (2 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu kochen und dann in das 5—6fache Vol. kalter Salpetersäure zu giefsen. Es scheidet nun o-Dinitrobenzol ab (LOBRY, *B.* 26, 266).

Nadeln (aus Wasser oder Essigsäure) oder monokline (BODEWIG, *J.* 1876, 375; WICKEL, *J.* 1884, 464) Tafeln (aus Alkohol, $CHCl_3$). Schmelzp.: 117,9°. Molek.-Verbrennungswärme = 703,5 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *A. ch.* [6] 27, 305). 100 Thle. Alkohol (99,4 %) lösen 3,8 Thle. bei 24,8° und 33 Thle. bei Siedehitze (KÖRNER, *J.* 1875, 331). Bei 20,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 3,3 Thle. und 100 Thle. Alkohol 1,9 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Wenig löslich in heifsem Wasser [Unterschied von p-$C_6H_4(NO_2)_2$]. Beim Kochen mit Natronlauge wird o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ gebildet; mit alkoholischem Ammoniak entsteht o-Nitranilin (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1155). Chlor erzeugt bei 200° ausschliefslich Dichlorbenzol (BRUYN, *B.* 28, 3749). Alkoholisches Cyankalium wirkt, selbst beim Kochen, nicht ein.

b. ***m-Dinitrobenzol (Gewöhnliches).*** Beim Kochen von Nitrobenzol mit rauchender Salpetersäure (DEVILLE, *A. ch.* [3] 3, 187) oder besser mit Salpeterschwefelsäure (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 57, 214). — *D.* Man löst 1 Vol. Benzol in 2 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), unterstützt gegen Ende der Reaktion die völlige Lösung durch Erwärmen und giefst, nach dem Erkalten, 3,3 Vol. Vitriolöl hinzu. Man kocht auf, lässt erkalten und fällt mit Wasser. Zur Reinigung wird der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 43). Durch Erwärmen mit überschüssigem alkoholischen Natron entfernt man beigemengtes Dinitrothiophen und fällt dann mit Wasser (WILLGERODT, *B.* 25, 608). — Dünne, rhombische Tafeln (BODEWIG, *J.* 1876, 375). Schmelzp.: 91° (WILLGERODT, *B.* 25, 609). Siedet unzersetzt bei 297° (kor.) (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2649). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t° =

1,369—0,$0_3$995.(t—89,1) — 0,$0_5$613.(t—89,1°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 259). Molek.-Verbrennungswärme = 697,0 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 27, 306). 100 Thle. Alkohol (von 99,3%) lösen 5,9 Thle. bei 24,6° (KÖRNER, *G.* 4, 355). Bei 20,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 6,75 Thle., 100 Thle. Alkohol 3,5 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Beim Ersatz der Nitrogruppen durch Brom entsteht m-Dibrombenzol (WURSTER, GRUBENMANN, *B.* 7, 416). Chlor erzeugt bei 200° m-Chlornitrobenzol und Dichlorbenzol (BRUYN, *B.* 24, 3749). Brom erzeugt bei 230° 1,2,4,5-Tetrabrombenzol und m-Bromnitrobenzol; mit $FeCl_3$ + 1 Mol. Br entsteht bei 180° C_6Br_6; mit $FeCl_3$ + 3 Mol. Br bei 220° entstehen C_6Br_6, C_6ClBr_5 und $C_6Cl_2Br_4$. $FeCl_3$ allein bewirkt bei 210—230° völlige Zersetzung. Beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium entstehen m-Nitranilin und Nithialin $C_{12}H_{16}N_4S_4O$ (siehe m-Phenylendiamin). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Dinitrobenzol in Vitriolöl entsteht 1,3-Diaminophenol(4). Alkoholisches Cyankalium erzeugt das Nitril $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CN$. Wendet man Holzgeist und KCN an, so resultirt das analoge Nitril $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN$ (LOBRY, *R.* 2, 205). Giebt mit rothem Blutlaugensalz und Natron etwas 2,4- und sehr wenig 2,6-Dinitrophenol, wird aber von diesem Oxydationsmittel viel langsamer angegriffen, als 1,3,5-Trinitrobenzol. Nitrobenzol wird von rothem Blutlaugensalz und Kali überhaupt nicht oxydirt (HEPP, *A.* 215, 356). Die alkoholische Lösung des völlig reinen Dinitrobenzols bleibt auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge farblos; ist demselben eine Spur Dinitrothiophen beigemengt, so färbt sich die Lösung roth (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2780).

c. ***p-Dinitrobenzol.*** *B.* Beim Nitriren von Benzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 850): Bei der Oxydation von p-Dinitrosobenzol (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 615) oder besser von Chinondioxim $C_6H_4(N.OH)_2$ (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 21, 430) mit kalter, rauchender Salpetersäure. Beim Behandeln von 2,5-Dinitroanilin mit Aethylnitrit (WENDER, *G.* 19, 228). — *D.* S. o-Dinitrobenzol. — Monokline Nadeln (BOLDEWIG, *J.* 1876, 375). Schmelzp.: 171—172°. Sublimirt sehr leicht. Mol.-Verbrennungswärme = 695,4 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 27, 306). Bei 20,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 0,69 Thle., 100 Thle. Alkohol 0,4 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Bildet mit Naphtalin eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung (Trennung von m-Dinitrobenzol) (HEPP, *A.* 215, 361). Chlor erzeugt bei 200° auschliefslich p-Chlornitrobenzol (BRUYN, *B.* 24, 3749). Wird von alkoholischem Cyankalium, erst beim Kochen, angegriffen.

3. **Trinitrobenzol** $C_6H_3N_3O_6 = C_6H_3(NO_2)_3$. a. ***1,2,4-Trinitrobenzol.*** *B.* Bei längerem Kochen von p-Dinitrobenzol mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (HEPP, *A.* 215, 361). Man entfernt das beigemengte p-Dinitrobenzol durch Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 150° und krystallisirt den Rückstand erst aus heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und dann aus Aether um (LOBRY, *R.* 9, 186). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 57,5°; spec. Gew. = 1,73 bei 15,5°. Mol.-Verbrennungswärme = 678,5 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 27, 307). Bei 15,5° lösen 100 Thle. Benzol 140,8 Thle., 100 Thle. Aether 7,13 Thle., 100 Thle. $CHCl_3$ 12,87 Thle. Bei 15,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 16,2 Thle., 100 Thle. Alkohol 5,45 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Liefert, mit alkoholischem Ammoniak, leicht 2,4-Dinitranilin; mit Alkohol und Anilin entsteht Dinitrodiphenylamin $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_5)$ (Schmelzp.: 153°). Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird 2,4-Dinitrophenol gebildet. Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 150° wird Dinitrophenol-Methyläther gebildet.

b. ***1,3,5-Trinitrobenzol.*** *B.* Je 40 g m-$C_6H_4(NO_2)_2$ werden mit 300 g krystallisirter, rauchender Schwefelsäure und 120 g höchst koncentrirter Salpetersäure einen Tag auf 80° und zwei Tage auf 120° erhitzt (HEPP, *A.* 215, 345). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag erst mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt aus Alkohol um. Das in der Mutterlauge bleibende Trinitrobenzol fällt man mit Anilin aus und zerlegt die gefällte Anilinverbindung durch HCl. Entsteht, neben CO_2, beim Erhitzen von 2,4,6-Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure auf 180° (CLAUS, BECKER, *B.* 16, 1597). — Blättchen (aus Alkohol) oder rhombische Tafeln (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 121—122°. Mol.-Verbrennungswärme = 663,8 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 27, 307). Bei 16° lösen 100 Thle. Holzgeist 4,9 Thle., 100 Thle. Alkohol 1,9 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Etwas löslich in siedendem Wasser. Schwer löslich in CS_2, leicht in Aether und Aceton, sehr leicht in Benzol. Kann, bei vorsichtigem Erhitzen, in kleinen Mengen sublimirt werden. Verbindet sich direkt mit Kohlenwasserstoffen und Anilin. Die Verbindung mit Anilin ist in kaltem Alkohol unlöslich (Trennung des Tri- vom Dinitrobenzol). Brom erzeugt bei 200—235° 1,3,5-Dibromnitrobenzol. Mit Brom + $FeBr_3$ entsteht C_6Br_6; mit Brom + $FeCl_3$ entsteht $C_6Cl_4Br_2$. Liefert, bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Soda, Pikrinsäure. Löst sich spurenweise in Kalilauge oder NH_3 mit blutrother Farbe; beim Erwärmen mit Natronlauge oder Baryt wird viel salpetrigsaures Salz gebildet. Wird von KCN heftig reducirt (HEPP).

Verbindung mit Benzol $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3$. Sehr glänzende Krystalle. Verliert an der Luft rasch alles Benzol (HEPP, *A.* 215, 376).

p-Fluornitrobenzol $C_6H_4Fl(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen von Fluorbenzol in eiskalter, rauchender Salpetersäure; beim Erwärmen von p-Nitrobenzoldiazopiperidid $C_6H_4(NO_2).N_2.N.C_5H_{10}$ mit konc. Flufssäure (WALLACH, *A.* 235, 263). — Krystalle. Schmelzp.: 26,5°; Siedep.: 205° (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 222). Spec. Gew. (flüssig) = 1,326. Riecht nach bitteren Mandeln.

4. **Chlornitrobenzol** $C_6H_4Cl.NO_2$. a. ***o-Chlornitrobenzol.*** *B.* Entsteht, neben p-$C_6H_4Cl(NO_2)$, beim Nitriren von Chlorbenzol (SOKOLOW, *Z.* 1866, 621). Aus 3-Chlor-4-Nitroanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 107). o-Nitrophenol und PCl_5 liefern kleine Mengen o-$C_6H_4Cl(NO_2)$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 231). — *D.* Die von der Darstellung des p-Chlornitrobenzols herrührenden alkoholischen Mutterlaugen werden koncentrirt und im Kältegemisch zum Erstarren gebracht. Es gelingt so aber nicht, ein völlig reines Präparat herzustellen, da der Schmelzpunkt sich nur bis auf +15° erhöhen lässt (JUNGFLEISCH, J. 1868, 343). — Nadeln. Schmelzp.: 32,5°; Siedep.: 243° (BEILSTEIN, KURBATOW). Spec. Gew. = 1,368 bei 22° (flüssig) (JUNGFLEISCH). Giebt, beim Erhitzen mit Sodalösung und Natron auf 130°, o-Nitrophenol.

b. ***m-Chlornitrobenzol.*** *B.* Aus m-Dinitrobenzol durch Auswechseln einer Nitrogruppe gegen Chlor (GRIESS, *J.* 1863, 424; 1866, 457). Beim Chloriren von Nitrobenzol in Gegenwart von Jod (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1765). — *D.* Aus Nitrobenzol und $SbCl_5$: BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 102. Man leitet völlig trocknes Chlor in ein Gemisch aus 500 g trocknem Nitrobenzol und 10 g $FeCl_3$ und fraktionnirt das Produkt, sobald sein Gewicht 650 g beträgt (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 25). — Rhombische Krystalle (BODEWIG, *B.* 8, 1621). Schmelzp.: 44,4°. Siedep.: 235,6° (kor.) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1622). Spec. Gew. = 1,534 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Leichtlöslich in Aether, C_6H_6, heifsem Alkohol u. s. w., weniger in kaltem Alkohol. Durch Eintauchen von geschmolzenem m-$C_6H_4ClNO_2$ in ein Kältegemisch wird der Schmelzpunkt auf 23,7° herabgedrückt (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 766). Beim Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol auf 250—270° geht m-Chlornitrobenzol in das Nitril der o-Chlorbenzoësäure über. $C_6H_4Cl(NO_2) + KCN = C_6H_4Cl.CN + KNO_2$. Ebenso entsteht aus p-$C_6H_4Cl.NO_2$ m-Chlorbenzoësäure. RICHTER (*B.* 8, 1418) erklärt diese Anomalien dadurch, dass zunächst neben der Nitrogruppe sich Blausäure anlagert:

$C_6H_4(Cl)(NO_2)$ [Cl, NO_2] + CNH = [Cl, CN, NO_2H] = [Cl, CN] + HNO_2

$C_6H_4(Cl)(NO_2)$ [Cl, NO_2] + CNH = [Cl, CN, NO_2H] = [Cl, CN] + HNO_2

Durch die Gegenwart des Kalis (vom KCN) wird sofort salpetrige Säure gebunden. Im o-Chlornitrobenzol ist aber eine der NO_2-Gruppe benachbarte Stelle bereits besetzt. Daher wird dieser Körper vom Cyankalium nicht angegriffen.

c. ***p-Chlornitrobenzol.*** *B.* Entsteht neben o-Chlornitrobenzol, beim Lösen von Chlorbenzol in rauchender Salpetersäure (RICHE, *A.* 121, 357). Aus p-Nitranilin durch Substitution der NH_2-Gruppe durch Chlor (GRIESS, *J.* 1866, 457). Aus p-Nitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). Aus 3-Chlor-6-Nitranilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 105). — *D.* Man löst Chlorbenzol in kalter, rauchender Salpetersäure, fällt mit Wasser und krystallisirt aus Weingeist um. Das o-Chlornitrobenzol scheidet sich flüssig ab. — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 83°. Siedep.: 242° bei 761 mm (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 343). Spec. Gew. = 1,380 bei 22°. Geht, beim Erhitzen mit Sodalösung und Natron auf 130°, sehr langsam in p-Nitrophenol über. Wird von einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol bei 100—130° zu Dichlorazoxybenzol und bei 150—200° zu Dichlorazobenzol reducirt. Wendet man wässerigen Alkohol an, so entsteht wesentlich p-Nitrophenoläthyläther, neben p-Nitrophenol und Dichlorazoxybenzol. Wie alkoholisches Kali, so wirkt — aber stärker reducirend — auch eine Lösung von KOH in Allylalkohol auf p-Chlornitrobenzol ein,

während mit einer Lösung von KOH in absolutem Holzgeist, neben Dichlorazoxybenzol, viel p-Nitrophenolmethyläther entsteht (WILLGERODT, *B.* 15, 1004).

5. **Chlordinitrobenzol** $C_6H_3Cl(NO_2)_2$. a. ***(a)-4-Chlor-1,2-Dinitrobenzol.*** *B.* Durch Nitriren von m-Chlornitrobenzol. Existirt in vier Modifikationen (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 760). — *D.* Je 40 g m-$C_6H_4Cl(NO_2)$ werden mit 200 g rauchender Salpetersäure und 200 g Vitriolöl erwärmt und, nach beendeter Reaktion, 25 Minuten lang gekocht. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Es scheidet sich die α-Modifikation aus. — α-Chlor-o-Dinitrobenzol krystallisirt, aus Aether, in grofsen monoklinen Säulen. Mit der Zeit, schneller durch Reiben oder Drücken, sofort beim Erhitzen auf 36,3° geht es in die γ-Modifikation über.

β-Chlordinitrobenzol. Entsteht beim Schmelzen von α-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ bei 39—40° und Erkalten. Es schmilzt bei 37,1° und bildet ebenfalls monokline Prismen. Es geht nach vier Wochen völlig in die γ-Form über; rascher erfolgt dies beim Erhitzen auf 37,1°.

γ-Chlordinitrobenzol. Wird das in Salpetersäure gelöste m-Chlornitrobenzol durch Wasser gefällt, so scheiden sich aus der wässerigen Lösung lange Nadeln der γ-Modifikation aus. Dieselbe entsteht auch aus der α) und β Modifikation. Sie krystallisirt, aus Aether, in kleinen flachen (rhombischen?) Nadeln. Schmelzp.: 38,8°.

Die vierte Modifikation des Chlordinitrobenzols ist flüssig. Sie geht durch Stehen in die γ-Form über.

Beim Kochen von Chlordinitrobenzol mit Natronlauge entsteht 5-Chlor-2-Nitrophenol. Alkoholisches Ammoniak erzeugt 5-Chlor-2-Nitroanilin. Mit Natriumsulfit erhält man p-Chlornitrobenzolsulfonsäure.

b. ***(v)-2-Chlor-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Salpetersäure, neben 1,3,4-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (JUNGFLEISCH). Man fällt mit Wasser, wäscht mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist und krystallisirt aus kaltem Aether um. — Rhombische Prismen (DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] 15, 231; BODEWIG, *J.* 1877, 425). Schmelzp.: 42°. Siedep.: 315°; spec. Gew. = 1,6867 bei 16,5°. Kaum löslich in kaltem Weingeist. In Aether, C_6H_6 oder CS_2 leichter löslich als 1,3,4-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$. Durch Berührung mit einem Krystall von 1,3,4-Chlordinitrobenzol geht 1,3,2-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ in 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol über.

c. ***(a)-4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Beim Behandeln von o- oder p-Chlornitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 345). Aus 2,4-Dinitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232; CLEMM, *Z.* 1870, 274). — Grofse rhombische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 425). Schmelzp.: 50°; siedet bei 315° unter schwacher Zersetzung. Spec. Gew. = 1,697 bei 22°. Geht, beim Kochen mit Soda, in m-Dinitrophenol und mit Ammoniak in m-Dinitranilin über (E., L.). Liefert mit alkoholischem Trimethylamin m-Dinitrodimethylanilin (Schmelzp.: 78°) und mit Dimethylanilin m-Dinitrophenylmethylanilin (Schmelzp.: 167°) (LEYMANN, *B.* 15, 1233).

d. ***1,3,5-Chlordinitrobenzol.*** *B.* Aus 1,3,5-Dinitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (BADER, *B.* 24, 1655). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol uud Aether.

6. **2,4,6-Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid)** $C_6H_2ClN_3O_6 = C_6H_2Cl(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrinsäure und PCl_5 (PISANI, *A.* 92, 326). — *D.* 100 g trockne Pikrinsäure werden mit 200 g PCl_5 gelinde erwärmt und zuletzt einige Zeit zum Sieden erhitzt. Man destillirt das meiste $POCl_3$ ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und dann mit Aether und krystallisirt aus Alkohol oder Ligroïn um (CLEMM, *J. pr.* [2] 1, 145). — Bernsteingelbe, monokline Tafeln (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 394); fast farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Soda geht es in Pikrinsäure über, von Ammoniak wird es in Trinitranilin übergeführt; mit Aetzkali und Alkoholen entstehen Pikrinsäureäther. Beim Kochen mit KJ (und Alkohol) entsteht Dinitrosonitrophenol. Verbindet sich, zu gleichen Molekülen, mit Naphtalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Verbindung mit Benzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3 + C_6H_6$. Grofse, blassgelbe Säulen, die an der Luft äufserst rasch verwittern (MERTENS, *B.* 11, 844).

7. Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$. a. ***3,4-Dichlor-1-Nitrobenzol.*** *B.* Durch Lösen von o-Dichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und Fällen mit Wasser wird ein halbflüssiges Gemenge erhalten, das man absaugt. Der feste Theil wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das abgesogene Oel hat ebenfalls die Zusammensetzung des Dichlornitrobenzols und repräsentirt vielleicht die isomere Form (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 41). Entsteht aus den Dichlornitranilinen (Cl:Cl:NO_2 = 2:3:6 und 3:4:6) durch Austausch von NH_2 gegen H (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 221). — Lange Nadeln (aus

Alkohol). Schmelzp.: 43°. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210°, in Chlornitranilin (Schmelzp.: 104—105°) über.

b. ***2,4-Dichlornitrobenzol.*** *B.* Beim Nitriren von m-Dichlorbenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). — *D.* Man wendet ein Gemisch von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) und 1 Thl. Wasser an (KÖRNER, *J.* 1875, 323). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 33°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° entsteht 3-Chlor-6-Nitranilin. Sodalösung ist bei 290° ohne Wirkung, mit alkoholischem Natron entsteht aber, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlornitrophenoläther $C_6H_3Cl(NO_2).OC_2H_5$.

c. ***(s)-3,5-Dichlornitrobenzol.*** *B.* Aus 2,4-Dichlor-6-Nitroanilin (KÖRNER, *J.* 1875, 323; WITT, *B.* 7, 1604) oder aus 2,6-Dichlor-4-Nitroanilin (WITT, *B.* 8, 143) durch Elimination der NH_2-Gruppe. — Lange dünne Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 65,4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Alkoholisches Ammoniak ist ohne Wirkung.

d. ***2,5-Dichlornitrobenzol.*** *B.* Beim Lösen von p-Dichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (JUNGFLEISCH). Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von m-Nitrobenzol, in Gegenwart von $SbCl_5$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 103). — Trikline Krystalle (aus CS_2) (BODEWIG, *J.* 1877, 424). Schmelzp.: 54,5°. Siedep.: 266°; spec. Gew. = 1,669 bei 22° (J.). Wenig löslich in kaltem Weingeist, reichlich in heifsem oder in CS_2, C_6H_6. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in 4-Chlor-4-Nitranilin und von alkoholischem Kali in 4-Chlor-2-Nitrophenol übergeführt.

8. **Dichlordinitrobenzol** $C_6H_2Cl_2N_2O_4 = C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$. a. ***m-Dichlordinitrobenzol.*** *B.* Beim Behandeln von m-Dichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 323). — Grofse, schwach grünlichgelbe Prismen. Schmelzp.: 103°. Giebt mit Kalilösung ein Chlordinitrophenol.

b. ***2,5-Dichlor-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Beim Erwärmen von p-Dichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei (α- und β-) Dichlordinitrobenzole, welche man durch Alkohol trennt. α-$C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$ ist darin weniger löslich (JUNGFLEISCH). — Kleine, monokline Blättchen (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 104° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). Siedet unter schwacher Zersetzung bei 312°. Spec. Gew. = 1,7103 bei 16° (J.). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, leichter in heifsem. Geht, beim Kochen mit Soda, in Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80°) über.

c. ***(β)-3,6-Dichlor-1,4-(oder 2)-Dinitrobenzol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Modifikation, beim Nitriren von p-Dichlorbenzol (JUNGFLEISCH). — Monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 101° (ENGELHARDT, LATSCHINOW). Siedep.: 318°; spec. Gew. = 1,6945 bei 16° (J.). Beim Kochen mit Soda entsteht Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 70°). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird Dichlornitroanilin (Schmelzp.: 66,4°) gebildet (KÖRNER, *J.* 1875, 325).

9. **Trichlornitrobenzol** $C_6H_2Cl_3(NO_2)$. a. ***2,3,4-Trichlornitrobenzol.*** *B.* Beim Lösen von 1,2,3-Trichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 235). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Alkohol. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210°, 5,6-Dichlor-2-Nitranilin.

b. ***2,4,5-Trichlornitrobenzol.*** *B.* Beim Kochen von 1,2,4-Trichlorbenzol mit rauchender Salpetersäure (LESIMPLE, *A.* 137, 123; vgl. VOHL, *Z.* 1867, 122). — Schiefrhombische Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 57°; Siedep.: 288°; spec. Gew. = 1,790 bei 22° (JUNGFLEISCH). Wenig löslich in kaltem Weingeist. Giebt, beim Erhitzen mit Ammoniak, 3,4-Dichlor-6-Nitranilin.

c. ***2,3,6-Trichlornitrobenzol.*** *B.* Aus 3,6-Dichlor-2-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 232). — Nadeln. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn.

d. ***2,4,6-Trichlornitrobenzol.*** *B.* Beim Lösen von 1,3,5-Trichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 233). JACKSON, WING (*Am.* 9, 354) kochen 1,3,5-Trichlorbenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr leicht in Ligroïn und CS_2. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 230°, 5-Chlor-2-Nitrophenylendiamin (1,3).

10. **Trichlordinitrobenzol** $C_6HCl_3N_2O_4 = C_6HCl_3(NO_2)_2$. a. ***1,2,4-Trichlordinitrobenzol.*** *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1,2,4-Trichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure (JUNGFLEISCH). — Hellgelbe, nadelförmige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,5°; Siedep.: 335°; spec. Gew. = 1,850° bei 25°. Unlöslich in kaltem Alkohol.

b. ***1,3,5-Trichlordinitrobenzol.*** *B.* Beim Auflösen von 1,3,5-Trichlorbenzol in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,505) (JACKSON, WING, *Am.* 9, 353). — Lange, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton.

11. **Trichlortrinitrobenzol** $C_6Cl_3N_3O_6 = C_6Cl_3(NO_2)_3$. *B.* Beim Kochen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,505) und rauch. Schwefelsäure (JACKSON, WING, *Am.* 9, 354). — Ziemlich dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol, Aceton und Eisessig.

12. **Tetrachlornitrobenzol** $C_6HCl_4(NO_2)$. a. ***2,3,4,5-Tetrachlor-1-Nitrobenzol.*** *B.* Beim Lösen von 1,2,3,4-$C_6H_2Cl_4$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 239). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 64,5°. In Alkohol schwer löslich.

b. ***1,2,3,5-Tetrachlornitrobenzol.*** *B.* Aus 1,2,3,5-$C_6H_2Cl_4$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 21—22°. Leicht löslich in CS_2, C_6H_6 und in heifsem Weingeist.

c. ***1,2,4,5-Tetrachlornitrobenzol.*** *B.* Beim Kochen von 1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$ mit rauchender Salpetersäure (JUNGFLEISCH), neben etwas Chloranil (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). Beim Einleiten von Chlor in erwärmtes Nitrobenzol, in Gegenwart von etwas Eisenchlorid (PAGE, *A.* 225, 207). — Trikline Krystalle (aus CS_2) oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°; siedet unter starker Zersetzung bei 304°. Spec. Gew. = 1,744 bei 25°. Unlöslich in kaltem Weingeist.

13. **Pentachlornitrobenzol** $C_6Cl_5(NO_2)$. *B.* Beim Erhitzen von Pentachlorbenzol mit rauchender Salpetersäure (JUNGFLEISCH). Entsteht auch durch Auflösen von C_6Cl_5J in rauchender HNO_3 (ISTRATI, *Privatmitth.*). — Feine Nadeln (aus Weingeist), monokline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 146°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 328°. Spec. Gew. = 1,718 bei 25°. Unlöslich in kaltem Weingeist.

14. **Bromnitrobenzol** $C_6H_4Br(NO_2)$. a. ***o-Bromnitrobenzol.*** *B.* Entsteht neben p-$C_6H_7Br(NO_2)$, beim Nitriren von Brombenzol (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 316), bei — 12° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 196). — *D.* Man löst Brombenzol in, auf 90—95° erwärmte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114), fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um, worin o-$C_6H_4Br(NO_2)$ viel löslicher ist als die p-Verbindung. — Lange, schwach gelbliche, spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 41—41,5°; Siedep.: 261° (i. D.) (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1179). Schmelzp.: 43,1° (KÖRNER). Geht beim Erhitzen mit Kalilauge, im Rohr, in o-Nitrophenol über. Löst sich augenblicklich in dem gleichen Volumen rauch. Schwefelsäure (Unterschied und Trennung des o-$C_6H_4BrNO_2$ vom p-Derivat, das in rauch. Schwefelsäure unlöslich ist) (KÖRNER, *J.* 1875, 321).

b. ***m-Bromnitrobenzol.*** *B.* Aus m-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1863, 423). Aus 4-Brom-2-Nitranilin durch Elimination von NH_2 (WURSTER, *B.* 6, 1543; WURSTER, GRUBENMANN, *B.* 7, 416). Man erhitzt in Röhren von 150 ccm Inhalt je 25 g Nitrobenzol mit 32.5 g (über H_2SO_4 entwässertem) Brom und 1 g pulverisirtem Eisenchlorid zwölf Stunden lang auf 60—70° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 165). — Hellgelbe Krystallblätter (rhombische Krystalle) (BODEWIG, *J.* 1877, 423). Schmelzp.: 56,4° (KÖRNER). Siedep.: 256,5° (i. D.) (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Kalilauge und albuholischem Ammoniak kaum angegriffen (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 870).

c. ***p-Bromnitrobenzol.*** *B.* Entsteht, neben o-$C_6H_4BrNO_2$, beim Lösen von Brombenzol in rauchender Salpetersäure (COUPER, *A.* 104, 226). Aus p-Nitranilin durch Ersatz von NH_2 durch Br (GRIESS, *J.* 1863, 423). Aus Bromnitranilin (Schmelzp.: 151°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WURSTER, *B.* 6, 1544). — Nadeln. Schmelzp.: 125° (KEKULÉ, *A.* 137, 167); 126—127°, Siedep.: 255—256° (i. D.) (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1175). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° p-Nitranilin (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114). Beim Erhitzen mit KCN und Alkohol auf 180—200° entstehen m-Brombenzoësäurenitril (RICHTER, *B.* 4, 460). Wird p-Bromnitrobenzol mit Brom auf 200—250° erhitzt, so entstehen p-Dibrombenzol, 1,2,4-Tribrombenzol und 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (ADOR, RILLIET, *J.* 1876, 370).

15. **Bromdinitrobenzol** $C_6H_3BrN_2O_4 = C_6H_3Br(NO_2)_2$. a. ***3-Brom-1,2-Dinitrobenzol.*** *B.* Aus 2,3-Dinitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (WENDER, *G.* 19, 231). — Tafeln. Schmelzp.: 101,5°; Siedep.: 320°. Reichlich löslich in kochendem Alkohol.

b. ***1,4-Brom-2-Dinitrobenzol.*** Beim Erhitzen von m-Bromnitrobenzol mit einem grofsen Ueberschuss an Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 332). Beim Umkrystalli

siren des, durch Wasser gefällten, Produktes aus Alkohol scheidet sich zunächst, in beschränkter Menge, ein anderes Bromdinitrobenzol ab, das in kleinen Blättchen krystallisirt. Die Mutterlauge davon scheidet, bei niederer Temperatur, grofse Tafeln von 4-Brom-1,2-Dinitrobenzol aus. — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol); grofse, monokline (BODEWIG, *J.* 1877, 424) Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 59,4°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 180° in 5-Brom-2-Nitranilin übergeführt. Beim Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,135) entsteht das 5-Brom-2-Nitrophenol, neben wenig 4-Brom-2-Nitrophenol (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1159).

c. ***Bromdinitrobenzol*** aus o-Dibrombenzol. *B.* 1,2-Dibrom-4,6-Dinitrobenzol wird mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in Bromdinitranilin umgewandelt und dieses mit Isoamylnitrit behandelt (AUSTEN, *B.* 8, 1183). — Schmelzp.: 87°. Wird von Ammoniak nicht angegriffen.

d. ***4-Brom-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Beim Nitriren von Brombenzol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (KEKULÉ, *A.* 137, 167). Beim Nitriren in der Wärme entsteht daneben in geringer Menge ein zweites Bromdinitrobenzol (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 117). — Grofse, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 72° (K.); 70,60° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Geht, beim Erhitzen mit Kalilauge, in 2,4-Dinitrophenol über (CLEMM, *J.* 1870, 523). Wird von Zinn und Salzsäure zu m-Phenylendiamin reducirt (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 5, 791). Giebt mit Rhodankalium die Verbindung $C_6H_3(NO_2)_2.SCN$. — Verhalten: AUSTEN, *J.* 1876, 383.

Verbindung mit Benzol. $2C_6H_3(NO_2)_2Br + C_6H_6$. Flache Tafeln. Schmelzp.: 65°. Verliert an der Luft bald alles Benzol (SPIEGELBERG, *A.* 197, 259).

16. Dibromnitrobenzol $C_6H_3Br_2(NO_2)$. a. ***3,4-Dibromnitrobenzol.*** *B.* Beim Lösen von o-$C_6H_4Br_2$ in rauchender Salpetersäure (RIESE, *A.* 164, 179). Durch 50stündiges Erhitzen auf 90° von 14 g p-Bromnitrobenzol mit 11,2 g trocknem Brom und 4 g sublimirtem Eisenchlorid (F. SCHIFF, *M.* 11, 332; HOSÄUS, *M.* 14, 324). — Monokline Tafeln (GROTH, *B.* 7, 1563) oder Nadeln. Schmelzp.: 58°; Siedep.: 296° (kor.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht 2-Brom-4-Nitranilin.

b. ***2,6-Dibromnitrobenzol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von m-Dibrombenzol (neben der isomeren 2,4-Verbindung) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (in der Wärme) (KÖRNER, *J.* 1875, 306). — Krystalle. Schmelzp.: 82,6° (K.); 84° (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 219). Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°, in Nitrophenylendiamin über.

c. ***2,4-Dibromnitrobenzol.*** *B.* Beim Nitriren von m-Dibrombenzol (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 176). — Trikline Krystalle (GROTH), Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 61,6° (KÖRNER). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht 5-Brom-2-Nitranilin. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium auf 250°, das Nitril der Dibrombenzoësäure (Schmelp.: 208—209°) RICHTER, *B.* 8, 1423).

d. ***3,5-Dibromnitrobenzol.*** *B.* Aus Dibrom-p-Nitranilin oder Dibrom-o-Nitranilin und Salpetrigäther (KÖRNER, *J.* 1875, 307). — Sehr lange, dünne Blätter. Monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 424). Schmelzp.: 104,5°.

e. ***2,5-Dibromnitrobenzol.*** *B.* Beim Nitriren von p-Dibrombenzol (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 52). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom und etwas Eisenchlorid erst auf 60° und dann auf 80° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 169). — Blättchen oder abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 84° (KEKULÉ, *A.* 137, 168); 85,4° (KÖRNER); 83,49° (MILLS, *Phil. Mag.* (5] 14, 27). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200—210° wird 4-Brom-2-Nitranilin gebildet (MEYER, WURSTER, *B.* 5, 632). Mit alkoholischem Cyankalium entsteht bei 120 bis 140° das Nitril der Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 151—152°) (RICHTER, *B.* 8, 1422).

17. Dibromdinitrobenzol $C_6H_2Br_2N_2O_4 = C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. a. (α)-***4,5-Dibrom-1,2-Dinitrobenzol.*** *B.* Bei dreistündigem Kochen von o-Dibrombenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei o-Dibromdinitrobenzole, welche man durch Eisessig trennt, worin die α-Verbindung schwerer löslich ist (F. SCHIFF, *M.* 11, 336; AUSTEN, *B.* 8, 1182). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 114—115° (SCH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Eisessig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert, mit alkoholischem NH_3, 4,5-Dibrom-2-Nitranilin.

b. (β)-***4,5-Dibrom-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Siehe die α-Verbindung. — Kleine, trimetrische (LANG, *M.* 11, 337) Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 71° (SCHIFF). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert, mit alkoholischem NH_3, 6-Brom-2,4-Dinitranilin.

c. ***m-Dibromdinitrobenzol.*** *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 2,4-Dibromnitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure auf 100° (KÖRNER, *J.* 1875, 333). — Grünlichgelbe,

lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 117,4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Kalilauge, Bromdinitrophenol (Schmelzpunkt: 91,5°).

d. Das 1,3-Dibrom-2-Nitrobenzol giebt mit Salpeterschwefelsäure ein besonderes Dibromdinitrobenzol (Körner, *J.* 1875, 307).

e. (α)-***1,4-Dibromdinitrobenzol*** (?). *B.* Beim Nitriren von p-Dibrombenzol entstehen zwei isomere Dibromdinitrobenzole (Austen, *B.* 9, 621; vgl. Schoonmaker, Vater, *Am.* 3, 186). — *D.* Man löst je 250 g p-$C_6H_4Br_2$ in einem Gemisch von 800 g rauchender Salpetersäure und dem gleichen Volumen Vitriolöl und kocht 3 Stunden lang. Die mit H_2O gefällte Masse löst man in 500 g Eisessig und filtrirt nach 20stündigem Stehen ab. In Lösung bleibt β-$C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. Das Ungelöste wird wiederholt aus CS_2 und dann aus Eisessig krystallisirt. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in heifsem absoluten Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100°, in p-Dibromnitranilin (Schmelzp.: 75°) über.

f. (β)-***2,5-Dibrom-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Siehe die α-Verbindung (Austen, *B.* 9, 918). — Dicke Nadeln. Schmelzp.: 99—100°. Sehr löslich in Eisessig, Alkohol und CS_2. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, p-Bromdinitroanilin (Schmelzp.: 160°) und mit Kaliumnitrit p-Bromdinitrophenol.

18. **Tribromnitrobenzol** $C_6H_2Br_3(NO_2)$. a. ***2,3,6-Tribromnitrobenzol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von 1,2,4-Tribrombenzol und bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes (aus Alkohol) in der Mutterlauge (Körner, *J.* 1875, 314). — Rhombische Tafeln oder Prismen (aus Aetheralkohol). Schmilzt nicht bei 187°. In Alkohol weniger löslich als die isomere Verbindung d (s. u.).

b. ***3,4,5-Tribromnitrobenzol.*** *B.* Aus 2,6-Dibrom-4-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Br oder aus 4,5,6-Tribrom-2-Nitranilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (Körner, *J.* 1875, 314). — Grofse, monokline (?) (La Valle, *J.* 1880, 477) Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° Dibrom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 202,5°).

c. ***2,3,5-Tribromnitrobenzol.*** *B.* Aus 4,6-Dibrom-2-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (Körner, *J.* 1875, 313). Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Essigsäure. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 119,5°. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140°, wieder das ursprüngliche Dibrom-o-Nitranilin.

d. ***2,4,5-Tribromnitrobenzol.*** *B.* Beim Erwärmen von 1,2,4-Tribrombenzol mit rauchender Salpetersäure (Mayer, *A.* 137, 226). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93,5° (Körner, *J.* 1875, 313). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2 und heifsem Alkohol. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120°, Bromnitro-p-Phenylendiamin.

e. ***2,4,6-Tribromnitrobenzol.*** Bei 1/4stündigem Kochen von 1,2,4-Tribrombenzol mit Salpetersäure (4 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,51 und 1 Vol. vom spec. Gew. = 1,38) (Jackson, *B.* 8, 1172; Jackson, Bentley, *Am.* 14, 363; Wurster, Beran, *B.* 12, 1821; Richter, *B.* 8, 1426). Aus 2,4,6-Tribrom-3-Nitranilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (Körner, *J.* 1875, 312). — Monokline (Panebianco, *J.* 1879, 387) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125,1°; Siedep.: 177° bei 11 mm (K.). In kochendem Alkohol schwer löslich, etwas löslich in Eisessig, leicht in Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert es 5,2-Bromnitro-m-Phenylendiamin. Mit Natriumäthylat entsteht Dibromnitrophenoläthyläther. Alkoholisches Cyankalium giebt selbst bei 250° kein Säurenitril (Richter).

19. **Tribromdinitrobenzol** $C_6HBr_3N_2O_4 = C_6HBr_3(NO_2)_2$. a. ***2,3,5-Tribrom-1,4-Dinitrobenzol*** (?). *B.* Aus 1,2,4-Tribrombenzol und Salpeterschwefelsäure (Mayer, *A.* 137, 226). — Gelbliche monokline Schuppen (Panebianco, *J.* 1879, 388). Schmelzp.: 135,5° (Körner, *J.* 1875, 313). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und CS_2. Wird von alkoholischem Ammoniak in Bromdinitrophenylendiamin übergeführt.

b. ***2,4,6-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Bei zweistündigem Stehen von 25 g s-Tribrombenzol mit 100—120 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (Körner, *J.* 1875, 317; Jackson, Moore, *Am.* 12, 167; vgl. Wurster, Beran, *B.* 12, 1821). — Nadeln (Jackson, *B.* 8, 1173). Schmelzp.: 192° (Körner). Mit Natriumäthylat entsteht, in der Kälte, Bromdinitroresorcindiäthyläther und beim Kochen: Dinitroresorcindiäthyläther. Liefert mit Natriumacetessigester: Bromdinitrophenylacetessigester.

20. **Tribromtrinitrobenzol** $C_6Br_3N_3O_6 = C_6Br_3(NO_2)_3$. *B.* Entsteht, neben Tetrabromdinitrobenzol, bei 4—5stündigem Kochen von 20 g 2,4,6-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol mit 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52, frei von salpetrigen Dämpfen) und 200 ccm rauch.

Schwefelsäure (JACKSON, WING, *Am.* 10, 284; 12, 9). Man fällt mit Eis, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus $CHCl_3$ um. — Hexagonale Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 285°; sublimirt schon von 175° an. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in $CHCl_3$ und leichter in Aether und Benzol. Alkoholisches NH_3 erzeugt Trinitrotriaminobenzol. Natriumäthylat erzeugt, in der Kälte, Tribromresorcindiäthyläther. Mit Phenolnatrium entsteht Trinitrophloroglucintriphenyläther. Liefert, mit Natriummalonsäureester, Bromtrinitrophenylmalonsäureester, Acetylentetracarbonsäureester und Trinitrophenylendimalonsäureester. Verbindet sich nicht mit Naphtalin.

21. **1,2,3,5-Tetrabromnitrobenzol** $C_6HBr_4(NO_2)$. *B.* Aus 1,2,3,5-Tetrabrombenzol und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,50 (MAYER, *A.* 137, 228; RICHTER, *B.* 8, 1427). — Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol), die, beim Stehen, in Blättchen übergehen und dann bei 96° schmelzen. Wird die geschmolzene Substanz rasch abgekühlt, so zeigt sie den Schmelzpunkt 60°. Nach einer Stunde ist sie aber wieder in die konstant bei 96° schmelzende Modifikation übergegangen (RICHTER; vgl. LANGFURTH, *A.* 191, 202). Wird von alkoholischem Cyankalium nicht angegriffen.

22. **1,2,3,5-Tetrabromdinitrobenzol** $C_6Br_4(NO_2)_2$. *B.* Aus 1,2,3,5-Tetrabrombenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (RICHTER, *B.* 8, 1427). Beim Kochen von 1,3,5-Tribromdinitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (JACKSON, WING, *Am.* 10, 291). — Krystallpulver (aus Alkohol); monokline Prismen (aus Benzol) (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzpunkt: 227—228°. Sublimirbar. Liefert, beim Erwärmen mit Anilin, Bromdinitrotriphenylaminobenzol $C_6Br(NO_2)_2.(NH.C_6H_5)_3$.

Verbindung mit s-Tribromdinitrobenzol $2C_6HBr_3N_2O_4 + C_6Br_4N_2O_4$. Kleine rhombische Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (JACKSON, MOORE, *B.* 21, 1707). Wird von Holzgeist langsam in die Komponenten zerlegt.

23. **Pentabromnitrobenzol** $C_6Br_5(NO_2)$. Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 248° (JACKSON, BANCROFT, *Am.* 12, 292). Unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, sehr leicht löslich in Aether und CS_2.

24. **Chlorbromnitrobenzol** $C_6H_3ClBr(NO_2)$. a. ***2-Chlor-4-Bromnitrobenzol.*** *B.* Beim Nitriren von m-Chlorbrombenzol entsteht wahrscheinlich ein Gemenge von Br: Cl: NO_2 = 1:3:4 und 1:3:6 (KÖRNER, *J.* 1875, 325).

b. ***4-Chlor-2-Bromnitrobenzol.*** *B.* Aus 5-Chlor-2-Nitranilin (Schmelzp.: 123,2°) durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Brom (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Schwach grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 49,5°. In Alkohol sehr löslich. Regenerirt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160°, das Chlornitranilin.

c. ***3,5-Chlorbromnitrobenzol.*** *B.* Aus 4.6.2-Chlorbromnitranilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Lange, schmale Blätter. Schmelzpunkt: 82,5°.

d. ***2-Chlor-5-Bromnitrobenzol.*** *B.* Aus p-Chlorbrombenzol und Salpetersäure (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Krystalle. Schmelzp.: 68,6°.

25. **Jodnitrobenzol** $C_6H_4J(NO_2)$. a. ***o-Jodnitrobenzol.*** *B.* Entsteht, neben p-Jodnitrobenzol, beim Lösen von Jodbenzol in Salpetersäure (KÖRNER, *J.* 1875, 320). Es bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes (aus Alkohol) in der Mutterlauge. — Lange, flache, citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 49,4°. Leicht löslich in schwach erwärmtem Alkohol.

Dichlorid $C_6H_4J(NO_2)Cl_2$. *B.* Wie beim isomeren m-Derivat (WILLGERODT, *B.* 26, 1809). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 96°. Geht, schon beim Umkrystallisiren, in o-Jodnitrobenzol über.

b. ***m-Jodnitrobenzol.*** *B.* Aus m-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Monokline Blättchen (PANEBIANCO, *J.* 1879, 388). Schmelzp.: 34° (GRIESS); 36° (KÖRNER). Siedep.: gegen 280°. — SCHÜTZENBERGER und SENGENWALD (*J.* 1862, 251) erhielten, beim Erhitzen von m-nitrobenzoësaurem Natrium mit Chlorjod, ein flüssiges (also offenbar unreines), bei 290° siedendes Jodnitrobenzol.

Dichlorid $C_6H_4J(NO_2).Cl_2$. *B.* Wie bei p-Jodnitrobenzoldichlorid (WILLGERODT, *B.* 26, 1313). — Gelbe Plättchen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich gegen 100—102°. Beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge entsteht m-Jodosonitrobenzol.

c. ***p-Jodnitrobenzol.*** *B.* Aus Jodbenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (KEKULÉ, *A.* 137, 168). Aus p-Nitranilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Schwachgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171,5°.

Dichlorid $C_6H_4J(NO_2).Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von p-Jodnitrobenzol in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 160). — Kurze, dicke, gelbe Prismen.

Verliert bei 150° alles Chlor. Unlöslich in kaltem Aether, CS_2 und Ligroïn; löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Alkohol unter Bildung von p-Jodnitrobenzol.

26. **Joddinitrobenzol** $C_6H_3JN_2O_4 = C_6H_3J(NO_2)_2$. a. ***3-Jod-1,2-Dinitrobenzol.*** *B.* Aus dem entsprechenden 2,3-Dinitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen J (WENDER, *G.* 19, 231). — Hellgelbe, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Destillirt fast unzersetzt. Reichlich löslich in Alkohol.

b. ***4-Jod-1,2-Dinitrobenzol.*** *B.* Aus dem entsprechenden 3,4-Dinitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen J (WENDER, *G.* 19, 234). — Kanariengelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74,4°. Reichlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3, 5-Jod-2-Nitranilin.

c. ***2-Jod-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge (6—7%), neben m-Dinitrobenzol, beim Behandeln von o-Jodnitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 322). — Tief orangegelbe, trikline (LA VALLE, *J.* 1878, 478) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113,7°. In Alkohol sehr viel leichter löslich als die isomere Verbindung. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Dinitranilin (Schmelzp.: 137,8°).

d. ***4-Jod-1,3-Dinitrobenzol.*** *B.* Aus o- oder p-Jodnitrobenzol und Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 322). — Gelbe Blättchen; trikline Krystalle (LA VALLE, *J.* 1880, 478). Schmelzp.: 88,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge in 2,4-Dinitrophenol über. Die entsprechende Chlorverbindung $C_6H_3Cl(1)(NO_2)(2)(NO_2)(4)$ wird von kaltem alkoholischem Ammoniak, schon in 24 Stunden, völlig zerlegt, die korrespondirende Bromverbindung erst in 8 Tagen, das 4-Jod-1,3-Dinitrobenzol bleibt aber, auch bei monatelanger Einwirkung, theilweise unverändert.

27. **1,3,5-Jodtrinitrobenzol** $C_6H_2JN_3O_6 = C_6H_2J(NO_2)_3$. *B.* Aus Chlortrinitrobenzol und KJ, in Gegenwart von Alkohol (HEPP, *A.* 215, 361), — Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 164°. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Pikrinsäure.

28. **Dijodnitrobenzol** $C_6H_3J_2(NO_2)$. a. ***o-Dijodderivat.*** *B.* Beim Auflösen vom o-Dijodbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 492). — Citronengelbe Nadeln oder kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112,5°.

b. ***2,4-Dijodnitrobenzol.*** *B.* Aus m-Dijodbenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (KÖRNER, *J.* 1875, 325). — Gelbe Blättchen; rhombische Krystalle (LA VALLE, *J.* 1880, 478). Schmelzp.: 168,4°. Wenig löslich in Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, 5-Jod-2-Nitroanilin.

p-Dijodbenzol giebt beim Nitriren nur p-$C_6H_4J(NO_2)$.

29. **Dijoddinitrobenzol** $C_6H_2J_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Auflösen von $C_6H_3J_3$ (Schmelzp.: 83°) in rauch. HNO_3 (ISTRATI, GEORGESCU, *Bul.* 1, 63). — Nadeln aus (Alkohol). Schmelzp.: 160—162°.

30. **Trijoddinitrobenzol** $C_6HJ_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Auflösen von $C_6H_3J_3$ (Schmelzp.: 182°) in rauchender HNO_3 (ISTRATI, GEORGESCU, *Bul.* 1, 66). — Schmelzp.: 210—212°.

31. **Jodosonitrobenzol** $C_6H_4JNO_3 = C_6H_4(NO_2).JO$. a. ***o-Derivat.*** *D.* Wie bei dem m-Derivat (WILLGERODT, *B.* 26, 1809). — Orangefarbene Prismen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich gegen 100°. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn. — **Acetat** $C_{10}H_{10}JNO_6 = C_6H_4J(NO_2)(C_2H_3O_2)_2$. Wird durch Auflösen von o-Jodbenzol in Eisessig erhalten. Zersetzt sich bei 145°. Beim Stehen an der Luft bildet sich o-Jodosobenzol.

b. ***m-Derivat.*** *B.* Beim Verreiben von m-Jodnitrobenzolchlorid mit verdünnter Natronlauge (WILLGERODT, *B.* 26, 1312, 1807). — Unlöslich in $CHCl_3$, Aether, Benzol und Ligroïn. — $C_6H_4JNO_3.CrO_3$. Orangefarbenes Krystallpulver. Explodirt bei 95°. — **Acetat** $C_6H_4JNO_3.(C_2H_3O)_2O$. Säulen, erhalten durch Auflösen von $C_6H_4(NO_2).JO$ in Eisessig. Schmelzp.: 150—155°.

c. ***p-Derivat.*** Explodirt bei 82—83° (W., *B.* 26, 362, 1807).

32. **Jodonitrobenzol** $C_6H_4JNO_4 = C_6H_4(NO_2)(JO_2)$. a. ***o-Derivat.*** Wie beim m-Derivat (WILLGERODT, *B.* 26, 1810). — Dünne Täfelchen (aus Eisessig). Explodirt heftig gegen 210°. Fast unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol.

b. ***m-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von m-Jodosonitrobenzol mit Wasser (WILLGERODT, *B.* 26, 1313). — Dünne Tafeln (aus Wasser). Explodirt bei 215°.

c. ***p-Derivat.*** Täfelchen (aus Eisessig). Explodirt bei 212—213° (W., *B.* 26, 1808). Sehr schwer löslich in Eisessig.

33. **Chlorjodnitrobenzol** $C_6H_3ClJ(NO_2)$. a. ***2,4-Chlorjodnitrobenzol*** (?). *B.* Beim Nitriren von m-Chlorjodbenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 328).

b. ***2-Jod-4-Chlornitrobenzol.*** *B.* Aus 5-Chlor-2-Nitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER, *J.* 1875, 328). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 63,4°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

c. ***5-Chlor-2-Jodnitrobenzol.*** *B.* Aus 4-Chlor-2-Nitroanilin durch Austausch von NH_3 gegen Jod (KÖRNER). — Nadeln. Schmelzp.: 63,3°.

Durch Nitriren von, in viel Eisessig gelöstem, p-Chlorjodbenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entsteht wahrscheinlich eine isomere Verbindung.

34. **Tetrachlorjodnitrobenzol** $C_6Cl_4J(NO_2)$. a. ***1,2,4,5-Tetrachlorderivat.*** *B.* Beim Erhitzen von 1,2,4,5-Tetrachlordijodbenzol mit rauch. HNO_3 (ISTRATI, *Bul.* 1, 160). — Nadeln.

b. ***1,2,3,5-Tetrachlorderivat.*** *B.* Aus 1,2,3,5-Tetrachlordijodbenzol und rauch. HNO_3 (ISTRATI). — Nadeln.

35. **Bromjodnitrobenzol** $C_6H_3BrJ(NO_2)$ (KÖRNER, *J.* 1875, 329). a. ***3-Brom-4-Jodnitrobenzol.*** *B.* Beim Nitriren von o-Bromjodbenzol oder aus 2-Brom-4-Nitroanilin durch Auswechselung von NH_2 gegen Jod. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 106°. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190°, Bromnitroanilin.

b. ***4-Brom-2-Jodnitrobenzol.*** *B.* Aus 5-Brom-2-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 83,5°. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°, wieder das Bromnitranilin (Schmelzp.: 151,4°).

c. ***2-Brom-4-Jodnitrobenzol.*** *B.* Entsteht, neben der folgenden Verbindung, beim Lösen von m-Bromjodbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). — Citronengelbe Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 126,8°. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, m-Jodnitroanilin.

d. ***2-Brom-6-Jodnitrobenzol.*** *B.* Beim Nitriren von m-C_6H_4JBr, neben der isomeren Verbindung c (s. o.). Beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol bleibt es in der Mutterlauge. — Nadeln.

e. ***5-Brom-2-Jodnitrobenzol.*** *B.* Aus 4-Brom-2-Nitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod. — Schmelzp.: 90,4°.

36. **Bromdijodnitrobenzol** $C_6H_2BrJ_2(NO_2)$. *B.* Aus $C_6H_2BrJ_3$ und HNO_3 (ISTRATI, EDELEANU, *Bulet.* 1, 211). — Schmelzp.: 117—118°.

37. **Dibromjodnitrobenzol** $C_6H_2Br_2J(NO_2)$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus 1,4,2-Dibromjodbenzol und HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (ISTRATI, EDELEANU, *Bulet.* 1, 210). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 107—108°.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Aus 1 Thl. 1,4-Dibromdijodbenzol und 10 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (ISTRATI, EDELEANU). — Schmelzp.: 98—100°.

2. Nitroderivate des Toluols $C_6H_5.CH_3$.

1. **Nitrotoluol** $C_7H_7NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 1). a. ***o-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Nitriren von Toluol. Rein erhält man o-Nitrotoluol aus 2,4-Dinitrotoluol, indem man dieses durch partielle Reduktion in 2-Nitro-4-Toluidin (CH_3 = 1) überführt und dieses mit Salpetrigäther behandelt (B., K.). Es entsteht steht ferner aus nitrirtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). Um o-Nitrotoluol von einem Gehalte an p-Nitrotoluol zu befreien, kocht man 4 Thle. desselben mit 1 Thl. NaOH, 1 Thl. H_2O und 2 Thln. Alkohol 24 Stunden lang. Dadurch wird das p-Nitrotoluol zerstört. Man säuert dann an und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat wird nöthigenfalls noch einmal in gleicher Weise behandelt (REVERDIN, HARPE, *Bl.* 50, 44). Quantitative Bestimmung des o-Nitrotoluols (durch Darstellen der Sulfonsäure und Kochen derselben mit Natron): REVERDIN, HARPE, *Bl.* 50, 45. — Flüssig, erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei +10,5°; Siedep.: 218°; spec. Gew. = 1,168 bei 15° (STRENG, *B.* 24, 1987). Siedep. bei vermindertem Druck und spec. Gew.: NEUBECK, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 1, 657. Wird von Chromsäuregemisch nicht in eine Säure übergeführt, liefert aber mit $KMnO_4$ o-Nitrobenzoësäure. Brom in, auf 170° erhitztes o-Nitrotoluol getröpfelt, erzeugt Dibrom-o-Aminobenzoësäure.

Die **Verbindung** von **o-Nitrotoluol** mit CrO_2Cl_2 wird durch Wasser größtentheils zerlegt unter Rückbildung von o-Nitrotoluol; es entsteht gleichzeitig nur sehr wenig o-Nitrobenzaldehyd (RICHTER, *B.* 19, 1062).

b. ***m-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_3$. *B.* Aus nitrirtem p- oder o-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (B., K., *A.* 158, 346). Entsteht in geringer Menge (1—2%) beim Nitriren von Toluol (MONNET, REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 443; NÖLTING, WITT, *B.* 18,

1337). — *D.* Man übergiefst 1 Thl. 3-Nitro-4-Toluidin mit 3 Thln. Alkohol, giebt 1 Thl. Vitriolöl hinzu und tröpfelt, nach dem Erkalten, etwas über 1 Mol. $NaNO_2$ hinein. Man lässt einige Zeit stehen, erhitzt darauf langsam zum Kochen, verjagt den Alkohol im Wasserbade und destillirt den Rückstand im Dampfstrome (BUCHKA, *B.* 22, 829). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei $+16^0$. Siedep.: $230-231^0$. Siedep. bei vermindertem Druck und spec. Gew.: NEUBECK, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 1, 658. Spec. Gew. = 1,168 bei 22^0. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt. Ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Kali oxydirt langsam zu m-Nitrobenzoësäure. Mit Brom entsteht bei 140^0 Nitrobenzylbromid und dann Nitrobenzylidenbromid.

c. ***p-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_3$. *B.* Entsteht, neben o-Nitrotoluol, beim Lösen von Toluol in Salpetersäure (ROSENSTIEHL, *Z.* 1869, 190; vgl. JAWORSKY, *Z.* 1865, 223). — *D.* Man giefst tropfenweise Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) in kalt gehaltenes Toluol, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, fällt mit Wasser und schüttelt das gefällte Oel mit Ammoniak. Hierauf wird fraktionnirt und das von 230^0 an Uebergehende getrennt aufgefangen. Es erstarrt im Kältegemisch und kann durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die flüssigen Antheile geben, bei wiederholtem Fraktionniren, bei $222-223^0$ siedendes o-Nitrotoluol (B., K.). Quantitative Bestimmung des p-Nitrotoluols: REVERDIN, HARPE, *Fr.* 29, 215. — Grofse, dicke, rhombische (BODEWIG, *J.* 1879, 395; CALDERON, *J.* 1880, 371) Krystalle (beim langsamen Verdunsten aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 54^0. Siedep.: 238^0 (JAWORSKY, *Z.* 1865, 223). Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 659. Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei $t^0 = 1{,}12316 - 0{,}0_3 6843.(t-54^0) - 0{,}0_4 158.(t-54^0)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 261). Elektrisches Leitungsvermögen im flüssigen Zustande: BARTOLI, *G.* 15, 402. Chlor wirkt auf p-Nitrotoluol nur in Gegenwart von $AlCl_3$ oder Jod, und dann entstehen p-Nitrobenzylchlorid (aber kein p-Nitrobenzylidenchlorid) und p-Nitrobenzoësäure (ZIMMERMANN, MÜLLER, *B.* 18, 996). Mit Brom entstehen, in der Wärme, $C_6H_4(NO_2).CH_2Br$ und $C_6H_4(NO_2).CHBr_2$. Liefert, beim Behandeln mit Holzgeist und Natrium, Toluylenazoxytoluol (s. u.). Mit einer konc. Lösung von NaOH in Holzgeist entstehen: p-Dinitrobibenzyl, p-Dinitrostilben und Dinitrosostilben. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf nitrotoluolhaltiges Nitrobenzol entsteht Toluylazophenylcarbonsäure (s. u.). Bei der Elektrolyse einer Lösung von p-Nitrotoluol in Vitriolöl entsteht Aminonitro-o-Benzyltoluol $NH_2.C_{14}H_{12}(NO_2)$.

Verbindung $C_7H_5(NO_2).2CrO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von rohem Nitrotoluol mit $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 275). — Giebt mit Wasser p-Nitrobenzoësäure (?).

Toluylenazoxytoluol (?) $(C_{14}H_{13}N_2O)_x = (C_7H_6.N_2O.C_7H_7)_x$. *B.* Bei 3—4tägigem Kochen von 60 g p-Nitrotoluol, gelöst in 250 ccm Holzgeist, mit 30 g Natrium, gelöst in 400—500 ccm Holzgeist (KLINGER, *B.* 16, 941). Der erhaltene Niederschlag wird mit Holzgeist gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht. — Ziegelrothes Pulver, nimmt beim Reiben Metallglanz an. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Aceton und Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe, die allmählich röthlich braun wird. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in p-Toluidin und Diaminostilben $C_{14}H_{14}N_2$ über. Diese Base entsteht auch, neben p-Toluidin, beim Glühen von Toluylenazoxytoluol mit Natronkalk.

Tolylazophenylcarbonsäure $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_7H_7.N_2.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Bei längerer Einwirkung von Natriumalkoholat auf nitrotoluolhaltiges Nitrobenzol, in der Kälte (KLINGER, *B.* 16, 945). — Weifsgelbe Flocken (aus Alkohol). Schmelzp.: 237^0. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt in glänzenden, rothgelben Flittern. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — $Ag.\bar{A}$ (bei 110^0). Bräunlichgelber Niederschlag.

d. ***1¹-Nitrotoluol, Phenylnitromethan*** $C_6H_5.CH_2(NO_2)$. *B.* Entsteht, neben Phtalsäureanhydrid, beim Versetzen einer verdünnten wässerigen Lösung des Natriumsalzes $Na_2.C_{15}H_9NO_5$ (s. Benzylidenphtalid) mit (2 Mol.) sehr verdünnter Essigsäure (GABRIEL, *B.* 18, 1254). $C_{15}H_9NO_5.Na_2 + 2H_2O = C_7H_7NO_2 + C_8H_4O_3 + 2NaOH$. Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen und schüttelt das Destillat mit Aether aus. Beim Kochen von Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd mit Wasser (COHN, *B.* 24, 3867). — Gelbe Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei $225-227^0$. Wird von Sn + HCl in Benzylamin umgewandelt. Wird von rauch. Salzsäure, bei 150^0, zerlegt in Hydroxylamin und Benzoësäure (GABRIEL, KOPPE, *B.* 19, 1145). Liefert ein in starkem Alkohol unlösliches Natriumsalz.

2. Dinitrotoluol $C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$. a. ***2,4-Dinitrotoluol.*** *B.* Beim Behandeln von Toluol mit Salpetersäure (DEVILLE, *A.* 44, 307). p- und o-Nitrotoluol gehen, durch Salpeterschwefelsäure in dasselbe, 2,4-Dinitrotoluol über. — *D.* Man giefst Toluol in rauchende Salpetersäure, ohne besonders abzukühlen, bis sich ölige Tropfen

abzuscheiden beginnen. Dann lässt man erkalten und giefst allmählich das gleiche Volumen Vitriolöl hinzu. Das Gemisch wird $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten, dann in Schnee gegossen und der Niederschlag aus CS_2 umkrystallisirt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 13). — Lange, monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1879, 395). Schmelzp.: 70,5° (DEVILLE, *Berz. Jahresb.* 22, 361); 69,21—69,57° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t° = 1,3208 — 0,0₃88.(t — 70,5°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 264). Schwer löslich in kaltem Alkohol. 100 Thle. CS_2 lösen bei 17° 2,190 Thle. Wird von rauchender Salpetersäure langsam zu 2,4-Dinitrobenzoësäure oxydirt. Liefert bei der Reduktion mit $(NH_4)_2S$, in der Kälte, nur 2-Nitro-4-Toluidin, während in der Hitze daneben noch 4-Nitro-2-Toluidin entsteht. Mit $SnCl_2$ und alkoholischer Salzsäure entsteht nur 4-Nitro-2-Toluidin. Verbindet sich nicht mit CrO_2Cl_2 (RICHTER, *B.* 19, 1062).

b. ***γ-3,4-(?)-Dinitrotoluol.*** *B.* Bei längerem Schütteln von m-Nitrotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 60°. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 2,188 Thle.

c. ***2,3-Dinitrotoluol.*** *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 265° von 2,3-Dinitro-p-Toluylsäure mit Salzsäure (von 5%) (ROZAŃSKI, *B.* 22, 2681). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°.

d. ***2,6-Dinitrotoluol.*** *B.* Durch Behandeln von 2,6-Dinitro-p-Toluidin (CH_3 = 1) mit Aethylnitrit (STÄDEL, *A.* 217, 206; vgl. ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 27, 470; CUNERTH, *A.* 172, 222; CLAUS, BECKER, *B.* 16, 1597). — Krystallisirt (aus Alkohol) in glänzenden, breiten Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Ziemlich löslich in Alkohol. Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium 2-Nitro-6-Toluidin.

e. ***3,5-Dinitrotoluol.*** *B.* Durch Austausch von NH_2 gegen H aus 3,5-Dinitro-o-Toluidin oder 3,5-Dinitro-p-Toluidin (STÄDEL, *A.* 217, 189; HÜBNER, *A.* 222, 74). — *D.* Man suspendirt das Dinitrotoluidin in koncentrirter Salpetersäure, leitet salpetrige Säure ein, solange noch Absorption erfolgt, und trägt dann die Masse portionenweise in heifsen, absoluten Alkohol ein (STÄDEL; vgl. NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2984). Man trägt festes Nitrosylsulfat in ein heifses Gemisch von 3,5-Dinitro-p-Toluidin und absol. Alkohol ein (HÖNIG, *B.* 20, 2418). — Nadeln (aus Wasser kleine, monokline (BARNER, *J.* 1882, 368) Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—93°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich löslich in kaltem Alkohol und CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Aether, sehr leicht in Benzol. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Verbindung mit Benzol $C_7H_6(NO_2)_2.C_6H_6$. Grofse, honiggelbe Säulen (STÄDEL). Verwittert rasch an der Luft.

f. ***2,5-Dinitrotoluol.*** *B.* Entsteht, neben 2,4-Dinitrotoluol, beim Eintragen von Toluol in rauchende Salpetersäure (LIMPRICHT, *B.* 18, 1402). Beim Behandeln von p-Dinitrosotoluol mit kalter, rauch. Salpetersäure (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 21, 433). Bei 6stündigem Erhitzen auf 250° von (1 Thl.) 2,5-Dinitro-p-Toluylsäure mit (3 Thln.) Salzsäure (von 5%) (ROZANSKI, *B.* 22, 2679. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48° (N., G.); 52,5° (R.). Grofse keilförmige Krystalle (aus Ligroïn). Sehr leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu 6-Nitro-m-Toluidin reducirt.

3. **Trinitrotoluol** $C_7H_5N_3O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.CH_3$. a. ***α-2,4,6-Trinitrotoluol.*** *B.* Bei mehrtägigem Kochen von Toluol mit Salpeterschwefelsäure (WILBRAND, *A.* 128, 178). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 395). Schmelzp.: 82° (W.); 78,84° und 80,52° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). In heifsem Alkohol leicht löslich, sehr wenig in kaltem. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 0,386 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 27). Verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen und mit Anilin. Geht, bei der Reduktion durch alkoholisches Schwefelammonium, in 2,6-Dinitro-p-Toluidin über. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3 (bei 180°): CO_2 und 1,3,5--Trinitrobenzol.

b. ***β-Trinitrotoluol.*** Entsteht, neben mehr γ-Trinitrotoluol, beim Nitriren von m-Nitrotoluol (HEPP, *A.* 215, 366). — *D.* Man löst 2 Thle. m-Nitrotoluol in 10 Thln. koncentrirter Salpetersäure, giebt, unter Abkühlen, 25 g rauchende Schwefelsäure hinzu und hält das Gemisch einen Tag lang in gelindem Sieden. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit CS_2, in welchem sich vorzugsweise β-Trinitrotoluol löst. Man verdunstet den CS_2, löst den Niederschlag in warmem Alkohol und lässt etwas erkalten, wobei beigemengtes γ-Trinitrotoluol zunächst auskrystallisirt. — Dünne Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol); trikline, dicke Prismen (aus kaltem Aceton). Schmelzpunkt: 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, β-Dinitrotoluidin (Schmelzpunkt: 94°).

c. (γ)-***3,4,6-Trinitrotoluol.*** *B.* und *D.* Siehe β-Trinitrotoluol (HEPP). — Gelbliche, harte, diamantglänzende, rautenförmige Krystalle (aus Alkohol); Täfelchen des rhombischen

Systems (aus Aceton). Schmelzp.: 104°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Aceton. Liefert mit alkoholischem Ammoniak β-4,6-Dinitro-m-Toluidin und mit Anilin Phenyldinitrotoluidin.

4. **Chlornitrotoluol** $C_7H_6ClNO_2 = C_6H_3Cl(NO_2).CH_3$. a. ***2-Chlor-5-Nitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von o-Chlortoluol; aus 5-Nitro-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 20, 200). — Gelbliche Pyramiden. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 248° bei 711 mm. Leicht löslich in Aether.

b. ***2-Chlor-4-Nitrotoluol.*** *B.* Aus p-Nitrotoluol und $SbCl_5$ bei 100° (WACHENDORFF, *A.* 185, 273; LELLMANN, *B.* 17, 534). Aus 4-Nitro-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GREEN, LAWSON, *Soc.* 59, 1017). — Lange Spieſse. Schmelzp.: 65,5° (W.); 68° (GR., L.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heiſsem Wasser. Ungemein flüchtig mit Wasserdämpfen.

c. ***4-Chlor-3-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 3-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GATTERMANN, KAISER, *B.* 18, 2600). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 7°. Siedep.: 260° (i. D.) bei 745 mm; spec. Gew. = 1,297 bei 22°.

d. ***2-Chlor-6-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 6-Nitro-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GREEN, LAWSON, *Soc.* 59, 1017). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 37°.

e. ***4-Chlor-2-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 2,4-Dinitrotoluol durch Austausch einer NO_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 336). Man tröpfelt in 100 g gut gekühltes p-Chlortoluol ein Gemisch aus 120 g konc. Salpetersäure und 170 g Vitriolöl (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2440; vgl. WROBLEWSKI, *A.* 160, 203; ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 38°. Siedep.: 239,5—240° bei 718 mm (G., H.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In kaltem Alkohol wenig löslich. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

f. ***(s)-3,5-Chlor-Nitrotoluol.*** *B.* Durch Austausch von NH_2 gegen Cl in 5-Nitro-m-Toluidin (HÖNIG, *B.* 20, 2419). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

g. ***o-Nitrobenzylchlorid, 1¹-Chlor-2-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *B.* Entsteht, neben p-Nitrobenzylchlorid, beim Behandeln von Benzylchlorid mit koncentrirter Salpetersäure, bei gewöhnlicher Temperatur (NÖLTING, *B.* 17, 385; KUMPF, *A.* 224, 100; vgl. BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337). Aus o-Nitrobenzylalkohol, gelöst in 10 Thln. $CHCl_3$ (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2401) und PCl_5, in der Kälte (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2066). Man leitet bei 120—130° Chlor durch ein Gemenge von 2 Thln. o-Nitrotoluol und 1 Thl. Schwefel (HÄUSSERMANN, BECK, *B.* 25, 2445). — *D.* Kalkspathähnliche Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 48—49°. Liefert mit KJ o-Nitrobenzyljodid. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu o-Benzylenimid C_7H_7N reducirt. Bei der Einwirkung von alkoholischem KCN entstehen o-Nitrobenzylcyanid, Dinitrocyandibenzyl und die Verbindungen $C_{15}H_9N_3O_3$ und $C_{22}H_{14}N_4O_5$ (s. Nitril der o-Nitrophenylessigsäure).

h. ***m-Nitrobenzylchlorid, 1¹-Chlor-3-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzylalkohol mit PCl_5 (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2064). m-Nitrotoluol wird von Chlor, in höherer Temperatur, nicht angegriffen (WACHENDORFF, *A.* 185, 280). Bildet sich, neben o- und p-Nitrobenzylchlorid, beim Eintragen von Benzylchlorid in kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ABELLI, *G.* 13, 98; KUMPF, *A.* 224, 103). — Hellgelbe, lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—47°; Siedep.: 173—183° bei 30—35 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

i. ***p-Nitrobenzylchlorid, 1¹-Chlor-4-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *B.* Entsteht, neben o-Nitrobenzylchlorid, beim Lösen von Benzylchlorid in rauchender Salpetersäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337). Beim Einleiten von (1 Mol.) Chlor in, auf 185 bis 190° erhitztes, p-Nitrotoluol (WACHENDORFF, *A.* 185, 271). — *D.* Man tröpfelt Benzylchlorid in, auf —15° abgekühlte, rauchende Salpetersäure, bis die Flüssigkeit dunkelbraun geworden ist, und fällt dann mit Wasser (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). — Blätterige Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.: 71°. Chlor ist bei 180—190° ohne Wirkung. Wird von einem Gemisch von Pyrogallol und alkoholischem Kali in p-Nitrotoluol umgewandelt (PELLIZZARI, *G.* 14, 481). Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu p-Benzylenimid C_7H_7N reducirt, während mit einer alkalischen Zinnchlorürlösung p_2-Dinitrodibenzyl entsteht.

5. **Chlordinitrotoluol** $C_7H_5ClN_2O_4 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.CH_3$. a. ***4-Chlor-2,6-Dinitrotoluol.*** *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2-Nitrotoluol mit Salpeterschwefelsäure (HÖNIG, *B.* 20, 2420). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°.

b. ***2-Chlor-3,5-Dinitrotoluol.*** *B.* Man trägt (1 Thl.) 2-Chlortoluol, unter Kühlung, in ein Gemisch aus (3 Thln.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) und (9 Thln.) Vitriolöl ein

und erhitzt einige Stunden lang auf 80° (NIETZKI, REHE, *B.* 25, 3005). — Nadeln. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

c. ***4-Chlor-3,5-Dinitrotoluol.*** *B.* Aus 4-Chlor-3-Nitrotoluol und rauchender Salpetersäure (HÖNIG, *B.* 20, 2420). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°. Giebt, bei der Reduktion, ein bei 111° schmelzendes m-Diamin.

d. ***4-Chlor-2,3-Dinitrotoluol.*** *B.* Beim Behandeln von p-Chlortoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,47) (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2439). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 76°. Geht durch Reduktion in eine o-Diaminbase über (H., *B.* 20, 2420).

6. **Dichlornitrotoluol** $C_7H_5Cl_2NO_2$. a. ***Derivat des 2,3-Dichlortoluols*** $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. 2,3-Dichlortoluol mit 25 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (SEELIG, *A.* 237, 163). — Undeutliche Krystallflocken (aus Holzgeist). Schmelzp.: 51°.

b. ***Derivat des 2,4-Dichlortoluols*** $C_6H_2Cl_2.(NO_2).CH_3$. Lange Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 53° (SEELIG).

c. ***m-Nitrobenzylidenchlorid, 1¹,1¹-Dichlor-3-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$. *B.* Beim allmählichen Vermischen von 5 Thln. (reinem) (EHRLICH, *B.* 15, 2010) m-Nitrobittermandelöl mit 9 Thln. PCl_5 (WIDMANN, *B.* 13, 676). — Dünne Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1881, 359). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. (Die Löslichkeit in Aether wird zur Reindarstellung benutzt.)

d. ***p-Nitrobenzylidenchlorid, 1¹,1¹-Dichlor-4-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und PCl_5 (ZIMMERMAMN, MÜLLER, *B.* 18, 997). — Kurze Prismen (ans Alkohol). Schmelzp.: 46°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

7. **Dichlordinitrotoluol** $C_7H_4Cl_2N_2O_4 = CH_3.C_6HCl_2(NO_2)_2$. a. ***2,3-Dichlor-4,6-Dinitrotoluol.*** *B.* Man trägt 1 Thl. 2,3-Dichlortoluol in 10 Thle. eines abgekühlten Gemisches aus (2 Thln.) rauch. Salpetersäure und (1 Thl.) Vitriolöl ein (SEELIG, *A.* 237, 163). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 121—122°.

b. ***2,4-Dichlor-5,6(?)-Dinitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von 2,4-Dichlortoluol (SEELIG). — Derbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 101—102°.

8. **Trichlornitrotoluol** $C_7H_4Cl_3NO_2$. a. ***2,4,5-Trichlornitrotoluol*** $C_6HCl_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Lösen von 2,4,5-Trichlortoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 240). — Nadeln oder Blättchen (SCHULZ, *A.* 187, 277). Schmelzp.: 92° (SEELIG, *A.* 287, 140). 100 Thle. absoluter Alkohol von 20° lösen 4,5 Thle. (SCH.).

b. ***2,3,4-Trichlornitrotoluol*** $C_6HCl_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 2,3,4-Trichlortoluol in rauchender Salpetersäure (SEELIG, *A.* 237, 140). — Gelbliche, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°.

c. ***m-Nitrobenzotrichlorid*** $C_6H_4(NO_2).CCl_3$. *B.* Beim Lösen von 1¹,1¹,1¹-Trichlortoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 333). Wird die saure Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich sofort m-Nitrobenzoësäure ab.

9. **Trichlordinitrotoluol** $C_7H_3Cl_3N_2O_4 = C_6Cl_3(NO_2)_2.CH_3$. a. ***3,4,6-Trichlor-2,5-Dinitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von 2,4,5-Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ mit einem Gemenge von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 1 Thl. Vitriolöl (SCHULTZ, *A.* 187, 280). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225° (SCH.); 227° (SEELIG, *A.* 237, 140). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 80—100°, ein bei 191° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Trichlornitrotoluidin.

b. ***4,5,6-Trichlordinitrotoluol.*** *B.* Man erhitzt ³/₄ Stunden lang 1 Thl. 2,3,4-Trichlortoluol mit 50 Thln. Salpeterschwefelsäure (2 Thle. rauchende Salpetersäure, 1 Thl. Vitriolöl) auf dem Wasserbade (SEELIG, *A.* 237, 140). — Schwach gelbliche, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. In Alkohol viel leichter löslich als das 3,4,6-Trichlorderivat. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 80—100°, ein bei 192° schmelzendes und in Nadeln krystallisirendes Trichlornitrotoluidin.

10. **Bromnitrotoluol** $C_7H_6BrNO_2$. Uebersicht: NEVILLE, WINTHER, *B.* 14, 419. a. ***2-Brom-5-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 5-Nitro-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). Entsteht, neben 4-Brom-m-Nitrotoluol, durch Erhitzen von m-Nitrotoluol mit Brom und etwas $FeBr_2$ auf 70° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 180). — Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und in heifsem Alkohol.

b. ***2-Brom-4-Nitrotoluol.*** *B.* Durch Elimination von NH_2 aus 6-Brom-4-Nitro-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). Durch Erhitzen von 10 g p-Nitrotoluol mit

11,7 g Brom und 1 g Eisenbromür auf 170° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 171). — Nadeln. Schmelzpunkt: 77,5°. Leicht löslich in Aether und CS_2.

c. ***3-Brom-2-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 2-Nitro-3-Brom-m-Toluidin und Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Flüssig.

d. ***Nitrirtes m-Bromtoluol (m-Brom-o-Nitrotoluol).*** *B.* Beim Behandeln von (reinem?) m-Bromtoluol mit nicht zu starker, rauchender Salpetersäure, in der Kälte (WROBLEWSKI, *A.* 168, 170). — Rhombische Krystalle (GRETE, *A.* 177, 246). Schmelzp.: 55°. Siedep.: 267°. Wird durch Reduktion in m-Brom-o-Toluidin übergeführt.

Nach GRETE entsteht beim Nitriren von m-Bromtoluol in der Kälte nur das bei 55° schmelzende m-Brom-o-Nitrotoluol. Das gleichzeitig erhaltene Oel besteht wesentlich aus derselben Verbindung. — WROBLEWSKI will, durch Destillation des flüssig gebliebenen Antheils, ein zweites (?) m-Bromnitrotoluol erhalten haben, das bei —22° erstarrte, bei 269° siedete und ein spec. Gew. = 1,612 bei 20° besafs.

e. ***3,5-Bromnitrotoluol.*** *B.* Aus 3-Brom-5-Nitro-p-Toluidin oder Bromnitro-o-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEWSKI, *A.* 192, 203). — Prismen. Schmelzpunkt: 81,4—81,8° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 564). Siedep.: 269—270°.

f. ***4-Brom-2-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 2,4-Dinitrotoluol durch Austausch der einen Nitrogruppe (in der p-Stellung) gegen Brom (BEILSTEIN, KUHLBERG, A. 158, 340). Beim Nitriren von p-Bromtoluol, neben p-Brom-m-Nitrotoluol (WROBLEWSKI, *A.* 168, 176). — Feine gelbliche Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 45,5° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 799). Siedep.: 256—257° (W.).

g. ***4-Brom-3-Nitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von p-Bromtoluol, neben der 2-Nitroverbindung. Es scheidet sich zunächst flüssig aus und kann daher durch Abpressen in der Kälte von 4-Brom-2-Nitrotoluol getrennt werden. — Schmelzp.: 28° (HÜBNER, ROOS); 31—32° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972). — Siedep.: 255—256°; spec. Gew. = 1,631 bei 18° (WROBLEWSKI). — Derselbe Körper könnte aus nitrirtem p-Toluidin entstehen durch Austausch von NH_2 gegen Br. Für das auf diese Weise dargestellte Präparat beobachteten BEILSTEIN und KUHLBERG (*A.* 158, 344) den Schmelzp.: 33—34°.

h. ***m-Nitrobenzylbromid, 1[1]-Brom-3-Nitrotoluol*** m-$C_6H_4(NO_2).CH_2Br$. *B.* Aus m-Nitrotoluol und Brom, im Rohr, bei 125—130° (WACHENDORFF, *A.* 185, 277). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 57—58°.

Beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit Brom tritt das Brom in den Kern ein. Da m-Nitrotoluol etwas schwieriger von Brom angegriffen wird als p-Nitrotoluol, so sieht man, dass im Allgemeinen Brom (oder Chlor) um so schwerer in das Methyl des Toluols eintreten, je näher die Nitrogruppe zum Methyl steht (WACHENDORFF).

i. ***p-Nitrobenzylbromid, 1[1]-Brom-4-Nitrotoluol*** p-$C_6H_4(NO_2).CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von p-Nitrotoluol mit 1 Mol. Brom im Rohr auf 125—130° (WACHENDORFF, *A.* 185, 266). — Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Natrium- oder Silberacetat leicht angegriffen.

11. 3-Brom-2,4,6-Dinitrotoluol $C_7H_5BrN_2O_4 = C_6H_2Br(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 3-Bromtoluol und Salpeterpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (GRETE, *A.* 177, 258). — Lange, blassgelbliche Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 103—104°. Liefert, mit alkoholischem NH_3, Dinitro-m-Toluidin.

12. 3-Brom-2,4,6-Trinitrotoluol $C_7H_4BrN_3O_6 = C_6HBr(NO_2)_3.CH_3$. *B.* Man vermischt 10 g 3-Brom-4,6-Dinitrotoluol mit 20 ccm eines Gemisches aus 1 Vol. Vitriolöl und 2 Vol. rauchender Salpetersäure und kocht (BENTLEY, WARREN, *Am.* 12, 4). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Ligroïn, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Liefert, mit alkoholischem NH_3, Trinitro-m-Toluidin.

13. Dibromnitrotoluol $C_7H_5Br_2NO_2 = C_6H_2Br_2(NO_2).CH_3$ (WROBLEWSKI, *A.* 168, 184). Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419. a. ***2,3-Dibromnitrotoluol*** *B.* Durch Nitriren von 2,3-Dibromtoluol. — Nadeln. In Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmelzp.: 56,5—57,5° (N., W.).

b. ***4,5-Dibrom-2-Nitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von 3,4-Dibromtoluol (WR.; NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 417). — Nadeln. Schmelzp.: 86—87°.

c. ***2,3-Dibrom-5-Nitrotoluol.*** *B.* Aus Bromnitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 180 bis 181°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 965). — Schmelzp.: 105,4°.

d. ***3,4-Dibrom-5-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 3-Brom-5-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Blättchen. Schmelzp.: 62—63,6°.

e. ***2,6-Dibrom-4-Nitrotoluol.*** *B.* Durch Nitriren von 2,6-Dibromtoluol. Aus p-Nitrotoluol, Brom und Eisenbromür (SCHEUFELEN, *A.* 231, 178). — Nadeln. Schmelzp.: 57—58° (N., W.; SCH.). Leicht löslich in Aether, CS_2 und in heifsem Alkohol.

f. ***3,5-Dibromnitrotoluol.*** *B.* Durch Nitriren von reinem (?) 3,5-Dibromtoluol. — Prismen. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol.

g. Nach NEVILE und WINTHER (*B.* 14, 419) schmilzt das 2,4-Dibrom-6-Nitrotoluol (?) bei 80—81°.

h. ***2,5-Dibrom-3-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 5-Brom-3-Nitro-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 69,5—70,2°.

i. ***2,5-Dibrom-4-Nitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von 2,5-Dibromtoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 417). Aus 6-Brom-4-Nitro-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILLE, WINTHER). Beim Behandeln von Dibromcymol mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 18). — Nadeln. Schmelzp.: 86—87°.

k. ***m-Nitrobenzylidenbromid, 1¹,1¹-Dibrom-3-Nitrotoluol*** m-$C_6H_4(NO_2).CHBr_2$. *B.* Aus m-Nitrotoluol und 2 Mol. Brom, im Rohr, bei 140° (WACHENDORFF, *A.* 185, 278). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°.

l. ***p-Nitrobenzylidenbromid, 1¹,1¹-Dibrom-4-Nitrotoluol*** p-$C_6H_4(NO_2).CHBr_2$. *B.* Aus p-Nitrotoluol und 2 Mol. Brom im Rohr bei 140° (WACHENDORFF, *A.* 185, 268). — Nadeln oder rektanguläre Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—82,5°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen mit Anilin wird p-Rosanilin gebildet.

m. ***Phenyldibromnitromethan, 1¹,1¹,1¹-Dibromnitrotoluol*** $C_6H_5.CBr_2(NO_2)$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes von Nitrobenzalphtalid mit Bromwasser (GABRIEL, KOPPE, *B.* 19, 1145). — Stechend riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert mit Sn + HCl Benzoësäure.

14. Dibromdinitrotoluol $C_7H_4Br_2N_2O_4 = C_6HBr_2(NO_2)_2.CH_3$. a. Aus ***3,5-Dibromtoluol.*** *B.* Beim Auflösen von 3,5-Dibromtoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entstehen zwei Bromdinitrotoluole, von denen das in Alkohol schwerer lösliche bei 157,5 bis 158° und das darin löslichere bei 105° schmilzt (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 967).

b. ***2,6-Dibromdinitrotoluol.*** Schmelzp.: 161,6—162,2° (N., W.).

c. ***2,5-Dibrom-4,6-Dinitrotoluol.*** *B.* Beim Behandeln von Dibromcymol mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 16). — Kleine, spitze Nadeln oder grofse, gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 142°. Sublimirt ziemlich leicht in Blättchen.

15. 3,5-Dibromtrinitrotoluol $C_7H_3Br_2N_3O_6 = C_6Br_2(NO_2)_3.CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. 3,5-Dibromtoluol mit 20 Thln. einer Mischung gleicher Volume Vitriolöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (PALMER, *B.* 21, 3501). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 229—230°. Liefert mit alkoholischem NH_3 Trinitro-s-Toluylendiamin.

16. Tribromnitrotoluol $C_7H_4Br_3NO_2$. a. ***2,4,6-Tribrom-3-Nitrotoluol*** $C_6HBr_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Nitriren von 2,4,6-Tribromtoluol (WROBLEWSKI, *A.* 168, 195). — Blätterige Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

b. ***2,5,6-Tribrom-4-Nitrotoluol*** $C_6HBr_3(NO_2).CH_3$. *B.* Durch Austausch der NH_2-Gruppe im Dibromnitro-m-Toluidin (Schmelzp.: 124°) gegen Brom (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Schmelzp.: 105,8—106,8°.

c. ***p-Nitrobenzotribromid, 1¹,1¹,1¹-Tribrom-4-Nitrotoluol*** p-$C_6H_4(NO_2).CBr_3$. *B.* Aus p-Nitrotoluol und 3 Mol. Brom, im Rohr, bei 150° und zuletzt bei 190—195° (WACHENDORFF, *A.* 185, 269). — Sehr unbeständig; zerfällt sofort in p-Nitrobenzoësäure und HBr. — Eine ähnliche Reaktion gelingt nicht mit m-Nitrotoluol.

17. 2.4.6-Tribromdinitrotoluol $C_7H_3Br_3N_2O_4 = C_6Br_3(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2,4,6-Tribromtoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Prismen oder quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—220°.

18. Chlorbromnitrotoluol $C_7H_5ClBrNO_2 = C_6H_2ClBr(NO_2).CH_3$. a. ***m-Chlor-p-Bromnitrotoluol.*** *B.* Durch Nitriren von gechlortem p-Bromtoluol (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 478). — Nadeln. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

b. ***o-Chlorbromnitrotoluol.*** *B.* Durch Nitriren von bromirtem o-Chlortoluol (WILLGERODT, SALZMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 68°.

c. ***2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid*** $C_6H_3Cl(NO_2).CH_2Br$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 130—135° von 2-Chlor-4-Nitrotoluol mit (1 Mol.) Brom (TIEMANN, *B.* 24, 706). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 49—50°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Aether und $CHCl_3$, schwerer in Ligroïn. Alkoholisches Kali erzeugt 2-Dichlor

4-Dinitrostilben, 4-Hydrazo-2-Dichlordibenzylalkohol und 4-Azoxy-2-Dichlorstilben. Mit Kali und Holzgeist entsteht 2-Chlor-4-Nitrobenzylalkoholmethyläther; ebenso der entsprechende Aethyläther mit Alkohol + KCN. NH_3 erzeugt 2-Dichlor-4-Dinitrodibenzylamin.

19. **Dichlor-p-Bromnitrotoluol** $C_7H_4Cl_2BrNO_2 = C_6HCl_2Br(NO_2).CH_3$. *B.* Durch Nitriren von zweifach gechlortem p-Bromtoluol (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 480). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°.

20. **Trichlor-p-Bromnitrotoluol** $C_7H_3Cl_3BrNO_2 = C_6Cl_3Br(NO_2).CH_3$. *B.* Durch Nitriren von dreifach gechlortem p-Bromtoluol (WILLGERODT, SALZMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 162°.

21. **Jodnitrotoluol** $C_7H_6JNO_2 = C_6H_3J(NO_2).CH_3$. a. ***2-Jodnitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von 2-Jodtoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 347). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 103—104°.

b. ***3-Jodnitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von 3-Jodtoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 108—109°.

c. ***4-Jod-2-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 2,4-Dinitrotoluol durch Austausch der NO_2-Gruppe an der p-Stelle gegen Jod (HEYNEMANN, *A.* 158, 337). — Schwach gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 60,5—61°. Siedet bei 286° unter starker Zersetzung. Sehr leicht löslich in CS_2 und Aether.

d. ***4-Jod-3-Nitrotoluol.*** *B.* Aus 3-Nitro-4-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 344). — Gelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

e. ***o-Nitrobenzyljodid, 1¹-Jod-2-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_2J$. *B.* Aus o-Nitrobenzylchlorid, KJ und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 103). — Rhombische Blättchen. Schmelzpunkt 75°.

f. ***p-Nitrobenzyljodid, 1¹-Jod-4-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_2J$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid mit KJ und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 99). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

22. **4-Jod-3,5-Dinitrotoluol** $C_7H_5JN_2O_4 = C_6H_2J(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Beim Nitriren von p-Jodtoluol (GLASSNER, *B.* 8, 561). — Krystalle. Schmelzp.: 137—138°.

23. **Bromjodnitrotoluol** $C_7H_5BrJNO_2 = C_6H_2BrJ(NO_2).CH_3$. a. ***3-Brom-2-Jodnitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von 3-Brom-2-Jodtoluol (WROBLEWSKI, *A.* 168, 165). — Prismen.

b. ***3-Brom-4-Jodnitrotoluol.*** *B.* Beim Nitriren von 3-Brom-4-Jodtoluol (WROBLEWSKI, *A.* 168, 160). — Nadeln. Schmelzp.: 118°.

24. **3,5-Dibrom-4-Jod-2-Nitrotoluol** $C_7H_4JBr_2NO_2 = C_6HBr_2J(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Nitriren vom entsprechenden Dibromjodtoluol (WROBLEWSKI, *A.* 192, 210). — Große, flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 69°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

25. **3,5-Dibrom-2,4-Dijodnitrotoluol** $C_7H_3Br_2J_2NO_2 = C_6Br_2J_2(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Nitriren von Dibromdijodtoluol (Schmelzp.: 68°) mit rauchender Salpetersäure (WROBLEWSKI, *A.* 192, 212). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$. **Nitroäthylbenzol** $C_8H_9NO_2 = C_6H_4(NO_2).C_2H_5$. Beim Lösen von Aethylbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) entstehen das p- und o-Derivat, welche man durch Fraktionniren trennt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 206).

o-Nitroäthylbenzol. Flüssigkeit. Siedep.: 227—228°; spec. Gew. = 1,126 bei 24,5°. Wird von Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

p-Nitroäthylbenzol. Flüssigkeit. Siedep.: 245—246°; spec. Gew. = 1,124 bei 25°. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Nitrobenzoësäure.

Dichloräthylnitrobenzol $C_8H_7Cl_2NO_2$. a. ***1²-Nitro-1¹,1²-Dichloräthylbenzol*** $C_6H_5.CHCl.CHCl(NO_2)$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von Phenylnitroäthylen in $CHCl_3$ (PRIEBS, *A.* 225, 344). — Oel. Zersetzt sich beim Destilliren im Vakuum. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wurde einmal in bei 30° schmelzenden, grofsen Krystallen erhalten. Liefert mit Natronlauge Phenylchlornitroäthylen.

b. ***2,5-Dichlornitroäthylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von 2,5-Dichloräthylbenzol mit Salpeterschwefelsäure (ISTRATI, *Bl.* 48, 41). — Tafeln. Schmelz-

punkt: 145°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 1400 Thln. Wasser; leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

2,5-Dichlortrinitroäthylbenzol $C_8H_5Cl_2N_3O_6 = C_2H_5.C_6Cl_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2,5-Dichloräthylbenzol $C_2H_5.C_6H_3Cl_2$ und Salpeterschwefelsäure (ISTRATI, *Bl.* 48, 42). Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 195°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibromäthylnitrobenzol $C_8H_7Br_2NO_2$. a. ***o-Nitrostyrolbromid, 1¹, 1²-Dibrom-2-Nitroäthylbenzol*** $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen von Brom (gelöst in $CHCl_3$) in eine Lösung von o-Nitrostyrol in $CHCl_3$, unter Abkühlen (EINHORN, *B.* 16, 2213). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 52°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

b. ***m-Nitrostyrolbromid*** $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Nitrostyrol in $CHCl_3$ oder Eisessig mit Brom (PRAUSNITZ, *B.* 17, 598). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 78—79°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol.

c. ***p-Nitrostyrolbromid*** $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus p-Nitrostyrol und Brom (BASLER, *B.* 16, 3006). — Gelbliche, strahlige Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in heifsem Benzol, heifsem Alkohol oder Aether; etwas schwerer in Ligroïn.

d. ***1¹, 1²-Dibrom-1²-Nitroäthylbenzol*** $C_8H_7Br_2NO_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr(NO_2)$. *B.* Aus Phenylnitroäthylen und Brom (H. ERDMANN, *B.* 17, 414), beide gelöst in CS_2 (PRIEBS, *A.* 225, 342). — Monokline Krystalle; Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

e. ***1¹, 1²-Dibrom-2, 1²-Dinitroäthylbenzol*** $C_8H_6Br_2N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr(NO_2)$. *B.* Aus o-Nitrophenylnitroäthylen $C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (PRIEBS, *A.* 225, 352). Man lässt zwölf Stunden lang stehen, verdunstet dann den Schwefelkohlenstoff, löst den Rückstand in wenig heifsem Benzol und versetzt mit wenig heifsem Ligroïn. — Nadeln. Schmelzp.: 90—90,5°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer in kaltem Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

f. ***1¹, 1²-Dibrom-4, 1²-Dinitroäthylbenzol*** $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr(NO_2)$. *B.* Aus p-Nitrophenylnitroäthylen und Brom (PRIEBS, *A.* 225, 349). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 102—103°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leichter in Eisessig und Benzol.

2. **Derivat des 1, 2-Dimethylbenzols. Nitroxylol** $C_8H_9NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3(NO_2)$. a. ***3-Nitroxylol.*** *B.* Entsteht, neben dem 4-Derivat, beim Uebergiefsen von 100 g o-Xylol mit einem abgekühlten Gemisch aus 100 g Salpetersäure (41° B.) und 200 g Schwefelsäure (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2670). Bei der Destillation des (mit NaOH gewaschenen) Produktes mit Wasser entweicht zunächst das 3-Nitroderivat. — Flüssig. Siedep.: 250° (i. D.) bei 739 mm; spec. Gew. = 1,147 bei 15°.

b. ***4-Nitroxylol.*** *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. o-Xylol in 8—10 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure (JACOBSEN, *B.* 17, 160). — Lange, hellgelbe, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 29°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 258° (i. D.); siedet unzersetzt bei 248° (i. D.) bei 258 mm. Spec. Gew. 1,139 bei 30°. Mäfsig leicht löslich in Alkohol bei 0°; mischt sich oberhalb 30° in allen Verhältnissen mit Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, zwei Nitro-o-Toluylsäuren.

Dinitroxylol $C_8H_8N_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2)_2$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 71° (DROSSBACH, *B.* 19, 2519). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Trinitroxylol $C_8H_7N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_3$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 178° (DROSSBACH). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

4-Chlor-5-Nitroxylol $C_8H_8ClNO_2 = C_6H_2Cl(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-o-Xylol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] 43, 257). — Kleine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 73°.

4.5-Dichlor-3, 6-Dinitroxylol $C_8H_6Cl_2N_2O_4 = C_6Cl_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4,5-Dichlor-o-Xylol mit rauchender HNO_3 (CLAUS, BERKEFELD, *J. pr.* [2] 43, 583). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°.

4, 5-Dibrom-3-Nitroxylol $C_8H_7Br_2NO_2 = C_6HBr_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 4,5-Dibrom-o-Xylol in kalte, rauchende Salpetersäure (TÖHL, *B.* 18, 2561). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°.

4, 5-Dibrom-3, 6-Dinitroxylol $C_8H_6Br_2N_2O_4 = C_6Br_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Nitriren von 4,5-Dibrom-o-Xylol (TÖHL, *B.* 18, 2562). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 250°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

4-Chlor-5-Bromnitroxylol $C_8H_7ClBrNO_2 = (CH_3)_2.C_6HClBr.NO_2$. *B.* Bei ½stündigem Erwärmen von 4-Chlor-5-Brom-o-Xylol mit 4—5 Thln. rauchender Salpetersäure

(CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] 43, 257). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 223°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Alkohol.

3. Derivate des 1,3-Dimethylbenzols. Nitroxylol $C_8H_9(NO_2) = C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$. **2-*Nitroxylol.*** *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-4-Amino-1,3-Xylol mit Aethylnitrit (GREVINGK, *B.* 17, 2430). — Flüssig. Siedep.: 225° (i. D.) bei 744 mm; spec. Gew. = 1,112 bei 15°.

b. **4-*Nitroxylol.*** *B.* Aus Dinitro-m-Xylol (Schmelzp.: 93°) durch Ueberführung desselben in Nitroxylidin und Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff in diesem (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 418). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei +2°. Siedep.: 237 bis 239°; spec. Gew. = 1,126 bei 17,5° (T.). Siedep.: 238° (kor. 243—244°); Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 661. Bleibt bei —20° flüssig (HARMSEN, *B.* 13, 1558).

c. **5-*Nitroxylol.*** *B.* Aus 5-Nitro-4-Amino-1,3-Xylol durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEWSKI, *A.* 207, 94). — Grofse flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°; Siedep.: 273° (i. D.) bei 739 mm (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2678). Schmelzp.: 71° (TÖHL, *B.* 18, 360). Wird von $KMnO_4$ (und Eisessig) zu 5-Nitro-m-Toluylsäure oxydirt.

d. ***m-Toluolnitromethan (1¹-Nitroxylol)*** $CH_2(NO_2).C_6H_4.CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (5 g) Nitro-m-Xylolphtalid in einer Lösung von (2,5 g) KOH in Wasser mit (2 Mol.) HCl (HEILMANN, *B.* 23, 3165). $C_6H_4\langle{}^{C:C(NO_2).C_6H_4.CH_3}_{CO.O}\rangle + 2KOH + 2HCl = C_8H_9NO_2 + C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + 2KCl + H_2O$. Man destillirt im Dampfstrom und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Oel.

Dinitroxylol $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. a. ***2,4-Dinitroxylol.*** *B.* Entsteht, neben 4,6-Dinitroxylol, beim Eintragen von 100 g m-Xylol in ein stark gekühltes Gemisch aus 700 g Vitriolöl (von 66° B.) und 300 g Salpetersäure (von 48° B.). Je höher die Temperatur beim Nitriren ist, um so weniger bildet sich 2,4-Dinitroxylol (GREVINGK, *B.* 17, 2423). Man trennt beide Dinitroxylole durch Alkohol oder Eisessig, in welchem das 2,4-Dinitroxylol viel löslicher ist als das 4,6-Dinitroxylol. — Schuppenförmige Blätter. Schmelzp.: 82°. Liefert mit Schwefelammonium 2-Nitroxylidin.

b. ***4,6-Dinitroxylol.*** *B.* Beim Erwärmen von m-Xylol mit rauchender Salpetersäure (LUHMANN, *A.* 144, 274). — Lange Prismen. Schmelzp.: 93° (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 5).

2,4,6-Trinitroxylol $C_8H_7N_3O_6 = C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von m-Xylol mit Salpeterschwefelsäure (LUHMANN, *A.* 144, 274; vgl. BUSSENIUS, EISENSTUCK, *A.* 113, 156). Beim Behandeln von 2,4- oder 4,6-Dinitroxylol mit Salpeterschwefelsäure (GREVINGK, *B.* 17, 2424). — Feine, kleine Nadeln. Schmelzp.: 182° (TILDEN, *Soc.* 45, 416). In kaltem Alkohol fast unlöslich.

4-Chlor-6-Nitroxylol $C_8H_8ClNO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl(NO_2)$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitroxylidin (AHRENS, *A.* 271, 17). — Nadeln. Schmelzp.: 42°.

4,6-Dichlor-2- (oder 5)-Nitroxylol $C_8H_7Cl_2NO_2$. — Aus 4,6-Dichlorxylol, gelöst in Eisessig, und rauchender HNO_3, in der Kälte (CLAUS, RUNSCHKE, *J. pr.* [2] 42, 117). — Lange, trimetrische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°.

Dichlordinitroxylol $C_8H_6Cl_2N_2O_4 = C_6Cl_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. a. ***4,6-Dichlor-2,5-Dinitroxylol.*** *B.* Aus 4,6-Dichlorxylol mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, RUNSCHKE). — Würfel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 223° (CL., R.); 215° (KOCH, *B.* 23, 232). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig.

b. ***2,4-Dichlor-5,6-Dinitroxylol.*** *B.* Beim Eintragen von 2,4-Dichlor-m-Xylol in warme Salpeterschwefelsäure (KOCH, *B.* 23, 2321). — Blassgelbe, glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°.

Bromnitroxylol $C_8H_8BrNO_2 = C_6H_2Br(NO_2)(CH_3)_2$. a. ***4-Bromnitroxylol.*** *B.* Beim Lösen von 4-Brom-m-Xylol in kalter, rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 31). — Flüssig. Siedet bei 260—265° unter theilweiser Zersetzung.

b. ***4-Brom-6-Nitroxylol.*** *B.* Aus dem entsprechenden Nitroxylidin (AHRENS, *A.* 271, 17). — Nadeln Schmelzp.: 57°.

4-Brom-2,6-Dinitroxylol $C_8H_7BrN_2O_4 = C_6HBr(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Bromxylol und Salpeterschwefelsäure (LELLMANN, JUST, *B.* 24, 2102). — Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°.

Dibromnitroxylol $C_8H_7Br_2NO_2 = C_6HBr_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibrom-m-Xylol mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, A., M.). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 108°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Dibromdinitroxylol $C_8H_6Br_2N_2O_4 = (CH_3)_2.C_6Br_2(NO_2)_2$. a. ***4,5-Dibrom-2,6-Dinitroxylol.*** Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 191° (JACOBSEN, *B.* 21, 2825). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Toluol. Liefert, mit Zinn und Salzsäure, o-Diamino-m-Xylol.

b. ***4,6-Dibrom-2,5-Dinitroxylol.*** Blättchen oder kleine flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 252° (JACOBSEN, *B.* 21, 2825).

6-Jod-4-Nitroxylol $C_8H_8JNO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2J(NO_2)$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitroxylidin (AHRENS, *A.* 271, 18). — Bräunlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 86°.

4. **Derivate des 1,4-Dimethylbenzols** p-$C_6H_4(CH_3)_2$. **2-Nitroxylol** $C_8H_9NO_2 = C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von je 50 g rauchender Salpetersäure auf je 20 g durch Eis gekühltes p-Xylol (JANNASCH, *A.* 176, 55). Das Produkt wird von den höher nitrirten Produkten durch Destillation im Dampfstrome getrennt. — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 238,5—239° (i. D.) bei 739 mm; spec. Gew. = 1,132bei 15° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2680).

Dinitroxylol $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Xylol mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei (drei s. unten) Dinitroverbindungen, von denen die β-Modifikation in Alkohol viel leichter löslich ist (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 307). Beide Modifikationen entstehen in nahezu gleicher Menge (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 17). Man krystallisirt das Produkt aus Toluol und trennt die Würfel von den Nadeln mechanisch (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 144).

a. (α)-***2,6-Dinitroxylol.*** Zolllange, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 123,5°.

b. (β)-***2,3-Dinitroxylol.*** Monokline Krystalle (CALDERON, *J.* 1880, 370; BARNER, *B.* 15, 2303). Schmelzp.: 93°.

α- und β-Dinitro-p-Xylol krystallisiren aus Benzol zusammen aus, unter Bildung einer Doppelverbindung nach äquivalenten Mengen, die bei 99,5° schmilzt und rhombische Prismen mit sphenoidischer Hemiëdrie bildet (BARNER, *B.* 15, 2302). Das bei 93,5° schmelzende, monokline Dinitroxylol ist leichter löslich in Eisessig als die Doppelverbindung; das bei 123,5° schmelzende Dinitroxylol krystallisirt (aus Eisessig) in langen, breiten Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung der Doppelverbindung scheidet sich zunächst α-Dinitroxylol ab (JANNASCH, STÜNKEL, *B.* 14, 1146; 15, 2304).

c. (γ)-***2,5-Dinitroxylol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben α- und β-Dinitroxylol, beim Eintragen von 1 Thl. p-Xylol in 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (LELLMANN, *A.* 228, 250). Man lässt einige Tage stehen und trennt dann die ausgeschiedenen Krystalle durch Krystallisiren aus Alkohol, Aether und durch Auslesen. — Lange, gelbe, glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Schwefelammonium leichter zu Nitroxylidin reducirt als 2,6-Dinitoxylol.

2,3,6-Trinitroxylol $C_8H_7N_3O_6 = C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Xylol mit Salpeterschwefelsäure (FITTIG, GLINZER). Grofse monokline (HEINTZE, *J.* 1885, 773) Nadeln. Schmelzp.: 137° (F., G.); 139—140° (NÖLTING, GLEISSMANN, *B.* 19, 145). Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, 3,5-Dinitroxylidin.

$1^1,4^1$-DichlorNitroxylol $C_8H_7Cl_2NO_2 = C_6H_3(NO_2)(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Lösen von $1^1,4^1$-Dichlor-p-Xylol p-$C_6H_4(CH_2Cl)_2$ in rauchender Salpetersäure (GRIMAUX, *Z.* 1871, 598). — Kleine Blätter. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Aether.

2,5-Dichlordinitroxylol $C_8H_6Cl_2N_2O_4 = C_6Cl_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus 2,5-Dichlor-p-Xylol und Salpeterschwefelsäure (KLUGE, *B.* 18, 2098). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Dibromnitro-p-Xylol $C_8H_7Br_2NO_2 = C_6HBr_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibrom-p-Xylol mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, A. 147, 28). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 111—112°.

Chlorbromnitroxylol $C_8H_7ClBrNO_2 = (CH_3)_2C_6HClBr(NO_2)$. *B.* Aus Chlorbrom-p-Xylol mit (5 Thln.) rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] 39, 408). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwieriger in Alkohol. Wird, beim Erhitzen mit Anilin oder Ammoniak auf 300°, nicht verändert.

6-Chlor-3-Brom-2,5-Dinitroxylol (?) $C_8H_6ClBrN_2O_4 = C_6ClBr(NO_2)_2(CH_3)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Chlorbromnitro-p-Xylol mit (5—6 Thln.) rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] 39, 408). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 245°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kochendem Eisessig, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Anilin bei 270° nur wenig angegriffen.

4. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivat des Propylbenzols** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$. **Phenylennitropropylenbromid, 1[1],1[2]-Dibrom-1[2]-Nitropropylbenzol** $C_9H_9BrNO_2 = C_6H_5.CHBr.CBr(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Phenylnitropropylen $C_6H_5.CH:C(NO_2).CH_3$ und Brom (PRIEBS, *A.* 225, 362). — Glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77—78,5°. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Natronlauge auf 100°.

2. **Derivat des Cumols (Isopropylbenzol)** $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. **Nitrocumol** $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_4(NO_2).C_3H_7$. *B.* Beim allmählichen Eintröpfeln, unter Eiskühlung, von 1 Thl. Cumol in 2,5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (POSPECHOW, *Ж.* 18, 52). Man destillirt das Produkt mit Wasser. — Erstarrt in fester Kohlensäure und schmilzt bei —35°. Nicht destillirbar.

Ist ein Gemisch aus o- und p-Nitrocumol (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* 21, 1157).

2,4,6-Trinitrocumol $C_9H_9N_3O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.C_3H_7$. *B.* Aus Cumol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, SCHAEFFER, KOENIG, *A.* 149, 328). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

3. **Derivate des o-Aethyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. Das **Mononitro-** $C_9H_{11}NO_2$ und das **Dinitroderivat** $C_9H_{10}(NO_2)_2$ sind flüssig (CLAUS, PIESCZEK, *B.* 19, 3090).

4. **Derivate des p-Aethyltoluols** $p\text{-}CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. **Dinitroäthyltoluol** $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_5$. *B.* Beim Lösen von p-Aethyltoluol in kalter, rauchender Salpetersäure entstehen zwei Dinitroderivate. Man fällt mit Wasser und stellt das Oel über Schwefelsäure, wobei sich bald Säulen abscheiden (JANNASCH, DIECKMANN, *B.* 7, 1514). — Krystalltafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem.

Das ölige Dinitroäthyltoluol erstarrt selbst im Kältegemisch nicht. Beide Dinitroäthyltoluole werden von Salpeterschwefelsäure in dasselbe Trinitroäthyltoluol übergeführt.

Trinitroäthyltoluol $C_9H_9N_3O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von p-Aethyltoluol mit Salpeterschwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 314). Zur Darstellung von Trinitroäthyltoluol geht man am besten von der Dinitroverbindung aus (JANNASCH, DIECKMANN). — Kurze Prismen (aus Alkohol) Schmelzp.: 92°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

5. **Derivat des 1.2.3 Trimethylbenzols. Trinitrotrimethylbenzol** $C_9H_9N_3O_6 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_3$. *B.* Bei längerem Behandeln von 1,2,3-Trimethylbenzol mit Salpeterschwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 19, 2517). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 209°.

6. **Derivate des Pseudocumols (1,2,4-Trimethylbenzols)** $C_6H_3(CH_3)_3$. **Nitrocumol** $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_2(NO_2).(CH_3)_3$. a. ***3-Nitrocumol.*** *B.* Beim Behandeln von 3-Nitrocumidin (5) mit Aethylnitrit (MAYER, *B.* 20, 972). — Schmelzp.: 30°.

b. ***5-Nitrocumol*** (?). *B.* Beim Lösen von Cumol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) unter Abkühlung (SCHAPER, *Z.* 1867, 12). Das Rohprodukt wird zunächst mit Wasserdämpfen destillirt. — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 71°. Siedep.: 265°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Nitroxylylsäure $C_9H_9(NO_2)O_2$ (Schmelzp.: 195°) oxydirt.

c. ***6-Nitrocumol.*** *B.* Aus dem 6-Nitrocumidin (5) mit Aethylnitrit (EDLER, *B.* 18, 629). — Oel. Erstarrt in der Kälte zu grofsen, derben Prismen. Schmelzp.: 20°.

3,5,6-Trinitrocumol $C_9H_9N_3O_6 = C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1,2,4-Cumol in kaltgehaltene Salpeterschwefelsäure und nachheriges Erwärmen (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 261). — Kurze, quadratische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. In siedendem Alkohol äufserst schwer löslich, sehr leicht in siedendem Benzol oder Toluol. Beim Einleiten von H_2S in eine siedende, alkoholische Lösung entsteht Nitropseudocumidinsulfonsäure $C_9H_{12}N_2SO_5$.

Fluordinitropseudocumol $C_9H_9FlN_2O_4 = (CH_3)_3.C_6Fl(NO_2)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—76° (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1113).

Bromnitrocumol $C_9H_{10}BrNO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen von 5-Bromcumol in abgekühlter rauchender Salpetersäure (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1518). — Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Bromdinitrocumol $C_9H_{12}BrN_2O_4 = C_6Br(NO_2)_2(CH_3)_3$. a. ***3,6-Dinitroderivat.*** *B.* Beim Auflösen von 5-Bromcumol in Salpeterschwefelsäure (FITTIG, *A.* 147, 14; KELBE, PATHE, *B.* 19, 1548). — Gelbe, mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213 bis 214°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol.

b. ***5, 6-Dinitroderivat.*** *B.* Beim Behandeln von 3-Bromcumol mit Salpeterschwefelsäure (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1551). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

7. **Derivate des Mesitylens. 1, 3, 5-Timethylbenzols** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Nitromesitylen** $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von Mesitylen mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte, entsteht fast ausschliefslich Dinitromesitylen. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) erhält man, beim Erwärmen, etwas mehr Nitromesitylen (FITTIG, *A.* 141, 132). — *D.* Man kocht Mesitylen mit einem Gemenge von 1 Vol. roher Salpetersäure und 2 Vol. Wasser (Darstellung von Mesitylensäure) (FITTIG, STORER, *A.* 147, 2). Oder: man führt Dinitromesitylen in Nitroaminomesitylen über, löst dieses in kaltem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, bis die Masse deutlich nach Salpetrigäther riecht. Man erwärmt dann im Wasserbade, fällt, nach beendeter Stickstoffentwickelung, mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser (LADENBURG, *A.* 179, 170). Man versetzt ein Gemisch aus 1 Thl. Mesitylen und 4 Thln. Eisessig mit 1 Thl. rauchender Salpetersäure und kocht 1—1½ Stunden lang. Dann wird mit Wasser versetzt und das gefällte Oel, nach Zusatz von Natron, mit Wasser destillirt (G. SCHULTZ, *B.* 17, 477). — Zolllange, trimetrische (WICKEL, *J.* 1884, 464; 1885, 774) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41—42° (F., ST., L.); 44° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Siedep.: 255° (LADENBURG). Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen. Mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht p-Nitromesitylensäure.

Dinitromesitylen $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H(NO_2)_2(CH_3)_3$. Rhombische Prismen. Schmelzpunkt: 86° (FITTIG, *A.* 141, 133). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

Trinitromesitylen $C_9H_9N_3O_6 = C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$. *B.* Beim Nitriren von Mesitylen mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure) in der Kälte (FITTIG, *A.* 141, 134). — Feine Nadeln (aus Alkohol); grofse trikline Prismen (aus Aceton) (BODEWIG, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 230—232°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heifsem, leichter in Aceton. Verbindet sich nicht mit Kohlenwasserstoffen und Anilin [Unterschied von $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_7H_5(NO_2)_3$] (HEPP). Wird von Sn + HCl zu Diaminomesitylen (und NH_3) reducirt.

Chlornitromesitylen $C_9H_{10}ClNO_2 = C_6HCl(NO_2)(CH_3)_3$. *B.* Beim Lösen von Chlormesitylen in rauchender Salpetersäure entstehen wesentlich Chlordinitromesitylen. Mehr von der Mononitroverbindung erhält man beim Kochen von Chlormesitylen mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 324). — Blassgelbe Spiefse. Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in Alkohol.

Chlordinitromesitylen $C_9H_9Cl(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179° (F., H.).

Bromnitromesitylen $C_9H_{10}BrNO_2 = C_6HBr(NO_2)(CH_3)_3$. *B.* Beim Nitriren von Brommesitylen mit einem Gemisch gleicher Volume rauchender und roher Salpetersäure in der Kälte (FITTIG, STORER, *A.* 147, 7). — Krystalle. Schmelzp.: 54°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

Bromdinitromesitylen $C_9H_9BrN_2O_4 = C_6Br(NO_2)_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Brommesitylen und rauchender Salpetersäure, in der Kälte (FITTIG, STORER). — Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 189—190° (F., ST.); 194° (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 249). In kaltem Alkohol wenig löslich.

Joddinitromesitylen $C_9H_9JN_2O_4 = (CH_3)_3C_6J(NO_2)_2$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen auf 100° von Jodmesitylen mit rauchender Salpetersäure (TÖHL, ECKEL, *B.* 26, 1103). — Schmelzp.: 205—206°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Dijodnitromesitylen $C_9H_9J_2NO_2 = (CH_3)_3.C_6J_2.NO_2$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183° (TÖHL, ECKEL). Sehr leicht löslich in Benzol.

5. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivat des Isobutylbenzols. m-Nitroisobutylbenzol** $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine alkoholische Lösung von m-Nitro-p-Aminoisobutylbenzol $C_4H_9.C_6H_3(NO_2).NH_2$ (GELZER, *B.* 21, 2946). — Aromatisch riechendes, hellgelbrothes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 250—252° (i. D.) bei 704 mm.

2. **Derivate des tertiären Butylbenzols. Trimethylnitrophenylmethan** $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4(NO_2).C.(CH_3)_3$. *B.* Beim Nitriren von Trimethylphenylmethan entstehen zwei isomere Nitroderivate (SENKOWSKI, *B.* 23, 2414).

a. ***o-Nitroderivat*** (?). Gelbes Oel. Siedep.: 247,4—248,4°; spec. Gew. = 1,074 bei 15°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***p-Derivat*** (?). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 30°; Siedep.: 274,6—275° (SENKOWSKI).

3. **Derivate der Methylpropylbenzole. 4,5-Dibrom-3,6-Dinitro-o-Cymol** $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)_2.C_3H_7$. *B.* Aus dem entsprechenden Dibrom-o-Cymol mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, RAPS, *J. pr.* [2] 43, 574). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 148°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

4,6-Dibrom-2,5-Dinitro-m-Cymol $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)_2.C_3H_7$. *B.* Aus 4,6-Dibrom-m-Cymol mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 569). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 140—141°. Sublimirbar.

2,5-Dibrom-3,6-Dinitro-p-Cymol $C_{10}H_{10}Br_2NO_4 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)_2.C_3H_7$. *B.* Aus dem entsprechenden Dibrom-p-Cymol und Salpeterschwefelsäure (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 579). — Glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 156—157°.

4. **Derivate des m-Isocymols** m-$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. **Nitroisocymol** $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_3.(NO_2)_3.C_3H_7$. *D.* Man trägt m-Isocymol in abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein (KELBE, WARTH. *A*, 221, 161). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 255—265°.

Trinitroisocymol $C_{10}H_{11}N_3O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.C_3H_7$. *D.* Man trägt allmählich m-Isocymol in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure mit 4 Thln. Vitriolöl ein und erwärmt schliefslich, wenn die heftige Reaktion vorüber ist, einige Stunden lang auf 100° (KELBE, *A.* 210, 54). — Gelbweifse Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

6-Bromnitroisocymol $C_{10}H_{12}BrNO_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).C_3H_7$. *D.* Durch Auflösen von 6-Brom-m-Isocymol in rauchender Salpetersäure (KELBE, *B.* 15, 40). — Dicke, lange, röthliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121°.

4-Bromdinitroisocymol $C_{10}H_{11}BrN_2O_4 = CH_3.C_6HBr(NO_2)_2.C_3H_7$. *D.* Durch eintägiges Stehenlassen einer Lösung von 4-Bromisocymol in rauchender Salpetersäure (KELBE). — Kurze, dicke, warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55°.

5. **Derivate des 1,4-Methylisopropylbenzols (p-Cymols)** p-$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. **2-Nitrocymol** $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).C_3H_7$. *B.* Beim Auflösen von (terpenfreiem) Cymol in, auf 40—50° erwärmter, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entsteht Mononitrocymol und das Derivat $CH_3.C_6H_4.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_4.CH_3$, von denen nur das Nitrocymol mit Wasserdämpfen flüchtig ist (LANDOLPH, *B.* 6, 937). — *D.*: FITTICA, *A.* 172, 314. Man erhält Nitrocymol durch allmähliches Zusammenbringen der eiskalten Lösungen von 1 Thl. Cymol in 3 Thln. Eisessig und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), vermischt mit 30 Thln. Eisessig (SCHUMOW, *Ж.* 19, 119). Man lässt ein Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 1½ Thle. Vitriolöl, unter stetem Schütteln, in Cymol eintropfen, wobei die Temperatur auf 20—25° zu halten ist und erst zum Schluss auf 40° gesteigert wird. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser und destillirt die abgehobene und gewaschene Oelschicht mit Wasserdampf (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* 21, 2126). — Aromatisch riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,085 bei 15°. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entsteht 2-Nitro-p-Oxyisopropylbenzoësäure.

Dinitrocymol $C_{10}H_{12}N_2O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_3H_7$. ***2,6-Derivat.*** 1. Mit Cymol (aus Römisch-Kümmelöl). *D.* Cymol wird in, auf 50° erwärmte, Salpeterschwefelsäure getropft und bleibt dann 1—2 Tage stehen (KRAUT, *A.* 92, 70). Aus Dinitrocymidin mit Aethylnitrit (MAZZARA, *G.* 20, 146). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 54°.

2. Das Cymol aus dem Oele von Ptychotis ajowan giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein flüssiges Dinitrocymol, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Spec. Gew. = 1,206 bei 18,5°; = 1,204 bei 21° (LANDOLPH, *B.* 6, 937).

3. Das in Schwefelsäure unlösliche Cymol des Steinkohlentheeröles soll, nach ROMMIER (*J.* 1873, 368), bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Salpetersäure, ein Dinitrocymol liefern, das in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und bei 250° schmilzt.

Trinitrocymol $C_{10}H_{11}N_3O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.C_3H_7$. *B.* Aus (Campher)-Cymol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 142). — Dünne Blättchen. Schmelzpunkt: 119°. In heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Beim Behandeln von Cymol (aus Ptychotisöl) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) erhielt LANDOLPH (*B.* 6, 938) eine kleine Menge eines bei 178—180° schmelzenden Körpers, vielleicht Trinitrocymol.

Chlornitrocymol $C_{10}H_{12}ClNO_2 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).C_3H_7$. a. ***5-Chlor-2-Nitrocymol.*** *B.* Beim Behandeln von Chlorcymol (aus Thymol) mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (FILETI, CROSA, *G.* 18, 292). — Gelbes Oel.

b. ***3-Chlornitrocymol.*** *B.* Beim Nitriren des 2-Chlorcymols (aus Cymol bereitet) (FILETI, CROSA, *G.* 18, 296). — Dunkelrothes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Chlordinitrocymol $C_{10}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6HCl(NO_2)_2.C_3H_7$. a. ***3-Chlor-4,5-Dinitrocymol.*** *B.* Beim Behandeln von 3-Chlorcymol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entstehen zwei Chlordinitrocymole (FILETI, CROSA, *G.* 18, 293). — Das *α*-Derivat schmilzt bei 80°, das *β*-Derivat bei 100°. Beide sind sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. ***3-Chlor-2,6-Dinitrocymol.*** *B.* Beim Erhitzen von p-Dinitrosocymol mit einem großen Ueberschuss von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 3562). — Große, dicke Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. ***Chlordinitrocymol.*** *B.* Aus Dinitrothymol $C_{10}H_{11}(NO_2)_2.OH$ und PCl_5 (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1220) (s. oben). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 100—101°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2 und $CHCl_3$.

d. ***2-Chlordinitrocymol.*** *B.* Aus 2-Chlorcymol und Salpeterschwefelsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1091), neben einer isomeren, flüssigen Verbindung (FILETI, CROSA, *G.* 18, 296). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 108—109°.

1¹,1¹-Dichlor-3-Nitrocymol $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHCl_2$. *D.* Man trägt allmählich 7 Thle. 3-Nitrocuminol $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHO$ in 8 Thle. PCl_5 ein und fällt dann mit Wasser (WIDMAN, *B.* 15, 167). — Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, Cymidin $C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CH_3$.

Bromnitrocymol $C_{10}H_{12}BrNO_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).C_3H_7$. a. ***5-Brom-2-Nitrocymol.*** *B.* Bei einstündigem Stehen von 30 g 3-Bromcymol mit 150 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) bei 12—15° (MAZZARA, *G.* 16, 193; FILETI, CROSA, *G.* 18, 289). — Gelbes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt, beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39), Bromnitro-p-Toluylsäure.

b. ***2-Bromnitrocymol.*** *B.* Beim Auflösen von 2-Bromcymol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (FILETI, CROSA, *G.* 18, 294). — Rothes Oel. Siedep.: 210—211° bei 100 mm.

Bromdinitrocymol $C_{10}H_{11}BrN_2O_4 = CH_3.C_6HBr(NO_2)_2.C_3H_7$. a. ***2-Bromdinitrocymol.*** *B.* Aus 2-Bromcymol und Salpeterschwefelsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1092). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 97—98°.

b. ***α-Derivat.*** Beim Auflösen von 2-Bromcymol in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entsteht, neben dem bei 97° schmelzenden Bromdinitrocymol, eine ***isomere, ölige Verbindung*** (FILETI, CROSA, *G.* 18, 295).

c. ***(α)-3-Bromdinitrocymol.*** *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. 3-Bromcymol in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (MAZZARA, *G.* 16, 192) bei 0° entstehen zwei isomere Bromdinitrocymole (FILETI, CROSA, *G.* 18, 291). Man fällt mit H_2O und erhitzt den getrockneten Niederschlag auf 100° wobei das *α*-Derivat abtropft. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Aether und Ligroïn. Wird, von Zinkstaub und HCl, in eine Base umgewandelt, welche, bei der Oxydation mit $FeCl_3$, Bromoxythymochinon und Dioxythymochinon liefert.

d. ***β-Derivat*** $CH_3.C_6Br_2(NO_2)_2.C_3H_7$. *B.* Siehe *α*-3-Bromdinitrocymol. Lange, glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—126° (FILETI, CROSA). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

2,5-Dibrom-3,6-Dinitrocymol $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$. *B.* Entsteht, neben Nitro- und Dinitrodibromtoluol, beim Behandeln von 2,5-Dibromcymol mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 15). — Säulen oder Nadeln. Schmelzp.: 149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Ligroïn. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit rauch. Salpetersäure nicht verändert. Alkoholisches NH_3 wirkt bei 200° nicht ein. Lässt sich nicht reduciren.

6. **Derivate des m-Diäthylbenzols. Nitrodiäthylbenzol** $C_{10}H_{13}NO_2 = (C_2H_5)_2.C_6H_3(NO_2)$. Flüssig. Siedet unter partieller Zersetzung bei 280—285° (VOSWINKEL, *B.* 21, 2830).

Trinitrodiäthylbenzol $C_{10}H_{11}N_3O_6 = (C_2H_5)_2.C_6H(NO_2)_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf m-Diäthylbenzol (VOSWINKEL). — Kurze, gelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62°.

7. **Derivat des p-Diäthylbenzols. Nitro-p-Diäthylbenzol** $C_{10}H_{13}NO_2 = (C_2H_5)_2.C_6H_3.NO_2$. Flüssig. Siedet unter partieller Zersetzung bei 155° bei 23 mm (VOSWINKEL, *B.* 22, 316).

Dichlordinitrodiäthylbenzol $C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_4 = (C_2H_5)_2.C_6Cl_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Dichlordiäthylbenzol $C_6H_2Cl_2(C_2H_5)_2$ mit Salpeterschwefelsäure entstehen

zwei isomere Dinitroderivate, die man durch Krystallisiren aus Alkohol trennt (ISTRATI, *Bl.* 48, 42).

a. *α-Derivat.* Krystalle. Schmelzp.: 82°. Löslich in Aether.

b. *β-Derivat.* Krystalle. Schmelzp.: 150°. In Alkohol löslicher als das α-Derivat.

8. **Derivat des 1,3-Dimethyl-4-Aethylbenzols** a-$(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **Trinitro-a-Aethylxylol** $C_{10}H_{11}N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.C_2H_5$. *B.* Aus a-Aethylxylol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 193). — Nadeln. Schmelzp.: 119° (F., E.); 127° (STAHL, *B.* 23, 989).

9. **Derivat des 1,2-Dimethyl-4-Aethylbenzols. Trinitroäthyl-o-Xylol** $C_{10}H_{11}N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 121° (STAHL, *B.* 23, 992).

10. **Derivate des 1,3,5-Dimethyläthylbenzols. 6-Nitrodimethyläthylbenzol** $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).C_2H_5$. Oel. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 270—272° (TÖHL, GEYGER, *B.* 25, 1535).

Trinitroäthylxylol $C_{10}H_{11}(NO_2)_3 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.C_2H_5$. *B.* Aus 1,3,5-Aethylxylol und Salpeterschwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1434). — Nadeln. Schmelzp.: 238° (J.); 234—235° (TÖHL, GEYGER, *B.* 25, 1534). In kaltem Alkohol kaum löslich.

11. **Derivat des 1,4-Dimethyl-2-Aethylbenzols. Trinitroäthylxylol** $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (JACOBSEN, *B.* 19, 2516).

12. **Derivate des 1,2,3,4-Tetramethylbenzols** v-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Nitroprehnitol** $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H(NO_2)(CH_3)_4$. *B.* Beim Stehen einer dünnen Schicht von v-Tetramethylbenzol auf gewöhnlicher Salpetersäure (TÖHL, *B.* 21, 905). — Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 61°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 295° (i. D.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig.

Dinitroprehnitol $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_6(CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, NO_2, NO_2)$. *B.* Durch Behandeln von v-Tetramethylbenzol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 19, 1214). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

13. **Derivat des 1,2,3,5-Tetramethylbenzols** (a)-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Dinitroisodurol** $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$. *B.* Durch Eintragen von Isodurol in Salpeterschwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 15, 1853). — Feine, durchsichtige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem.

14. **Derivat des 1,2,4,5-Tetramethylbenzols** s-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Dinitrodurol** $C_{10}H_{12}N_2O_4 = (CH_3)_4.C_6(NO_2)_2$. *B.* Aus Durol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (FITTIG, JANNASCH, *Z.* 1870, 162). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 205°. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, etwas schwerer in Benzol. Wird durch Kochen mit verd. HNO_3 nicht verändert. Wird durch CrO_3 (und Essigsäure) gröfstentheils zerstört (NEF, *A.* 237, 4).

6. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Derivate des Methyl-3-Dimethoäthylbenzols. 6-Nitro-ψ-Butyltoluol** $C_{11}H_{15}NO_2 = (CH_3)_3.C.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Durch Versetzen der eisessigsauren Lösung des Kohlenwasserstoffes mit rauch. HNO_3 (BAUR, *B.* 24, 2835). — Flüssig. Siedep.: 160—162° im Vakuum. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dinitro-ψ-Butyltoluol $C_{11}H_{14}N_2O_4 = C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Aus ψ-Butyltoluol und HNO_3 (spec. Gew. = 1,5), in der Kälte (BAUR). — Flüssig. Siedep.: 224—225° im Vakuum.

2,4,6-Trinitro-ψ-Butyltoluol („künstlicher Moschus") $C_{11}H_{13}N_3O_6 = C_4H_9.C_6H(NO_2)_3.CH_3$. *B.* Aus ψ-Butyltoluol und Salpeterschwefelsäure (BAUR). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Riecht intensiv nach Moschus. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. **Derivate der Dimethylpropylbenzole. Trinitro-1,3-Dimethyl-4-Propylbenzol** $C_{11}H_{13}N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.C_3H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 110° (UHLHORN, *B.* 23, 2350).

Trinitro-1,4-Dimethyl-2-Propylbenzol $C_{11}H_{13}N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.C_3H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 85° (UHLHORN, *B.* 23, 2350).

Trinitro-1,3-Dimethyl-4-Methoäthylbenzol $C_{11}H_{13}N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.CH(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 182° (UHLHORN, *B.* 23, 2351).

3. **Trinitrolaurol** $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$ (?). *B.* Aus Laurol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 150). — Schmelzp.: 84°.

7. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Dinitro-p-Dipropylbenzol** $C_6H_2(NO_2)_2(C_3H_7)_2$. *B.* Beim Lösen von p-Dipropylbenzol in rauchender Salpetersäure (H. KÖRNER, *A.* 216, 226). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

Dibromdinitrodipropylbenzol $C_{12}H_{14}Br_2N_2O_4 = (C_3H_7)_2.C_6Br_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Nitriren von Dibromdipropylbenzol (FILETI, *G.* 21, 24). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 145°.

2. **Trinitro-m-Diisopropylbenzol** $C_{12}H_{15}N_3O_6 = (C_3H_7)_2C_6H(NO_2)_3$. Nadeln. Schmelzp.: 110—111° (UHLHORN, *B.* 23, 3143).

3. **Dinitro-p-Propylisopropylbenzol** $C_{12}H_{16}N_2O_4 = (C_3H_7)_2.C_6H_2(NO_2)_2$. Bleibt auch im Kältegemisch flüssig (FILETI, *G.* 21, 9).

Dibromdinitro-p-Propylisopropylbenzol $C_{12}H_{14}Br_2N_2O_4 = (C_3H_7)_2.C_6Br_2(NO_2)_2$. *B.* Aus Dibrom-p-Propylisopropylbenzol und HNO_3 (spec. Gew. = 1,51) (FILETI, *G.* 21, 16). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 124—125°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

4. **Dinitro-p-Isoamyltoluol** $C_{12}H_{16}N_2O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_5H_{11}$. *B.* Beim Behandeln von Isoamyltoluol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 163). — Dickflüssiges, nicht flüchtiges Oel, leicht löslich in Alkohol.

5. **Derivate des 1,3,5-Dimethyldimethoäthylbenzols. Nitro-ψ-Butylxylol** $C_{12}H_{17}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).C(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85° (BAUR, *B.* 24, 2841).

6. **2,4,6-Trinitrodimethyl-5-ψ-Butylbenzol** $C_{12}H_{15}N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.C(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (BAUR, *B.* 24, 2841). Riecht stark nach Moschus.

7. **Trinitroäthylbutylbenzol** $C_{12}H_{15}N_3O_6 = C_2H_5.C_6H(NO_2)_3.C_4H_9$. Riecht stark nach Moschus (BAUR, *B.* 24, 2842).

8. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

Nitroheptylbenzol $C_{13}H_{19}NO_2 = C_6H_{13}.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Durch Nitriren von Heptylbenzol (AUGER, *Bl.* 47, 50). — Blass strohgelbes Oel. Siedep.: 178° bei 10 mm.

Derivate des Normaloktylbenzols. Nitrooktylbenzol $C_{14}H_{21}NO_2 = C_8H_{17}.C_6H_4(NO_2)$. Aus Oktylbenzol und rauchender Salpetersäure entsteht, in der Kälte, nur m-Nitrooktylbenzol; bei mäfsiger Wärme resultiren p- und m-Nitrooktylbenzol, während in höherer Temperatur sich o-Nitrooktylbenzol bildet (AHRENS, *B.* 19, 2725).

a. ***o-Nitrooktylbenzol.*** *D.* Man giefst allmählich Oktylbenzol auf rauch. Salpetersäure, lässt einige Zeit stehen, saugt dann die gebildeten Krystalle ab und erwärmt das Filtrat, bis alles Oktylbenzol gelöst ist. Dann fällt man mit Wasser. — Dickflüssig. Nicht destillirbar.

b. ***m-Nitrooktylbenzol.*** Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124° (AHRENS). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, leichter in Benzol.

c. ***p-Nitrooktylbenzol.*** *D.* Man behandelt Oktylbenzol mit rauch. HNO_3 zuerst in der Kälte, saugt das gebildete m-Nitrooktylbenzol ab und erhitzt das Filtrat. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt und dann sublimirt. Hierbei verflüchtigt sich erst das m-Nitroderivat und, bei stärkerer Hitze, das p-Derivat. — Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 204°. Wird von $KMnO_4$ zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Dinitrooktylbenzol $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.C_8H_{17}$. Schmelzp.: 226° (AHRENS). Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in kochendem. Sublimirt nicht unzersetzt.

9. Derivat des Tetraäthylbenzols $C_{14}H_{22}$.

Dinitrotetraäthylbenzol $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6(NO_2)_2(C_2H_5)_4$. Schwach citronengelbe, durchsichtige, rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (GALLE, *B.* 16, 1745).

10. Nitrocetylbenzol $C_{22}H_{37}NO_2 = C_{16}H_{33}.C_6H_4(NO_2)$. Krystallpulver. Schmelzp.: 35 bis 36° (KRAFFT, *B.* 19, 2984).

III. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

A. Sulfinsäuren $C_nH_{2n-6}SO_2 = C_nH_{2n-7}.SO.OH$.

Die Sulfinsäuren der aromatischen Reihe entstehen genau wie jene der Fettreihe durch Behandeln der Chloride der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ (in ätherischer Lösung) mit Zinkstaub. Die Sulfazide (Reduktionsprodukte von Diazosalzen durch SO_2) zersetzen sich, beim Kochen mit Barytwasser, unter Bildung von Sulfinsäuren (ESCALES, *B.* 18, 893). $C_6H_5.N_2H_2.SO_2.C_6H_5 = C_6H_5.SO_2H + C_6H_6 + N_2$. Die Sulfinsäuren krystallisiren. Durch Oxydationsmittel (sogar Luft) gehen sie in Sulfonsäuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ über. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser; beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, zerfallen sie in Sulfonsäuren und Ester der Thiosulfonsäuren (Disulfoxyde) (OTTO, *A.* 145, 12 und 317). $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_3H + (C_6H_5)SO_2.SC_6H_5 + H_2O$. Brom zerlegt die Sulfinsäuren in HBr und Bromide der Sulfonsäuren. Mit salpetriger Säure verbinden sich die Sulfinsäuren direkt. Durch Zink und Schwefelsäure werden sie zu Thiophenolen reducirt. $C_6H_5.SO_2H + 4H = C_6H_5.SH + 2H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali tritt Zerlegung in Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} und Kaliumsulfit ein. $C_6H_5.SO_2K + KHO = C_6H_6 + K_2SO_3$. Verhalten gegen H_2S: s. Benzolsulfinsäure. Die Ester der Sulfinsäuren $C_nH_{2n-6}SO_2$ gehen, durch Behandeln mit $KMnO_4$ und Essigsäure, in Ester der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ über (Unterschied von den Sulfonen).

1. Benzolsulfinsäure $C_6H_6SO_2 = C_6H_5.SO_2H$. *B.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Zinkäthyl (KALLE, *A.* 119, 156). $2C_6H_5.SO_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2C_2H_5Cl$. Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Merkaptiden (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1636). $2C_6H_5.SO_2Cl + 2(C_2H_5.S)_2Pb = PbCl_2 + (C_6H_5.SO_2)_2Pb + 2(C_2H_5)_2S_2$. Aus Phenyldisulfid und alkoholischem Kali (SCHILLER, OTTO). $2(C_6H_5)_2S_2 + 4KHO = C_6H_5.SO_2K + 3C_6H_5.SK + 2H_2O$. Aus Thiophenol, Benzolsulfonsäurechlorid und konc. Kalilauge (R. OTTO, *B.* 24, 716). Beim Einleiten von SO_2 in, mit Chloraluminium versetztes, erwärmtes Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 443). Beim Erhitzen von Benzol mit der Verbindung $AlCl_3.SO_2$ (erhalten durch Ueberleiten von SO_2 über erwärmtes $AlCl_3$) und Chloraluminium und Versetzen des Produktes mit Salzsäure (ADRIANOWSKY, *Ж.* 11, 119). $C_6H_6 + AlCl_3.SO_2 = C_6H_5.SO_2.AlCl_2 + HCl$ und $C_6H_5.SO_2.AlCl_2 + 2H_2O = C_6H_5.SO_2.Al(OH)_2 + 2HCl$. — *D.* Benzolsulfonsäurechlorid wird in dem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und in die abgekühlte Lösung allmählich überschüssiger Zinkstaub eingetragen. Die breiige Masse bringt man in Wasser, entfernt das Chlorzink durch Waschen mit kaltem Wasser und zerlegt das Zinksalz durch Soda. Die eingeengte Lösung des Natriumsalzes wird kalt mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1585). — Grofse, sternförmig vereinigte Prismen. Schmelzp.: 83—84° (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 177). Zersetzt sich über 100°. Reagirt stark sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, in Benzolsulfonsäure und benzolthiosulfonsaures Phenyl $C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$ (OTTO, *A.* 145, 317). Dieselbe Zersetzung erfolgt, aber sehr langsam, auch bei gewöhnlicher Temperatur. Sie wird wesentlich befördert durch die Gegenwart von Salzsäure (PAULY, OTTO, *B.* 10, 2181). Aus $C_6H_5.SO_2.Na$ und PCl_3 entsteht $(C_6H_5.S)_2$ (OTTO, RÖSSING, *B.* 24, 3883). Die Einwirkung von PCl_5 auf die Sulfinsäure verläuft hauptsächlich nach der Gleichung: $C_6H_5.SO_2H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + PCl_3$. Beim Einleiten von H_2S in eine warme, verdünnte alkoholische Lösung von Benzolsulfinsäure entstehen Phenyldisulfid und Schwefel; beim Einleiten von H_2S in eine koncentrirte, alkoholische Lösung resultirt aber Phenyltetrasulfid $(C_6H_5)_2S_4$ (OTTO, *J. pr.* [2] 37, 208). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzol und Kaliumsulfit. Beim Behandeln eines Gemenges von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure mit Natron entsteht Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. Mit dichloressigsaurem Natrium entsteht Chlormethylphenylsulfon $CH_2Cl.SO_2.C_6H_5$. Aus benzolsulfinsaurem Natrium und CH_2J_2 resultirt Jodmethylphenylsulfon $CH_2J.SO_2.C_6H_5$. 1,1,1-Trichloräthan wirkt (in Gegenwart von Alkohol) bei 140° ein nach der Gleichung: $CH_3.CCl_3 + 3C_6H_5.SO_2.Na + H_2O = C_2H_4(SO_2.C_6H_5)_2 + 3NaCl + C_6H_5.SO_3H$ (R. u. W. OTTO, *B.* 21, 1693). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und s-Tetrachloraceton entstehen Benzolsulfonsäure und Diphenylsulfonaceton $CO(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$. Aus $C_6H_5.SO_2Na$ und 2,2-dichlorpropionsaurem Natrium entstehen Aethylendiphenylsulfon $C_2H_4(SO_2.C_6H_5)_2$ und Chloräthylphenylsulfon $CH_3.CHCl.SO_2.C_6H_5$. Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Chloroxalsäureäthylester $COCl.CO_2.C_2H_5$ entstehen Benzoldisulfoxyd, Oxalsäurediäthylester, CO_2 und, in sehr geringer Menge, ein öliger Körper, dessen Phenylhydrazinderivat $C_6H_5.SO_2.CO.CO.N_2H_2.C_6H_5$ in langen, bei

156—157° schmelzenden Nadeln krystallisirt (Rössing, *J. pr.* [2] 41, 387). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Benzylidenchlorid entsteht Chlorbenzylphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.CHCl.C_6H_5$. Beim Kochen mit Benzotrichlorid und Alkohol entstehen das Sulfon $C_6H_5.SO_2.CH_2.C_6H_5$, Benzolsulfonsäure u. a. Körper (Otto). Beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Phenylhydrazin und koncentrirter Salzsäure tritt folgende Reaktion ein: $3C_6H_5.SO_2H + C_6H_5.N_2H_3 = (C_6H_5)_2S_2O_2$ (Oxyphenyldisulfid) + $C_6H_5.N_2H_2.SO_2.C_6H_5$ (Phenylbenzolsulfazid) + $2H_2O$ (Escales, *B.* 18, 893).

Salze: Kalle. — $Na.C_6H_5SO_2 + 2H_2O$. Monokline, dünne Tafeln (Casanova, *B.* 20, 2081). — $K.\bar{A} + 2H_2O$ (Casanova). — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. — $Zn.\bar{A}_2$. Schiefe rhombische Täfelchen. Wenig löslich in Alkohol und Aether, in heifsem Wasser nicht viel mehr als in kaltem. Nach Schiller und Otto (*B.* 9, 1586) krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in kleinen Blättchen, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind. — Ag.A.

Aethylester $C_8H_{10}SO_2 = C_6H_5.SO.OC_2H_5$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Kalium und Chlorameisenester (Otto, Rössing, *B.* 18, 2495). $C_6H_5.SO_2Na + ClCO_2.C_2H_5 = C_8H_{10}SO_2 + NaCl + CO_2$. Man versetzt mit Wasser und Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion und schüttelt mit Ligroïn (Otto, *B.* 26, 309). Entsteht auch aus Benzolsulfinsäure, Alkohol und HCl, in der Wärme (O., R.). — Flüssig. Nicht destillirbar. Spec. Gew. = 1,1410 bei 20°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Wird von koncentrirter Kalilauge, in Alkohol und Benzolsulfinsäure zerlegt. Dieselben Produkte entstehen mit alkoholischem Ammoniak bei 100° und beim Behandeln mit Wasser und Natriumamalgam. Die Benzollösung des Esters wird von Zink + Magnesium und trocknem HCl-Gas zu Phenyldisulfid reducirt (Otto, Rössing, *J. pr.* [2] 47, 167). Bei anhaltendem Einleiten von H_2S in den auf 110° erwärmten Ester entstehen $C_2H_5.OH$, $(C_6H_5)_2S_2$ und $C_6H_5.SO_2.S.C_2H_5$ (Otto, Rössing, *B.* 20, 2276; 26, 430).

Verbindungen der Benzolsulfinsäure mit salpetriger Säure. a. **Dibenzsulfhydroxamsäure** $C_{12}H_{11}NS_2O_5 = (C_6H_5.SO_2)_2.N.OH$. *B.* Gleiche Moleküle benzolsulfinsaures Natrium und Natriumnitrit werden in Wasser gelöst und mit HCl oder H_2SO_4 gefällt (Königs, *B.* 11, 615). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 109°. Kaum löslich in kaltem Wasser oder CS_2, schwer löslich in $CHCl_3$, C_6H_6, leichter in Alkohol oder Aether. Löst sich in ätzenden oder kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren unverändert gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzolsulfinsäure und salpetrige Säure. Dieselbe Zersetzung erfolgt durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, und wird der Körper durch Zusatz von Mineralsäuren aufs neue gebildet.

b. **Verbindung** $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5.SO_2)_3.NO$. *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfinsäure (Otto, Gruber, *A.* 141, 370). Eine alkoholische Lösung von Dibenzsulfhydroxamsäure $(C_6H_5.SO_2)_2N.OH$ wird, unter gelindem Erwärmen, mit salpetriger Säure behandelt (Königs; beim Erhitzen von Dibenzsulfhydroxamsäure auf 90° (Königs, *B.* 11, 615, 1590). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Unlöslich in Alkalien. Schwer löslich in Alkohol und trocknem Aether, viel leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6.

Sulfophenylenäthylen $C_8H_8SO_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} \rangle SO_2$. *B.* Entsteht, neben Benzolsulfinsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzolsulfonsäurechlorid in absolutem Aether und unterscheidet sich von der Sulfinsäure durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkalien (Otto, *A.* 143, 208). — Oel, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol. Etwas löslich in heifsem Wasser. Nicht flüchtig. Zerfällt durch Zink und Schwefelsäure in Thiophenol und Alkohol. $C_6H_4.SO_2.C_2H_4 + 6H = C_6H_5.SH + C_2H_5.OH + H_2O$. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrobenzolsulfonsäure.

m-Benzoldisulfinsäure $m\text{-}C_6H_6S_2O_4 = m\text{-}C_6H_4(SO_2H)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure und Zinkstaub (unter wenig Wasser) (Pauly, *B.* 9, 1595). — Oel, kaum löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. — $K_2.\bar{A}$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser (Otto, *J. pr.* [2] 36, 449). — $Ba.C_6H_4S_2O_4$ (P.).

p-Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_5ClSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der 4-Chlorbenzolsulfonsäure und Natriumamalgam (Otto, Brummer, *A.* 143, 113; König, *H.* 16, 544). — Kleine Nadeln oder lange, dünne, rhombische Säulen. Schmelzp.: 88—90°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Chlorthiophenol reducirt. Natriumamalgam reducirt zu Benzolsulfinsäure (Otto, *A.* 146, 243). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Chlorbenzolsulfonsäure und Chlorbenzoldisulfoxyd $C_6H_4Cl.SO_2.S.C_6H_4Cl$ (Otto, *A.* 145, 323). Chlorbenzolsulfinsäure hält sich unverändert an der Luft, wird aber von Chromsäure zu Chlorbenzolsulfonsäure oxydirt. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag.

p-Brombenzolsulfinsäure $C_6H_5BrSO_2 = C_6H_4Br.SO_2H$. Lange, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 103° (König, *H.* 16, 545). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von HCl in p-Brombenzolsulfonsäure und p-Brombenzoldisulfoxyd $C_6H_4Br.SO_2.S.C_6H_4Br$ zerlegt.

Nitrobenzolsulfinsäure $C_6H_5NSO_4 = C_6H_4(NO_2).SO_2H$. a. ***m-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von m-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid $C_6H_4(NO_2).N_2H_2.SO_2.C_6H_4(NO_2)$ mit Barytwasser (Limpricht, *B.* 20, 1240). Beim Eintragen von m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid, in kleinen Portionen, in eine konc. neutrale Lösung von Na_2SO_3 und Neutralisiren der freiwerdenden Säure durch Natron (L., *B.* 25, 75, 3477). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 95°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Oxydirt sich an der Luft. Liefert mit Phenol und Vitriolöl eine blaue Färbung. — $Na.C_6H_4NSO_4 + 2H_2O$ (über H_2SO_4). Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. — $K.\bar{A}$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Leicht lösliche Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Lange, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von p-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid mit Barytwasser (Limpricht, *B.* 20, 1240). — Blättchen. Schmelzp.: 120°. In Aether schwerer löslich als das m-Derivat.

2. Sulfinsäuren $C_7H_8SO_2$.

1. **Toluolsulfinsäure** $CH_3.C_6H_4.SO_2H$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von o-Tolyltoluolsulfazid mit Barytwasser (Limpricht, *B.* 20, 1241). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse Warzen. Leicht löslich in Wasser.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Aus dem Chlorid der (p)-Toluolsulfonsäure mit Natriumamalgam (Gruber, Otto, *A.* 142, 92) oder Zinkstaub (Schiller, Otto, *B.* 9, 1586) oder Natriumsulfit (Blomstrand, *B.* 3, 965). $C_7H_7.SO_2Cl + 2Na_2SO_3 = C_7H_7.SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + SO_2$. — Dünne rhombische Tafeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in kaltem Wasser. Zerfliefst an feuchter Luft, dabei in Toluolsulfonsäure übergehend. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser (Casanova, *B.* 20, 2088). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (Sch., O., *B.* 9, 1587). — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_9H_{12}SO_2 = C_7H_7.SO.OC_2H_5$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Chlorameisensäureäthylester (Otto, Rössing, *B.* 18, 2504). — Oel. Spec. Gew. = 1,1212 bei 20° (Otto, *B.* 26, 310). Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Beim Einleiten von H_2S in den Ester entstehen: $CH_3.C_6H_4.SO_2H$, $C_2H_5.SH$, $CH_3.C_6H_4.SH$, $(CH_3.C_6H_4)_2S_X$ und Schwefel (Otto, Rössing, *B.* 20, 2278).

Verbindung der p-Toluolsulfinsäure mit salpetriger Säure $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ oder vielmehr $C_{21}H_{21}NS_3O_7 = (C_7H_7.SO_2)_3.NO$ (?). *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und rauchender Salpetersäure oder besser durch Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige oder alkoholische Lösung der Toluolsulfinsäure (Otto, Gruber, *A.* 145, 19). — Kleine rhombische Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in heifsem absoluten Alkohol, leicht in heifsem Xylol.

Sulfotoluylenäthylen $C_9H_{10}SO_2 = \begin{matrix}CH_3.C_6H_3\\C_2H_4\end{matrix}\!\!>\!SO_2$. *B.* Entsteht, neben Toluolsulfinsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Toluolsulfonsäurechlorid (Otto, *A.* 143, 216). — Schiefe, rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zerfällt, mit Zink und Schwefelsäure, in Thiokresol und Alkohol. Rauchende Salpetersäure erzeugt Toluol-, resp. Nitrotoluolsulfonsäure. Brom, in die ätherische Lösung von Sulfotoluylenäthylen getropft, liefert ein Additionsprodukt $(C_9H_{10}SO_2)_2.Br_3$ (?), das in Nadeln krystallisirt, bei 95° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Benzol und Aether löst. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol verliert es alles Brom unter Bildung von Toluolsulfonsäureester.

Sulfotoluylenamylen $C_{12}H_{16}S_2O_4 = \begin{matrix}C_7H_6\\C_5H_{10}\end{matrix}\!\!>\!S_2O_4$. *B.* Aus Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumamalgam bei Gegenwart von Amyläther (Otto, *A.* 143, 223). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35—36°. — Als, bei einem anderen Versuche, statt des reinen Amyläthers ein Gemenge von Amyläther und Toluol angewendet wurde, erhielt Otto die Verbindung $C_{12}H_{16}S_2O_5$ in grofsen, vierseitigen Säulen. Schmelzp.: 78—79°.

Nitrotoluolsulfinsäure $C_7H_7NSO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der o-(?) Nitrotoluol p-(?) Sulfonsäure und Natriumamalgam, in ätherischer Lösung (Otto, Gruber, *A.* 145, 24). — Die freie Säure krystallisirt. — $Na.C_7H_6(NO_2)SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

2,6-Dinitrotoluol-4-Sulfinsäure $C_7H_6N_2SO_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Chlorids der Dinitrotoluol-p-Sulfonsäure mit Zinkstaub (PERL, *B.* 18, 71). — Erstarrt erst bei längerem Stehen über H_2SO_4. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht, beim Behandeln mit $NH_4.SH$, in Toluylendiaminthiosulfonsäure über. — K.Ā. Krusten. — Ba.Ā$_2$ + xH_2O. Glasglänzende Täfelchen. Wird erst bei 210° völlig wasserfrei. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pb.Ā$_2$ + 3H_2O. Mikroskopische Prismen.

2. **Benzylsulfinsäure** $C_6H_5.CH_2.SO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzylsulfochlorid $C_6H_5.CH_2.SO_2Cl$ mit Zinkstaub oder mit Natriumamalgam (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1287). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt leicht unter Entwickelung von SO_2. — Na.Ā. Kleine Blättchen (aus absolutem Alkohol).

3. Xylolsulfinsäuren $C_8H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.SO_2H$.

1. **1,2-Dimethylbenzol-4-Sulfinsäure.** Grofse dünne Krystallblätter (aus Wasser). Schmelzp.: 83° (JACOBSEN, *B.* 10, 1011).

2. **1,3-Dimethylbenzol-4-Sulfinsäure.** *B.* Aus dem Chlorid der 1,3-Xylol-4-Sulfonsäure (JACOBSEN). — Krystallinische Masse. Schmilzt nahe über 50°.

3. **1,4-Dimethylbenzol-2-Sulfinsäure.** Flache, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 84—85° (JACOBSEN, *B.* 11, 22).

Aus rohem Steinkohlentheer-Xylol stellten LINDOW und OTTO (*A.* 146, 233) eine flüssige Xylolsulfinsäure dar; augenscheinlich ein Gemenge isomerer Säuren. — Ca.Ā$_2$ + 3H_2O. — Ba.Ā$_2$ + 2H_2O.

4. Sulfinsäuren $C_9H_{12}SO_2 = C_6H_2(CH_3)_3.SO_2H$.

1. **Pseudocumolsulfinsäure, 1,2,4-Trimethylbenzol-5-Sulfinsäure.** Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98° (RADLOFF, *B.* 11, 32). — Na.Ā. — Ba.Ā$_2$. Dünne, rhombische Tafeln, löslich in 20 Thln. Wasser von 7°. — Ag.Ā.

2. **Mesitylensulfinsäure, 1,3,5-Trimethylbenzol-2-Sulfinsäure.** Nadeln. Schmelzp.: 98—99° (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 686). — Ba.Ā$_2$ + xH_2O. — Ag.Ā.

5. Cymolsulfinsäure $C_{10}H_{14}SO_2 = CH_3.C_6H_3(CH(CH_3)_2).SO_2H$.

Methyl-4-Methoäthylbenzol-2-Sulfinsäure. Hellgelber Syrup (BERGER, *B.* 10, 977). — K.Ā + 3½H_2O. — Pb.Ā$_2$ (bei 100°). Niederschlag. — Cu.Ā$_2$ (bei 100°). — Ag.Ā.

B. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft fast aller aromatischen Verbindungen, sehr leicht Verbindungen mit Schwefelsäure einzugehen. Es lagert sich hierbei SO_3 an die aromatische Verbindung in der Weise an, dass Wasserstoff im Kern durch SO_3 verdrängt wird, d. h. es entsteht eine Sulfonsäure: $C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5.SO_3H$. Meist genügt ein kurzes Digeriren mit rauchender Schwefelsäure, um eine Monosulfonsäure zu erzeugen. Bei Phenolen oder wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen (Naphtalin u. a.) braucht man zu diesem Zweck blos Vitriolöl anzuwenden, da man mit rauchender Schwefelsäure Disulfonsäuren erhält. Bei Körpern mit stark negativen Bestandtheilen (z. B. aromatische Säuren) muss aber stark rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid angewendet werden. [Der letztere Körper erzeugt mit Kohlenwasserstoffen, aufser Sulfonsäuren, Sulfone: $2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$.] Unter gewöhnlichem Druck lassen sich höchstens zwei Sulfonreste (SO_3H) in die Kohlenwasserstoffe (in den Kern) einführen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, im zugeschmolzenen Rohre, gelingt es aber, Trisulfonsäuren herzustellen.

Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe verhalten sich gegen rauchende Schwefelsäure ebenso wie die Stammsubstanzen. Mit mehrfach-halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen ($C_6H_4Br_2$, $C_6H_3Br_3$) verbindet sich indessen die rauchende Schwefelsäure zu unlöslichen Anhydriden, die nur sehr schwer von Wasser, leichter durch kochende Alkalien, in die entsprechende Sulfonsäure übergeführt werden. $2C_6H_4Br_2 + H_2S_2O_7 = (C_6H_3Br_2.SO_2)_2O + 2H_2O$. Beim Erwärmen mit PCl_5 und $POCl_3$ liefern diese Anhydride die entsprechenden Sulfonsäurechloride.

Eine andere Bildungsweise der Sulfonsäuren beruht auf der Einwirkung von schwefliger Säure auf die Diazoderivate der Basen: $CH_3.C_6H_4.N_2Cl + H_2O + SO_2 = CH_3.C_6H_4.$

$SO_3H + N_2 + HCl$. Ferner entstehen die Sulfonsäuren durch Oxydation der Thiophenole mit Salpetersäure: $C_nH_{2n-7}.SH + O_3 = C_nH_{2n-7}.SO_3H$. Der Eintritt von SO_3 in die Seitenkette der aromatischen Körper gelingt nur durch doppelte Umsetzung von Haloïdderivaten (mit Haloïden in der Seitenkette) mit Alkalisulfiten. $C_6H_5.CH_2Cl + K_2SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3K + KCl$. Sulfonsäuren entstehen bei starkem Erhitzen von Ketonen der aromatischen Reihe mit Vitriolöl. $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5 + H_2SO_4 = C_6H_5.CH_2.SO_3H + CH_3.CO_2H$.

Um aus einem Sulfirungsprodukte die gebildeten Sulfonsäuren abzuscheiden, verdünnt man das Rohprodukt mit dem doppelten Vol. Wasser und trägt festes NaCl, bis zur Sättigung, ein. Das gefällte Natriumsalz der Sulfonsäure krystallisirt man aus absol. Alkohol um (GATTERMANN, *B.* 24, 2121).

Bildung der Sulfonsäuren aus den Sulfinsäuren s. Bd. II. S. 108.

Die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe entsprechen in ihrem Verhalten durchaus denen der Fettreihe. Es sind leicht lösliche Körper, deren Salze ebenfalls leicht löslich in Wasser sind. Die Säuren und ihre Salze sind sehr beständig: sie vertragen eine hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Bei der trocknen Destillation zerfallen die Sulfonsäuren in SO_3 und die Kohlenwasserstoffe (vgl. Bd. II. S. 21). Die Sulfonsäuren (mit SO_3 im Kern) liefern, beim Schmelzen mit Kali, Kaliumsulfit und Phenole. $C_nH_{2n-7}.SO_3K + KHO = K_2SO_3 + C_nH_{2n-7}(OH)$. Beim Schmelzen der Alkalisalze der Sulfonsäuren mit KCN entstehen die Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, und beim Schmelzen jener Salze mit Natriumformiat Salze der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ (s. d.).

Die Homologen der Benzolsulfonsäure gehen durch Oxydation (mit Chromsäuregemisch) in Sulfonsäuren der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über.

$$\underset{\text{p-Toluolsulfonsäure}}{CH_3.C_6H_4.SO_3H} + O_3 = \underset{\text{p-Sulfobenzoësäure.}}{CO_2H.C_6H_4.SO_3H} + H_2O.$$

Die Chloride der Sulfonsäuren werden von Zink und Schwefelsäure zu Thiophenolen reducirt. Mit HJ entstehen Disulfide. $2C_6H_5.SO_2Cl + 10HJ = (C_6H_5)_2S_2 + 2HCl + 4H_2O + J_{10}$.

Bei der Einwirkung von SO_3HCl auf die Amide der Sulfonsäuren entstehen die Chloride dieser Säuren. So entsteht aus $CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH_2$ und SO_3HCl das Chlorid $CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$ (LIMPRICHT, *B.* 18, 2173).

I. Sulfonsäuren des Benzols.

Benzolsulfonsäure $C_6H_6SO_3 = C_6H_5.SO_3H$. *B.* Aus Benzol und rauchender Schwefelsäure (MITSCHERLICH, *P.* 31, 283 u. 634). Die Ester dieser Säuren entstehen beim Behandeln der Ester der Benzolsulfinsäure mit $KMnO_4$ und Essigsäure (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1224). — *D.* Gleiche Volume Benzol und englischer Schwefelsäure werden 20 bis 30 Stunden lang, am Kühler, im gelinden Sieden erhalten (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 585). — Sehr zerfliefsliche, feine Nadeln (FREUND, *A.* 120, 80). Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1\frac{1}{2}H_2O$ (OTTO, *A.* 141, 369). Krystallisirt mit $1H_2O$ in grofsen Tafeln (R. HÜBNER, *A.* 223, 240). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 43—44°, die wasserfreie bei 50—51° (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* 10, 129). Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Aether und CS_2. Bildungs- und Neutralisationswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 9, 297. Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Li-, Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76, 84, 81, 86; des Mg-Salzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 531. Das Natriumsalz liefert bei der trockenen Destillation Thiophenol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid (STENHOUSE, *A.* 140, 284; 149, 247). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumamid werden Anilin und Diphenylamin gebildet (JACKSON, WING, *Am.* 9, 76). Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ auf benzolsulfonsaures Silber (nicht aber auf die freie Säure oder deren Natriumsalz) scheint das Anhydrid $(C_6H_5SO_2)_2O$ zu entstehen (R. HÜBNER, *A.* 223, 240). — $Ba(C_6H_5SO_3)_2 + H_2O$. Blättchen oder Tafeln, wenig löslich in Alkohol (FREUND). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln (KALLE, *A.* 119, 161). — $Cd.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blättchen (NORTON, SCHMIDT, *Am.* 10, 136). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Niederschlag, zersetzt sich bei 185° (N., SCHM.). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen. 1 Thl. löst sich in 6 Thln. Alkohol und in 20 Thln. Aether; 1 Thl. Wasser löst 4 Thle. Salz (N., SCHM.). — $Co.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Tafeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich in 11 Thln. Wasser, 22 Thln. Alkohol und in 34 Thln. Aether (N., SCHM.). — $Ni.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Tafeln. 1 Thl. Salz löst sich in 8 Thln. Wasser, 17 Thln. Alkohol und 22 Thln. Aether (N., SCHM.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellblaue Tafeln (FREUND). (Charakteristisches Salz). — $Ag.\bar{A} + 8H_2O$. Tafeln. Ueberführungszahl und elektrisches Leitungsvermögen: LOEB, NERNST, *Ph. Ch.* 2, 957.

Benzolsulfonsäure-δ-Aminovaleriansäure $C_5H_{11}NO_2 + C_6H_5.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzolsulfon-δ-Aminovaleriansäure mit konc. Salzsäure auf 180° (SCHOTTEN,

Schlömann, *B.* 24, 3692). — Amorph. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Salze organischer Basen: Norton, Westenhoff, *Am.* 10, 130. $NH_2(CH_3).C_6H_6SO_3$. Feine, sehr zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 147°. 1 Thl. löst sich in 1 Thl. kaltem Wasser oder Alkohol. — $NH(CH_3)_2.C_6H_6SO_3$. Sehr zerfliefsliche, dünne Tafeln. Schmelzp.: 110°. Löslich in 1½ Thln. Alkohol und in 2 Thln. kaltem Wasser. — $N(CH_3)_3.C_6H_6SO_3$. Schmelzp.: 88—89°. Löslich in 1 Thl. kaltem Wasser oder Alkohol. — $NH_2(C_2H_5).C_6H_6SO_3$. Schmelzp.: 92°. Löslich in 1 Thl. Wasser oder Alkohol. — $NH(C_2H_5)_2.C_6H_6SO_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 139°. Löslich in 1½ Thln. Wasser und in 4½ Thln. Alkohol. — $N(C_2H_5)_3.C_6H_6SO_3$. Sehr zerfliefsliche Tafeln. Schmelzp.: 120—121°. Löslich in 1½ Thln. Wasser oder Alkohol. — Isobutylaminsalz $C_4H_{11}N.C_6H_6SO_3$. Prismen. Schmelzp.: 132°. Löslich in 1 Thl. Alkohol und in 2 Thln. Wasser. — Isoamylaminsalz $C_5H_{13}N.C_6H_6SO_3$. Sehr zerfliefsliche, dünne Tafeln. Schmelzp.: 107°. Löslich in 1 Thl. Wasser oder Alkohol.

Methylester $C_7H_8SO_3 = C_6H_5.SO_3.CH_3$. *D.* Aus Benzolsulfochlorid und methylalkoholfreiem Natriummethylat, in Gegenwart von Aether (R. Hübner, *A.* 223, 237). Durch Stehenlassen von $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Holzgeist (Krafft, Roos, *B.* 25, 2257). — Flüssig. Siedep.: 150° bei 15 mm (K., R.). Spec. Gew. = 1,272 bei 17° (H.); 1,2889 bei 0°/4°, 1,2730 bei 17°/4°.

Aethylester $C_8H_{10}SO_3 = C_6H_5SO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Natriumäthylat (Schiller, Otto, *B.* 9, 1639). Beim Versetzen von Benzolsulfinsäureäthylester mit $KMnO_4$ und Eisessig (Otto, Rössing, *B.* 19, 1225). — *D.* Man übergiefst alkoholfreies Natriumäthylat mit absolutem Aether und fügt Benzolsulfochlorid hinzu (R. Hübner, *A.* 223, 237). — Flüssig. Siedep.: 156° bei 15 mm (Krafft, Roos); spec. Gew. = 1,2346 bei 0°/4°, 1,2192 bei 17°/4°. Wird, beim Kochen mit Wasser, leicht in Alkohol und Benzolsulfonsäure gespalten.

Propylester $C_9H_{12}SO_3 = C_6H_5.SO_3.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 162—163° bei 15 mm (Krafft, Roos); spec. Gew. = 1,1967 bei 0°/4°, 1,1804 bei 17°/4° (R. Hübner, *A.* 223, 237).

Acetoximester $C_9H_{11}NSO_3 = (CH_3)_2C{:}N.O.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer konc. wässerigen Lösung von (1 Mol.) Acetoxim mit (1 Mol.) Benzolsulfonchlorid und (etwas mehr als 1 Mol.) Natronlauge (Wege, *B.* 24, 3538). — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 52,5°.

Aethenylamidoximester $C_8H_{10}N_2SO_3 = C_6H_5.SO_2.O.N{:}C(CH_3).NH_2$. *B.* Aus Benzolsulfonchlorid und Aethenylamidoxim (Pinnow, *B.* 26, 606). — Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in $CHCl_3$, heifsem Alkohol und Benzol, mäfsig in Aether, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser entstehen Benzolsulfonsäure, Essigsäure und NH_3.

Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O_5 = (C_6H_5.SO_2)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von benzolsulfonsaurem Silber mit Benzolsulfochlorid auf 160—180° (Abrahall, *Soc.* 49, 692). Man extrahirt das gebildete Anhydrid durch $CHCl_3$. — Sehr zerfliefsliche Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 54°. Destillirt nicht unzersetzt. Verbindet sich sofort mit Wasser zu Benzolsulfonsäure. Verbindet sich allmählich mit Aether zu Benzolsulfonsäureäthylester.

Chlorid $C_6H_5.SO_2.Cl$. *B.* Aus benzolsulfonsauren Salzen und PCl_5 (Gerhardt, Chiozza, *A.* 87, 299). — *D.* Aequivalente Mengen $C_6H_5.SO_3Na$ und PCl_5 werden zusammengerieben, das Gemisch, zur Entfernung des meisten Phosphoroxychlorides, erwärmt und dann in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Oel wäscht man mit Wasser und entfärbt es, durch Thierkohle, in ätherischer Lösung (Otto, *Z.* 1866, 106). — Flüssig. Erstarrt bei längerem Stehen bei 0° zu grofsen, rhombischen Krystallen (Otto, *A.* 145, 321), die bei +14,5° schmelzen (Krafft, Roos, *B.* 25, 2257). Siedet unter starker Zersetzung bei 246—247° (Otto, *A.* 136, 157). Destillirt unzersetzt bei 120° bei 10 mm (Kr., R.). Spec. Gew. = 1,378 bei 23° (Gerhardt, Chancel, *J.* 1852, 434). Löst sich nicht in Wasser und wird davon kaum angegriffen. Leicht löslich in Alkohol. Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung des Amids. Von Zink und Schwefelsäure wird es zu Thiophenol reducirt. Natriumamalgam (oder Zinkäthyl) erzeugt benzolsulfinsaures Natrium. Beim Einleiten von H_2S in die kalte alkoholische Lösung entstehen Thiophenol, $(C_6H_5)_2S_2$ und $(C_6H_5)_2S_4$ (?) (Otto, *J. pr.* [2] 37, 213). Wird von HJ zu Diphenyldisulfid $(C_6H_5S)_2$ reducirt. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—210° entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$ und C_6H_5Cl (Barbaglia, Kekulé, *B.* 5, 876). PbO_2 wirkt bei 180° heftig ein und erzeugt Chlorbenzol und $PbSO_4$ (Wallach, *A.* 214, 219).

Bromid $C_6H_5.SO_2.Br$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure und Brom (Otto, *A.* 141, 372). — Farbloses Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Jodid $C_6H_5.SO_2.J$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Jod (Otto, Tröger, *B.* 24, 485). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 42—45°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und

Ligroïn. Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser entstehen Benzolsulfonsäure, Benzoldisulfoxyd $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5$ und Jod. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen Benzolsulfinsäure, KJ und KJO_3. Zinkäthyl erzeugt benzolsulfinsaures Zink.

Nitrosophenylsulfon $C_6H_5NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NO$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Phenylsulfonessigsäure in Eisessig mit überschüssiger rauchender Salpetersäure (Rössing, *J. pr.* [2] 41, 394). — Glasglänzende Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 156 bis 157°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, in Aether, Eisessig und Benzol. Natriumamalgam reducirt zu Benzolsulfinsäure und HNO_2. Zinkstaub (und Eisessig) zu Thiophenol und NH_3.

Amid $C_6H_7NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH_2$. *B.* Beim Zusammenreiben des Chlorids $C_6H_5.SO_2Cl$ mit festem Ammoniumcarbonat (Gerhardt, Chancel, *J.* 1852, 434). Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Ammoniak (Stenhouse, *A.* 140. 294). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148° (Meyer, Ador, *A.* 159, 11); 149° (Otto, *A.* 141, 374); 150° (Schotten, Schlömann, *B.* 24, 3695); 153° (Stenhouse); 156° (Hybbeneth, *A.* 221, 206). 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0,43 Thle. (M., A.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Der Wasserstoff in der Amidgruppe kann durch Metalle und Säureradikale vertreten werden. Beim Abdampfen mit Formaldehydlösungen entstehen zwei isomere Methylenderivate ($C_6H_5.SO_2.N.CH_2$) und $(C_6H_5.SO_2.N.CH_2)_3$. — $C_6H_5SO_2.NH.Ag$. Krystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Vermischen einer alkoholischen und ammoniakalischen Lösung des Amids mit $AgNO_3$ (Gerhardt, Chiozza). Bei der Einwirkung von Säurechloriden (z. B. $C_6H_5.SO_2Cl$) wird das Silber durch Säureradikale ersetzt (z. B. $C_6H_5.SO_2.NH.SO_2.C_6H_5$).

Benzolsulfonbromamid $C_6H_5BrNSO_2 = C_6H_5.SO_2.NHBr$. Es sind nur Metallsalze dieses Amids bekannt. Das Kaliumsalz entsteht beim Auflösen von Benzolsulfonamid in KBrO und Fällen der Lösung mit konc. Kalilauge (Hoogewerff, van Dorp, *R.* 6, 380). Versetzt man das Salz mit Essigsäure, so werden Benzolsulfonamid und Benzolsulfondibromamid gefällt. — $C_6H_5SO_2.NBrNa$. Tafeln oder Nadeln. — $C_6H_5.SO_2.NBrK$. Tafeln oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch KOH gefällt. Die wässerige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. NH_3 regenerirt Benzolsulfamid. — $C_6H_5BrNSO_2.Ag + H_2O$. Flockiger Niederschlag, der sich, beim Stehen, in gelbliche Prismen umwandelt.

Benzolsulfondibromamid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NBr_2$. *D.* Man löst 7 g Benzolsulfonamid in KBrO (35 g KOH, 100 g H_2O, 21 g Brom), neutralisirt die Lösung nahezu mit verd. Essigsäure, behandelt den gebildeten Niederschlag wiederholt mit Wasser von 75° und krystallisirt ihn dann aus $CHCl_3$ um (Hoogewerff, van Dorp, *R.* 6, 378). — Rothe, monokline (Behrens, *R.* 6, 379) Prismen. Schmelzp.: 115—116°. Unlöslich in kaltem Wasser, löst sich wenig in heifsem Wasser unter Zersetzung. Wird von Alkohol und Aether in Benzolsulfonamid zurückverwandelt. Leicht löslich in $CHCl_3$. Löst sich in Natronlauge unter Bildung des Salzes $C_6H_5.SO_2.NBrNa$.

Benzolsulfonnitramid $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.NH.NO_2$. *B.* Man trägt bei 0° 50 g Benzolsulfonsäureamid in 200 ccm, mit etwas Harnstoff versetzte, HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) ein, fügt 100—125 g eiskaltes Vitriolöl hinzu, giefst dann in Wasser und schüttelt mit Aether aus (Hinsberg, *B.* 25, 1093). — Grofse Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen 100° unter stürmischer Zersetzung. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Vitriolöl oder Essigsäureanhydrid, in Benzolsulfonsäure und N_2O. Wird von salzsaurem $SnCl_2$ in Benzolsulfonamid übergeführt. — $K.C_6H_5N_2SO_4$. Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzolsulfondichlorphosphamid $C_6H_6Cl_2NPSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.PCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzolsulfonsäureamid mit PCl_5 (Wichelhaus, *B.* 2, 502). $C_6H_5.SO_2.NH_2 + PCl_5 = C_6H_5.SO_2.NH.PCl_2 + HCl + Cl_2$. Das Produkt der Reaktion wird auf eine poröse Platte über Schwefelsäure gebracht und, nach dem Eintrocknen, aus reinem, wasserfreiem Aether krystallisirt. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 130—131°. Geht, schon an feuchter Luft, wieder in Benzolsulfonsäureamid über. Ebenso beim Behandeln mit Ammoniak.

Benzolsulfonsäuremethylamid $C_7H_9NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(CH_3)$. *B.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Methylamin (in Wasser gelöst) (Romburgh, *R.* 3, 16). — Flüssig. Giebt mit koncentrirter Salpetersäure das Nitroamid $C_6H_5.SO_2.N(CH_3)(NO_2)$.

Nitromethylamid $C_7H_8N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.N(CH_3)(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen des Methylamids $C_6H_5.SO_2.NH(CH_3)$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und Fällen der Lösung mit Wasser (Romburgh, *R.* 3, 16). Aus dem Silbersalz des Benzolsulfonnitramids mit CH_3J und Alkohol (Hinsberg, *B.* 25, 1095). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 43—44° (R.); 40° (H.).

Dimethylamid $C_8H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Chlorid und Dimethylamin (ROMBURGH, *R.* 3, 8). — Krystalle. Schmelzp.: 47—48°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Ligroïn. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) Nitrodimethylamin $N(CH_3)_2(NO_2)$.

Aethylamid $C_8H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Chlorid und Aethylamin (ROMBURGH, *R.* 3, 13). — Grofse, durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt 58°.

Nitroäthylamid $C_8H_{10}N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. des Aethylamids $C_6H_5.SO_2.NH(C_2H_5)$ in 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und Fällen der Lösung mit Wasser. Entsteht auch aus dem Diäthylamid $C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)_2$ und Salpetersäure (ROMBURGH, *R.* 3, 14). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 43—44°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich sehr leicht in Vitriolöl unter Bildung von Benzolsulfonsäure.

Methyläthylamid $C_9H_{13}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_2H_5$. *B.* Aus dem Methylamid mit Kalilauge, C_2H_5J und etwas Alkohol (HINSBERG, *A.* 265, 180). — Dickflüssig. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylamid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)_2$. Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 42° (ROMBURGH, *R.* 3, 11). — Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) das Nitroamid $C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)(NO_2)$.

Dibenzolsulfondihydroaldin $C_{16}H_{14}N_2S_2O_4 = C_6H_5.SO_2.N\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\right\rangle N.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzolsulfonaminoacetal $C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ (dargestellt aus Aminoacetal und $C_6H_5.SO_2Cl$) mit konc. HCl (MARCKWALD, ELLINGER, *B.* 26, 99). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Fuselöl und Natrium entsteht Diäthylendiamin.

Benzolsulfonaminoessigsäure $C_8H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzolsulfonchlorid mit Glycin und Kalilauge (IHRFELT, *B.* 22 [2] 692). — Grofse, dünne, federähnliche Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{13}NSO_4 = C_8H_8NSO_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 66° (I.).

Amid $C_8H_{10}N_2SO_3 = C_8H_8NSO_3.NH_2$. Schmelzp.: 142° (I.).

Nitrosoderivat $C_8H_8N_2SO_5 = C_6H_5.SO_2.N(NO).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit rauch. Salpetersäure (IHRFELT). — Schmelzp.: 142°.

m-Nitrobenzolsulfonaminoessigsäure $C_8H_8N_2SO_6 = C_6H_4(NO_2).SO_2.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus m-Nitrobenzolsulfochlorid, Glycin und Kalilauge (IHRFELT).

Benzolsulfonalanin $C_9H_{11}NSO_4$. a. ***α*-Derivat** $C_6H_5.SO_2.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer warmen, stets alkalisch gehaltenen, Lösung von α-Aminopropionsäure in Kalilauge mit Benzolsulfonchlorid (HEDIN, *B.* 23, 3197). Man fällt die alkalische Lösung durch Salzsäure. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigäther.

b. ***β*-Derivat** $C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 111—112° (PECHMANN, *A.* 264, 289). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Benzolsulfon-δ-Aminovaleriansäure $C_{11}H_{15}NSO_4 = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer heifsen, wässerigen Lösung von (20 g) Benzolsulfonpiperidin mit (35 g) $KMnO_4$ (SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* 24, 3699). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. 100 Thle. siedenden Wassers lösen 5,8 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 180° entsteht benzolsulfonsaure δ-Aminovaleriansäure. — $Ba(C_{11}H_{14}NSO_4)_2$ (bei 110°). Krystallinisch. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Silberglänzende Blättchen.

Verbindung $C_{12}H_{17}NSO_4 = CO_2H.C_5H_{10}.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Leucin, gelöst in Kali und Benzolsulfonchlorid (HEDIN, *B.* 23, 3197). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Benzolsulfonsäurechlorid und **Harnstoff** (ELANDER, *Bl.* 34, 207). Beide Körper wirken bei 100° nach der Gleichung: $C_6H_5.SO_2Cl + 2CO(NH_2)_2 = C_8H_{10}N_4SO_3 + HCl + H_2O$. Die entstandene Verbindung $C_8H_{10}N_4SO_3 + H_2O = C_6H_5.SO \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ - NH \diagup CO \\ \diagdown NH.CO.NH_2 \end{matrix} + H_2O$ (?) krystallisirt (aus Wasser) in halbkugelförmigen Massen. — Erwärmt man das Gemenge von $C_6H_5.SO_2Cl$ und Harnstoff stärker, so erhält man Blättchen der Verbindung $C_7H_9N_3SO_2 + H_2O = C_6H_5.SO\left\langle\begin{matrix}NH\\NH.CO.NH_2\end{matrix}\right. + H_2O$ (?).

Succinylbenzolsulfonsäureamid $C_{10}H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.N.C_4H_4O_2$. *B.* Beim Erhitzen des Amids $C_6H_5.SO_2.NH_2$ mit Succinylchlorid auf 160—200° (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 506). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser.

Succinbenzolsulfaminsäure $C_{10}H_{11}NSO_5 = C_6H_5.SO_2.NH.C_4H_4O_2.OH$. *B.* Die Lösung des Succinylbenzolsulfonsäureamids in koncentrirtem Ammoniak hinterlässt, beim Verdunsten im Vakuum, einen allmählich strahlig erstarrenden Syrup von succinbenzolsulfaminsaurem Ammoniak. Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser und schmilzt unter Ammoniakabgabe bei 165°. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure, so scheiden sich Nadeln desselben Ammoniaksalzes ab, die aber schon bei 155—160° schmelzen (G., CH.).

Verbindung $C_{10}H_{11}NSO_6 = (CO_2H)_2.C_2H_3.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Asparaginsäure, gelöst in Kali und Benzolsulfonchlorid (HEDIN, *B.* 23, 3197). — Krystalle. Schmelzp.: 170°.

Verbindung $C_{11}H_{13}NSO_6 = (CO_2H)_2.C_3H_5NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Glutaminsäure, gelöst in Kali und Benzolsulfonchlorid (HEDIN, *B.* 23, 3197). — Leicht löslich in Wasser.

Dibenzolsulfondimethylendiimid $(C_7H_7NSO_2)_2 = (CH_2:N.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Tribenzolsulfontrimethylentriimid, bei dreimaligem Abdampfen von Benzolsulfonamid mit einer wässerigen Lösung (zu 40%) von Formaldehyd (MAGNUS-LEVY, *B.* 26, 2149). Man wäscht den Rückstand mit Natronlauge und behandelt ihn dann mit heifsem Alkohol, welcher hauptsächlich das Diimid $(C_7H_7NSO_2)_2$ löst. — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol.

Tribenzolsulfontrimethylentriimid $(C_7H_7NSO_2)_3 = (CH_2:N.SO_2.C_6H_5)_3$. *B.* Siehe Dibenzolsulfondimethylendiimid (MAGNUS-LEVY). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 160°, in Benzol, H_2SO_4, NH_3 und Formaldehyd.

Benzolsulfoncyaminsäure $C_7H_6N_2SO_2 + H_2O = C_6H_5.SO_2.NH.CN + H_2O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von (27 g) Benzolsulfonchlorid in ein gelinde erwärmtes Gemisch von (19,5 g) Natriumcyanamid und (150 ccm) Aceton (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] 41, 99). Man erwärmt 3—4 Stunden lang, filtrirt dann ab und fällt aus dem Filtrat, durch Zusatz von Aether, das Natriumsalz aus. — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 158° unter Zersetzung in Benzolsulfonamid und Cyanursäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether. Beständig gegen Säuren. — $Na.C_7H_5N_2SO_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Körnig. Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Blättchen (aus heifsem Wasser). Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzoldisulfonsäure $C_6H_6S_2O_6 = C_6H_4(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure entstehen m- und p-Benzoldisulfonsäure (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1477). Auch beim Einleiten von Benzoldampf in, auf 240° erhitzte, gewöhnliche Schwefelsäure wird Disulfonsäure (vornehmlich p-Säure: EGLI, *B.* 8, 817) gebildet. Lässt man die Schwefelsäure länger und bei höherer Temperatur einwirken, so wird mehr von der p-Säure gebildet. Zur Trennung beider Säuren sättigt man die saure Lösung mit $BaCO_3$ (oder $CaCO_3$) und fällt mit K_2CO_3. Die beiden Kaliumsalze werden mechanisch getrennt; oder man stellt die Chloride oder Amide der Säuren dar (KÖRNER, MONSELISE, *B.* 9, 583). Beide Säuren geben, beim Schmelzen mit Aetzkali, Resorcin. Beim Destilliren der Kaliumsalze mit Cyankalium liefert aber die p-Säure Terephtalsäurenitril und die m-Säure Isophtalsäurenitril.

a. ***o-Benzoldisulfonsäure.*** *B.* Man stellt aus m-Aminobenzolsulfonsäure die Aminodisulfonsäure dar und zerlegt diese mit Salpetrigäther (DREBES, *B.* 9, 553). — Das K- und Ba-Salz sind leicht löslich.

Chlorid $C_6H_4Cl_2S_2O_4 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 105° (DREBES).

Amid $C_6H_8N_2S_2O_4 = C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln oder Warzen. Schmelzp.: 233° (DREBES).

b. ***m-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. *D.* Benzol wird in dem gleichen Volumen Schwefelsäure gelöst, der Lösung ein gleiches Volumen derselben Säure zugesetzt und das Gemenge in einer aufwärts gerichteten Retorte 2—3 Stunden lang so stark erhitzt, dass die Retorte mit weifsen Dämpfen erfüllt wird, ohne dass Dämpfe entweichen. Man neutralisirt mit Aetzkalk, fällt aus einem Theil der Lösung den Kalk mit Schwefelsäure, sättigt mit $PbCO_3$, giebt die Lösung des Bleisalzes zu der übrigen Kalklösung und fällt mit H_2S. Das Filtrat vom Schwefelblei wird mit K_2CO_3 ausgefällt (HEINZELMANN, *A.* 188, 159). — Die freie m-Benzoldisulfonsäure krystallisirt mit $2^1/_2H_2O$; sie ist ungemein zerfliefslich (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1478). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natrium-

amid wird etwas m-Phenylendiamin gebildet (JACKSON, WING, *Am.* 9, 77). — $Na_2.C_6H_4S_2O_6 + 4H_2O$ (KÖRNER, MONSELISE). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Vierseitige, schiefe, zugespitzte Prismen. Das Krystallwasser entweicht erst bei 230° vollständig. Hält $1^1/_2 H_2O$ (REICHE, *A.* 203, 69). — $Ca.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$ (B., S.). — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 44,24 Thle. — $Zn.\bar{A} + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$ (B., S.); $+ 2H_2O$ (K., M.). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 86,2 Thle. entwässertes Salz (K., M.). — $Cu.\bar{A} + 6H_2O$. Sehr leicht löslich. — $Ag_2.\bar{A}$. Warzen.

Chlorid $C_6H_4Cl_2S_2O_4 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit $S_2O_5Cl_2$ (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* 16, 483). — Große monokline (KÖBIG, *B.* 19, 2424) Prismen. Schmelzp.: 63° (vgl. PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418).

Amid $C_6H_8N_2S_2O_4 = C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 229° (KÖRNER, MONSELISE; vgl. NÖLTING, *B.* 8, 1113).

Tetrabromamid $C_6H_4Br_4N_2S_2O_4 = C_6H_4(SO_2.NBr_2)_2$. *B.* Versetzt man 4 g des Amids $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$ mit 12 g KHO und 7,8 g Brom, gelöst in 80 g Wasser, so scheidet sich ein Salz $2C_6H_4Br_4N_2S_2O_4 + KBr + HBr$ aus (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 8, 178). Dasselbe wird abfiltrirt und so lange mit $AgNO_3$ versetzt, als noch AgBr gebildet wird. Man filtrirt, behandelt das Ungelöste mit Eisessig und fällt die filtrirte Lösung durch Wasser. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 147—150° unter Zersetzung. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit HBr wird Brom ausgeschieden und das Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$ regenerirt. — $2C_6H_4Br_4N_2S_2O_4 + HBr + KBr$. Rothgelbe, hexagonale Tafeln. Beim Erhitzen dieses Salzes mit einer wässerigen Lösung von Baryumacetat scheidet sich das Salz $(C_6H_4Br_3N_2S_2O_4)_2Ba + 4H_2O$ in farblosen Nadeln aus.

c. ***p-Benzoldisulfonsäure.*** *B.* Siehe oben. Die von BUCKTON und HOFMANN (*A.* 100, 157) durch Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure erhaltene Benzoldisulfonsäure war vielleicht die p-Säure.

Salze: GARRICK, *Z.* 1869, 550. — $K_2.C_6H_4S_2O_6 + H_2O$. Dünne Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 66,6 Thle. des wasserfreien Salzes (KÖRNER, MONSELISE). — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$ (G.); hält $1H_2O$ (K., M.). Krystallkrusten; 100 Thle. H_2O lösen bei 100° 7,19 Thle. wasserfreies Salz (K., M.). — $Zn.\bar{A} + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$ (G.); $+ 1H_2O$ (K., M.). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 24,9 Thle. Salz. — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 131° (KÖRNER, MONSELISE, *G.* 6, 141); 139° (JACKSON, WING, *Am.* 9, 332).

Amid $C_6H_8N_2S_2O_4 = C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Schmelzp.: 288° (KÖRNER, MONSELISE).

d. Eine ***Benzoldisulfonsäure*** entsteht aus Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Elimination der Nitrogruppen (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Die freie Säure ist ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. — Das Ba-Salz trocknet zu einer glasigen Masse ein. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Quadratische Prismen.

Benzoltrisulfonsäure $C_6H_6S_3O_9$. a. ***1,3,5-Benzoltrisulfonsäure*** $C_6H_3(SO_3H)_3 + 3H_2O$ (bei 100°). *B.* Man löst 10 g Benzol in 70 g Vitriolöl, giebt 35—40 g P_2O_5 hinzu und erhitzt 5—6 Stunden lang auf 280—290° (SENHOFER, *A.* 174, 243). Man erhitzt 15 g m-benzoldisulfonsaures Kalium mit 18 g Vitriolöl etwa 15 Minuten lang auf freiem Feuer, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht, und die teigige Masse anfängt aufzuschwellen. Man löst die Masse in Wasser, neutralisirt mit $BaCO_3$ und zerlegt das Baryumsalz durch K_2CO_3 (JACKSON, WING, *Am.* 9, 329). — Die freie Säure krystallisirt in langen, flachen Nadeln, die rasch zerfließen und bei 100° noch $3H_2O$ zurückhalten. Beim Versetzen des Silbersalzes mit Bromwasser entstehen AgBr und freie Benzoltrisulfonsäure. Beim Erhitzen des Chlorids $C_6H_3(SO_2Cl)_3$ (s. u.) mit PCl_5 auf 200° resultirt 1,3,5-Trichlorbenzol. Giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, erst Phenoldisulfonsäure und dann Oxyphenolsulfonsäure, mit Natron entsteht aber sofort Phloroglucin. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht das Nitril der Trimesinsäure.

Salze: SENHOFER. — $K_3.C_6H_3(SO_3)_3 + 3H_2O$. Schiefe Prismen oder monokline (HUNTINGTON, *Am.* 9, 333) Tafeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 35,46 Thle. wasserfreies Salz (JACKSON, WING). — $Ba_3(C_6H_3S_3O_9)_2$. Wird aus koncentrirter Lösung wasserfrei gefällt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt es mit $6H_2O$. — $Pb_3(C_6H_3S_3O_9)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_9 + 3H_2O$. Nadeln.

Triäthylester $C_{12}H_{18}S_3O_9 = C_6H_3(SO_3.C_2H_5)_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (JACKSON, WING, *Am.* 9, 337). — Lange, trikline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 147°. Zersetzt sich schon bei längerem Erhitzen auf 110° unter Bildung von Benzoltrisulfonsäure. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Alkohol, in freie Benzoltrisulfonsäure und Aether $(C_2H_5)_2O$.

Chlorid $C_6H_3S_3O_6Cl_3 = C_6H_3(SO_2Cl)_3$. Kleine seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$).

Schmelzp.: 184° (J., W.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol, CS_2 und $CHCl_3$. Beim Kochen mit Alkohol entsteht freie Benzoltrisulfonsäure.

Amid $C_6H_9N_3S_3O_6 = C_6H_3(SO_2.NH_2)_3$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 310—315° (Jackson, Wing, *Am.* 9, 339). 1000 Thle. Wasser lösen bei 25° 1,5 Thle. Unlöslich in Aether, $CHCl_2$, Ligroïn und Eisessig. Löslich in Alkohol, weniger in Benzol. — $C_6H_6N_3S_3O_6(Hg.OH)_3$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Kochen einer Lösung des Amids (1 Thl.) mit HgO (dargestellt aus 2,6 Thln. $HgCl_2$). — $(C_6H_6N_3S_3O_6)_2Hg_3$. Niederschlag, erhalten durch Kochen des Amids (1 Thl.) mit HgO (dargestellt aus $1^1/_3$ Thl. $HgCl_2$). — $Ag_3.C_6H_6N_3S_3O_6$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

p-Fluorbenzolsulfonsäure $C_6H_5FlSO_3 = p\text{-}C_6H_4Fl.SO_3H$. *B.* Aus p-Aminobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Fl (Lenz, *B.* 10, 1137; 12, 581). — Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das Kaliumsalz zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl, im Rohr, unter Bildung von Fluorbenzol.

Chlorid $C_6H_4Fl.SO_2Cl$. Rhombische Täfelchen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 36° (Lenz). Reizt die Augen heftig zu Thränen. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether.

Amid $C_6H_6FlNSO_2 = C_6H_4Fl.SO_2.NH_2$. Rhombische Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 123° (Lenz). Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Wasser und Benzol, sehr leicht in Aceton.

Chlorbenzolsulfonsäuren $C_6H_5ClSO_3 = C_6H_4Cl.SO_3H$. a. ***o-Chlorbenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus o-Aminobenzolsulfonsäure durch Ueberführen in das Diazoderivat und Kochen des Letzteren mit höchst koncentrirter Salzsäure unter Druck (Bahlmann, *A.* 186, 325).

Chlorid $C_6H_4Cl_2SO_2 = C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 28,5° (Bahlmann).

Amid $C_6H_6ClNSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Flache, langgestreckte Blättchen (aus Weingeist) (Limpricht, *A.* 180, 110). Schmelzp.: 188° (Bahlmann).

b. ***m-Chlorbenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus m-Aminobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (Kieselinski, *A.* 180, 108). — Zerfliefsliche Blätter oder Tafeln. — $K.C_6H_4ClSO_4$. Tafeln oder Blättchen (aus 94procentigem Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2$ Feine rhombische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Rhombische Tafeln.

Chlorid $C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch (Kieselinski).

Amid $C_6H_6ClNSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Tafeln, leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Schmelzp.: 148° (Kieselinski).

c. ***p-Chlorbenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus Chlorbenzol und rauchender (Otto, Brummer, *A.* 143, 102) oder gewöhnlicher Schwefelsäure (Glutz, 143, 184). Aus p-Aminobenzolsulfonsäure durch Ueberführen derselben in das Diazoderivat und Kochen des Letzteren mit Salzsäure (Goslich, *A.* 180, 106). — Die freie Säure ist ein Syrup, der im Exsiccator zu zerfliefslichen Nadeln erstarrt. Beim Behandeln des Bleisalzes mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entsteht p-Chlornitrobenzol (Glutz). Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin (Oppenheim, Vogt, *A. Spl.* 6, 376). Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Cyankalium wird p-Dicyanbenzol gebildet (Nölting, *B.* 8, 1113).

Salze: Otto, Brummer. — $Na.C_6H_4ClSO_3 + H_2O$ (Glutz; Otto, *A.* 145, 327). — $K.\bar{A}$. Blättchen (aus absolutem Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_4 H_2O$. Rhombische Blättchen, in Alkohol sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Täfelchen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (Gl.). Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, $2^1/_2 H_2O$ (B., O.). — $Ag.\bar{A}$. Schüppchen.

Methylester $C_7H_7ClSO_3 = C_6H_4Cl.SO_3.CH_3$. Schmelzp.: 50,5°; Siedep.: 165—166° bei 15 mm (Krafft, Roos, *B.* 25, 2260).

Aethylester $C_8H_9ClSO_3 = C_6H_4Cl.SO_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 25—26°; Siedep.: 171—172° bei 15 mm (Krafft, Roos, *B.* 25, 2260).

Chlorid $C_6H_4Cl_2SO_2 = C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 53° (Goslich). Siedep.: 141° bei 15 mm (Krafft, Roos). Giebt, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—220°, p-Dichlorbenzol (Nölting, *B.* 8, 1091).

Bromid $C_6H_4ClBrSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2Br$. *B.* Aus Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.SO_2H$ und Brom (Otto, *A.* 145, 324).

Amid $C_6H_6ClNSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Schmale Blättchen. Schmelzp.: 143—144° (Goslich).

Dichlorbenzolsulfonsäuren $C_6H_4Cl_2SO_3 = C_6H_3Cl_2.SO_3H$. a. ***o-Dichlorbenzolsulfonsäure.*** *D.* o-Dichlorbenzol wird, im Rohr, mit rauchender Schwefelsäure auf 210° erhitzt (Beilstein, Kurbatow, *A.* 176, 41; *A.* 182, 94). — $CaC_6H_3Cl_2SO_3)_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

b. ***m-Dichlorbenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus m-$C_6H_4Cl_2$ und rauchender Schwefelsäure bei 235° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kurze, breite Nadeln. In Wasser leicht löslich. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Kurze, dicke Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich.

c. ***p-Dichlorbenzolsulfonsäure.*** *B.* p-Dichlorbenzol verbindet sich viel schwerer mit rauchender Schwefelsäure als o-Dichlorbenzol. Erhitzt man p-$C_6H_4Cl_2$ mit käuflicher rauchender Schwefelsäure 6 Stunden lang auf 210°, so ist fast alles p-Dichlorbenzol unberührt geblieben (Trennung des o- vom p-Dichlorbenzol) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 94). — *D.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in p-Dichlorbenzol (LESIMPLE, *Z.* 1868, 226). — Die freie Säure bildet rhombische Säulchen, die über 100° schmelzen, sich leicht in Wasser, wenig in Aether lösen.

Salze: LESIMPLE. — NH_4.$\bar{A}$ + H_2O. — Na.$\bar{A}$ + H_2O. Sechsseitige Tafeln. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Kleine Säulen oder Tafeln. — Mg.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$. Blättchen. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln. — Ag.$\bar{A}$. Nadeln.

1,2,4-Trichlorbenzolsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_3$ = $C_6H_2Cl_3.SO_3H$. *B.* Aus 1,2,4-Trichlorbenzol und rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 231). — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Lange Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol).

Brombenzolsulfonsäuren $C_6H_4Br.SO_3H$. Alle drei Brombenzolsulfonsäuren geben, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin (LIMPRICHT, *B.* 7, 1352); beim Glühen des Kaliumsalzes der p-Säure mit Blutlaugensalz entsteht aber Terephtalsäurenitril und ebenso aus jenem der m-Säure Isophtalsäurenitril (LIMPRICHT, *A.* 180, 88).

a. ***o-Brombenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus o-Aminobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (BAHLMANN, *A.* 181, 203; vgl. BERNDSEN, LIMPRICHT, *A.* 177, 101). — Lange, zerfliefsliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Weingeist. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser. Bei der Einwirkung von Brom auf das Silbersalz entstehen zunächst p-Dibrombenzolsulfonsäure und eine isomere Dibrombenzolsulfonsäure, deren Chlorid bei 97—98°, und deren Amid bei 252° schmilzt. Ueberschüssiges Brom liefert zwei Tribrombenzolsulfonsäuren (?) BAHLMANN, *A.* 181, 207). — $NH_4.C_6H_4BrSO_3$. Tafeln. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Vierseitige Tafeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine Tafeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + 1 oder $2H_2O$. Säulen oder kleine Nadeln. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Rhombische Säulen. — Ag.$\bar{A}$. Blättchen.

Chlorid $C_6H_4ClBrSO_2$ = $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_6BrNSO_2$ = $C_6H_4Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186° (BAHLMANN). Schwer löslich in Wasser.

b. ***m-Brombenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus m-Aminobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (BERNDSEN, *A.* 177, 92). Aus Benzolsulfonsäure und Brom bei 150° (GARRICK, *Z.* 1869, 549; GENZ, *B.* 2, 405). — *D.* Eine Lösung von benzolsulfonsaurem Silber wird mit Brom versetzt, so lange noch AgBr ausfällt. Man erwärmt, bis das überschüssige Brom verjagt ist, und neutralisirt mit $BaCO_3$ (NÖLTING, *B.* 8, 819; LIMPRICHT, *A.* 186, 135). — Die freie Säure bildet zerfliefsliche Krystalle. Behandelt man die wässerige Lösung des Silbersalzes mit Brom, so entstehen AgBr, Bromanil $C_6Br_4O_2$, o-Dibrom- und p-Dibrombenzolsulfonsäure (L.). — K.$C_6H_4BrSO_3$ + H_2O. 100 ccm einer wässerigen Lösung halten bei 6° 4,28 g wasserfreies Salz (B.). — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O (GAR.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Undeutliche Blättchen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 14° 3,43 g wasserfreies Salz (L.). — Zn.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$ (GAR.). — Pb.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$ (B.), + $3H_2O$ (GAR.). 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 5,464 Thle. wasserfreies Salz (B.). — Cu.$\bar{A}_2$ getrocknet) (GENZ). — Ag.$\bar{A}$. Blättchen; ziemlich schwer löslich in Wasser (L.).

Chlorid $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Oel (BERNDSEN).

Amid $C_6H_4Br.SO_2.NH_2$. Feine Blättchen (aus Wasser); kleine, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154° (BERNDSEN). In kaltem Wasser sehr schwer löslich, viel leichter in Weingeist.

c. ***p-Brombenzolsulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure (GARRICK, *Z.* 1869, 549), oder aus Brombenzol und SO_3HCl (NÖLTING, *B.* 8, 594; vgl. ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321). Aus p-Aminobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (MEYER, *A.* 156, 291). — *D.* Beim Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure entsteht nur p-Brombenzolsulfonsäure (NÖLTING). — Die freie Säure bildet zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 88°.

Salze: GOSLICH, *A.* 180, 93. — $NH_4.C_6H_4BrSO_3$. Grofse Säulen. — K.$\bar{A}$. 100 ccm wässeriger Lösung von 10° halten 10,95 g Salz. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Monokline Krystalle

(RINNE, *B.* 20, 3085). 100 ccm Lösung von 11° halten 20,08 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Silberglänzende Blättchen. Krystallisirt, beim langsamen Erkalten aus nicht zu koncentrirten Lösungen, in Warzen mit $2H_2O$ (NÖLTING). 100 ccm Lösung von 11° halten 2,67 g wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GARRICK). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Halbkugelige Warzen. Krystallisirt auch in rhombischen Tafeln mit $2H_2O$. 100 ccm Lösung von 10° halten 4,92 g wasserfreies Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GAR.). — $Ag.\bar{A}$. Sehr schwer lösliche, lange, feine Nadeln.

Methylester $C_7H_7BrSO_3 = C_6H_4Br.SO_3.CH_3$. Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 176° bei 15 mm (KRAFFT, ROOS, *B.* 25, 2261).

Aethylester $C_8H_9BrSO_3 = C_6H_4Br.SO_3.C_2H_5$. Große Platten. Schmelzp.: 39,5°; Siedep.: 181—182° bei 15 mm (KRAFFT, ROOS).

Chlorid $C_6H_4ClBrSO_2 = C_6H_4Br.SO_2Cl$. Große trikline Krystalle (aus Aether) (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 326). Schmelzp.: 75° (H., A.). Siedep.: 153° bei 15 mm (KRAFFT, ROOS). Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 80° wird HCl entwickelt; giebt man dann Wasser hinzu, so wird p-Brombenzolsulfonsäure regenerirt (NÖLTING).

Amid $C_6H_6BrNSO_2 = C_6H_4Br.SO_2.NH_2$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 160—161° (GOSLICH); 166° (NÖLTING). — Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht das **Acetylderivat** $C_6H_4Br.SO_2.NH(C_2H_3O)$, das (aus verdünntem Weingeist) in glänzenden Blättchen krystallisirt; Schmelzp.: 199° (N.).

Beim Erwärmen des Diazoderivates der Hydrazolbenzoldisulfonsäure $OH.C_6H_3\langle{}^{SO_3}_{NH}\rangle N.N\langle{}^{SO_3}_{NH}\rangle C_6H_3.OH$ mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht eine **Brombenzolsulfonsäure**, die amorph ist und nur amorphe Salze bildet (LIMPRICHT, *B.* 14, 1360). — $K.\bar{A}$ (bei 140°). Farbloses Gummi, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 140°). Gummi, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 185—187° (L.).

Amid. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230° (L.).

Brombenzoldisulfonsäuren $C_6H_5BrS_2O_6 = C_6H_3Br(SO_3H)_2$. Beim Kochen von 1 Thl. Brombenzol mit 10 Thln. Vitriolöl entstehen zwei Brombenzoldisulfonsäuren, von denen die eine ein schwer lösliches, die andere ein leicht lösliches Bleisalz bildet (HERZIG, *M.* 2, 192).

a. ***4-Brombenzol-1,2-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 4-Anilin-1,2-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (ZANDER, *A.* 198, 28). — Zerfließliche, feine Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Pb.\bar{A} + H_2O$.

Chlorid $C_6H_3Cl_2BrS_2O_4 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Große Tafeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 104° (ZANDER). In Aether ziemlich schwer löslich.

Amid $C_6H_7N_2BrS_2O_4 = C_6H_3Br(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Blättchen. Schmelzpunkt: 210° (ZANDER). In kaltem Wasser schwer löslich.

b. ***4-Brombenzol-1,3-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in 1,4-Brombenzolsulfonsäure und Erhitzen des Gemenges im Rohr auf 200—210° (NÖLTING, *B.* 7, 1311; FISCHER, *B.* 24, 3805). Aus 1-Nitro-2,4-Benzoldisulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* 190, 227). Aus 1-Anilin-2,4-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (ZANDER, *A.* 198, 10). — Feine, sehr zerfließliche Nadeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (Z.). Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 5,5—6 Thle. des trockenen Salzes (N.). — $Ag_2.\bar{A}$ (Z.).

Chlorid $C_6H_3Cl_2BrS_2O_4 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Aether) (N.). Schmelzpunkt: 103° (HEINZELMANN).

Amid $C_6H_7BrN_2S_2O_4 = C_6H_3Br(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 238—239° (HEINZELMANN; ZANDER). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

c. ***2-Brombenzol-1,3-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Nitro-2,6-Benzoldisulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* 188, 177). — Die freie Säure bildet hygroskopische Nadeln. — $(NH_4)_2.C_6H_3Br(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A} + 4H_2O$ (?). — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Pb.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Leicht lösliche Säulen.

Chlorid $C_6H_3Cl_2BrS_2O_4 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Warzen. Schmelzp.: 99° (HEINZELMANN).

Amid $C_6H_7BrN_2S_2O_4 = C_6H_3Br(SO_2.NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 245° (HEINZELMANN).

Dibrombenzolsulfonsäuren $C_6H_4Br_2SO_3 = C_6H_3Br_2.SO_3H$.

a. ***2,3-Dibrombenzol-1-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1,2-Dinitrobenzol-3-Sulfonsäure durch Ueberführung in die o-Diaminosäure und Behandeln der Letzteren mit salpetriger Säure und koncentrirter Bromwasserstoffsäure (SACHSE, *A.* 188, 153). — $K.\bar{A}$. Blättchen, schwer löslich in Wasser. — $Ca.A_2 + 2H_2O$. Krystallkörner. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 0,1425 g trockenes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2.Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 127° (SACHSE).

Amid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 215° (SACHSE). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

b. ***3, 4-Dibrombenzol-1-Sulfonsäure*** $C_6H_3Br_2.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Entsteht, neben 2,5-Dibrombenzolsulfonsäure, beim Versetzen einer Lösung von m-brombenzolsulfonsaurem Silber mit Brom (LIMPRICHT, *A.* 186, 145). Aus p-brombenzol-3-sulfonsaurem Silber und Brom (GOSLICH, *A.* 186, 148). Aus 6-Bromanilin-3-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (SPIEGELBERG, *A.* 197, 263). — Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in sehr feinen Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 67,5—68,5° und wasserfrei bei 66,5 bis 67,5° (SP.). Beim Erhitzen mit konc. HBr auf 250° wird sie gespalten in H_2SO_4 und $o-C_6H_4Br_2$.

Salze: GOSLICH. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln; zuweilen auch lange Nadeln mit $3H_2O$. 100 g Lösung halten bei 11° 0,282—0,354 g (G.), 0,249 g (SP.) trockenes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung halten bei 7° 0,257—0,269 g (G.), bei 11° 0,391 g (SP.) trockenes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Lange, ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Chlorid $C_6H_3ClBr_2SO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln und schmilzt dann bei 34° (LANGFURTH, *A.* 191, 180).

Amid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Lange, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 175° (LANGFURTH). In kaltem Wasser äufserst schwer löslich, leichter in verdünntem Weingeist.

c. ***2,4-Dibrombenzol-1-Sulfonsäure*** $C_6H_3Br_2.SO_3H + H_2O$. *B.* Aus 4,6-Dibromaminobenzol-3-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (LANGFURTH, *A.* 191, 184; vgl. BÄSSMANN, *A.* 191, 232). — Feine, zerfliefsliche Nadeln, leicht löslich in Weingeist, nicht in Aether. Schmilzt bei 80° unter Verlust des Krystallwassers; die wasserfreie Säure schmilzt bei 110°. Zerfällt, mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 180°, in H_2SO_4 und $m-C_6H_4Br_2$. — $NH_4.\bar{A}$ — $K.\bar{A}$. Dünne Blätter oder rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 3,246 Thle. trockenes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (L.), $+ 2H_2O$ (B.). Lange monokline Säulen (aus verdünnten Lösungen). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (SPIEGELBERG, *A.* 197, 272). 100 g Lösung halten bei 7° 1,1345 g (L.); bei 8° 0,8384 g (SP.) und bei 20,5° 1,0087 g (B.) trockenes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze, monokline Säulen. 100 Thle. Lösung von 7° halten 1,253 Thle. trockenes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_3ClBr_2SO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 78—79,5° (LANGFURTH; BÄSSMANN).

Amid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 190° (L.; B.).

d. ***3,5-Dibrombenzol-1-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2,6-Dibromaminobenzol-4-Sulfonsäure (SCHMITT, *A.* 120, 158; LENZ, *A.* 181, 25) oder 4,6-Dibromaminobenzol-2-Sulfonsäure (LIMPRICHT, *A.* 181, 201). Beim Kochen von 1 Thl. Brombenzol mit 10 Thln. Vitriolöl (HERZIG, *M.* 2, 192). — Undeutliche Krystalle (LENZ; LIMPRICHT). Nach SCHMITT sollen schöne Nadeln erhalten werden, die $1H_2O$ enthalten und bei 84—86° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol (95%), etwas in Aether. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Lösung von 18° halten 0,2779 Thle. wasserhaltiges Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Schüppchen. 100 Thle. Lösung bei 18° halten 0,2103 Thle. wasserhaltiges Salz.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Krystalle. Schmelzp.: 57,5° (LENZ; LIMPRICHT). Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn.

Amid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 203° (LENZ; LIMPRICHT). Schwer löslich selbst in heifsem Wasser, leicht in Weingeist.

2,5-Dibrombenzol-1-Sulfonsäure $C_6H_3Br_2.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Beim Lösen von p-Dibrombenzol in rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* 167, 117; WOELZ, *A.* 168, 81). Aus o-brombenzolsulfonsaurem Silber (BAHLMANN, *A.* 181, 206) oder m-brombenzolsulfonsaurem Silber (LIMPRICHT, *A.* 186, 139) und Brom. Aus 4-Brom-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (THOMAS, *A.* 186, 129); ebenso aus 4-Bromaminobenzol-2-Sulfonsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 312) und aus 4-Brom-1-Nitrobenzol-3-Sulfonsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 321). — Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in nicht zerfliefslichen Säulen. Schmilzt unter Wasserverlust bei 98°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 128°. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° bleibt die Säure unverändert. Beim Erhitzen mit konc. HBr auf 250° tritt völlige Spaltung in H_2SO_4 und $p-C_6H_4Br_2$ ein (LIMPRICHT, *B.* 10, 1539).

Salze: BORNS, *A.* 187, 350. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. 100 g wässeriger Lösung von 21° halten 5,475 g trockenes Salz

(L.). — Ca.$\bar{A}_2$ + $10H_2O$. Nadeln oder Blättchen (B.); hält $9H_2O$ (Woelz); hält $4H_2O$ (H., W.; Limpricht). 100 g Lösung von 22° halten 5,571 g trockenes Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O (B.; L.; Bahlmann, *A.* 186, 313 und 321). Wasserfrei (W.). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (B.; H., W.; Bahlmann) und mit $5H_2O$ (B.; Th.). 100 g Lösung von 16° halten 1,0026 g trockenes Salz (B.). — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 21° halten 2,493 g trockenes Salz. — Cu.$\bar{A}_2$ + $14H_2O$ (W.). — Ag.$\bar{A}$ + $3H_2O$ (H.; W.); $\frac{1}{2}H_2O$ (B.). Spitze Nadeln. 100 g Lösung von 10° halten 1,646 Thle. trockenes Salz (B.).

Anhydrid $C_{12}H_6Br_4S_2O_5 = (C_6H_3Br_2.SO_2)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g p-Dibrombenzol mit 6,5 ccm krystallisirter Pyroschwefelsäure (Rosenberg, *B.* 19, 653). Man trägt das Produkt in Eiswasser ein und wäscht es nacheinander mit Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — Amorph. Sehr wenig löslich, selbst bei Siedehitze, in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von kochendem Wasser sehr schwer zersetzt, leichter durch kochende Alkalien, dabei in 2,5-Dibrombenzolsulfonsäure übergehend. Liefert, beim Kochen mit PCl_5 und $POCl_3$, das Chlorid p-$C_6H_3Br_2.SO_2Cl$.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 71—72° (Thomas; Limpricht; Bahlmann).

Amid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 193° (Th.; L., B.). In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dibrombenzoldisulfonsäuren $C_6H_4Br_2S_2O_6 = C_6H_2Br_2(SO_3H)_2$. a. ***1,3-Dibrombenzoldisulfonsäure.*** *B.* Aus 1,3-Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Austausch der beiden NO_2-Gruppen gegen Brom (Limpricht, *B.* 8, 290). — Die Säure ist zerfliefslich; ihre Salze krystallisiren nicht. Die Bromatome befinden sich in der Säure in der m-Stellung, weil die entsprechende Dinitrobenzoldisulfonsäure, durch Reduktion, in m-Diaminobenzoldisulfonsäure übergeht.

b. ***1,4-Dibrombenzoldisulfonsäure.*** *B.* Aus p-Dibrombenzol und rauchender Schwefelsäure bei längerer Einwirkung in ziemlich hoher Temperatur (Borns, *A.* 187, 366). — Kleine Säulen. — $K_2.C_6H_2Br_2(SO_3)_2$. Nadeln. — $Ba.C_6H_2Br_2(SO_3)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, leicht lösliche Nadeln.

Chlorid $C_6H_2Br_2(SO_2Cl)_2$. Monokline Krystalle, schwer löslich in Aether, kaum in Ligroïn. Schmelzp.: 161° (Borns).

Amid $C_6H_6Br_2N_2S_2O_4 = C_6H_2Br_2(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser; schmilzt nicht bei 240° (Borns).

Tribrombenzolsulfonsäuren $C_6H_3Br_3SO_3 = C_6H_2Br_3.SO_3H$. a. ***3,4,5-Tribrombenzol-1-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2,6-Dibromaminobenzol-4-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (Lenz, *A.* 181, 29). — Strahlig-krystallinische Masse. — $NH_4.\bar{A}$. Mikroskopische Tafeln. — K.$\bar{A}$. Tafeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Krystalle. 100 g Lösung von 20° halten 0,3912 g krystallisirtes Salz. — Ba.A_2 + $3H_2O$. Niederschlag, krystallisirt, aus heifsem Wasser, in sehr feinen Nadeln. 100 g der wässerigen Lösung von 18° halten 0,0214 g trockenes Salz. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3\frac{1}{2}H_2O$. Lange, flache Prismen. 100 g Lösung von 21° halten 0,0561 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Säulen. Schmelzp.: 127° (Lenz).

Amid $C_6H_4Br_3NSO_2 = C_6H_2Br_3.SO_2.NH_2$. Pulver. Schmelzp.: 210° (Lenz). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Dieselbe Säure (?) erhielt Goslich (*A.* 186, 154) aus 3,4-dibrombenzolsulfonsaurem Silber und Brom. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorid. Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 120—121°.

Amid. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 152°.

b. ***2,4,5-Tribrombenzol-1-Sulfonsäure*** $C_6H_2Br_3.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Aus 2,4-Dibromaminobenzol-5-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (Reinke, *A.* 186, 288; Knuth, *A.* 186, 303). Aus 4,5-Dibromanilin-2-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (Spiegelberg, *A.* 197, 282). — *D.* Man erhitzt Dibromaminobenzolsulfonsäure mit Eisessig, Bromwasserstoffsäure und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit anhaltend bis nahe zum Kochen (Langfurth, *A.* 191, 188). — Feine Nadeln. Schmilzt unter Wasserverlust bei 80° und wasserfrei bei 140°. Wird von konc. HBr bei 200° in Schwefelsäure und 1,2,4-$C_6H_3Br_3$ gespalten. — $NH_4.\bar{A}$ + H_2O. Nadeln. — K.$\bar{A}$ + H_2O. 100 g der wässerigen Lösung von 20° halten 1,02 g trockenes Salz (R.); bei 22° 0,7624 g (Spiegelberg, *A.* 197, 274, 283). — Ca.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Nadeln (L.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 g Lösung von 14° halten 0,111 g wasserfreies Salz (L.); bei 22° 0,0891—0,1039 g (Sp.). Hält $2H_2O$ (R.); $6H_2O$ (K.). — Pb.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Anhydrid $C_{12}H_4Br_6S_2O_5 = (C_6H_2Br_3SO_2)_2O$. *B.* Durch Erwärmen von 2 g 1,2,4-Tribrombenzol mit 7 ccm krystallisirter Pyroschwefelsäure (Rosenberg, *B.* 19, 654). — Verhält sich ganz wie das analoge Anhydrid der p-Dibrombenzolsulfonsäure.

Chlorid $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Kleine rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 86,5° (LANGFURTH).

Amid $C_6H_4Br_3NSO_2 = C_6H_2Br_3.SO_2.NH_2$. Kleine Blätter (aus Alkohol). Erweicht bei 225° und schmilzt in hoher Temperatur (bei 223° SPIEGELBERG) unter Bräunung. Schwer löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol.

c. ***2,3,5-Tribrombenzol-1-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 4,6-Dibrombenzolnitro-2-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (LENZ, *A.* 181, 38). — $K.\bar{A} + H_2O$. Platte Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid. Grofse Tafeln. Schmelzp.: 86° (LENZ).

Amid. Weifses Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser. Schwärzt sich bei 225° (LENZ).

Wahrscheinlich entsteht diese Säure auch aus nitrirter p-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br_2:NO_2 = 1:2:5:3$) (?) durch Austausch von NO_2 gegen Br (BORNS, *A.* 187, 364). — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid $C_6H_2Br_3.SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln. Bräunt sich bei 200° und schmilzt über 220° unter starker Zersetzung (B.).

d. ***2,4,6-Tribrombenzol-1-Sulfonsäure*** $C_6H_2Br_3.SO_3H + H_2O$. *B.* Aus 1,3,5-Tribrombenzol und rauchender Schwefelsäure bei 100° (REINKE, *A.* 186, 271; BAESSMANN, *A.* 191, 206). Aus 2,4,6-Tribromaminobenzol-3-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (KNUTH, *A.* 186, 290; LANGFURTH, *A.* 191, 192). — Grofse, sechsseitige, rhombische Tafeln. Zerfliefslich. Schmilzt bei 95° und nach dem Entwässern bei 145°. Von koncentrirter Salzsäure wird sie bei 140—150° in Schwefelsäure und 1,3,5-$C_6H_3Br_3$ zerlegt. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 5° 0,621—0,806 g trockenes Salz (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Quadratische Tafeln oder Schuppen. 100 g Lösung von 4° halten 3,36 g trockenes Salz (B.). Hält $8H_2O$ (K.; L.). 100 g Lösung halten bei 23° 2,135 g (K.), bei 10° 2,096 g (L.) trockenes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Rhombische Prismen, krystallisirt auch mit $2H_2O$ in dünnen, langgestreckten, vierseitigen Tafeln. 100 g Lösung von 11° halten 0,237—0,261 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Prismen. Krystallisirt mit $2H_2O$ in würfelförmigen Krystallen. 100 g Lösung von 7° halten 0,354 g trockenes Salz (B.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Nadeln.

Anhydrid (?). $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O + 2H_2O$. *B.* Entsteht zuweilen, statt Tribrombenzolsulfonsäure, bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1,3,5-Tribrombenzol (REINKE; BAESSMANN). — Rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (100 g Lösung von 5° halten 0,690 g wasserfreie Substanz (B.). Wird von kaltem Wasser langsam, von Alkalien rasch, in Tribrombenzolsulfonsäure übergeführt.

Chlorid $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 63,5—64° (REINKE; KNUTH).

Amid $C_6H_4Br_3NSO_2 = C_6H_2Br_3.SO_2.NH_2$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen (R.; K.).

Zwei Tribrombenzolsulfonsäuren unbekannter Konstitution entstehen beim Behandeln von o-brombenzolsulfonsaurem Silber mit Brom (BAHLMANN, *A.* 181, 207). Man trennt sie durch Ueberführen in Chloride und Krystallisiren der Letzteren aus Aether und Ligroïn. — Das 1. Chlorid bildet Nadeln, die bei 56° schmelzen und ein bei 202° schmelzendes Amid geben. — Das 2. Chlorid krystallisirt in grofsen, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 72° und liefert ein bei 187° schmelzendes Amid.

Tribrombenzoldisulfonsäure $C_6HBr_3(SO_3H)_2$. *B.* α-Nitrobenzoldisulfonsäure (durch Nitriren von m-Benzolsulfonsäure bereitet) wird zu α-Aminobenzoldisulfonsäure reducirt, Letztere durch Bromiren in ein Dibromderivat verwandelt und in der Dibrom-α-Aminobenzoldisulfonsäure die NH_2-Gruppe gegen Br ausgewechselt (HEINZELMANN, *A.* 188, 183). — $K_2.C_6HBr_3(SO_3)_2$. Kleine Säulen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Tetrabrombenzolsulfonsäure $C_6H_2Br_4SO_3 = C_6HBr_4.SO_3H$.

a. ***2,3,4,5-Tetrabrombenzolsulfonsäure*** $C_6HBr_4.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Aus 4,5,6-Tribromnitrobenzol-2-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (LENZ, *A.* 181, 45). Aus 2,5,6-Tribromanilin-3-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (SPIEGELBERG, *A.* 197, 292). — Blättchen. Schmelzp.: 168—169° (SP.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist. — $NH_4.\bar{A}$. 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,9407 g Salz (SP.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Blättchen. 100 g Lösung von 11° halten 0,1933 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blätter. 100 g Lösung von 11° halten 0,1584 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Nadeln. 100 g Lösung von 10,5° halten 0,0204 g wasserfreies Salz (SP.). — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,0484 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ag.\bar{A} + ^1/_2 H_2O$ oder $+ 1H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1[illegible]62 g wasserfreies Salz (SP.).

Chlorid $C_6HBr_4.SO_2Cl$. Sehr kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 120° (LENZ).

Amid $C_6H_3Br_4NSO_2 = C_6HBr_4.SO_2.NH_2$. Krystallinisches Pulver. Bräunt sich bei 240° (SPIEGELBERG). Leicht löslich in Weingeist.

b. ***2,3,4,6-Tetrabrombenzol-1-Sulfonsäure*** $C_6HBr_4.SO_3H + 5H_2O$. *B.* 1,2,3,5-Tetrabrombenzol verbindet sich sehr langsam bei 100° mit rauchender Schwefelsäure (BAESSMANN, *A.* 191, 223). Aus 2,4,6-Tribromaminobenzol-3-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (BECKURTS, *A.* 181, 216; LANGFURTH, *A.* 191, 199). Aus 2,4,6-Tribromnitrobenzol-3-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (KNUTH, *A.* 186, 229; BAESSMANN). — Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt mit koncentrirer HBr bei 150° in Schwefelsäure und 1,2,3,5-Tetrabrombenzol. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen (BECKURTS); lange Nadeln (BAESSMANN). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Nadeln oder Prismen. 100 g wässeriger Lösung von 6° halten 0,628 g Salz (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3° halten 0,534 g (L.) und bei 21° 0,5911 g (BSSM.) wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen und kurze Nadeln. 100 g Lösung von 14° halten 0,263 g (L.); bei 11° 0,1310 (BSSM.) wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Prismen oder sechsseitige Tafeln (BSSM.). Hält $4H_2O$ (BCK.). 100 g Lösung von 11° halten 0,8837 g wasserfreies Salz (BCK.). — $Pb.\bar{A}_2.PbO + 3H_2O$. Lange Nadeln, leichter löslich als das neutrale Salz. Die wässerige Lösung wird von CO_2 nicht gefällt (BSSM.). — $Ag.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?) (BCK.).

Chlorid $C_6HBr_4.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5° (BAESSMANN).

Amid $C_6H_3Br_4NSO_2 = C_6HBr_4.SO_2.NH_2$. Schweres Pulver. Wenig löslich in kochendem Wasser. Schmilzt über 240° unter Zersetzung (BAESSMANN).

Pentabrombenzolsulfonsäure $C_6Br_5.SO_3H$. *B.* Aus 2,4,5,6-Tetrabromnitrobenzol-3-Sulfonsäure (BECKURTS, *A.* 181, 226; LANGFURTH, *A.* 191, 205) oder aus 3,4,5,6-Tetrabromnitrobenzol-2-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, SPIEGELBERG, *A.* 197, 306). — Feine Blättchen und Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei etwa 190° (SP., H.). Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält $\frac{1}{2}H_2O$ (SP., H.). 100 g wässeriger Lösung von 10° halten 0,545 g wasserfreie Säure (B.).

$NH_4.\bar{A}$. Blättchen; schwer löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blätter. Krystallisirt auch wasserfrei in Nadeln oder Tafeln (SP., H.). 100 g der wässerigen Lösung von 10,5° halten 0,1158 g wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 14° halten 0,773 g trockenes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 1H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 13° halten 0,0088 g wasserfreies Salz (SP., H.). — $Ag.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen oder Nadeln. In Wasser schwer löslich.

Chlorid $C_6Br_5.SO_2Cl$. Lange, schiefe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 153—154° (HEINZELMANN, SPIEGELBERG).

Amid $C_6Br_5.SO_2.NH_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schwärzt sich bei 245—250°, ohne zu schmelzen (H., SP.).

Chlorbrombenzolsulfonsäuren $C_6H_3ClBr.SO_3H$.

a. ***2,5-Chlorbrombenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus p-Chlorbrombenzol und Schwefelsäure; aus p-Chloranilinsulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Br (ARMSTRONG, BRIGGS, *B.* 25 [2] 752).

Chlorid $C_6H_3Cl_2BrSO_2 = C_6H_3ClBr.SO_2Cl$. Dicke Prismen. Schmelzp.: 66° (A., BR.).

Amid $C_6H_5ClBrNSO_2 = C_6H_3ClBr.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 178° (A., BR.).

b. ***3,6-Chlorbrombenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus p-Bromanilinsulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Cl (ARMSTRONG, BRIGGS, *B.* 25 [2] 752).

Das **Chlorid** schmilzt bei 46°; — das **Amid** schmilzt bei 191° (A., BR.).

Jodbenzolsulfonsäuren $C_6H_5JSO_3 = C_6H_4J.SO_3H$.

a. ***o-Jodbenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus o-Aminobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (BAHLMANN, *A.* 186, 325). — $K.\bar{A} + H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_4J.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 51° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_6JNSO_2 = C_6H_4J.SO_2.NH_2$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 170° (BAHLMANN). In Wasser sehr schwer löslich.

b. ***p-Jodbenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus Jodbenzol und rauchender Schwefelsäure (KÖRNER, PATERNÒ, *J.* 1872, 588). Ans p-Aminobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LENZ, *B.* 10, 1135). — Zerfließliche Nadeln. — $NH_4.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln. — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2$. Mikroskopische, rhombische Platten. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Tafeln. In kaltem Wasser schwer löslich. — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_4J.SO_2Cl$. Große Platten (aus Aether). Schmelzp.: 86—87° (LENZ).

Amid $C_6H_6JNSO_2 = C_6H_4J.SO_2.NH_2$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schmelzp.: 183° (LENZ).

Nitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NO_2).SO_3H$. *B.* Aus Nitrobenzol und rauchender Schwefelsäure entsteht die Metasäure in überwiegender Menge, die beiden anderen Säuren in sehr kleinen Quantitäten. Beim Nitriren der Benzolsulfonsäure entsteht zwar auch vorwiegend die m-Säure, die isomeren Säuren aber doch in etwas gröfserer Menge (LIMPRICHT, *A.* 177, 60). — *D.* Man mischt 200 g Benzol mit 300 ccm rauchender Schwefelsäure, hebt nach 1—2 Stunden das unverbundene Benzol ab und giefst tropfenweise Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) in die Schwefelsäurelösung. Findet keine Einwirkung mehr statt, so fällt man mit viel Wasser, giefst vom ausgeschiedenen Dinitrobenzol ab und sättigt mit Kalkmilch. Die Lösung des Calciumsalzes fällt man mit Schwefelsäure und Weingeist und neutralisirt mit $BaCO_3$. Man trennt die drei Säuren durch fraktionnirtes Krystallisiren der Baryumsalze. Besser jedoch ist es, die ersten Krystallisationen des Calciumsalzes mit K_2CO_3 zu fällen und das trockene Kaliumsalz mit dem gleichen Gewicht PCl_5 zu zerlegen. Man wäscht mit Wasser, löst das rohe Chlorid in Aether und destillirt, nach dem Entwässern über $CaCl_2$, einen Theil des Aethers ab. Es krystallisirt das Chlorid der m-Säure, das man mit koncentrirtem Ammoniak übergiefst. Hierbei wird das Amid der m-Säure erhalten, welches man durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, im Rohr, spaltet. Die späteren Krystallisationen des Calciumsalzes werden ebenso in Amide verwandelt und diese aus Wasser krystallisirt. Erst scheidet sich das am schwersten lösliche Amid der o-Säure aus, dann folgt das Amid der m-Säure und zuletzt das Amid der p-Säure, welches in Wasser am leichtesten löslich ist. Man zerlegt die Amide durch HCl, im Rohre, bei 150° (LIMPRICHT).

Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge liefern die Nitrobenzolsulfonsäuren erst Azobenzoldisulfonsäuren und dann Hydrazobenzoldisulfonsäuren.

a. ***o-Nitrobenzolsulfonsäure.*** Die Salze sind sehr leicht löslich. Reduktionsmittel führen die Säure in o-Aminobenzolsulfonsäure über. — $NH_4.\bar{A}$. Lange Nadeln. — $K.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ist das am schwersten lösliche Salz der o-Säure. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, vierseitige Tafeln.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Weifse Prismen. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Schmelzp.: 67° (LIMPRICHT).

Amid $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 186° (LIMPRICHT). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

b. ***m-Nitrobenzolsulfonsäure.*** *B.* Aus Nitrobenzol und H_2SO_4 (R. SCHMITT, *A.* 120, 164; s. oben). — Die freie Säure bildet grofse, flache, zerfliefsliche Blätter. Sie wird von rauchender Salpersäure, beim Kochen, nicht angegriffen. Elektrisches Leitungsvermögen der Säure, sowie ihres Li-, Na- und Kaliumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 77, 81, 84, 86. — Salze: LIMPRICHT; vgl. ROSE, *Z.* 1871, 234. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_3$. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 7° 1,696—1,976 g Salz. — $Mg.A_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 5,5—7° 6,376 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Prismen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 2,072—2,100 g wasserfreies Salz. 1000 Thle. Wasser lösen bei 21° 43,1—43,7 Thle. wasserfreies Salz (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 164). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 10° 4,276 g wasserfreies Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (?) (L.). Hält $4H_2O$ (ROSE). — Auf eine wässerige Lösung des Silbersalzes ist Brom ohne Wirkung.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 60,5° (LIMPRICHT). Wird von Zinn und Salzsäure in die Verbindung $C_6H_4(NH_2).SH.HCl$ übergeführt (GLUTZ, SCHRANK, *J. pr.* [2] 2, 223). Liefert mit $NaHSO_3$ Nitrobenzolsulfinsäure.

Amid $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 161° (LIMPRICHT). In kaltem Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol. Bei Abwesenheit von Säuren wird das Amid von salpetriger Säure nicht angegriffen. Leitet man salpetrige Säure in ein Gemenge aus dem Amid und Salpetersäure, so erfolgt Lösung, und beim Kochen dieser Lösung mit absolutem Alkohol wird Nitrobenzolsulfonsäure gebildet (LIMPRICHT, *A.* 221, 203).

c. ***p-Nitrobenzolsulfonsäure.*** Salze: LIMPRICHT, *A.* 177, 73. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_3$. Blätter. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 8,572 g Salz. — $K.\bar{A}$. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 3,728 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aus feinen, glimmerartigen Blättchen bestehende Warzen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 6° 4,616 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 5,5° 11,792 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Rothes Oel (LIMPRICHT).

Amid $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 131° (LIMPRICHT). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Nitrobenzoldisulfonsäuren $C_6H_5NS_2O_8 = C_6H_3(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Kochen der m-Benzoldisulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Nitrobenzoldisulfonsäuren (HEINZELMANN, *A.* 188, 160). Man neutralisirt mit Baryt und erhält zunächst Nadeln des Baryumsalzes der 3,5-Säure und dann Warzen des Salzes der 2,4-Säure.

a. ***Nitrobenzol-3,5-Disulfonsäure.*** Zerfliefsliche Nadeln. Hält Krystallwasser. Die neutralen Salze sind leicht löslich; saure Salze konnten nicht erhalten werden. — $(NH_4)_2.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Säulen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch mit 4 und mit $6H_2O$. — $Ba.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2 + Ba(HO)_2 + 15H_2O$. Entsteht aus dem neutralen Salz auf Zusatz von Aetzbaryt (HEINZELMANN, *A.* 190, 222). — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + PbO + 2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung des neutralen Salzes mit Bleiessig (H., *A.* 190, 223). — Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$.

Chlorid $C_6H_3Cl_2NS_2O_6 = C_6H_3(NO_2).(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, PCl_5 und $POCl_3$ bei 120°. — Schmelzp.: 96° (HEINZELMANN). Aus der Lösung in Toluol krystallisirt eine wenig beständige Verbindung $C_6H_3(NO_2).(SO_2Cl)_2.C_7H_8$.

Amid $C_6H_7N_3S_2O_6 = C_6H_3(NO_2)(SO_2.NH_2)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3. — Blättchen. Schmelzp.: 242° (HEINZELMANN).

b. ***Nitrobenzol-2,4-Disulfonsäure.*** Die freie Säure bildet einen Syrup. Ihre Salze sind viel leichter löslich als jene der 3,5-Säure (HEINZELMANN). — $(NH_4)_2.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A} + ^1/_2H_2O$ (?). — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Warzen, aus feinen Nadeln zusammengesetzt. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)_2$. Braunes Oel; giebt mit Ammoniak ein braunes, in Wasser unlösliches Harz.

c. ***Säure aus Dinitrobenzoldisulfonsäure.*** *B.* Man reducirt $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$ durch Schwefelammonium zu Nitranilindisulfonsäure und behandelt Letztere mit Aethylnitrit (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Die Säure krystallisirt nicht. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln.

Dinitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4N_2SO_7 = C_6H_3(NO_2)_2.SO_3H$. a. ***1,2-Dinitrobenzol-4-Sulfonsäure (?).*** *B.* m-Nitrobenzolsulfonsäure wird mit (dem gleichen Volumen) rauch. Schwefelsäure und (dem dreifachen Volumen) höchst koncentrirter Salpetersäure 14 bis 16 Tage lang in gelindem Sieden erhalten. Man verjagt die überschüssige Salpetersäure und bindet an Baryt. In den Mutterlaugen des Baryumsalzes ist das Salz einer isomeren Säure enthalten (LIMPRICHT, *B.* 9, 554; SACHSE, *A.* 188, 144). — Die freie Säure bildet zerfliefsliche Krystalle. — $NH_4.C_6H_3(NO_2)_2.SO_3$. Blättchen und Tafeln. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Säulen, in Wasser leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)_2.SO_2Cl$. Warzen. Schmelzp.: 89° (SACHSE).

Amid $C_6H_5N_3SO_6 = C_6H_3(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.. 238° (S.).

b. ***m-Dinitrobenzolsulfonsäure.*** *B.* m-Dinitrobenzol verbindet sich sehr schwer mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT).

c. ***1,3-Dinitrobenzol-4-Sulfonsäure*** $C_6H_4N_2SO_7 + 3H_2O$. *B.* Beim Kochen von 2,4-Dinitrothiophenol oder besser von Tetranitrodiphenyldisulfid $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S_2$ mit rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, MOHR, *J. pr.* [2] 34, 117). Man fällt die Lösung durch viel Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung. — Krystallisirt nur bei längerem Stehen im Vakuum über H_2SO_4. Lange, hellgelbe, zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 106—108°. Wird bei 130° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Zerfällt beim Kochen, mit Kalilauge, in SO_2 und 2,4-Dinitrophenol; ebenso entsteht mit KHS: Dinitrothiophenol. Mit NH_3 (im Rohr erhitzt) entsteht 2,4-Dinitroanilin. Sehr widerstandsfähig gegen HNO_3. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Grofse, hellgelbe Platten (aus alkoholhaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, gelbe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Hellgelbe Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, hellgelbe Tafeln.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)_2.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 102° (WILLGERODT, MOHR).

Amid $C_6H_3(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 154° (W., M.).

Dinitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_4N_2S_2O_{10} = C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$. *B.* Bei sehr langem Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelsäure und höchst koncentrirter Salpeter-

säure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Die freie Säure ist krystallinisch; ihre Salze sind leicht löslich. — $Na_2.C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2 + 3H_2O$. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. — $Cu.\bar{A} + 3H_2O$.

Chlorid $C_6H_2Cl_2N_2S_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$. Schiefe, vierseitige Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (LIMPRICHT).

Amid $C_6H_6N_4S_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(SO_2.NH_2)_2$. Lange Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (LIMPRICHT).

1,3,5-Trinitrobenzol-2-Sulfonsäure (**Pikrylsulfonsäure**) $C_6H_3N_3SO_9 + 2H_2O = C_6H_2(NO_2)_3.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit überschüssigem, festem $NaHSO_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 32, 117). Man behandelt das gebildete Natriumsalz mit konc. H_2SO_4 und Aether. — Grofse Krystalle. Schmilzt bei 100°, wird dann fest und schmilzt wieder gegen 185°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol. Wird von Alkalien, schon in der Kälte, in SO_2 und Pikrinsäure zerlegt. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf m-Chlornitrobenzol entstehen zwei **Nitrochlorbenzolsulfonsäuren**, welche man durch Darstellung der Baryumsalze trennt. Nur das Salz der 1,3,5-Säure löst sich in Alkohol (POST, CHR. MEYER, *B.* 14, 1605; CLAUS, POPP, *A.* 265, 96).

a. ***1,3.5-Chlornitrobenzolsulfonsäure.*** $Na.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Blassgelbe Nadeln. — $K.\bar{A}$. Nadeln oder Blättchen, in Alkohol leicht löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Derbe, braune Blätter; löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, gelbbraune Nadeln oder Blättchen; leicht löslich in Alkohol.

Das **Chlorid** ist ein Oel. — Das **Amid** krystallisirt in Blättchen. Schmelzp.: 164 bis 165° (CL., B.).

b. ***3-Chlor-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure.*** $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Gelbliche Prismen. — $Sr.\bar{A}_2$. Blassgelbes Krystallpulver, löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln; unlöslich in Alkohol.

Das **Chlorid** krystallisirt (aus Aether) in Prismen, die bei 180° schmelzen; — das **Amid** bildet salpeterähnliche Krystalle, die, erhitzt, verkohlen, ohne zu schmelzen (CL., B.).

c. ***2-Chlor-1-Nitrobenzol-5-Sulfonsäure*** $C_6H_4ClNSO_5 + H_2O$ (?) $= C_6H_3Cl(NO_2).SO_3H + H_2O$ (?). *B.* Aus o-Chlornitrobenzol und $H_2S_2O_7$ oder besser durch Nitriren von p-Chlorbenzolsulfonsäure (P. FISCHER, *B.* 24, 3188). — Aromatisch riechende Nädelchen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200°. Unlöslich in Aether und Benzol. — $Ba(C_6H_3ClNSO_5)_2 + H_2O$. Blassgelbe Blättchen oder derbe Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol.

Das **Chlorid** schmilzt bei 40—41° (P. FISCHER).

Amid $C_6H_5ClN_2SO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).SO_2NH_2$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176° (P. FISCHER).

d. ***4-Chlornitrobenzol-3-Sulfonsäure*** $C_6H_4ClNSO_5 + 2H_2O$. *B.* Aus p-Chlornitrobenzol und rauch. Schwefelsäure bei 125° (CLAUS, MANN, *A.* 265, 88; P. FISCHER, *B.* 24, 3194). — Grofse, trikline (KRAATZ, *A.* 265, 89) Tafeln. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Krystalle. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Nadeln oder Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Glasglänzende Prismen. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln oder Prismen.

Das **Chlorid** krystallisirt (aus Aether) in Säulen, die bei 89—90° schmelzen (CL., M.; F.).

Das **Amid** krystallisirt in glänzenden Nadeln; Schmelzp.: 185—186° (CL., M.).

e. ***5-Chlor-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 4-Chlor-1,2-Dinitrobenzol mit Natriumsulfitlösung (LAUBENHEIMER, *B.* 15, 597). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln oder Prismen. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$. Löslich in 15,8 Thln. Wasser bei 5,3°; schwerer löslich in Alkohol.

Amid $C_6H_5ClN_2SO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).SO_2.NH_2$. Vierseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (LAUBENHEIMER). Wenig löslich in Wasser. Ziemlich leicht in Alkohol.

m-Chlornitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_4ClNS_2O_8 = C_6H_2Cl(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen von m-Chlornitrobenzol in schwach siedende, rauchende Schwefelsäure (ALLERT, *B.* 14, 1436). — Schwarze, harzige Masse. — $K_2.C_6H_2ClNS_2O_8$. Perlmutterglänzende Schuppen. — Das **Baryumsalz** ist in Wasser ganz unlöslich; das **Bleisalz** bildet in Wasser lösliche Blättchen.

Chlorid. Braune, harzige Masse. Liefert, mit Zinn und Salzsäure, das Thiophenol $C_6H_2Cl(NH_2)(SH)_2$ (s. Oxyphenole $C_6H_6O_2$).

Bromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4BrNSO_5 = C_6H_3Br(NO_2).SO_3H$. Beim Erwärmen von 1,2-Brombenzolsulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure entsteht die 4-Bromnitro-3-Sulfonsäure, neben sehr wenig der 2-Bromnitrobenzol-3-Sulfonsäure. Man bindet an Baryum und erhält zunächst das Baryumsalz der 4-Bromnitro-3-Sulfonsäure in Nadeln (BAHLMANN, *A.* 186, 315).

a. ***4-Brom-1-Nitrobenzol-3-Sulfonsäure*** $C_6H_3Br(NO_2).SO_3H + 2H_2O$. Schwachgelbe, grofse, flache Säulen. Schmelzp.: 130—135°. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Durch Reduktion geht die Säure in m-Aminobenzolsulfonsäure über. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 16° 0,527 g wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Grofse rhombische Tafeln. Schmelzp.: 92° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 205° (BAHLMANN).

b. ***2-Brom-1-Nitrobenzol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Siehe die 4-Bromnitrobenzol-3-Sulfonsäure (B.). — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 8° 0,156 g Salz.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 97° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 215° (B.).

c. ***Säure aus p-Bromnitrobenzol*** und rauch. Schwefelsäure bei 120° (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1559). — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Schiefwinkelige Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3^1/_2H_2O$. — Vielleicht ist diese Säure identisch mit 4-Bromnitrobenzol-3-Sulfonsäure.

d. ***4-Brom-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure.*** *D.* Durch Eintragen von m-brombenzolsulfonsaurem Baryum (BERNDSEN, *A.* 177, 95) oder der freien Säure (THOMAS, *A.* 186, 124) in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). — Die freie Säure ist krystallinisch. Beim Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 160° entsteht Aminonitrobenzolsulfonsäure, neben etwas p-Bromnitrobenzol (T.). — $NH_4.\bar{A}$. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 0,894—0,924 g Salz (B.). — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine rhombische Prismen. 100 ccm der Lösung halten bei 7° 2,272—2,421 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Flache Säulen. Schmelzp.: 83° (THOMAS).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 169—170° (THOMAS).

e. ***6-Brom-1-Nitrobenzol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Eintragen von fein zerriebenem, p-brombenzolsulfonsaurem Baryum in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GOSLICH, *A.* 180, 98; vgl. FRICKE, *J. pr.* [2] 2, 225). Aus o-Bromnitrobenzol und $H_2S_2O_7$ (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1559; ANDREWS, *B.* 13, 2127). — *D.* Man löst 1 Thl. Brombenzol in einem Gemisch von 1 Thl. H_2SO_4 und 1 Thl. krystallisirter Pyroschwefelsäure, giebt 2 Thle. $Ba(NO_3)_2$ hinzu, verdunstet im Wasserbade und sättigt dann mit $BaCO_3$ (ANDREWS).

Salze: GOSLICH; ANDREWS. — $NH_4.C_6H_3Br(NO_2).SO_3$. 100 ccm wässeriger Lösung von 9° halten 5,63 g Salz. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht Aminonitrobenzolsulfonsäure. — $K.\bar{A}$. Blättchen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 8,75° 1,006 g Salz (G.); bei 15° 0,981 Thle. Salz (A.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. 100 ccm Lösung halten bei 8,75° 4,49 g wasserfreies Salz (G.). Hält $2H_2O$ (AUGUSTIN, POST). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 100 ccm Lösung halten bei 9° 1,44 g wasserfreies Salz (G.). Hält $1H_2O$. 100 Thle. wässeriger Lösung halten bei 15° 1,682 Thle. wasserfreies Salz (A.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln (A.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (G.). — $Cu.\bar{A}_2 + 9^1/_2H_2O$. Hell smaragdgrüne Nadeln (charakteristisch) (A.).

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Säulen. Schmelzp.: 56—57° (G.). Erweicht zwischen 40—50° (ANDREWS).

Amid $C_6H_5BrN_2SO_4 = C_6H_3Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 177° (G.). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (ANDREWS).

Bromnitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_4BrNS_2O_8 + H_2O = C_6H_2Br(NO_2)(SO_3H)_2 + H_2O$. *B.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). Durch Schwefelammonium wird daraus zunächst Nitroaminobenzoldisulfonsäure dargestellt und in Letzterer NH_2 gegen Brom ausgetauscht. — Die freie Säure bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche, rhombische Tafeln. Das NH_4-, Ba- und Pb-Salz krystallisiren nicht.

Dibromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_3Br_2NSO_5 = C_6H_2Br_2(NO_2).SO_3H$.

a. ***4,5-Dibrom-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Kochen von o-Dibrombenzolsulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure (GOSLICH, *A.* 186, 152). — Krystallinische Masse. Geht bei der Reduktion über in 4,5-Dibromanilin-2-Sulfonsäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 279). — $NH_4.\bar{A}$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in langen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Mikroskopische Nadeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 7° 0,83—0,92 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung halten bei 11° 0,81 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98—99° (Goslich).

Amid $C_6H_4Br_2N_2SO_4 = C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 210—211° (Goslich).

b. ***4,6-Dibrom-1-Nitrobenzol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen der 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure (Baessmann, *A.* 191, 225). Die freie Säure bildet zerfliefsliche Nadeln und Prismen. Sie enthält Krystallwasser. Die wasserfreie Säure schmilzt oberhalb 200° unzersetzt. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 22° 1,370 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Klinorhombische Prismen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 22° 0,9167 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter; leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Quadratische Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 115,5° (B.).

Amid $C_6H_4Br_2N_2SO_4 = C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (Baessmann).

c. ***4,6-Dibromnitrobenzol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der 1,3,5-Dibrombenzolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Lenz, *A.* 181, 32). — Die Konstitution der Säure ergiebt sich daraus, dass bei der Reduktion eine von der 2,6-Dibromanilin-4-Sulfonsäure verschiedene Säure gebildet wird. Sie kann daher nur die obige Konstitution besitzen. — Die freie Säure krystallisirt in wasserhaltigen Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser und leicht in Weingeist oder Aether lösen. — $NH_4.\bar{A}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 230° entsteht ein Salz $NH_4.C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)(SO_3)$. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 20° 1,0764 g krystallisirtes Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt mit $1^1/_2H_2O$ in Rhomboëdern und mit $4H_2O$ in Tafeln. 100 g Lösung halten bei 20° 0,7244 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,1182 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Tafeln. Schmelzp.: 118—121° (Lenz).

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Mikroskopische Krystalldrusen. Schwärzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

d. ***2,5-Dibromnitrobenzol-3-Sulfonsäure*** $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_3H + 1^1/_2H_2O$. *B.* Beim Kochen von p-Dibrombenzolsulfonsäure mit konc. Salpetersäure (Hübner, Williams, *A.* 167, 121; Borns, *A.* 187, 358). — Die freie Säure bildet kleine, sehr hygroskopische Prismen. Schwärzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. — $NH_4.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$ (?) (H., W.). Hält $1H_2O$ (B.). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Säulen (B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit 6 und $9H_2O$ (B.). — $Sr.\bar{A}_2$ (H., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser (H., W.). Hält $3H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 9,35 g wasserfreies Salz (B.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (H., W.).

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Dickes Oel, in welchem einige Krystalle eingebettet sind (Borns).

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Kleine Säulen. Schmelzp.: 178° (Borns).

Tribromnitrobenzolsulfonsäure $C_6H_2Br_3NSO_5 = C_6HBr_3(NO_2).SO_3H$.

a. ***4,5,6-Tribrom-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der 3,4,5-Tribrombenzolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Lenz, *A.* 181, 40). — Die freie Säure bildet nicht hygroskopische Blättchen. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung halten bei 18° 0,164 g krystallisirtes Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 20° 1,0432 g krystallisirtes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung halten bei 18° 0,0744 g krystallisirtes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,1408 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Schmelzp.: 116° (Lenz).

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Pulver. Schmelzp.: 202° (Lenz).

b. ***2,5,6-Tribrom-1-Nitrobenzol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von 2,4,5-Tribrombenzolsulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure (Spiegelberg, *A.* 197, 284). — Schiefrhombische Säulen. Schmilzt wasserhaltig bei 125° und wasserfrei bei 140 bis 141°. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. 100 g wässeriger Lösung von 6,5° halten 1,6547 g Salz. — $K.\bar{A}$. Blätter. 100 g Lösung von 8° halten 1,1738 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 8° halten 1,912 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 9° halten 0,6686 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 7° halten 0,8459 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung von 7° halten 0,4536 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 143° (Spiegelberg).

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen. Bräunt sich bei 250° (SPIEGELBERG). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol.

c. ***2,4,6-Tribromnitrobenzol-3-Sulfonsäure*** $C_6HBr_3(NO_2).SO_3H + 2H_2O$. *B.* Die Sulfonsäure des 1,3,5-Tribrombenzols wird mit koncentrirter Salpetersäure erwärmt (LANGFURTH, *A.* 191, 196; BAESSMANN, *A.* 191, 215; vgl. KNUTH, *A.* 186, 296; REINKE, *A.* 186, 278). — Die freie Säure krystallisirt in zerfließlichen, monoklinen Prismen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 202°. Mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, zerfällt sie in H_2SO_4 und $C_6H_2Br_3(NO_2)$ (Schmelzp.: 125°). — K.Ā. Nadeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 5° 0,657—0,754 g (B.), bei 11° = 1,286—1,318 g (L.) Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. 100 g Lösung halten bei 3° 0,209 g (B.), bei 12° 0,266—0,323 g (L.) wasserfreies Salz. — Pb.$\bar{A}_2$ + 9 H_2O. 100 g Lösung halten bei 4° 0,831 g (B.), bei 10° 0,857—0,920 g (L.) wasserfreies Salz. — Pb.$\bar{A}_2$.PbO + 6 (oder + 7) H_2O (B.).

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 143—145°.

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Mikroskopische Nadeln. Sintert bei 175—182° zusammen. Zersetzt sich beim Schmelzen.

2,4,6-Tribromdinitrobenzol-5-Sulfonsäure $C_6HBr_3N_2SO_7 + 3H_2O = C_6Br_3(NO_2)_2.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Beim Kochen der Sulfonsäure des 1,3,5-Tribrombenzols mit höchst koncentrirter Salpetersäure (BAESSMANN, *A.* 191, 239). — Lange orthorhombische Säulen. Schmilzt unter 100°; im wasserfreien Zustande bei 216° unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser auf 230° tritt Spaltung in H_2SO_4 und Tribromdinitrobenzol ein. Schwefelammonium wirkt nicht auf die Säure, mit Zinn und Salzsäure erhält man aber 1,3-Diamino-2-Brombenzol-5-Sulfonsäure. — NH_4.Ā + H_2O. — K.Ā + H_2O. 100 g wässeriger Lösung halten bei 23° 0,4143 g wasserfreies Salz. — Ca.$\bar{A}_2$ + $7^1/_2 H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + 9 H_2O. Blätter. 100 g Lösung halten bei 22° 0,862 g wasserfreies Salz. — Pb.$\bar{A}_2$ + 9 H_2O. 100 g Lösung halten bei 20° 0,9543 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_3(NO_2)_2.SO_2Cl$. Sechsseitige rhombische Tafeln. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (BAESSMANN).

Amid $C_6H_2Br_3N_3SO_6 = C_6Br_3(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmilzt bei 255—260° unter Zersetzung (BAESSMANN).

Tetrabromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6HBr_4NSO_5 = C_6Br_4(NO_2).SO_3H$.

a. ***2,3,4,5-Tetrabromnitrobenzol-6-Sulfonsäure*** $C_6Br_4(NO_2).SO_3H + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen der Sulfonsäure des 1,2,4,5-Tetrabrombenzols mit höchst koncentrirter Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 297). — Feine Nadeln (aus Wasser). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Salzsäure, in feinen Blättchen gefällt. Schmilzt (wasserfrei) bei 171—173°. — NH_4.Ā. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,4567 g Salz. — K.Ā + H_2O. 100 g Lösung von 11° halten 0,1738 g wasserfreies Salz. — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O. 100 g Lösung von 13° halten 2,7537 g wasserfreies Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + 4 H_2O. Prismen oder (+ 9 H_2O) Nadeln. 100 g Lösung von 12° halten 0,2168 g wasserfreies Salz. — Pb.$\bar{A}_2$ + 2 H_2O. Mikroskopische Tafeln. 100 g Lösung von 11° halten 0,0424 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_4(NO_2).SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 172—173° (SP.).

Amid $C_6H_2Br_4N_2SO_4 = C_6Br_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Mikroskopische Blättchen. Bräunt sich bei 260° (SPIEGELBERG).

b. ***2,3,4,6-Tetrabromnitrobenzol-5-Sulfonsäure*** $C_6Br_4(NO_2).SO_3H + 4H_2O$. *B.* Beim Erhitzen der 2,3,4,6-Tetrabrombenzolsulfonsäure mit koncentrirter Salpetersäure (LANGFURTH, *A.* 191, 202). — Krystallisirt, aus koncentrirter Salzsäure, in Blättern. Beim Erhitzen mit dieser Säure auf 200° zerfällt sie in H_2SO_4 und Tetrabromnitrobenzol (Schmelzp.: 96°). Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromaminobenzol- und dann zu Dibromaminobenzolsulfonsäure reducirt. — K.Ā + $1^1/_2 H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + 9 H_2O. 100 g wässeriger Lösung halten bei 16° 0,103 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_4(NO_2).SO_2.Cl$. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 147,5° (LANGFURTH).

Amid $C_6Br_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Krystallpulver (LANGFURTH).

2. Sulfonsäuren des Toluols C_7H_8.

Toluolsulfonsäuren $C_7H_7.SO_3H = CH_3.C_6H_4.SO_3H$. Beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure entsteht wesentlich p-Säure, neben wenig o-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 617). Lässt man in siedendes Toluol allmählich koncentrirte Schwefelsäure einfließen, so wird nur p-Säure gebildet (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1167). Hat man Toluol, unter Erwärmen, in rauchender Schwefelsäure gelöst, so entfernt man durch Kalk die meiste Schwefelsäure, fällt den Rest mit Aetzbaryt, leitet CO_2 in die Lösung und versetzt mit K_2CO_3. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiren zunächst Prismen des p-Salzes (E., L.). Den Rest der Kalisalze zerlegt man mit PCl_5 und scheidet aus

dem Gemenge der Chloride, durch Abkühlen auf —15° und Absaugen, möglichst alles feste p-Toluolsulfonsäurechlorid ab. — Nach FAHLBERG (*B.* 12, 1048) entsteht aus Toluol und Schwefelsäure keine m-Toluolsulfonsäure. Bei der Einwirkung von SO_3HCl auf Toluol entstehen alle drei Toluolsulfonsäuren. Zu ihrer Darstellung übergiefst man allmählich, unter Abkühlen auf 10°, je 150—200 g SO_3HCl mit 60—80 g Toluol. Das Produkt wird in Eiswasser gegossen und die abgeschiedenen Sulfonsäurechloride filtrirt. Durch Abkühlen der Letzteren auf —20° scheidet man p-Sulfonsäurechlorid ab, die davon abgesogenen flüssigen Chloride werden durch NH_3 in Amide übergeführt und diese durch Alkohol getrennt. Die von den Sulfochloriden getrennte saure Flüssigkeit wird mit $CaCO_3$ und dann mit K_2CO_3 behandelt und aus den Kalisalzen Amide dargestellt (KLASON, VALLIN, *B.* 12, 1848).

a. ***o-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8SO_3 + 2H_2O$. *B.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure. Aus 4-Bromtoluol-2-Sulfonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (TERRY, *A.* 169, 27). Aus 4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen H (JENSSEN, *A.* 172, 235). Durch Behandeln des Diazoderivates von o-Toluidin mit schwefliger Säure (MÜLLER, *B.* 12, 1348). — *D.* Man tröpfelt, unter Abkühlen, 60 g Toluol in 150 g SO_3HCl, giefst die Lösung in Wasser und bringt das gefällte Oel in ein Kältegemisch, wodurch das Chlorid der p-Toluolsulfonsäure auskrystallisirt (NOYES, *Am.* 8, 176). — Die freie Säure bildet grofsblätterige Krystalle. Hält $2H_2O$ (KLASON, VALLIN, *B.* 12, 1851). Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Salicylsäure. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Cyankalium wird das Nitril der o-Toluylsäure gebildet (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 242). — $NH_4.\bar{A}$ (KL., V.). — $Na.\bar{A} + H_2O$ (KL., V.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Monokline Tafeln (T.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (KL., V.). — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 1 Thl. Salz löst sich in 26 Thln. Wasser von 12° (KL., V.). 100 Thle. Alkohol (von 94%) lösen, bei Siedehitze, 0,23 Thle. Salz (REMSEN, DASHIELL, *Am.* 15, 108). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (KL., V.). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (KL., V.). — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol (T.). Hält $1H_2O$; in Wasser schwer löslich (KL., V.). — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (KL., V.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (KL., V.). — $Ag.\bar{A}$ (KL., V.).

Chlorid $C_7H_7.SO_2.Cl$. Oelig.

Amid $C_7H_9NSO_2 = CH_3C_6H_4.SO_2.NH_2$. Zur Reinigung löst man es in siedendem Wasser und filtrirt, sobald die Lösung auf 70° herabgesunken ist (NOYES). — Oktaëder (aus Weingeist); tetragonale Krystalle (MÜGGE, *J.* 1879, 756). Schmelzp.: 153—154° (WOLKOW, *Z.* 1870, 327). Schmelzp.: 155° (NOYES). 1 Thl. löst sich in 958 Thln. Wasser von 9° und in 28 Thln. Alkohol bei 5° (KLASON, VALLIN). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, o-Sulfaminbenzoësäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in neutraler Lösung, entsteht zunächst das Anhydrid der o-Sulfaminbenzoësäure; arbeitet man in saurer Lösung, so erfolgt (durch $KMnO_4$) Oxydation zu o-Sulfobenzoësäure und HNO_3 (FAHLBERG, LIST, *B.* 21, 244).

b. ***m-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8SO_3 + H_2O$. *B.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure (?). Aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure mit Natriumamalgam (MÜLLER, *A.* 169, 47). Aus 4-Toluidin-3-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 202) und aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure (PAGEL, *A.* 176, 297) durch Austausch von NH_2 gegen H. Durch Behandeln eines m-Toluidindiazosalzes mit SO_2 (MÜLLER, *B.* 12, 1348). — Die freie Säure krystallisirt mit $1H_2O$ in zerfliefslichen, feinen Nadeln oder sehr dünnen Krystallschuppen (KLASON, VALLIN, *B.* 12, 1851). — $NH_4.\bar{A}$ (KLASON, VALLIN). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (M.). Hält $1H_2O$ (VALLIN, *B.* 19, 2953). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Blätter (M.). Hält $1H_2O$ (KL., V.). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (KL., V.). Monokline Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2$. Ist in kaltem Alkohol löslicher als in heifsem (M.). Hält $2\frac{1}{2}$ und $5H_2O$ (V.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Hält $1H_2O$; 1 Thl. Salz löst sich in 4,4 Thln. Wasser von 12° (KL., V.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 15,5 Thle. Salz (V.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (V.). — $Cd.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (V.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (PECHM.). Hält $2H_2O$ (M.; PAGEL; VALLIN); hält $3H_2O$ (KL., V.). — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (V.). — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (V.). — $Ag.\bar{A}$ (KL., V.). Stark glänzende Prismen (V.).

Chlorid $C_7H_7.SO_2.Cl$. Oel.

Amid $C_7H_9NSO_2 = C_7H_7.SO_2.NH_2$. Blättchen oder monokline Nadeln (NOYES, WALKER, *Am.* 8, 188). Schmelzp.: 107—108° (KLASON, VALLIN; KLASON, *B.* 19, 2887). 1 Thl. löst sich in 376,7 Thln. Wasser von 14° und in 5,74 Thln. Alkohol bei 14° (VALLIN). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder Chromsäuregemisch, m-Sulfaminbenzoësäure.

Nach NOYES (*Am.* 8, 177) ist die m-Toluolsulfonsäure von KLASON, VALLIN (*B.* 12, 1848) (aus C_7H_8 und SO_3HCl dargestellt) nur ein Gemisch der o- und p-Säure; ihr Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$ (Schmelzp.: 108°) war ein Gemisch von o- und p-Amid.

c. ***p-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8SO_3 + 4H_2O$. Blättchen oder Prismen (KLASON, VALLIN, *B.* 12, 1851). Schmelzp.: 92° (NORTON, OTTEN, *Am.* 10, 140). Beim Schmelzen mit über-

schüssigem Aetzkali werden p-Kresol und p-Oxybenzoësäure gebildet. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit ameisensaurem Natrium resultirt p-Toluylsäure (REMSEN, *B.* 8. 1412).

$NH_4.C_7H_7SO_3$ (KLASON, VALLIN). — Na.Ā. Krystallisirt mit $2H_2O$ blätterig oder, bei sehr niedriger Temperatur, mit $4H_2O$ in rektangulären Tafeln (VALLIN, *B.* 19, 2953). — K.Ā + H_2O. Sechsseitige Tafeln und Prismen. Trimetrische Krystalle (KÖBIG, *B.* 19, 1834). — Mg.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Grofse Tafeln (KL., V.). — Ca.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Monokline (?) Prismen (KL., V.). — Ba.$\bar{A}_2$. 1 Thl. Salz löst sich bei 12° in 4,8 Thln. Wasser (KL., V.). Krystallisirt oberhalb 30° in wasserfreien Blättern und unterhalb 30° mit $3H_2O$ in Nadeln (KELBE, *B.* 16, 622). — Zn.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$ (KL., V.). — Cd.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$ (KL., V.). — Pb.$\bar{A}_2$. Lange Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Salz der o-Säure. — Mn.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$ (KL., V.). — Cu.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$ (KL., V.). — Ag.Ā. Lange Tafeln (KL., V.).

Salze organischer Basen: NORTON, OTTEN, *Am.* 10, 140. — $NH_2(CH_3).C_7H_8SO_3$. Rosetten. Schmelzp.: 125°. Löst sich in 1,5 Thln. Wasser bei 23°; löslich in 10 Thln. Alkohol. — $NH(CH_3)_2.C_7H_8SO_3$. Schmelzp.: 78°. Löst sich in 1 Thl. Wasser bei 23°; löslich in 2 Thln. Alkohol. — $N(CH_3)_2.C_7H_8SO_3$. Schmelzp.: 92°. Löslich in 3,7 Thln. Wasser und in 4,3 Thln. Alkohol. — $NH_2(C_2H_5).C_7H_8SO_3$. Schmelzp.: 111°. Löslich in 7,7 Thln. Alkohol und in weniger als 1 Thl. Wasser. — $NH(C_2H_5)_2.C_7H_8SO_3$. Schmelzpunkt: 88°. Löslich in 1 Thl. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol. — $N(C_2H_5)_3.C_7H_8SO_3$. Schmelzp.: 65°. Löslich in 0,6 Thle. Wasser bei 22° und in 2 Thln. Alkohol.

Acetoximester $C_{10}H_{13}NSO_3 = C_7H_7.SO_2.O.N:C(CH_3)_2$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89° (WEGE, *B.* 24, 3538).

Aethylester $C_9H_{12}SO_3 = C_7H_7SO_3.C_2H_5$. Aus dem Chlorid (JAWORSKY, *Z.* 1865, 221) oder Bromid (OTTO, *A.* 142, 100) und Alkohol. Beim Behandeln von p-Toluolsulfinsäureäthylester mit $KMnO_4$ und Eisessig (OTTO, RÖSING, *B.* 19, 1226). — Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 1013). Schmelzp.: 32—33°. Siedep.: 173° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,1736 bei 32° (flüssig), 1,1578 bei 50° (KRAFFT, ROOS, *B.* 25, 2259).

Chlorid $C_7H_7SO_2.Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Trikline Krystalle (KÖBIG, *B.* 19, 1835). Schmelzp.: 69° (K.). Siedep.: 145—146° bei 15 mm (KRAFFT, ROOS). Wird sehr schwer von Wasser zerlegt. Wird von H_2S nicht verändert.

Bromid $C_7H_7SO_2.Br$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Brom (OTTO, *A.* 142, 98). — Monokline Säulen. Schmelzp.: 96°.

Jodid $C_7H_7SO_2.J$. *B.* Aus toluolsulfinsaurem Natrium und Jod (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 479). — Schwefelgelbes Pulver. Schmilzt, unter Bräunung, bei 84—85°. Leicht löslich in Aether und CS_2. Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser oder Alkohol entstehen p-Toluolsulfonsäure, Jod und wenig p-Toluoldisulfoxyd. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen p-Toluolsulfinsäure, KJ und KJO_3. Zinkäthyl erzeugt p-toluolsulfinsaures Zink.

Amid $C_7H_9NSO_2 = C_7H_7SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 137°. Löslich in 515 Thln. Wasser bei 9° und in 13,5 Thln. Alkohol bei 5° (KLASON, VALLIN, *B.* 12, 1853). Verhält sich wie eine Säure. Verdunstet man eine Lösung desselben in (1 Mol.) Aetzkali zur Trockne, so entzieht Alkohol dem Rückstande Nadeln des Salzes $C_7H_7SO_2.NHK$ + H_2O (WOLKOW, *Z.* 1870, 323).

Methylamid $C_8H_{11}NSO_2 = C_7H_7.SO_2.NH.CH_3$. Viereckige Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75° (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 241). Wenig löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol.

Aethylamid $C_9H_{13}NSO_2 = C_7H_7.SO_2.NH.C_2H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 58° (REMSEN, PALMER).

Succinyl-p-Toluolsulfonsäureamid $C_{11}H_{11}NSO_4 = C_7H_7SO_2.N.C_4H_4O_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäureamid und Succinylchlorid (WOLKOW, *Z.* 1870, 580). — Vierseitige Prismen (aus Aether). Sehr schwer löslich in Aether. Löst sich in Ammoniak; aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure ein Gemenge der Säuren $C_7H_7SO_2.N_2H_3.C_4H_4O_2$ und $(C_7H_7SO_2)_2.N_2H_2(C_4H_4O_2)$, von denen sich nur die erstere in kochendem Wasser löst.

Säure $C_7H_7SO_2.N_2H_3(C_4H_4O_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Entwickelt, beim Kochem mit Kali, Ammoniak. — $C_7H_7SO_2.N_2AgH_2(C_4H_4O_2)$ + H_2O. Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser.

Säure $(C_7H_7SO_2)_2N_2H_2(C_4H_4O_2)$. Unlöslich in siedendem Wasser, krystallisirt (aus heifsem Alkohol) in flachen Nadeln. Die Lösung in NH_3 giebt mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ Niederschläge von $(C_7H_7SO_2)_2N_2.C_4H_4O_2.Ba$, resp. $(C_7H_7SO_2)_2.N_2.C_4H_4O_2.Ag_2$.

Säure $(C_7H_7SO_2).NH(C_4H_4O_2)(OH)$. Kocht man das Rohprodukt der Einwirkung von Succinylchlorid auf p-Toluolsulfonsäure mit Wasser aus, so bleibt die zweibasische Säure ungelöst, während die Säure $C_7H_7SO_2.NH.C_4H_4O_2(OH)$ in Lösung geht (WOLKOW). Diese bildet flache Nadeln, zerlegt kohlensaure Salze und giebt, nach dem Neutralisiren durch Natron, mit Silberlösung einen Niederschlag $(C_7H_7SO_2).N.C_4H_4O_2.Ag_2O$.

d. ***Benzylsulfonsäure, Methylphen-1¹-Sulfonsäure*** $C_6H_5.CH_2.SO_3H$. Entspricht vollkommen den Sulfonsäuren der Fettreihe. Analog jenen entsteht sie bei der Oxydation von Benzyldisulfid $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$ mit Salpetersäure (BARBAGLIA, *B.* 5, 688). Leichter gewinnt man sie durch Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 50). Beim Erhitzen von Methylbenzylketon mit Vitriolöl (KREKELER, *B.* 19, 2625). — *D.* Man kocht (1 Mol.) Benzylchlorid mit der koncentrirten Lösung von (1 Mol.) Na_2SO_3, krystallisirt das erhaltene Natriumsalz aus Alkohol um und zerlegt es dann, in koncentrirter wässeriger Lösung, mit der äquivalenten Menge $BaCl_2$. Das ausgefällte Baryumsalz reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser (G. MOHR, *A.* 221, 216). — Die freie Säure bildet sehr hygroskopische Krystalle. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen Benzylchlorid, $SOCl_2$ und $POCl_3$; beim Erhitzen desselben mit KCN wird Benzylcyanid erhalten (BARBAGLIA, *B.* 5, 270). Beim Schmelzen mit Kali werden Toluol, Benzoësäure und ein krystallisirter, flüchtiger Körper gebildet (OTTO, *B.* 13, 1288). — Salze: BÖHLER. — $K.C_7H_7SO_3 + H_2O$. Rhombische Säulen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallblätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Krystallschuppen.

Chlorid $C_7H_7ClSO_2 = C_6H_5.CH_2.SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (PECHMANN, *B.* 6, 534). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Aether und in warmem Benzol (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1286). Zerfällt, beim Erhitzen, in SO_2 und Benzylchlorid.

Amid $C_7H_9NSO_2 = C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 102° (OTTO, LÜDERS); 105° (PECHMANN). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Toluoldisulfonsäuren $C_7H_8S_2O_6 = CH_3.C_6H_3(SO_3H)_2$. a. ($\alpha$)-***Toluol-2,4-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (HAKANSON, *B.* 5, 1085), und zwar sowohl von p- als auch von o-Toluolsulfonsäure (KLASON, BERG, *B.* 13, 1170); aus Toluol und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (GNEHM, FORRER, *B.* 10, 542); beim Einleiten von Toluoldampf in, auf 240° erhitzte, gewöhnliche Schwefelsäure (GNEHM, *B.* 10, 1276). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit koncentrirter oder rauchender Schwefelsäure (FAHLBERG, *B.* 12, 1052). Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 230° von je 10 g Toluol mit 1 g P_2O_5 und 2 g Vitriolöl (SENHOFER, *A.* 164, 126; KLASON, *B.* 19, 2890). — Die freie Säure ist dickflüssig. Beim Schmelzen der Säure mit Aetzkali entstehen Isoorcin und Salicylsäure. Chromsäuregemisch oxydirt langsam zu Disulfobenzoësäure. — $(NH_4)_2.C_7H_6(SO_3)_2 + H_2O$. Sechsflächige Prismen oder Tafeln. — $Na_2.\bar{A} + 7H_2O$. Grofse, viereckige Prismen. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Krystallkrusten. — $Mg.\bar{A} + 8H_2O$. Sechsseitige Prismen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt schwer. 1 Thl. Salz wird bei 17° von 1,33 Thln. Wasser gelöst (H.). Unlöslich in Alkohol. (Unterschied von den Toluolmonosulfonsäuren. Reinigen des Disulfonsäuresalzes durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol.) — $Zn.\bar{A} + 8H_2O$. — $Cu.\bar{A} + 8H_2O$. Lange, breite, vierseitige Prismen. — $Ag_2.\bar{A} + 2H_2O$ (SENHOFER).

Chlorid $CH_3.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 52°.

Amid $C_7H_{10}N_2S_2O_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Prismen. Schmelzp.: 185—186°. Ziemlich löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht löslich in Ammoniak (FAHLBERG). Giebt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Disulfaminbenzoësäure; leitet man während dieser Oxydation CO_2 ein, so wird keine Disulfaminsäure gebildet, sondern Disulfobenzoësäure. Diese Säure entsteht auch, obwohl schwieriger, bei der Oxydation des Toluoldisulfonsäureamids mit Chromsäuregemisch (FAHLBERG, *Am.* 2, 192).

b. (β)-***Toluol-2,5-Disulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 2,3-Säure, durch drei- bis vierstündiges Erhitzen auf 180° von 1 Thl. m-Toluolsulfonsäure mit 2½ Thln. stark rauchender Schwefelsäure (KLASON, *B.* 19, 2888; vgl. HAKANSON, *B.* 5, 1085). Man bindet die rohen Säuren an Baryt, stellt die Chloride dar, krystallisirt diese aus CS_2 um und zerlegt sie hierauf durch Baryt. Man verdampft die wässerige Lösung und filtrirt die, in der Wärme, zuerst sich abscheidenden Krystalle des Salzes der 2,5-Säure ab. Dieselbe Säure entsteht, wenn man in 2-Toluidin-5-Sulfonsäure die Aminogruppe gegen SH austauscht und die gebildete Thiokresolsulfonsäure durch $KMnO_4$ oxydirt (KLASON, *B.* 20, 354). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Spitze Prismen. Ziemlich leicht löslich. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,9 Thle. wasserfreies Salz. Ist in warmem Wasser nicht viel löslicher.

Chlorid $CH_3.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Glänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 96° (KLASON). Schwer löslich in Aether, leicht in CS_2.

Amid $C_7H_{10}N_2S_2O_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 224° (KLASON). Schwer löslich in Wasser.

c. (γ)-***Toluol-2,3-Disulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 2,5-Säure (s. d.), aus m-Toluolsulfonsäure und $H_2S_2O_7$ bei 180° (KLASON, *B.* 19, 2889). Durch Behandeln von

p-Jodtoluoldisulfonsäure mit Natriumamalgam (L. RICHTER, *A.* 230, 326). — Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2 H_2O$. Dicke Prismen. Leicht löslich in warmem Wasser.

Chlorid $CH_3.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Prismen. Schmelzp.: 94—95° (RICHTER; KLASON). Ziemlich leicht löslich in Aether, viel weniger in Ligroïn.

Amid $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 214° (KLASON), 210° (RICHTER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in NH_3 und Alkohol.

d. ***Toluol-3,4-Disulfonsäure.*** *B.* Man verwandelt 4-Toluidin-3-Sulfonsäure in ein Diazoderivat, führt dies durch alkoholisches K_2S in p-Thiokresol-m-Sulfonsäure über und oxydirt Letztere durch $KMnO_4$ KLASON, *B.* 20, 356). — Aeufserst leicht löslich. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen, bei gewöhnlicher Temperatur, 0,15 Thle. Nicht viel mehr löslich in kochendem Wasser.

Chlorid $C_7H_6S_2O_4Cl_2$. Schmelzp.: 111° (KLASON). Leicht löslich in $CHCl_3$, schwieriger in Aether (H.).

Amid $C_7H_{10}N_2S_2O_4$. Schmilzt bei 235—239° unter geringer Zersetzung (KLASON). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

e. ***Toluol-2,6-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von p-Bromtoluoldisulfonsäure mit Natriumamalgam (KORNATZKI, *A.* 221, 199). — $K_2.\bar{A}$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in seideglänzenden, feinen Nadeln gefällt.

Chlorid $C_7H_6S_2O_4.Cl_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86,5° (KORNATZKI). Leicht löslich in Aether, weniger in Ligroïn.

Amid $C_7H_{10}N_2S_2O_4$. Lange, feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 260° (K.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

f. ***(s)-Toluol-3,5-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen des Diazoproduktes der o-Toluidin-3,5-Disulfonsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 135—140° (HASSE, *A.* 230, 295). — $K_2.C_7H_6S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol.

Chlorid $C_7H_6(SO_2Cl)_2$. Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 132° (HASSE).

Das **Amid** krystallisirt (aus Wasser) in kleinen, glänzenden Blättchen. Es schmilzt oberhalb 230° (HASSE).

2,4,6-Toluoltrisulfonsäure $C_7H_8S_3O_9 + 6H_2O = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_3 + 6H_2O$. *D.* Man erhitzt 1 Mol. 2,4-toluoldisulfonsaures Kalium mit 3 Mol. $SO_3.HCl$ allmählich auf 240°, stellt aus der gebildeten Säure erst ein Baryum-, dann das Kaliumsalz dar und zerlegt dieses durch PCl_5. Das erhaltene Chlorid wird erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen und endlich, durch Erhitzen mit 12 Thln. Wasser auf 130—140°, zerlegt (KLASON, *B.* 14, 307). — Lange, feine Nadeln. Verliert bei 100° $3H_2O$ und schmilzt dann bei 145°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_3.C_7H_5S_3O_9 + 3^1/_2 H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_5S_3O_9)_2 + 14H_2O$. Krystalle, in Wasser leicht löslich. — $Pb_3(C_7H_5S_3O_9)_2 + 8H_2O$. Undeutliche Krystalle.

Chlorid $C_7H_5(SO_2Cl)_3$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 153° (KLASON). Sehr schwer löslich in siedendem Aether.

Amid $C_7H_{11}N_3S_3O_6 = C_7H_5(SO_2.NH_2)_3$. Mikroskopische Krystalle. Schmilzt oberhalb 300° (KL.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Ammoniak.

4-Fluortoluol-2-Sulfonsäuren $C_7H_7FlSO_3 = CH_3.C_6H_3Fl.SO_3H$. *B.* Aus der entsprechenden p-Toluidin-2-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Fl (ROODE, *Am.* 13, 219). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schüppchen.

Amid $C_7H_8FlNSO_2 = CH_3.C_6H_3Fl.SO_2.NH_2$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 155° (ROODE). Leicht löslich in Alkohol.

Chlortoluolsulfonsäuren $C_7H_7ClSO_3 = CH_3.C_6H_3Cl.SO_3H$.

a. ***6-Chlortoluol-3-Sulfonsäure*** $C_7H_7ClSO_3 + ^1/_2 H_2O$. *B.* Aus o-Chlortoluol und rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 790; WYNNE, *Soc.* 61, 1073). Aus 2-Toluidin-5-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (WYNNE, *Soc.* 61, 1040). — Lange Prismen. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + ^1/_2 H_2O$. — $K.\bar{A} + ^1/_2 H_2O$. Grofse, quadratische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + ^1/_2 H_2O$. Reguläre, blaue Krystalle (charakteristisch).

Chlorid $C_7H_6Cl_2SO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.SO_2Cl$. Perlmutterglänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60—65° (W.).

Bromid $C_7H_6ClBrSO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.SO_2Br$. Dünne, flache Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 67,5° (W.).

Das **Amid** schmilzt bei 128°.

b. ***2-Chlortoluol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen des Amids (s. u.) dieser Säure mit HCl auf 150° (PAYSAN, *A.* 221, 212). — Braunes Oel. — K.Ā. Perlmutterglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.— Ca.$\bar{A}_2$. Glänzende, dünne, rhombische Blättchen.

Chlorid $C_7H_6ClSO_2.Cl$. Flüssig (PAYSAN).

Amid $C_7H_8ClNSO_2 = C_7H_6Cl.SO_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Sulfamids von Diazoamidotoluol (erhalten durch Einleiten von HNO_2 in ein Gemenge von 2-Toluidin-4-Sulfamid $CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_2.NH_2$ und Weingeist) mit Salzsäure (PAYSAN). $NH_2.SO_2.C_7H_6N_2.NH.C_7H_6.SO_2.NH_2 + HCl = NH_2.SO_2.C_7H_6Cl + NH_2.SO_2.C_7H_6.NH_2 + N_2$. — Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Wasser.

c. ***3-Chlortoluolsulfonsäure.*** *B.* Aus 3-Chlortoluol und H_2SO_4 (WYNNE, *Soc.* 61, 1075). — Na.Ā + H_2O. Monokline (POPE, *Soc.* 61, 1077) Krystalle. — K.Ā. Dünne, monokline (POPE) Tafeln. — Ba.A_2 + H_2O. Schuppen.

Chlorid $CH_3.C_6H_3Cl.SO_2Cl$. Lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53° (WYNNE).

Das **Amid** schmilzt bei 182° (W.).

Sulfonsäuren des p-Chlortoluols. Beim Lösen von p-Chlortoluol in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (3 und 2), die man durch Binden an Baryt trennt. Erst krystallisirt das Salz der 3-Säure in Blättern (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 362; WYNNE, *Soc.* 61, 1078).

d. ***4-Chlortoluol-2-Sulfonsäure.*** Da diese Säure auch aus p-Amino-o-Toluolsulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht (JENSSEN, *A.* 172, 239; ROODE, *Am.* 13, 221), so ist sie 4-Chlortoluol-2-Sulfonsäure.

Na.Ā + H_2O. Schuppen (WYNNE). — Ba.$\bar{A}_2$ + $1^1/_2 H_2O$. Kleine Krystallkörner. 1 Thl. Salz löst sich in 51,5 Thln. Wasser von 16° (VOGT, HENNINGER). — HÜBNER und MAJERT beobachteten folgende Salze. K.Ā + H_2O. Krystallisirt wasserfrei (ROODE). — Ca.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Grofse Tafeln. In Gegenwart geringer Verunreinigungen krystallisirt das Salz in Warzen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 14,5°. — Pb.$\bar{A}_2$ + $8H_2O$. — Cu.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$.

e. ***4-Chlortoluol-3-Sulfonsäure.*** Die freie Säure bildet zerfliefsliche Nadeln. Beim Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit 2 Thln. Aetzkali werden Orcin, Salicylsäure, neben wenig p-Oxybenzoësäure, und Kresol gebildet.

$Na.C_7H_6ClSO_3 + H_2O$. Lange Nadeln (W.). — K.Ā + $^1/_2 H_2O$. Blättchen (V., H.). Hält $^1/_3 H_2O$ (W.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Längliche, rhombische Blättchen. 1 Thl. Salz löst sich in 175 Thln. Wasser von 16,5°. Krystallisirt auch mit $1H_2O$. — Cd.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Nadeln.

Ganz abweichend sind die Angaben von HÜBNER und MAJERT (*B.* 6, 793) über die Salze der 2- (und 3-) Säure. — Na.Ā + $5H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 7 Thln. Wasser von 14,5°. ENGELBRECHT (*B.* 7, 796) giebt die Formel Ba.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$ und hat aufserdem die Salze Pb.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$ und Cu.$\bar{A}_2$ + $10H_2O$ dargestellt.

Amid $C_7H_8ClNSO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.SO_2.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von p-Toluidin-o-Sulfamid $CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_2.NH_2$ und koncentrirter HCl (HEFFTER, *A.* 221, 209). — Nadeln. Schmelzp.: 138°. Behandelt man das Amid, in Gegenwart von HNO_3, mit salpetriger Säure, so entsteht eine Diazoverbindung, welche, beim Kochen mit absolutem Alkohol, Chlortoluolsulfonsäure liefert.

f. ***p-Chlorbenzylsulfonsäure, 4-Chlortoluol-1¹-Sulfonsäure*** $p-C_6H_4Cl.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 56). — Die Säure giebt, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure und Salicylsäure (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 372).

Salze: JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 159. — Na.Ā. Grofse, trikline Tafeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J., W.). — K.Ā + H_2O. Blättchen (aus Alkohol). Wasserfrei (J., W.). In Alkohol löslicher als das Natriumsalz (V., H.). — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$ und + $7H_2O$ (J. W.). — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Hält $2H_2O$ (J., W.). Büschelförmig vereinigte Nadeln. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O (J., W.). — OH.Pb.Ā + H_2O (B.). Beim Kochen der freien Säure mit $Pb(OH)_2$. — Schuppen (B.). Hält $2H_2O$ (J., W.). — Pb.$\bar{A}_2$.2PbO (J., W.). — Cu.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$ (J., W.).

Chlorid $C_7H_6ClSO_2.Cl$. Schmelzp.: 85,5° (JACKSON, WHITE).

Dichlortoluolsulfonsäuren $C_7H_6Cl_2SO_3 = CH_3.C_6H_2Cl_2.SO_3H$. a. ***2, 3-Dichlortoluolsulfonsäure.*** *B.* Aus 2,3-Dichlortoluol und rauchender Schwefelsäure (SEELIG, *A.* 237, 159). — Na.Ā + H_2O. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O. Blättchen. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Blättchen.

b. ***2,4-Dichlortoluolsulfonsäure.*** *B.* Aus 2,4-Dichlortoluol und rauchender Schwefelsäure (SEELIG). — Na.Ā + $1^1/_2 H_2O$. Lange, dünne Nadeln. — Ca.$Ā_2$ + $3H_2O$. Lange, dünne Nadeln. In Wasser löslicher als das Calciumsalz der 2,3-Dichlortoluolsulfonsäure. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Krystallisirt auch mit $2H_2O$.

c. ***2,5-Dichlortoluolsulfonsäure*** (WYNNE, *Soc.* 61, 1050). — Na.Ā + $1^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. — K.Ā Lange Nadeln. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Täfelchen.

Chlorid $C_7H_5Cl_3SO_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.SO_2Cl$. Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 43° (WYNNE).

Das **Amid** schmilzt bei 191° (W.).

d. ***3,4-Dichlortoluolsulfonsäure*** (WYNNE, *Soc.* 61, 1060). — Na.Ā + H_2O. Lange, Nadeln. — K.Ā. Dünne, lange Nadeln. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_5Cl_3SO_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.SO_2Cl$. Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 82° (W.).

Das **Amid** schmilzt bei 189° (W.).

Trichlortoluolsulfonsäuren $C_7H_5Cl_3SO_3 = CH_3.C_6HCl_3.SO_3H$. a. ***3,4,5-Trichlortoluolsulfonsäure*** (WYNNE, *Soc.* 61, 1069). — Na.Ā + $^1/_2 H_2O$. Nadeln. — K.Ā. Schuppen. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Schuppen. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_4Cl_4SO_2 = CH_3.C_6HCl_3.SO_2Cl$. Kurze Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 88° (WYNNE).

b. ***Sulfonsäuren des 2,3,4-Trichlortoluols.*** *B.* Beim Schütteln von 2,3,4-Trichlortoluol mit rauchender Schwefelsäure bei 60° entstehen zwei Sulfonsäuren (SEELIG, *A.* 237, 136).

1. α-Säure. Entsteht in überwiegender Menge. — Na.Ā + $4^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln oder Blättchen. Verliert an der Luft $3^1/_2 H_2O$.

2. β-Säure. Na.Ā + H_2O. Blättchen.

Bromtoluolsulfonsäuren $C_7H_7BrSO_3 = CH_3.C_6H_3Br.SO_3H$. a. ***6-Bromtoluol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Aus o-Bromtoluol und rauch. Schwefelsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 31). Aus gebromter p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (PECHMANN, *A.* 173, 212). Aus o-Toluidin und rauchender Schwefelsäure (PAGEL, *A.* 176, 294; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1943).

Na.Ā + $^1/_2 H_2O$. — K.Ā + $^1/_2 H_2O$. — Ca.$Ā_2$. Löslich in ungefähr 60 Thln. Wasser von 14°. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Rhomboïdale Tafeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 288 Thln. Wasser bei 14°. — Pb.Ā + $2H_2O$ (H., P.). Hält $3H_2O$ (PECHMANN). 1 Thl. Salz löst sich in 192 Thln. Wasser von 18°.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 61°.

Bromid $C_7H_6Br_2SO_2 = CH_3.C_6H_3Br.SO_2Br$. Glänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63,5° (WYNNE, *Soc.* 61, 1041).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 147°.

b. ***2-Bromtoluol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Aminotoluol-4-Sulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Brom (HAYDUCK, *A.* 172, 205). — K.Ā. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$Ā_2$ + $2^1/_2 H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 54° (HAYDUCK).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 151° (HAYDUCK).

c. ***6-Bromtoluol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben der 5-Sulfonsäure, aus o-Bromtoluol und rauchender Schwefelsäure (MILLER, *Soc.* 61, 1030). Man bindet die rohe Säure an Baryt; zunächst krystallisirt das Salz der 5-Sulfonsäure. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Schuppen.

d. ***Sulfonsäuren des m-Bromtoluols.*** 1. ***Säuren aus m-Bromtoluol.*** Nach WROBLEWSKI (*A.* 168, 166) entstehen, beim Lösen vom m-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure, drei Sulfonsäuren, von denen die α-Säure sich in überwiegender Menge bildet. Man bindet an Baryt und erhält zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β- und endlich das der γ-Säure. Nach GRETE (*A.* 177, 233) entsteht nur eine Sulfonsäure (= α-Säure von WROBLEWSKI).

α-Säure. Sie liefert, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure. — Salze: GRETE. — Mg.$Ā_2$ + $6H_2O$. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. — Sr.$Ā_2$ + H_2O. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Breite Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 0,528 Thle. Salz (W.) — Pb.$Ā_2$ + $3H_2O$. — Cu.$Ā_2$ + $4H_2O$.

β-Säure. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure. — K.Ā. — Ca.$Ā_2$ + $5H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $3H_2O$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 1,452 Thle. Salz. — Pb.$Ā_2$ + $3H_2O$.

γ-Säure. Entsteht nur in sehr geringer Menge. — Ba.$Ā_2$ + $2^1/_2 H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 5,248 Thle. Salz.

2. ***Säure aus p-Amino-o-Toluolsulfonsäure.*** *B.* Die p-Amino-o-Toluolsulfonsäure wird bromirt und in der erhaltenen Bromaminosulfonsäure die NH_2-Gruppe eliminirt (WECKWARTH, *A.* 172, 196). — Die freie Säure krystallisirt. Sie scheidet, beim Erhitzen mit Silberoxyd, AgBr ab (vgl. PAGEL, *A.* 176, 301).

$Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ und $5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid. Flüssig, erstarrt im Kältegemisch krystallinisch.

Amid. Nadeln. Schmelzp.: 162—165° (WECKWARTH).

3. ***3-Bromtoluol-5-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 3-Brom-2-Toluidin-5-Sulfonsäure oder aus 4-Brom-4-Toluidin-3-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1944). — Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 280—300°, Orcin.

Chlorid. Schmelzp.: 52°.

Amid. Schmelzp.: 138—139°.

4. ***Säure aus Toluidinsulfonsäure.*** *B.* Toluol wird in rauchender Schwefelsäure gelöst, dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) behandelt und das Gemenge der Nitrosäuren mit Schwefelammonium reducirt (WECKWARTH, *A.* 172, 193). Erst krystallisirt 4-Amino-2-Toluolsulfonsäure, dann eine isomere Säure, in welcher man die NH_2-Gruppe gegen Brom austauscht (HAYDUCK, *A.* 177, 57). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kugelige Massen, in heifsem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem.

Chlorid. Oel, erstarrt allmählich krystallinisch.

Amid. $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Warzen. Schmilzt nicht bei 230°.

e. ***Sulfonsäuren des p-Bromtoluols.*** Beim Lösen von reinem p-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure, bei gelinder Wärme, entstehen zwei Sulfonsäuren. Neutralisirt man mit Baryt, so krystallisiren zunächst schwer lösliche Tafeln des Salzes der 2-Säure. Später krystallisiren Nadeln oder Säulen des sehr leicht löslichen Salzes der 3-Säure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 6).

f. ***4-Bromtoluol-2-Sulfonsäure.*** Dieselbe Säure entsteht aus p-Toluidin-2-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (JENSSEN, *A.* 172, 237). — Die freie Säure hat ein grofsblätteriges Gefüge. Sie ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Von Chromsäuregemisch wird sie zu p-Bromsulfobenzoësäure oxydirt. Natriumamalgam erzeugt o-Toluolsulfonsäure.

Salze: HÜBNER, POST. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schuppen (ROODE, *Am.* 13, 222). — $Mg.\bar{A}_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$ (?). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rhombische Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2.Cl$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 35° (H., P.).

Amid $C_7H_8BrNSO_2 = C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 166—167° (HÜBNER, POST).

g. ***4-Bromtoluol-3-Sulfonsäure*** $C_7H_7BrSO_3 + H_2O$. *B.* Die Säure entsteht in geringerer Menge als die 2-Säure. Sie bildet sich auch aus 4-Toluidin-3-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (PECHMANN, *A.* 173, 207; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1947). — Die freie Säure ist grofsblätterig. Verliert bei 100°, aber nicht über H_2SO_4, das Krystallwasser. Schmelzp.: 105—110° (P.). Vom Chromsäuregemisch wird sie zu p-Brombenzoë-m-Sulfonsäure oxydirt.

Salze und Derivate: PECHMANN. — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Lange rhombische Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2.Cl$. Oel, erstarrt nach längerer Zeit und liefert dann bei 62° schmelzende Krystalle (aus Aether) (PECHMANN).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (HÜBNER, POST).

h. ***p-Brombenzylsulfonsäure, 4-Bromtoluol-1¹-Sulfonsäure*** $C_6H_4Br.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen von p-Diazobenzylsulfonsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\CH_2.SO_2\end{matrix}\right\rangle N$ mit Bromwasserstoffsäure (G. MOHR, *A.* 221, 222). Aus p-Brombenzylbromid und K_2SO_3 (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* 5, 264). — $K.\bar{A}$. Flache Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen 6,6 Thle. Salz (J., H.). — $Ca.\bar{A}_2$. Lange Tafeln. Leicht löslich in Wasser (J., H.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln. Die wässerige Lösung hält bei 18° 40,5% wasserfreies Salz (J., H.). Hält $\frac{1}{2}H_2O$ (M.). — $Pb.\bar{A}_2$. Lange Nadeln. Die wässerige Lösung hält bei 18° 2,0% Salz (J., H.).

Chlorid $C_7H_6BrSO_2.Cl$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 107° (M.); 115° (J., H.). Leicht löslich in Aether und Benzol, wenig in kaltem Alkohol, CS_2, Ligroïn und Eisessig.

Bromtoluoldisulfonsäuren $C_7H_7BrS_2O_6 = CH_3.C_6H_2Br(SO_3H)_2$. a. ***2-Bromtoluol-3,5-Disulfonsäure.*** *B.* Aus o-Toluidindisulfonsäure durch Austausch der Aminogruppe gegen Brom (HASSE, *A.* 230, 295). — $Ba.C_7H_5BrS_2O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln.

Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das **Chlorid** krystallisirt, aus Aether, in Prismen. Schmelzp.: 90° (HASSE).

Das **Amid** schmilzt bei 236—238° (H.).

b. ***p-Bromtoluoldisulfonsäure.*** *B.* Beim Einleiten von SO_3 in ein Gemenge aus gleichen Raumtheilen p-Bromtoluol und rauchender Schwefelsäure (KORNATZKI, *A.* 221, 192). — Sehr zerfließliche, blumenkohlartige Krystalle. Liefert bei längerem Kochen mit höchst conc. HNO_3: Dibromnitrotoluolsulfonsäure, Nitrotoluoldisulfonsäure, H_2SO_4 und Disulfobrombenzoësäure. — $K_2.C_7H_5BrS_2O_6 + H_2O$. Feine Nadeln oder lange, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Derbe Prismen oder feine Nadeln und Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Atlasglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_5BrCl_2S_2O_4 = CH_3.C_6H_2Br(SO_2Cl)_2$. Große, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 99° (KORNATZKI).

Amid $C_7H_9BrN_2S_2O_4 = CH_3.C_6H_2Br(SO_2.NH_2)_2$. Undeutliche Krystalle. Schmilzt oberhalb 260° (KORNATZKI). Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

c. ***p-Bromtoluoldisulfonsäure.*** *B.* Aus p-Toluidindisulfonsäure durch Austausch der Aminogruppe gegen Brom (L. RICHTER, *A.* 230, 324). — Krystallmasse. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Seideglänzende, verfilzte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Seideglänzende Nadeln Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_5BrS_2O_4.Cl_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 133° (RICHTER). Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn.

Amid $C_7H_5Br(SO_2.NH_2)_2$. Lange Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 240° (RICHTER). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Dibromtoluolsulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_3 = CH_3.C_6H_2Br_2.SO_3H$. a. ***5,6-Dibromtoluol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 3-Brom-2-Toluidin-5-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (WYNNE, *Soc.* 61, 1038). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Dünne, lange Nadeln. — $K.\bar{A}$. Lange Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_7H_5Br_2ClSO_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.SO_2Cl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93° (WYNNE).

Bromid $C_7H_5Br_3SO_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.SO_2.Br$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97° (W.).

Das **Amid** schmilzt bei 214° (W.).

b. ***Derivat der 6-Bromtoluol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Die 2-Bromtoluol-5-Sulfonsäure wird nitrirt und in der entstandenen Bromnitrotoluolsulfonsäure die NO_2-Gruppe gegen Brom ausgetauscht (SCHÄFER, *A.* 174, 365). — Die freie Säure ist ein Syrup. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser.

2,3,5-Tribromtoluol-4-Sulfonsäure $C_7H_5Br_3SO_3 = CH_3.C_6HBr_3.SO_3H$. *B.* o-Amino-p-Toluolsulfonsäure wird durch Brom in Dibrom-o-Amino-p-Toluolsulfonsäure übergeführt und in letzterer Säure die NH_2-Gruppe gegen Brom ausgewechselt (HAYDUCK, *A.* 174, 354). Aus der 3,5-Dibrom-o-Toluidin-4-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (CLAUS, IMMEL, *A.* 265, 77). — Die freie Säure ist eine zerfließliche, feste Masse. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen, in Wasser sehr schwer löslich.

Chlorid. Oel (HAYDUCK).

Amid. Pulver (H.). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Jodtoluolsulfonsäuren $C_7H_7JSO_3 = CH_3.C_6H_3J.SO_3H$. a. ***o-Jodtoluolsulfonsäure.*** *B.* Aus o-Jodtoluol und SO_3 (MABERY, PALMER, *Am.* 6, 170). — Flüssig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

b. ***p-Jodtoluolsulfonsäure.*** p-Jodtoluol giebt mit Schwefelsäureanhydrid zwei Sulfonsäuren, welche man, durch Binden an Baryt, trennt. Erst krystallisirt das Salz der β-Säure, dann jenes der α-Säure (GLASSNER, *B.* 8, 560). — *D.* p-Jodtoluol wird in $CHCl_3$ gelöst und ganz allmählich mit der berechneten Menge SO_3 (in $CHCl_3$ gelöst) versetzt.

α-Säure. $Ba(C_7H_6JSO_3)_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln, sehr löslich in Wasser.

o-(β)-Säure. Entsteht auch aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (ROODE, *Am.* 13, 223). — $Na.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. Wenig löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$.

Amid $C_7H_6J.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179° (GLASSNER).

p-Jodtoluoldisulfonsäure $C_7H_7JS_2O_6 = CH_3.C_6H_2J(SO_3H)_2$. *B.* Aus p-Toluidindisulfonsäure durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (L. RICHTER, *A.* 230, 325). — Lange, feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$.

Kleine Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorid $C_7H_5Cl_2JS_2O_4 = CH_3.C_6H_2J(SO_2Cl)_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 143° (RICHTER, *A.* 230, 325). Sehr schwer löslich in Aether.

Amid. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—132° (RICHTER). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Nitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_7NSO_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2)SO_3H$.

a. ***2-Nitrotoluol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen von p-Toluidin-m-Sulfonsäure in rauchende Salpetersäure entsteht ein Nitrodiazoderivat $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$, das beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter erhöhtem Druck, in 2-Nitrotoluol-3-Sulfonsäure übergeht (PECHMANN, *A.* 173, 214). Durch Reduktion kann daraus 2-Amino-3-Toluolsulfonsäure dargestellt werden, die, beim Erhitzen mit Kali, o-Toluidin liefert. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Das **Chlorid** schmilzt bei 58,5° und das **Amid** bei 163,5° (FOTH, *A.* 230, 308).

b. ***2-Nitrotoluol-5-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen des Diazoderivates der 2-Nitro-p-Toluidin-5-Sulfonsäure mit absolutem Alkohol, im Rohr, auf 100° (FOTH, *A.* 230, 305). — Sehr leicht löslich. — Das Ba- und Pb-Salz sind sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Chlorid $C_7H_6ClNSO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$. Dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (FOTH). Leicht löslich in Aether und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Das **Amid** bildet lange, glänzende Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Schmelzp.: 133,5° (FOTH).

c. ***2-Nitrotoluol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen von o-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure; beim Nitriren von p-Toluolsulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 18; BEK, *Z.* 1869, 210). — Verhält sich gegen Zinkstaub und Kalilauge wie 4-Nitro 2-Toluolsulfonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 0,579 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,761—0,785 Thle. wasserfreies Salz.

Chlorid $C_7H_6(NO_2).SO_2Cl$. Oel (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 23).

Amid $C_7H_8N_2SO_4 = C_7H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Vierseitige rhombische Säulen. Schmelzp.: 128° (OTTO, GRUBER).

d. ***m-Nitrotoluolsulfonsäure.*** Beim Lösen von m-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure scheinen mehrere Sulfonsäuren zu entstehen (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 27). Bindet man die Säuren an Baryt, so krystallisirt zunächst folgendes Salz:

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ in Warzen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 1,145 Thle. wasserfreies Salz. — Das daraus dargestellte Bleisalz $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt in kleinen Körnern. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 3,62 Thle. des wasserfreien Salzes.

e. ***Säure*** von PAGEL, *A.* 176, 304. Beim Lösen von p-Amino-o-Toluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure entsteht eine Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$, die beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter einem Ueberdruck von 250 mm Quecksilber, in Nitrotoluol-o-Sulfonsäure übergeht. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

f. ***4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure*** $C_7H_6(NO_2).SO_3H + 2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Lösen von p-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 8). Die Säure und ihre Salze sind eingehend von JENSSEN untersucht (*A.* 172, 230). — Die freie Säure krystallisirt in Säulen oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmilzt bei 133,5° und im wasserfreien Zustande bei 130°. 100 Thle. wässeriger Lösung halten bei 33° 67,71 Thle. krystallisirter Säure. Beim Erwärmen mit Natronlauge (von 17° B.) entsteht p-Dinitrosostilbendisulfonsäure. Liefert, beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge, erst p-Azotoluoldisulfonsäure und dann p-Amino-o-Toluolsulfonsäure. Wendet man überschüssige Kalilauge an und kocht von Anfang an stark, so entsteht Diaminostilbendisulfonsäure $NH_2.C_6H_3(SO_3H).CH:CH.C_6H_3(SO_3H).NH_2$. Beim Ersatz der Nitrogruppe durch Wasserstoff entsteht o-Toluolsulfonsäure (JENSSEN, vgl. ASCHER, *A.* 161, 8). — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen (HAUSSER, *Bl.* [3] 3, 798). — $K.\bar{A}$. 100 Thle. H_2O lösen bei 16° 2,62 Thle. wasserfreies Salz (NOYES, *Am.* 8, 169). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (H., R.); hält $1H_2O$ (SCHWANERT, *A.* 186, 351). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ (HART, *Am.* 1, 349; vgl. *B.* 10, 1046). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallbüschel (JAWORSKY, *Z.* 1865, 222). 100 Thle. Wasser lösen bei 18,5° 3,34 Thle. wasserfreies Salz (B., Z.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 15,3 Thle. wasserfreies Salz (B., K.). Hält $2H_2O$ (SCHWANERT).

Chlorid $C_7H_6(NO_2).SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 43—44,5°.

Amid $C_7H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in

kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Anhydro-p-Nitro-o-Sulfaminbenzoësäure oxydirt (NOYES, *Am.* 8, 168).

g. ***Nitrobenzylsulfonsäure, Methyl-4-Nitrophen-1¹-Sulfonsäure*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Benzylsulfonsäure in rauch. Salpetersäure (BÖHLER, *A.* 154, 55). Es entsteht hierbei eine p-Säure, neben kleinen Mengen der o-Säure (G. MOHR, *A.* 221, 216). Behandelt man das rohe Säuregemenge, in alkalischer Lösung, mit $KMnO_4$, so erhält man p-Nitrobenzoësäure, neben wenig o-Nitrobenzoësäure. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Säuregemenge resultirt ein Chlorid, das, beim Erwärmen, grofse Mengen p-Nitrobenzylchlorid abscheidet.

p-Nitrobenzylsulfamid $C_7H_8N_2SO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_2.NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 204° (G. MOHR, *A.* 221, 218).

Die im Nachfolgenden aufgeführten Salze wurden von BÖHLER dargestellt. Sie gehören wahrscheinlich der p-Nitrobenzylsulfonsäure an.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $(C_7H_6NO_2.SO_3).Pb(OH)$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrotoluoldisulfonsäure $C_7H_7NS_2O_8 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Kochen von p-Bromtoluoldisulfonsäure mit höchst konc. HNO_3 (KORNATZKI, *A.* 221, 198). — *D.* Siehe Dibromnitrotoluolsulfonsäure (S. 141). Das in Alkohol unlösliche Salz der Nitrotoluoldisulfonsäure wird aus Wasser umkrystallisirt. — $K_2.C_7H_5NS_2O_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

Dieselbe Säure (?) entsteht bei zweistündigem Erwärmen von Toluoldisulfonsäure (aus Bromtoluoldisulfonsäure und Natriumamalgam) mit konc. HNO_3 (KORNATZKI, *A.* 221, 201). — $K_2.\bar{A}$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Dinitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_6N_2SO_7 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H$. a. ***Dinitro-o-Toluolsulfonsäure.*** *B.* Beim Kochen der o-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (SCHWANERT, *A.* 186, 348). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krümelig-körnig. In Wasser sehr leicht löslich.

b. ***2,6(?)-Dinitrotoluol-4-Sulfonsäure*** $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHWANERT, *A.* 186, 353). — *D.:* MARCKWALD, *A.* 274, 349. — Die freie Säure krystallisirt in blassgelben, flachen, rhombischen Säulen. Schmilzt (wasserfrei) bei 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei der Reduktion mit Schwefelammonium wird nur eine Nitrogruppe angegriffen (MARCKWALD).

$NH_4.\bar{A}$. Löslich in 24 Thln. Wasser von 18°. — $K.\bar{A}$. Löslich in 191 Thln. Wasser von 14,5°; in 1190 Thln. 94procentigem Weingeist bei 22°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flache Nadeln oder rhombische Säulen. Löslich in 35 Thln. Wasser von 17°. — Das Bleisalz krystallisirt mit $2H_2O$ in Säulen und mit $3H_2O$ in Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 2,64 Thle. wasserfreies Salz (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 22).

Chlorid $C_7H_5(NO_2)_2.SO_2Cl$. Nadeln oder lange rhombische Säulen. Schmelzp.: 123—125° (SCHWANERT). Liefert mit $(NH_4)SH$ Diaminotoluolthiosulfonsäure $(NH_2)_2.C_7H_5.SO_2.SH$.

Amid $C_4H_5(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Krystallblätter. Schmelzp.: 203° (SCHWANERT).

c. ***Dinitrobenzylsulfonsäure*** $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Nitrobenzylsulfonsäure mit einem Gemisch aus 2 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (G. MOHR, *A.* 221, 225). — $K.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, in gelben Blättchen ab. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbliche Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol.

Chlornitrotoluolsulfonsäure $C_7H_6ClNSO_5 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).SO_3H$. a. ***5-Chlor-4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Man versetzt bei 0° 300 Thle. rauchende Schwefelsäure (mit 23% SO_3) mit 100 Thln. m-Chlortoluol, erwärmt auf 50°, bis eine Probe sich klar in Wasser löst, kühlt auf 20—25° ab und fügt ein Gemisch aus 75,4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,442) und dem gleichen Gew. Vitriolöl hinzu, giefst, nach 24 Stunden, in Eiswasser und neutralisirt die Lösung mit $BaCO_3$ (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* 26, 579). — $Ba(C_7H_5ClNSO_5)_2 + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b. ***Chlornitrotoluolsulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen von α-Chlornitrotoluol in rauchender Schwefelsäure (WROBLEWSKI, *A.* 168, 204). — $Ba.(C_7H_5Cl.[NO_2].SO_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser wenig löslich.

Bromnitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_6BrNSO_5 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).SO_3H$. a. ***o-Bromnitro-m-Toluolsulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Sulfonsäure des o-Bromtoluols in rauchende Salpetersäure (MÜLLER, *A.* 169, 42; PAGEL, *A.* 176, 299). — Die freie Säure krystallisirt und ist sehr zerfliefslich. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Nadeln oder kleine Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

b. ***o-Bromnitro-p-Toluolsulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der o-Brom-p-Toluolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HAYDUCK, *A.* 174, 347). Aus o-Toluidin-p-Sulfonsäure durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Kochen der erhaltenen Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$ mit Bromwasserstoffsäure (HAYDUCK, *A.* 172, 219). — Die freie Säure bildet mikroskopische Nadeln. Durch Reduktion zu Aminobromtoluolsulfonsäure und Elimination des Broms wird eine m-Amino-p-Toluolsulfonsäure erhalten. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Chlorid. Krystallinisch. Schmilzt nicht bei 220° (HAYDUCK).

Amid $C_7H_5Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmilzt nicht bei 200° (H.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol.

c. ***Nitro-(β)-m-Bromtoluolsulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen vom Baryumsalz der (β)-m-Bromtoluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure (WROBLEWSKI, *A.* 168, 169). — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

d. ***m-Bromnitro-o-Toluolsulfonsäure.*** *B.* Beim Nitriren der m-Brom-o-Toluolsulfonsäure (aus p-Amino-o-Toluolsulfonsäure) (WECKWARTH, *A.* 172, 200). — $Na.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

e. ***Nitroderivat der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure in HNO_3 (HÄSSELBARTH, *A.* 169, 22). — Die freie Säure krystallisirt, aus Aether, in zerfliefslichen Blättern. — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}_2$.

f. ***Nitroderivat der p-Brom-m-Toluolsulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen des Baryumsalzes der p-Brom-m-Toluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure (HÄSSELBARTH). — Die freie Säure bildet kleine zerfliefsliche Nadeln. Die Salze sind sehr löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$.

Dibromnitrotoluolsulfonsäure $C_7H_5Br_2NSO_5 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).SO_3H$. *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Kochen von p-Bromtoluoldisulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure (KORNATZKI, *A.* 221, 197). — *D.* Siehe Disulfobrombenzoësäure. Die Mutterlauge vom disulfobrombenzoësauren Baryum wird mit K_2CO_3 gefällt und eingedampft. Aus dem Rückstand zieht Alkohol (von 95%) das Kaliumsalz der Dibromnitrotoluoldisulfonsäure aus und hinterlässt nitrotoluoldisulfonsaures Kalium. — $K.\bar{A} + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Glänzende, dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Sulfonsäuren des Aethylbenzols** $C_2H_5.C_6H_4.SO_3H$. a. ***o-Aethylbenzolsulfonsäure.*** *B.* Durch Reduktion von 4-Bromäthylbenzol-2-Sulfonsäure mit Zinkstaub (und Ammoniak) (SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2668). — $Ba(C_8H_9SO_3)_2 + H_2O$. Blättchen. — Das Cadmiumsalz bildet lange, silberglänzende Nadeln.

Das **Amid** bildet bei 99—100° schmelzende Nadeln.

b. ***m-Aethylbenzolsulfonsäure.*** *B.* Durch Reduktion von 2-Bromäthyl-3-Sulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2673). — $Ba(C_8H_9SO_3)_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser.

Das **Amid** bildet glänzende Blättchen, die bei 85—86° schmelzen.

c. ***p-Aethylbenzolsulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen von Aethylbenzol in rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166). Beim Eintragen von Vitriolöl in das gleiche Volumen siedenden Aethylbenzols entsteht ausschliefslich p-Aethylbenzolsulfonsäure (SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2663). — Lange, zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, p-Aethylphenol und p-Oxybenzoësäure. — $K.C_8H_9SO_3 + ^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter. — $Ca.\bar{A}_2$. Silberglänzende Schuppen. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse, glänzende Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Hellblaue Blätter. Leicht löslich in Wasser.

Amid. Schmelzp.: 108° (CH.); 109° (S.).

d. ***Phenyläthansulfonsäure*** $C_6H_5.C_2H_4.SO_3H$. Siehe Styrol C_8H_8.

Sulfonsäuren der Aethylchlorbenzole $C_2H_5.C_6H_4Cl$: ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 411.

Bromäthylbenzolsulfonsäure $C_8H_9BrSO_3 = C_2H_5.C_6H_3Br.SO_3H$. a. ***4-Bromäthylbenzol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben einer geringeren Menge der 2-Bromäthyl-m-Sulfonsäure, bei allmählichem Eintragen von $1^1/_2$ Vol. Vitriolöl in siedendes rohes Bromäthylbenzol (SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2668). Man trennt die beiden Säuren durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Baryumsalze. Es scheidet sich zuerst das Salz der o-Bromäthylbenzol-m-Sulfonsäure aus. — Wird durch Zinkstaub (und Ammoniak) zu o-Aethylbenzolsulfonsäure reducirt. — $K.C_8H_8BrSO_3 + H_2O$. Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

Das **Amid** krystallisirt in grofsen, perlmutterglänzenden Schuppen, die bei 123—124° schmelzen (S.).

b. ***2-Bromäthylbenzol-3(oder 5)-Sulfonsäure.*** *B.* Siehe 4-Bromäthylbenzol-2-Sulfonsäure (SEMPOTOWSKI). — Wird von Zinkstaub (und Ammoniak) zu m-Aethylbenzolsulfonsäure reducirt. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Glänzende Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Das **Amid** krystallisirt (aus verd. Alkohol) in glänzenden Prismen, die bei 104—105° schmelzen (S.).

Nitroäthylbenzolsulfonsäuren $C_8H_9NSO_5 = C_2H_5.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. a. ***Sulfonsäure des o-Nitroäthylbenzols*** (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 207). — $Ba.\bar{A}_2$. Silberglänzende Krystalltäfelchen. 100 Thle. Wasser von 17,4° lösen 0,54 Thle. Salz.

b. ***Sulfonsäure des p-Nitroäthylbenzols.*** *B.* Aus $p\text{-}C_6H_4(NO_2).C_2H_5$ und rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 2,61 Thle. wasserfreies Salz.

2. **Sulfonsäuren des o-Xylols.** a. ***1,2-Xylol-3-Sulfonsäure*** $(CH_3)_2C_6H_3.SO_3H$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln der 6-Chlor-1,2-Xylol-3-Sulfonsäure mit Natriumamalgam (KRÜGER, *B.* 18, 1760).

Amid $C_8H_{11}NSO_2 = C_8H_9SO_2NH_2$. Kleine Körner (aus Alkohol) (KRÜGER).

b. ***1,2-Xylol-4-Sulfonsäure*** $C_8H_9.SO_3H + 2H_2O$. Beim Auflösen von o-Xylol in mäfsig erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure. Beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird p-Xylylsäure gebildet (JACOBSEN, *B.* 11, 22). Aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt die Säure in langgestreckten, rechtwinkligen Tafeln. — Beim Erwärmen der Säure mit Bromwasser entstehen Mono- und Dibromxylol und zwei Bromxylolsulfonsäuren (KELBE, STEIN, *B.* 19, 2137). Das Amid liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, zwei isomere Sulfamintoluylsäuren $CH_3.C_6H_3(CO_2H)(SO_2.NH_2)$.

Salze: JACOBSEN, *B.* 10, 1011. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Besitzt ein aufserordentliches Krystallisationsvermögen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse rhombische Krystallblätter. 100 Thle Wasser lösen bei 0° 5,8 Thle. und bei 100° 33,6 Thle. krystallisirten Salzes.

Chlorid $C_8H_9.SO_2.Cl$. Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51—52° (JACOBSEN).

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (JACOBSEN).

1,2-Xylol-4,6(?)-Disulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_6 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus o-Xylol-4-Sulfonsäure und SO_3HCl bei 150° (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] 46, 155). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. Grofse Prismen.

Chlorid $C_8H_8Cl_2S_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_2Cl)_2$. Grofse Prismen. Schmelzp.: 79° (PF.).

Amid $C_8H_{12}N_2S_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2)_2$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 239° (PF.).

Chlorxylolsulfonsäuren $C_8H_9ClSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.SO_3H$. a. ***(v)-6-Chlor-1,2-Xylol-3-Sulfonsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_2Cl.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Man löst rohes Chlor-o-Xylol in mäfsig rauchender Schwefelsäure und bindet die gebildeten Sulfonsäuren an Baryt. Erst krystallisirt das schwerer lösliche Salz der 6-Chlorxylol-3-Sulfonsäuren und dann jenes der 5-Chlorxylol-4-Sulfonsäure (KRÜGER, *B.* 18, 1756). — Nädelchen (aus Wasser). Löst sich in etwa 23 Thln. Wasser (CLAUS, BAYER, *A.* 274, 307). Liefert, mit Natriumamalgam, 1,2,3-Xylolsulfonsäure. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Grofse perlmutterglänzende Blätter — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und nicht viel weniger in kaltem.

Amid $C_8H_{10}ClNSO_2 = C_8H_8ClSO_2.NH_2$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 199° (KRÜGER, *B.* 18, 1757). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol.

b. ***5-Chlor-1,2-Xylol-4-Sulfonsäure*** $C_8H_9ClSO_3 + 5H_2O$. *B.* Siehe die 6,1,2-Säure (KRÜGER, *B.* 18, 1757). — Perlmutterglänzende Blätter. Löst sich in etwa 12 Thln. Wasser (CLAUS, BAYER, *A.* 274, 307). Wird von Natriumamalgam in 1,2-Xylol-4-Sulfon-

säure umgewandelt. — Na.Ā + 5 H_2O. Glasglänzende Nadeln oder flache Prismen. — K.Ā. Kurze, glasglänzende Nadeln. — Ba.$Ā_2$ + 4 H_2O. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, viel schwerer in kaltem.

Amid $C_8H_{10}ClNSO_2 = C_8H_8ClSO_2.NH_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207° (KRÜGER, *B.* 18, 1757). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Bromxylolsulfonsäuren $C_8H_9BrSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_3H$. a. ***5-Brom-1,2-Xylol-4-Sulfonsäure*** $C_8H_9BrSO_3$ + xH_2O. *B.* Aus 4-Brom-1,2-Xylol und rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 17, 2374). — Langstrahlig krystallisirte Massen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in mäfsig verdünnter Schwefelsäure. Liefert mit Natriumamalgam 1,2-Xylol-4-Sulfonsäure. — Na.Ā + $1^1/_2 H_2O$. Lange, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — K.Ā + H_2O. Dünne, glasglänzende Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — Ba.Ā + 3 H_2O. Ziemlich lange Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_8H_{10}BrNSO_2 = C_8H_8Br.SO_2.NH_2$. Lange seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 213° (J., *B.* 17, 2374). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

b. ***β-Säure.*** *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von 1,2-Xylol-4-Sulfonsäure mit Brom (KELBE, STEIN, *B.* 19, 2138). — Ba.$Ā_2$ + 4 H_2O. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_8H_{10}BrNSO_2 = C_8H_8Br.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 186,5° (KELBE, STEIN). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

3. **Sulfonsäuren des m-Xylols.** Beim Lösen des m-Xylols in rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (JACOBSEN, *A.* 184, 188; *B.* 10, 1015). Setzt man zu der Lösung eine geeignete Menge Wasser, so scheidet sich zunächst die 1,3-Xylol-4-Sulfonsäure ab, gelöst bleibt die 1,3-Xylol-2-Sulfonsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 19).

a. ***1,3-Xylol-2-Sulfonsäure.*** Beim Erhitzen des Kaliumsalzes dieser Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht eine bei 97—99° schmelzende Säure $C_9H_{10}O_2$, die, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Xylol zerfällt. — Die Salze der Sulfonsäure sind meist leichter löslich und weniger gut krystallisirbar als jene der 4-Säure (JACOBSEN, *B.* 11, 20). — K.Ā. — Ba.$Ā_2$. Mikroskopische Nadeln.

Chlorid. Oelig.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (JACOBSEN). Giebt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, eine Sulfamintoluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$.

b. ***1,3-Xylol-4-Sulfonsäure*** $C_8H_9.SO_3H$ + 2 H_2O. Ist das Hauptprodukt der Vereinigung von m-Xylol mit Schwefelsäure. Grofse Blätter oder lange, flache Prismen. Beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Kaliumformiat entsteht Xylylsäure. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung der 4-Xylolsulfonsäure mit Brom entstehen Mono- und Dibromxylol und Bromxylolsulfonsäure. — Na.Ā. — Ba.$Ā_2$. Kleine, rhombische Blättchen. — Zn.$Ā_2$ + 9 H_2O. — Cu.$Ā_2$ + 6 H_2O.

Chlorid $C_8H_9.SO_2Cl$. Krystallisirt. Schmelzp.: 34° (JACOBSEN).

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Lange spiefsige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137° (JACOBSEN). Durch Kochen mit Chromsäuregemisch entsteht Sulfamintoluylsäure und mit Chamäleonlösung a-Sulfaminisophtalsäure $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$.

Xyloldisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_6 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. a. ***1,3-Xylol-2,4-Disulfonsäure.*** *B.* Aus (1 Thl.) m-Xylol mit (4 Thln.) krystallisirter Pyroschwefelsäure bei 150° (WISCHIN, *B.* 23, 3113) Aus (2 Thln.) 1,3-Xylol-4-Sulfonsäure und 4 Thln. SO_3 bei 150° (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] 46, 152). — Feine, zerfliefsliche Nadeln.

S a l z e: PFANNENSTILL. — $(NH_4)_2.C_8H_8S_2O_6$. Tafeln. — $Na.C_8H_9S_2O_6$ (W.); + 3 H_2O (PF.). — $K_2.C_8H_8S_2O_6$ + 2 H_2O. — Ba.Ā + 3 H_2O. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pb.Ā + 3 H_2O. — Cu.Ā. Gummiartig.

Diäthylester $C_{12}H_{18}S_2O_6 = C_8H_8S_2O_6(C_2H_5)_2$. Blättchen (PF.).

Chlorid $C_8H_8Cl_2S_2O_4 = C_8H_8(SO_2Cl)_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 129° (W.; PF.). Liefert mit PCl_3 bei 180° 2,4-Dichlor-1,3-Xylol.

Amid $C_8H_{12}N_2S_2O_4 = C_8H_8(SO_2.NH_2)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 249° (W., PF.).

Aethylamid $C_{12}H_{20}N_2S_2O_4 = C_8H_8(SO_2.NH.C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135° (WISCHIN).

b. ***1,3-Xylol-2,6(?)-Disulfonsäure.*** *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben der 2,4-Disulfonsäure, aus 1,3-Xylol-2-Sulfonsäure mit SO_3HCl bei 150° (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] 46, 154). — Nädelchen.

Chlorid $C_8H_8S_2O_4Cl_2$. Dickflüssig (PFANNENSTILL). In Aether löslicher als das Chlorid der 2,4-Disulfonsäure.

Amid $C_8H_{12}N_2S_2O_4$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 210° (PF.). In Wasser löslicher als das Amid der 2,4-Disulfonsäure.

6-Chlor-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure $C_8H_9ClSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.SO_3H$. *B.* 4-Chlor-m-Xylol wird in 2 Thln. eines Gemisches gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure gelöst (GUNDELACH, *Bl.* 28, 343; vgl. VOGT, *Bl.* 12, 221). — Wird, bei anhaltendem Behandeln mit Natriumamalgam, in m-Xylol-4-Sulfonsäure umgewandelt (JACOBSEN, *B.* 18, 1762). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Lange, feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln. Giebt, beim Erhitzen mit Kali auf 230—250°, β-Orcin $C_8H_8(OH)_2$ (?).

Amid $C_8H_{10}ClNSO_2 = C_8H_8ClSO_2.NH_2$. Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° (JACOBSEN, *B.* 18, 1761).

6-Chlor-1,3-Xylol-2,4-Disulfonsäure $C_8H_9ClS_2O_6 = C_6[CH_3.SO_3H.CH_3.SO_3H.H.Cl]$. *B.* Aus 4-Chlor-m-Xylol und krystallisirter Pyroschwefelsäure (WISCHIN, *B.* 23, 3117).

Chlorid $C_8H_7Cl_3S_2O_4 = C_8H_7Cl(SO_2Cl)_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155° (WISCHIN).

Amid $C_8H_{11}ClN_2S_2O_4 = C_8H_7Cl(SO_2.NH_2)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 270° (WISCHIN).

Dichlor-m-Xylolsulfonsäure $C_8H_8Cl_2SO_3 = (CH_3)_2.C_6HCl_2.SO_3H$. a. ***4,6-Dichlor-1,3-Xylol-2-Sulfonsäure.*** Das **Amid** krystallisirt (aus Alkohol) in kleinen Blättchen, die oberhalb 250°, unter Zersetzung, schmelzen (KOCH, *B.* 23, 2319).

b. ***2,6-Dichlor-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure.*** Das **Amid** krystallisirt (aus Alkohol) in kleinen Blättchen, die oberhalb 300°, unter Zersetzung, schmelzen (KOCH, *B.* 23, 2320).

Brom-m-Xylolsulfonsäuren $C_8H_9BrSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_3H$. a. ***4-Brom-1,3-Xylol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Reduciren des Amids der Dibrom-m-Xylolsulfonsäure, in alkoholisch-ätherischer Lösung, mit Natriumamalgam (JACOBSEN, WEINBERG, *B.* 11, 1535).

Amid $C_8H_{10}BrNSO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 161° (JACOBSEN, WEINBERG). In verd. Weingeist viel löslicher als das Amid der Dibromxylolsulfonsäure. Geht, durch weiteres Behandeln mit Natriumamalgam, in das Amid der m-Xylol-2-Sulfonsäure über.

b. ***5-Brom-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure*** $C_8H_8Br.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine verdünnte wässerige Lösung des Baryumsalzes der 4-Sulfonsäure des m-Xylols; aus gebromtem m-Xylol und rauchender Schwefelsäure (WEINBERG, *B.* 11, 1062). Aus m-Xylidinsulfonsäure, durch Austausch der Aminogruppe gegen Brom (SARTIG, *A.* 230, 335; NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 139). — Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppenförmige Krystalle, weniger löslich in Wasser als das Salz der bromfreien a-Säure. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 9H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$.

Chlorid $C_8H_8Br.SO_2Cl$. Prismen. Schmelzp.: 61° (WEINBERG).

Amid $C_8H_8Br.SO_2.NH_2$. Kleine rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (WEINBERG); 189—190° (NÖLTING, KOHN).

c. ***6-Brom-1,3-Xylol-2,4-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 4-Brom-m-Xylol mit krystallisirter Pyroschwefelsäure (WISCHIN, *B.* 23, 3116). — Wird von Zinkstaub (+ NH_3) in m-Xylol-2,4-Disulfonsäure übergeführt.

Chlorid $C_8H_7Cl_2BrS_2O_4 = C_8H_7Br(SO_2Cl)_2$. Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Amid $C_8H_{11}BrN_2S_2O_4 = C_8H_7Br(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 265° (WISCHIN).

Dibromxylolsulfonsäure $C_8H_8Br_2SO_3 = (CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_3H$. a. ***4,6-Dibrom-1,3-Xylol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 4,6-Dibrom-m-Xylol und rauchender Schwefelsäure bei 70—80° (JACOBSEN, WEINBERG, *B.* 11, 1534). — Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 165°. Geht, durch Natriumamalgam, in m-Xylol-2-Sulfonsäure über. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Chlorid $(CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_2Cl$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 107° (JACOBSEN, WEINBERG).

Amid $(CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 220° (JACOBSEN, WEINBERG). In absolutem Alkohol und in Aether ziemlich leicht löslich.

b. ***2,6-Dibrom-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2,6-Dibrom-m-Xylol und SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 21, 2825). — $Na.C_8H_7Br_2SO_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak, in

m-xylol-4-sulfonsaures Natrium über. — K.Ā + H_2O. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$Ā_2$. Kleine Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_8H_9Br_2NSO_2 = C_8H_7Br_2SO_2.NH_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 300° (JACOBSEN, *B.* 21, 2825).

6-Jod-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure $C_8H_9JSO_3H = (CH_3)_2.C_6HJ.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Dijod-m-Xylol, bei 4—6 wöchentlicher Einwirkung von (2—3 Thln.) Vitriolöl auf (1 Thl.) 4-Jod-m-Xylol (HAMMERICH, *B.* 23, 1635; BAUCH, *B.* 23, 3119). — Liefert, mit Zinkstaub (und NH_3), m-Xylol-4-Sulfonsäure. — Ba.$Ā_2$. Kleine glänzende Nadeln. — Na.Ā + $2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (TÖHL, BAUCH, *B.* 26, 1105).

Chlorid. Schmelzp.: 73° (TÖHL, BAUCH, *B.* 26, 1106).

Amid. Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 176° (T., B.).

Dijodxylol-4-Sulfonsäure $C_8H_8J_2SO_3 = (CH_3)_2.C_6HJ_2.SO_3H$. *B.* Aus 4,6-Dijodxylol und rauch. Schwefelsäure (TÖHL, BAUCH, *B.* 26, 1107). — Beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3 entsteht Xylol-4-Sulfonsäure. — Na.Ā + $2H_2O$. Nadeln. — Ba.$Ā_2$. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Das **Chlorid** schmilzt bei 85—87°; das **Amid** bei 242—245°, unter Zersetzung.

Nitroxylolsulfonsäure $C_8H_9NSO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_3H$. *B.* Beim langsamen Eintragen von 1 Thl. 1,3-Xylol-4-Sulfonsäure in 3 Thle. abgekühlte, rauchende Salpetersäure entstehen drei Nitroxylolsulfonsäuren (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1418). Man lässt einige Tage stehen und filtrirt dann die 6-Nitrosulfonsäure ab. Man verdampft die abfiltrirte Flüssigkeit wiederholt mit Wasser und sättigt dann den Rückstand mit $BaCO_3$. Aus der Lösung der Baryumsalze krystallisirt erst das Salz der 2-Nitrosäure und zuletzt das der 5-Nitrosäure.

a. ***2-Nitro-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure*** $C_8H_9NSO_5 + H_2O$. Kleine Blättchen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 144°. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in absolutem Aether und in $CHCl_3$.

Salze: CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1420. — Na.Ā + H_2O. Blättchen. — K.Ā + $^1/_2H_2O$. Blättchen. — Ca.$Ā_2$. Blättchen. — Ba.$Ā_2$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich auch in kochendem Wasser. — Pb.$Ā_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — Cu.$Ā_2$ + $2H_2O$. Blaue Tafeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā + $^1/_2H_2O$. Kleine Blättchen.

Chlorid $C_8H_8NClSO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_2Cl$. Grofse Säulen. Schmelzp.: 96° (CLAUS, SCHMIDT).

Amid $C_8H_{10}N_2SO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 172° (CLAUS, SCHMIDT). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***5-Nitro-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure.*** Warzen (aus Salpetersäure). Schmelzp.: 95—100°. Ungemein leicht löslich in Wasser. — Na.Ā + H_2O. Kleine Nadeln. — K.Ā. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.$Ā_2$ + $6H_2O$. Glänzende Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.$Ā_2$ + $1^1/_2H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pb.$Ā_2$ + H_2O. Kleine Blättchen. — Cu.$Ā_2$ + $6H_2O$. Feine, blassgrüne Nädelchen. Aeufserst löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā + H_2O. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_8(NO_2).SO_2Cl$. Blätter. Schmelzp.: 97° (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1423). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Amid $C_8H_{10}N_2SO_4 = C_8H_8(NO_2).SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 108° (CLAUS, SCHMIDT). Ungemein löslich in Alkohol und Aether.

c. ***6-Nitro-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure.*** — Cu.$Ā_2$ + $6H_2O$. Dünne, grüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1419). — Ag.Ā + H_2O. Feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser (CL., SCH.).

Amid. Schmelzp.: 187° (CLAUS, SCHMIDT).

Dieselbe ***Säure*** (?) entsteht beim Erwärmen von Nitro-m-Xylol mit rauchender Schwefelsäure auf 70° und beim Erwärmen von m-Xylol-4-Sulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (HARMSEN, *B.* 13, 1559). — Lange Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure). Schmelzp.: 122°. Sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure. — Na.$C_8H_8NSO_5$ + H_2O. Nadeln. — Mg.$Ā_2$ + $9H_2O$. Tafeln. — Ca.$Ā_2$ + $6H_2O$. Glänzende Prismen. Löslich in 16 Thln. Wasser von 18,5°.

Chlorid $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_2Cl$. Schmelzp.: 98° (RIESEN, *B.* 18, 2174).

Dinitroxylolsulfonsäure $C_8H_8N_2SO_7 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.SO_3H$. a. ***2,6-Dinitro-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Entsteht beim Nitriren von 2- und 6-Nitroxylol-4-Sulfonsäure (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1424). — *D.* Man trägt 1 Thl. 1,3-Xylol-4-Sulfonsäure in ein Gemisch aus 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. Vitriolöl ein (CLAUS,

SCHMIDT, *B.* 19, 1424). — Sehr leicht löslich in Wasser. — Na.Ā + H_2O. Blättchen (CLAUS, SCHMIDT). — Ca.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā + $3H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in Blättchen (CL., SCHM.). — Cu.$\bar{A}_2$ + $2^1/_2 H_2O$. Blaugrüne Täfelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CL., SCHM.).

b. ***5,6-Dinitro-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen auf dem Wasserbade der Lösung von 1 Thl. 1,3-Xylol-4-Sulfonsäure in 1—2 Thln. Eisessig mit 1 Thl. rauchender Salpetersäure, 1 Thl. rauchender Schwefelsäure und $^1/_3$ Thl. P_2O_5 (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1425). Entsteht auch beim Nitriren der 5- und der 6-Nitro-m-Xylol-4-Sulfonsäure (CL., SCHM.). Man verdunstet die Salpetersäure und sättigt den Rückstand mit Baryt. Erst krystallisirt das Baryumsalz der 2,6-Dinitroxylolsulfonsäure, dann jenes der 5,6-Säure. — Mikroskopische Blättchen. Aeufserst löslich in Wasser. — Na.Ā + H_2O. Nadeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus koncentrirten, heifsen Lösungen). Krystallisirt, bei langsamem Verdunsten der verdünnten Lösungen, mit $2^1/_2 H_2O$ in Prismen. — Pb.$\bar{A}_2$ + $4^1/_2 H_2O$. Tafeln. — Cu.$\bar{A}_2$ + H_2O. Blaugrüne Blättchen.

Chlorid $C_8H_7ClN_2SO_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.SO_2Cl$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 117—118° (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1426). Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$.

Amid $C_8H_9N_3SO_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.SO_2NH_2$. Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 158° (CLAUS, SCHMIDT).

Xylol-6-Brom-2(oder 5)-Nitro-4-Sulfonsäure $C_8H_8BrNSO_5 = (CH_3)_2.C_6HBr(NO_2).SO_3H$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroxylidinsulfonsäure durch Austausch der Aminogruppe gegen Brom (SARTIG, *A.* 230, 341). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā + H_2O. Gelbe Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2 H_2O$. Hellgelbe, feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

4. **Sulfonsäuren des p-Xylols.** a. ***1,4-Xylol-2-Sulfonsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Lösen von p-Xylol in schwach rauchender Schwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 305; JACOBSEN, *B.* 10, 1009; 11, 22). — Grofse Blätter oder lange, flache Prismen. Bei der Oxydation durch eine alkalische Chamäleonlösung entsteht erst 2-Sulfo-4-Toluylsäure (CH_3 = 1) und dann Sulfoterephtalsäure. — Na.Ā + H_2O (J.). Orthorhombische (MIERS, *Soc.* 57, 978) Tafeln. — K.Ā (F., G.). — Ba.$\bar{A}_2$. Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2,27 Thle. und bei 100° 5,53 Thle. Salz (J.).

Chlorid. Grofse, flache Prismen. Schmelzp.: 24—26° (JACOBSEN).

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 147—148° (JACOBSEN). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch in Sulfamintoluylsäure $C_6H_3(CH_3)(SO_2.NH_2).CO_2H$ übergeführt (ILES, REMSEN, *B.* 11, 229).

b. ***1,4-Xylol-2,6(?)-Disulfonsäure*** $C_8H_{10}S_2O_6 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Vol. des Monosulfonsäurechlorids $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2Cl$ mit 4—5 Vol. rauch. Schwefelsäure (HOLMES, *Am.* 13, 372; PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] 46, 156). — Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — Mg.$C_8H_8S_2O_6$ + $7H_2O$. Sehr leicht löslich. Amorph. — Ca.Ā + $4H_2O$. Sehr leicht lösliche Tafeln. — Ba.Ā + $3H_2O$. — Pb.Ā + $3H_2O$. Amorph. — Ag_2.Ā + H_2O.

Chlorid $C_8H_8S_2O_4Cl_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_2Cl)_2$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—74° (HOLMES); 74—75° (PF.).

Amid $C_8H_{12}N_2S_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2)_2$. Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 294—295° unter Zersetzung (HOLMES). Schwer löslich (PF.).

Chlorxylolsulfonsäure $C_8H_9ClSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.SO_3H$. *B.* Aus Chlor-p-Xylol und rauchender Schwefelsäure (KLUGE, *B.* 18, 2099). — Krystalle. — Na.Ā + H_2O. Ziemlich leicht lösliche Prismen. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Ziemlich schwer lösliche Nadeln.

5-Bromxylol-2-Sulfonsäure $C_8H_9BrSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_3H$. *B.* Aus der entsprechenden Xylidinsulfonsäure durch Austausch der Aminogruppe gegen Brom (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 141). — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine Blättchen.

Chlorid $C_8H_8BrSO_2.Cl$. Kleine Prismen (aus Benzol oder Ligroïn). Schmelzp.: 77 bis 78° (NÖLTING, KOHN).

Amid $C_8H_8BrSO_2.NH_2$. Kleine Blättchen (aus Benzol oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 200 bis 201° (NÖLTING, KOHN). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in siedendem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol.

Dieselbe (?) ***Bromxylolsulfonsäure*** entsteht aus Brom-p-Xylol und warmer, schwach rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 17, 2379). — Perlmutterglänzende Blättchen oder flache Nadeln. — Na.Ā + H_2O. Lange dünne Prismen oder rhombische, sechsseitige Blättchen. — Ba.$\bar{A}_2$. Dünne, sechsseitige Blättchen oder kleine Prismen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Amid $C_8H_{10}BrNSO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_2.NH_2$. Flache Prismen. Schmelzp.: 206° (J., *B.* 17, 2379). Schwer löslich in kaltem Weingeist.

3,6-Dibrom-1,4-Xylol-2-Sulfonsäure $C_8H_{11}Br_2SO_3 = (CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_3H$. *B.* Aus 40 g 2,5-Dibrom-p-Xylol und 100 g Pyroschwefelsäure (mit 20% SO_3) bei höchstens 80° (MOODY, NICHOLSON, *Soc.* 57, 976). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 151° unter Zersetzung. — Na.Ā + H_2O. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.Ā₂. Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_7BrClSO_2 = (CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_2Cl$. Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78—79° (MOODY, NICHOLSON). Sehr leicht löslich in Benzol.

Das **Amid** schmilzt bei 198°.

4. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Sulfonsäuren der Propylbenzole** $C_3H_7.C_6H_4.SO_3H$. a. ***Normalpropylbenzol-2-Sulfonsäure*** $C_9H_{12}SO_3 + H_2O$. *B.* Aus Propylbenzol und rauchender Schwefelsäure (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 330; R. MEYER, BAUR, *A.* 219, 296), neben der 4-Säure (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1877, 374), namentlich bei 0° (CLAUS, WELZEL, *J. pr.* [2] 41, 152). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Nickelsalze. — Die Salze der o-Säure sind schwer löslich und krystallisiren leichter als jene der p-Säure. Die freie Säure ist eine zerfliefsliche, krystallinische Masse, die sich äufserst leicht in Alkohol löst. Wird von $KMnO_4$ total verbrannt. Mit Bromwasser entstehen o-Brompropylbenzol und gebromte Propylbenzolsulfonsäuren. — K.Ā + ½H_2O (aus kochendem Alkohol). Perlmutterglänzende Nadeln, zu Blättchen vereinigt (R. MEYER, BAUR, *A.* 219, 296). Aeufserst löslich in Wasser. — Ca.Ā₂ (über Schwefelsäure getrocknet). — Ba.Ā₂. Fettglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen 4,1 Thle. Salz (CL., W.). — Das Nickelsalz bildet hellgrüne Tafeln; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 6,86 Thle. Salz. — Das Bleisalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Schuppen.

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Fischschuppenartige, glänzende Blätter. Schmelzp.: 110° (R. MEYER, BAUR); 104,5—105° (CLAUS, WELZEL). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

b. ***1,4-Propylbenzolsulfonsäure.*** *B.* Siehe die o-Säure (PATERNÒ, SPICA). Man erwärmt 1 Thl. Propylbenzol mit 2,5—3 Thln. rauchender Schwefelsäure 4—5 Tage lang auf dem Wasserbade und verdünnt dann allmählich mit Wasser. Dann krystallisirt zunächst die o-Säure aus (CLAUS, WELZEL). — Liefert, mit Bromwasser, p-Brompropylbenzol und eine gebromte Säure. — Mg.Ā₂ + 4H_2O (BECKE, *B.* 23, 3195). — Ba.Ā₂ + 2H_2O. Mikroskopische Prismen (P., SP.). Amorph (CL., W.). 100 Thle. Wasser lösen 47,15 Thle. Salz (CL., W.). — Pb.Ā₂ + 2H_2O (P., SP.). — Das Nickelsalz ist pulverig. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 50,59 Thle. (CL., W.).

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Perlmutterglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 109—110° (CLAUS, WELZEL); 84° (BECKE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

c. ***o-Isopropylbenzolsulfonsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben der p-Säure, aus Cumol und H_2SO_4 (SPICA, *G.* 9, 437), namentlich bei 100° (CLAUS, TONN, *B.* 18, 1239). Bei mehrwöchentlichem Stehen der Lösung von Cumol in Schwefelsäure wandelt sich die anfangs gebildete p-Säure in die o-Säure um (CLAUS, TONN). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Baryumsalze. Das Baryum- und Bleisalz der o-Säure sind in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Salze der p-Salze. — Sehr zerfliefsliche Nadeln. Wird von Chromsäuregemisch vollständig verbrannt. Beim Schmelzen des Baryumsalzes mit Natriumformiat entsteht o-Cuminsäure.

Salze: CLAUS, TONN. — Mg.Ā₂ + 8H_2O. Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Zn.Ā₂ + 7H_2O. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Ba.Ā₂ + 3 oder 3½H_2O (SPICA). 100 Thle. der bei 16° gesättigten Lösung halten 16,53 Thle. wasserfreies Salz (CL., T.). — Pb.Ā₂ + 2½H_2O (SPICA). Hält 2H_2O (CL., T.). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Cu.Ā₂ + 8H_2O. Grofse, hellgrüne, säulenförmige Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Dickflüssig. Erstarrt nicht bei 0° (CLAUS, TONN, *B.* 18, 1241).

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Glänzende Nadeln (CLAUS, TONN, *B.* 18, 1241); Schmelzp.: 93—94° (BECKE, *B.* 23, 3195). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

d. ***Isopropylbenzol-p-Sulfonsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Siehe die o-Säure. Die freie Säure krystallisirt (im Exsiccator) in kleinen, zerfliefslichen Schuppen (JACOBSEN, *A.* 146, 86). Geht, beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, in Oxypropylbenzolsulfonsäure $(OH).C(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H$ über (R. MEYER, BAUR, *A.* 219, 299). — K.Ā (FITTIG, SCHÄFFER, KOENIG) *A.* 149, 330. — Mg.Ā₂ + 7H_2O. Rhombische Krystalle,

löslich in 3—4 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Löslich in 1 Thl. kaltem Wasser; die kaltgesättigte Lösung erstarrt beim Erhitzen auf 100° krystallinisch durch Ausscheidung von wasserfreiem Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (Gerhardt, Cahours, *A.* 38, 92). Löslich in 18 Thln. bei 60° und in weniger als 2 Thln. kochendem Wasser (J.). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 4,4 Thle. wasserfreies Salz (Claus, Tonn, *B.* 18, 1239). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen. — $Ag.\bar{A}$.

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5—107° (Spica, *G.* 9, 440); 107—108° (R. Meyer, Baur); 112° (Claus, Tonn, *B.* 18, 1241). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

2. **Sulfonsäuren der Aethyltoluole** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$.

Sulfonsäuren des o-Aethyltoluols. Beim Behandeln von o-Aethyltoluol mit Schwefelsäure (3 Thle. Vitriolöl, 1 Thl. Pyroschwefelsäure) entstehen zwei Sulfonsäuren. Die ***α-Säure*** bildet sich nur in sehr geringer Menge, ihr Ba- und Bleisalz sind in Wasser schwer löslich (Claus, Pieszcek, *B.* 19, 3090).

β-Säure (p-Säure?). Langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr zerfliefslich. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Perlmutterglänzende, grofse Blätter. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Hellblaue Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Säuren des m-Aethyltoluols $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$. *B.* Beim Lösen von m-Aethyltoluol in koncentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (Wroblewski, *A.* 192, 199). Bindet man an Baryt, so krystallisirt zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β-Säure.

α-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — β-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Säure des p-Aethyltoluols. Das Baryumsalz krystallisirt schwierig. Es ist weit leichter in Wasser löslich, als eins der isomeren Salze (Jacobsen, *A.* 146, 102).

3. **1,2,3-Trimethylbenzol-5-Sulfonsäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_3H + xH_2O$. Sechsseitige Blättchen oder Tafeln (Jacobsen, *B.* 15, 1858; 19, 2517). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Grofse Tafeln. — Das Calciumsalz ist in heifsem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$. Kurze, derbe, durchsichtige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196° (J.). In Alkohol schwerer löslich als Pseudocumolsulfamid. Liefert mit $KMnO_4$ die 2 Sulfaminsäuren $CO_2H:CH_3:CH_3:SO_2.NH_2$ = 1:2:3:5 und 1:2:6:4.

4. **Sulfonsäuren des 1,2,4-Trimethylbenzols (Pseudocumols)** $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_3H$.

a. ***Pseudocumol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Behandeln der 5,6-Dibromcumol-3-Sulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (Jacobsen, *B.* 19, 1222). — $Na.\bar{A}$. Sehr kleine Blättchen oder flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$. Kleine flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (J.).

b. ***Pseudocumol-5-Sulfonsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Lösen von Pseudocumol in Schwefelsäure. — *D.* Durch blofses Fraktionniren aus Steinkohlentheer abgeschiedenes Pseudocumol enthält Mesitylen beigemengt. Zur Darstellung der reinen Sulfonsäure des Pseudocumols werden daher 540 ccm des letzteren mit 540 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure bei 80—90° digerirt. Die ungelösten Kohlenwasserstoffe werden abgehoben und zur schwefelsauren Lösung allmählich 180 ccm Wasser gegeben. Nach 24 Stunden hebt man die untere (Schwefelsäure-) Schicht ab und giebt zur oberen — aus Sulfonsäuren bestehenden — noch 120 ccm Wasser. Man erwärmt bis zur klaren Lösung und stellt in die Kälte. Es krystallisirt Pseudocumol-5-Sulfonsäure aus, die man durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure reinigt (Jacobsen, *A.* 184, 199). — Würfel, schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure. Schmilzt unzersetzt bei 111—112° (Kelbe, Pathe, *B.* 19, 1546). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure, sowie ihres Na- und K-Salzes: Ostwald, *Ph. Ch.* 1, 77, 81, 86. Wird von Bromwasser zum gröfseren Theile in H_2SO_4 und Brompseudocumol zerlegt; daneben entsteht etwas Bromcumolsulfonsäure. Bei anhaltendem Schmelzen der Sulfonsäure mit Kali entsteht Oxyxylylsäure $C_9H_{10}O_3$, die, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und 1,3-Xylenol (4) zerfällt. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht Durylsäure (Reuter, *B.* 11, 29). — $Na.\bar{A}$. Krystallisirt mit $1H_2O$ und mit $5H_2O$ in Blättchen (Kelbe, Pathe). — $K.\bar{A} + H_2O$. In Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen (K., P.). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallschüppchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5° 4,50 Thle. Salz (Jacobsen). Warzen, die $1H_2O$ enthalten (Fittig, Ernst, *A.* 139, 188). In Wasser schwer lösliche, glänzende Blättchen (K., P.). — $Ag.\bar{A}$

$+ H_2O$. In Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln (K., P.). Ueberführungszahl und elektrisches Leitungsvermögen: LOEB, NERNST, *Ph. Ch.* 2, 957.

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Große, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 61° (RADLOFF, *B.* 11, 32).

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Blättchen (aus Wasser). Monokline, kleine Prismen (HINTZE, *A.* 235, 185) (aus Alkohol). Schmelzp.: 181° (JACOBSEN, *B.* 19, 2514). 1 Thl. löst sich in 7000 Thln. Wasser von 0°; in 380 Thln. siedendem Wasser; in 4,4 Thln. siedendem Alkohol (von 83%) und in 84 Thln. dieses Alkohols bei 0°. Zerfällt, mit überschüssiger koncentrirter Salzsäure bei 173—175°, in NH_3, Schwefelsäure und Pseudocumol (JACOBSEN, *A.* 184, 185). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, zunächst Sulfaminxylylsäure und dann Sulfaminxylidinsäure, die schliefslich in Sulfamintrimellithsäure übergeht (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 190).

Erhitzt man das Amid mit einer geringeren Menge Salzsäure, so entsteht **Dipseudocumolsulfimid** $(C_9H_{11}.SO_2)_2NH$. Schmelzp.: 177°. Löst sich in Alkalien und wird daraus, durch Säuren, in feinen Krystallschuppen gefällt. Sehr wenig löslich in heifsem, fast gar nicht in kaltem Wasser.

b. ***Pseudocumol-6-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Behandeln von 5-Bromcumol-6-Sulfonsäure mit Zinkstaub und NH_3 (JACOBSEN, *B.* 19, 1218) oder mit Natriumamalgam (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1555). — Liefert, beim Schmelzen mit KOH, a-Pseudocumol. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}(?)H_2O$. Mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $1H_2O$ (K., P.). — $K.\bar{A} + H_2O$ (K., P.). — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (J.). Hält $1H_2O$ (K., P.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Blättchen, schwer löslich in Wasser (K., P.).

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$. Sehr feine Prismen (aus H_2O); dicke Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 172° (JACOBSEN); 178—179° (KELBE, PATHE). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Fluorpseudocumolsulfonsäure $C_9H_{11}FlSO_3 = (CH_3)_3.C_6HFl.SO_3H$. *B.* Aus Fluorpseudocumol und H_2SO_4 (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1109). Entsteht auch aus Fluorchlorpseudocumol und H_2SO_4 (T., M.). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen.

Chlorid. Schmelzp.: 36—37° (T., M.).

Amid $C_9H_{12}FlNSO_2 = C_9H_{10}Fl.SO_2.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174° (T., M.).

3-Chlor-1,2,4-Trimethylbenzolsulfonsäure $C_9H_{11}ClSO_3 = (CH_3)_3.C_6HCl.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Chlorpentamethylbenzol, beim Stehen von 6-Chlor-1,2,4,5-Tetramethylbenzol mit Vitriolöl bei 60° (TÖHL, *B.* 25, 1528). — $Na.C_9H_{10}ClSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

Fluorchlorpseudocumolsulfonsäure $C_9H_{10}FlClSO_3 = (CH_3)_3.C_6FlCl.SO_3H$. *B.* Aus Fluorchlorpseudocumol und SO_3HCl (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1110). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Blätter.

Amid $C_9H_{11}FlClNSO_2 = C_9H_9FlCl.SO_2.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (T., M.).

Brompseudocumolsulfonsäuren $C_9H_{11}BrSO_3 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_3H$. a. ***3-Brompseudocumol-5-Sulfonsäure*** $C_9H_{11}BrSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Versetzen der Pseudocumol-5-Sulfonsäure mit Bromwasser (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1549). Bei 4wöchentlicher Einwirkung von kalter, schwach rauchender Schwefelsäure auf 5-Monobrompseudocumol entstehen, neben 3-Brompseudocumol und wenig Tribrompseudocumol, zwei isomere Brompseudocumolsulfonsäuren (JACOBSEN, *B.* 21, 2824; 22, 1580). Man versetzt vorsichtig mit Eiswasser, bindet die herauskrystallisirten Sulfonsäuren an Natrium und trennt die Natriumsalze durch fraktionnirte Krystallisation. — Breite Nadeln (aus verd. HCl). Schmelzp.: 116°. Wird durch Wasser, bei 210°, zerlegt in H_2SO_4 und 3-Brompseudocumol. Wird von Zinkstaub + NH_3 in die Pseudocumol-3-Sulfonsäure übergeführt. — $NH_4.\bar{A}$. Sechsseitige Blätter oder Tafeln. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Blättchen oder breite Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische oder sechseckige Tafeln (J.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Prismen (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{12}BrNSO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188° (KELBE, PATHE); 185° (JACOBSEN). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in verdünntem Natron.

b. ***3-Brompseudocumol-6-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 3-Brompseudocumol und $H_2S_2O_7$ (s. 3-Brompseudocumol-5-Sulfonsäure) (JACOBSEN, *B.* 22, 1585). — Wird von Zinkstaub (+ NH_3) in Pseudocumol-6Sulfonsäure umgewandelt. Die Salze sind etwas leichter löslich als die der 3-Brompseudocumol-5-Sulfonsäure. — $NH_4.C_9H_{10}BrSO_3$. Rhombische oder sechsseitige Blätter. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Flache Prismen (aus Alkohol). — $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Blättchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus heifsem Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Prismen. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{12}BrNSO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 194,5° (JACOBSEN).

c. ***5-Brompseudocumol-6-Sulfonsäure*** $C_9H_{11}BrSO_3 + 2H_2O$. Beim Auflösen von 5-Brompseudocumol in rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 19, 1218; KELBE, PATHE, *B.* 19, 1553). — Nadeln (aus verd. HCl). Schmelzp.: 121° (K., P.). Wird von Zinkstaub und Ammoniak in 6-Pseudocumolsulfonsäure übergeführt. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Glasglänzende flache Nadeln oder Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Blättchen, in Wasser ziemlich schwer löslich (K., P.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Pulver, fast unlöslich in Wasser (K., P.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grofse, bläuliche Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., P.).

Amid $C_9H_{12}BrNSO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 186° (JACOBSEN); 183—184° (KELBE, PATHE). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

d. ***6-Brompseudocumol-3-Sulfonsäure*** $C_9H_{11}BrSO_3 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Dibrompseudocumolsulfonsäure, beim Behandeln von Dibrompseudocumol mit SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 19, 1223). Aus 6-Brompseudocumol und rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN). — Wird von Zinkstaub und NH_3 in Pseudocumol-3-Sulfonsäure umgewandelt. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter.

Amid $C_9H_{12}BrNSO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 158° (JACOBSEN). Mäfsig leicht löslich in Alkohol.

5,6-Dibrompseudocumol-3-Sulfonsäure $C_9H_{10}Br_2SO_3 = (CH_3)_3.C_6Br_2.SO_3H$. *B.* Aus Dibrompseudocumol und SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 19, 1221). Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit Natron. — Wird von Zinkstaub und NH_3 in Pseudocumol-3-Sulfonsäure umgewandelt. — $Na.\bar{A}$. Sehr kleine, silberglänzende Schuppen (aus siedendem Wasser). Krystallisirt aus kalten Lösungen mit $1H_2O$ in kleinen, flachen Prismen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Amid. Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 250° unter völliger Zersetzung (J.).

Fluorbrompseudocumolsulfonsäure $C_9H_{10}FlBrSO_3 = (CH_3)_3.C_6FlBr.SO_3H$. *B.* Aus Fluorbrompseudocumol und SO_3HCl (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1112). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter.

Amid $C_9H_{11}FlBrNSO_2 = C_9H_9FlBr.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 149° (T., M.).

Jodpseudocumolsulfonsäure $C_9H_{11}JSO_3 = (CH_3)_3.C_6HJ.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Dijodpseudocumolen und Pseudocumol-3-Sulfonsäure, bei längerer Einwirkung von Vitriolöl oder rauchender Schwefelsäure auf 5-Jodpseudocumol (KÜRZEL, *B.* 22, 1586). Man bindet die Säuren an Baryum und trennt dieselben durch Umkrystallisiren der Baryumsalze aus heifsem Wasser, in welchem das pseudocumolsulfonsaure Baryum leicht löslich ist. — Perlmutterglänzende Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Na.C_9H_{10}JSO_3 + H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Flache Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

5. **Sulfonsäuren des 1,3,5-Trimethylbenzols. Mesitylensulfonsäure** $C_9H_{12}SO_3 + 2H_2O = (CH_3)_3C_6H_2.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Lösen von Mesitylen in schwach rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 146, 95). — Rhombische Krystalle. Schmilzt bei 77°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (ROSE, *A.* 164, 53).

Salze: JACOBSEN, *A.* 146, 95. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Löslich in 7 Thln. Wasser von 12°. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (R.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofse monokline Tafeln. 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 4,19 Thle. wasserfreien Salzes (JACOBSEN, *A.* 184, 195) Löslich in 15 Thln. Wasser bei 18°. — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Grofse Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofsblätterige, rhombische Krystalle. Löslich in 6,4 Thln. Wasser von 20°. — $Co.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°.

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Grofse, keilförmige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 57° (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 686).

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141—142°. Löslich in 3000 Thln. Wasser bei 0° und in 185 Thln. siedendem Wasser; in 0,88 Thln. siedendem Alkohol (von 83%) und in 18 Thln. dieses Alkohols bei 0° (JACOBSEN, *A.* 184, 185). Wird von Chromsäuregemisch in o-Sulfaminmesitylensäure $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$, neben wenig p-Sulfaminmesitylensäure, übergeführt. Mit $KMnO_4$ entstehen beide Sulfaminsäuren in gleicher Menge und dann durch mehr $KMnO_4$ Sulfaminuvitinsäure $CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$.

Beim Erhitzen des Amids, mit wenig Salzsäure im Rohr, entsteht **Dimesitylensulfamid** $(C_9H_{11}.SO_2)_2NH$ (JACOBSEN, *A.* 184, 187). Lange Nadeln. Schmelzp.: 124°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Löslich in Natronlauge und daraus durch HCl fällbar.

Mesitylendisulfonsäure $C_9H_{12}S_2O_6 = (CH_3)_3C_6H(SO_3H)_2$. *D.* Man erwärmt die Lösung von 1 Thl. Mesitylen in 10 Thln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Tage lang auf 30—40°, indem man gleichzeitig alle 10 Stunden kleine Mengen P_2O_5 (im Ganzen 3—4 Thle.) einträgt. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$ und entzieht dem Bleisalz, durch Alkohol, das beigemengte Monosulfonsäuresalz (BARTH, HERZIG, *M.* 1, 808). — Sehr leicht zerfliefsliche Nadeln. Das Kaliumsalz zerfällt, beim Erhitzen, ziemlich glatt, unter Abscheidung von Mesitylen. Mit Bromwasser erhält man einen Niederschlag von Dibrommesitylen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht quantitativ Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$. — $Na_2.C_9H_{10}S_2O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — $Cu.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). Grünliche Nadeln.

Brommesitylensulfonsäure $C_9H_{11}BrSO_3 = (CH_3)_3C_6HBr.SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine verdünnte wässerige Lösung des mesitylensulfonsauren Baryums oder aus gebromtem Mesitylen und rauchender Schwefelsäure (ROSE, *A.* 164, 56). — Die freie Säure krystallisirt, aus Aether, in sehr feinen Nadeln. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Breite Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

Jodmesitylensulfonsäure $C_9H_{11}JSO_3 = (CH_3)_3.C_6HJ.SO_3H$. *B.* Aus Jodmesitylen und SO_3 (TÖHL, ECKEL, *B.* 26, 1101). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. — $Pb.\bar{A}$. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Amid $C_9H_{12}JNSO_2 = C_9H_{10}J.SO_2.NH_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 156° (T., E.).

Nitromesitylensulfonsäure $C_9H_{11}NSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O = (CH_3)_3C_6H(NO_2).SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Mesitylensulfonsäure in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure (ROSE, *A.* 164, 65). — Prismen, löslich in 1 Thle. kaltem Wasser. Schmelzp.: 131°. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Sternförmige Gruppen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

6. **Sulfonsäure** $C_9H_{11}.SO_3H$ **aus Styron.** *B.* Beim Behandeln von Styron $C_9H_9.OH$ mit rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 146, 90). — $Ba.\bar{A}_2$. Blätter. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°.

7. **Sulfonsäure** $C_9H_{12}SO_3$ des Kohlenwasserstoffes C_9H_{12} aus Harzessenz (KELBE, *B.* 19, 1970). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

Das **Amid** bildet Blättchen, die bei 130° schmelzen.

5. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Sulfonsäuren der Butylbenzole** $C_4H_9.C_6H_4.SO_3H$. a. ***Sulfonsäuren des Normalbutylbenzols.*** *B.* Beim Lösen von Butylbenzol in schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Baryt trennt. Das Baryumsalz der α-Säure ist weniger löslich. Die freien Säuren sind undeutlich krystallisirte, zerfliefsliche Substanzen (BALBIANO, *J.* 1877, 861).

α-Säure. Entsteht in überwiegender Menge. — Das Kalksalz krystallisirt in Blättchen und ist in kaltem Wasser löslicher als in warmem. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$.

β-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

b. ***Isobutylbenzolsulfonsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Isobutylbenzol und rauchender Schwefelsäure (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1728). — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}SO_2.NH_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 137° (KELBE, PFEIFFER).

c. ***Trimethylphenylmethansulfonsäure, Dimethoäthylbenzolsulfonsäure*** $(CH_3)_3.C.C_6H_4.SO_3H$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 62—63° (SENKOWSKI, *B.* 23, 2418).

Leicht löslich in Wasser. — $K.C_{10}H_{13}SO_3 + H_2O$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

2. **Sulfonsäure des Diäthylbenzols** $(C_2H_5)_2C_6H_3.SO_3H$. a. ***o-Diäthylbenzolsulfonsäure.*** — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Voswinkel, *B.* 21, 3500).

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2NH_2$. Rhombische Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 119° (Voswinkel).

b. ***m-Diäthylbenzolsulfonsäure.*** — $K.C_{10}H_{13}SO_3 + H_2O$. Quadratische Tafeln (Voswinkel, *B.* 21, 2830). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Atlasglänzende, hellblaue Blätter.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Lange, flache Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (Voswinkel, *B.* 21, 2830).

c. ***p-Diäthylbenzolsulfonsäure.*** Zerfliefsliche Blättchen (Fittig, Koenig, *A*. 144, 286; Aschenbrandt, *A.* 216, 214). Dickliche Flüssigkeit; erstarrt nicht im Kältegemisch (A.).

Salze: Aschenbrandt. — $Na.\bar{A}$. Sehr grofse Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Blätter. In Wasser leichter löslich als das Sr- oder Ba-Salz. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grofse, monokline Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 5,1 Thle. wasserfreies Salz (Remsen, Noyes, *Am.* 4, 200). Schwer löslich in Alkohol (A.). — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. Flache Prismen. Schwer löslich in Wasser (Voswinkel, *B.* 22, 316) (Trennung der p-Diäthylbenzolsulfonsäure von der isomeren m-Säure). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Blätter. — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Grüne Blätter oder Tafeln. In Wasser ziemlich schwer löslich. — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Rothe Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Schwach blaugrüne, glänzende Tafeln.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}SO_2.NH_2$. Schmale Blättchen; Schmelzp.: 97,5° (kor.) (Remsen, Noyes). Nadeln; Schmelzp.: 85° (Voswinkel, *B.* 22, 316). Schwer löslich in Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Sulfaminäthylbenzoësäure.

3. **Sulfonsäuren der Methylpropylbenzole** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SO_3H$. a. ***Sulfonsäuren des o-Methylnormalpropylbenzols (o-Cymols).*** Beim Auflösen von o-Cymol in H_2SO_4 entstehen zwei Sulfonsäuren. Die α-Säure bildet sich hauptsächlich bei niedriger Temperatur; ihr Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser schwerer löslich als jenes der β-Säure (Claus, Hansen, *B.* 13, 897).

α-Säure. $K.C_{10}H_{13}SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sternförmig vereinigte Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

β-Säure. Bildet nur amorphe Salze. — $Ba.\bar{A}_2$ (getrocknet). Zähe, leimartig gelatinirende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$ (getrocknet).

Das **Chlorid** ist ein nach Hollunderblüthen riechender Syrup. — Das **Amid** krystallisirt, aus Aether, in Täfelchen und aus Wasser in langen, sehr feinen Nadeln.

b. ***Sulfonsäuren des m-Methylnormalpropylbenzols.*** Beim Erwärmen von m-Cymol mit reiner Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen die α-Säure ein schwer lösliches Baryumsalz liefert (Claus, Stüsser, *B.* 13, 899).

α-Säure. $K.\bar{A}$. Nadeln oder Säulen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 17° 0,4239 g lufttrockenes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, undeutliche Krystalle. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Tafeln.

Chlorid $C_{10}H_{13}SO_2.Cl$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175°.

β-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 3,705 Thle. lufttrockenes Salz.

c. ***Sulfonsäure des p-Methylnormalpropylbenzols.*** *B.* Beim Behandeln von p-Methylpropylbenzol mit Vitriolöl, in der Wärme, entstehen zwei isomere Sulfonsäuren (Widman, *B.* 24, 444; vgl. Jacobsen, *B.* 12, 431; R. Meyer, Boner, *A.* 220, 29). Man trennt dieselben durch fraktionnirte Krystallisation der Baryumsalze, von denen nur das Salz der α-Säure in Wasser leicht löslich ist.

1. (α)-2-Sulfonsäure ($CH_3 = 1$). $Na.C_{10}H_{13}SO_3 + \frac{3}{4}H_2O$. Grofse, sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Glänzende, vierseitige Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2,77 Thle. wasserfreies Salz. Löst sich in etwa 30 Thln. siedenden Alkohols.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}SO_2.NH_2$. Grofse, monokline (Högbom, *B.* 24, 446) Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 101—102° (Widman). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol. Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht Sulfamin-p-Toluylsäure.

2. (β)-3-Sulfonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kurze Nadeln (Widman).

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Glänzende Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 112—113° (WIDMAN).

4. **Sulfonsäuren des p-Methylisopropylbenzols** $CH_3.C_6H_3(SO_3H).CH(CH_3)_2$. Beim Lösen von p-Cymol in gewöhnlicher Schwefelsäure bei 90—100° entstehen zwei Sulfonsäuren, und zwar vorwiegend α-Säure (CLAUS, CRATZ, *B.* 13, 901; SPICA, *B.* 14, 653; CLAUS, *B.* 14, 2139; vgl. JACOBSEN, *B.* 11, 1059).

1. (α)-2-Sulfonsäure $C_{10}H_{13}.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3 = 1$). Krystallisirt, aus verdünnter Schwefelsäure, in Tafeln. Schmelzp.: 50—51° (SPICA). Schmilzt bei 78—79°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 220° (CLAUS). Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Carvakrol über. Wird von $KMnO_4$ zu Sulfooxypropylbenzoësäure $(C_3H_6.OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ oxydirt und von Salpetersäure zu Sulfo-p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$.

Salze: BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 287. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$ (SIEVEKING, *A.* 106, 260). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (PATERNÒ, *J.* 1878, 856). — $K.\bar{A} + H_2O$. Derbe, platte Krystalle (BONER, *A.* 220, 7). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16,2° 2,503 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen bei 17,5° 5,4 Thle. wasserfreies Salz. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 12° 1,944 Thle. wasserfreies Salz (KRAUT, *A.* 192, 225). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,34—1,94 Thle. wasserfreies Salz. — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (PATERNÒ, *B.* 7, 591).

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 115,5° (KELBE, *B.* 19, 1969). Aus seiner Lösung in siedendem Wasser fällt Silberacetat das Salz $C_{10}H_{13}.SO_2.NHAg$ (BERGER, *B.* 10, 976).

2. (β)-3-Sulfonsäure. *B.* Entsteht, neben der α-Säure, bei 6—8 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 g p-Cymol mit 50 g Vitriolöl (CLAUS, *B.* 14, 2142). Man sättigt mit Baryt und erhält, beim Eindampfen, zunächst das Salz der α-Säure. Die Mutterlauge wird eingedampft und, durch Alkohol, beigemengtes Disulfonsäuresalz gefällt. Beim Behandeln von 2-Bromcymol-3 (oder 5)-Sulfonsäure mit Natriumamalgam (REMSEN, DAY, *Am.* 5, 154). Entsteht auch beim Behandeln der 2-Bromcymol-5-Sulfonsäure mit Zinkstaub und NH_3 (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1733). — Körner. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 130—131°. Aeufserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Undeutliche Krystalle. Sehr löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorph. — $Ba.\bar{A}_2$. Leimartige Masse. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $3H_2O$. Schmeckt intensiv süfs. Löslich in absolutem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorph. Ungemein löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüne, mikroskopische Blättchen.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 148° (REMSEN, DAY); 145° (K., K.). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Sulfaminpropylbenzoësäure.

Cymoldisulfonsäure $C_{10}H_{14}S_2O_6 = (CH_3)_2.CH.C_6H_2(CH_3).(SO_3H)_2$. *B.* Aus Cymol und stark rauchender Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 192, 226). Man bindet an Baryt, entfernt das zunächst auskrystallisirende Salz der Monosulfonsäure und versetzt die Mutterlauge mit absolutem Alkohol, wodurch das Salz der Disulfonsäure flockig gefällt wird. — $Ba.C_{10}H_{12}S_2O_6 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (CLAUS, *B.* 14, 2140).

Chlorcymolsulfonsäuren $C_{10}H_{13}ClSO_3 = CH_3.C_6H_2Cl(C_3H_7).SO_3H$. a. ***Säure*** $C_{10}H_{13}ClSO_3 + 3H_2O$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintröpfeln von SO_3HCl auf Chlorcymol (dargestellt aus Thymol und PCl_5) (CARRARA, *G.* 19, 169; 499). — Grofse Prismen. Schmilzt bei 24°; wird im Vakuum, über H_2SO_4, wasserfrei und schmilzt dann bei 79°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Scheidet sich, aus heifs gesättigter Lösung, in Tafeln, aus verdünnteren Lösungen in Prismen ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,62 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,66 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Asbestglänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 5,087 Thle. wasserfreies Salz.

Aethylester $C_{12}H_{17}ClSO_3 = C_{10}H_{12}ClSO_3.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 42—43° (C., *G.* 19, 503).

Chlorid $C_{10}H_{12}Cl_2SO_2 = CH_3.C_6H_2Cl(C_3H_7).SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 64° (CARRARA).

b. ***6-Chlorcymol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Nitrocymolsulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Cl (ERRERA, *G.*, 19, 539; 21, 70). — Beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 180° wird 2-Chlorcymol abgespalten. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen.

Bromcymolsulfonsäuren $C_{10}H_{13}BrSO_3 = CH_3.C_6H_2Br.CH(CH_3)_2.SO_3H$.

a. ***5-Bromcymol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Cymidinsulfonsäure erst mit salpetriger Säure und dann mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,45) (WIDMAN, *B.* 19, 248). Entsteht, neben H_2SO_4 und Bromcymol, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von p-Cymolsulfonsäure mit Brom auf 40° (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1730). — Wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt unter Abspaltung des 3-Bromcymols. Wird von Natriumamalgam in Cymol-2-Sulfonsäure umgewandelt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K., K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., K.). Hält $2^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet) (W.). Sehr dünne Schuppen. Löslich bei 17° in 100 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Hellblaue Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{14}BrNSO_2 = C_{10}H_{12}BrSO_2.NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 152° (K., K.).

b. ***6-Bromcymol-3-Sulfonsäure*** $C_{10}H_{13}BrSO_3 + 3H_2O$. *B.* Beim Vermischen gleicher Theile Bromcymol und SO_3HCl (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* 11, 126) oder aus Bromcymol und rauchender Schwefelsäure (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1732; CLAUS, CHRIST, *B.* 19, 2163). — Feine Nadeln oder dicke, prismatische Tafeln. Erweicht gegen 50° und ist bei 100° völlig geschmolzen; die wasserfreie Säure schmilzt bei 130—132°. Wird durch Zinkstaub und NH_3 in Cymol-3Sulfonsäure übergeführt. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser (K., K.). Hält $6H_2O$ (CLAUS, CHRIST). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 23,5° 1,32 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 2,1 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Bläuliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_{12}BrClSO_2 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_2Cl$. Durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 80—81°. Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen (P., C.). Entsteht auch direkt aus Bromcymol und SO_3HCl.

Amid $C_{10}H_{14}BrNSO_2 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_2.NH_2$. Schuppen oder seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 191° (P., C.); 187,5° (K., K.); 195° (CLAUS, CHRIST). Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether.

Beim Behandeln von Bromcymol mit mäfsig rauchender Schwefelsäure entstehen, nach PATERNÒ und CANZONERI, wahrscheinlich drei isomere **Bromcymolsulfonsäuren.** Eine von diesen ist die im Vorhergehenden beschriebene; eine andere Säure ist durch ihr schwer lösliches Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$ charakterisirt: 100 Thle. Wasser lösen bei 11,4° 0,67 Thle. des wasserfreien Salzes. Vom zugehörigen Bleisalz $Pb.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$ lösen 100 Thle. bei 20° 2,0 Thle. wasserfrei.

Nach REMSEN und DAY (*Am.* 5, 151) entstehen, beim Lösen von Bromcymol in schwach rauchender Schwefelsäure, zwei Sulfonsäuren in ungleicher Menge. Neutralisirt man das Rohprodukt mit Kalk, so krystallisirt das Kalksalz der einen in gröfster Menge entstehenden Säure ($CH_3:Br:SO_3H:C_3H_7$ = 1:2:3 [oder 5]:4). — Liefert mit Natriumamalgam Cymol-3-Sulfonsäure. — $Na.\bar{A} + 4^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 9^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 9^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 9^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange Nadeln.

Amid $C_{10}H_{14}BrNSO_2 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 192° (R., D.). Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem; leicht löslich in Alkohol.

c. ***6-Bromcymol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Nitrocymolsulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (ERRERA, *G.* 10, 540). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

Nitrocymolsulfonsäure $C_{10}H_{13}NSO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(C_3H_7).SO_3H$. a. ***2-Nitrocymol-6-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Nitriren von Cymol-2-Sulfonsäure (ERRERA, *G.* 19, 534; 21, 66). — Zerfliefsliche Krystalle. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

Amid $C_{10}H_{14}N_2SO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(C_3H_7).SO_2.NH_2$. Glänzende Schuppen. Schmelzpunkt: 138—139° (ERRERA). Sehr leicht löslich in Alkohol.

b. ***β-Säure*** $C_{10}H_{13}NSO_5$. *B.* Entsteht, neben der 2-Nitrocymol-6-Sulfonsäure, beim Nitriren von Cymol-2-Sulfonsäure (ERRERA, *G.* 19, 544; 21, 70). Bei der Reduktion entsteht die Aminocymolsulfonsäure $[CH_3.SO_3H.H.C_3H_7.H.NH_2]$. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln.

Nitrocymoldisulfonsäure $C_{10}H_{13}NS_2O_8 = CH_3.C_6H(NO_2).(C_3H_7)(SO_3H)_2$. *D.* Durch Vermischen von 1 Thl. Nitrocymol mit 2 Thln. SO_3HCl (LEONE, *G.* 11, 512). — $Ba.C_{10}H_{11}NS_2O_8 + 3^1/_2 H_2O$. Sehr feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlös-

lich in absolutem Alkohol. — Pb.Ā + $4^1/_2 H_2O$. Nadeln, von gleicher Löslichkeit wie das Ba-Salz.

Chlornitrocymolsulfonsäure $C_{10}H_{12}ClNSO_5 = CH_3.C_6HCl(NO_2)C_3H_7).SO_3H$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von Chlorcymolsulfonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) (CARRARA, *G.* 19, 174). — Ag.Ā + H_2O. Gelbe, glänzende Nadeln.

5. **Sulfonsäuren des 1,3-Methylisopropylbenzols (Isocymols).** Beim Auflösen von m-Isocymol in heifsem Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren, die sich durch Darstellung der Baryumsalze trennen lassen (KELBE, *A.* 210, 30). Die 6-Säure entsteht in überwiegender Menge; ihr Baryumsalz ist viel weniger löslich als jenes der 4-Säure.

a. ***6-Sulfonsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ (KELBE, *A.* 210, 31). Syrup, der nach einigem Stehen über H_2SO_4, im Vakuum, blätterig-krystallinisch erstarrt und dann sehr zerfliefsliche, perlmutterglänzende Blättchen bildet. Schmelzp.: 88—90°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, m-Oxypropylsulfobenzoësäure $C_3H_6(OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. Liefert beim Erwärmen mit Chlor, in wässeriger Lösung, Trichlorisocymolsulfonsäure und Tetrachlorisocymol. Brom, in eine wässerige Lösung der Säure eingetragen, erzeugt Bromisocymolsulfonsäure und 6-Bromisocymol. — Na.Ā + H_2O. Grofse, glänzende Tafeln. — K.Ā + $3H_2O$. Grofse, glänzende Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch wasserfrei (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2258). — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Krystallisirt auch wasserfrei (A., M.). — Pb.Ā + H_2O. Grofse, glänzende Blätter. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als das Baryumsalz, in siedendem viel leichter. Etwas löslich in absolutem Alkohol. Löst sich leicht und krystallisirt am leichtesten aus Alkohol von 75%. — Cu.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Hellblaue, glänzende Blätter. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$. Dickflüssig (KELBE).

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Kleine, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 73° (KELBE). — Schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Ligroïn.

SPICA (*B.* 14, 653; *G.* 12, 487, 546) stellte aus einem m-Isocymol (aus Campher bereitet) eine Sulfonsäure dar, die wahrscheinlich mit obiger Säure identisch ist. — Sehr zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 86—87°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, ein m-Isocymol, das durch Oxydation in m-Toluylsäure übergeht. Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein flüssiges, bei 227,5—229,5° (kor.) siedendes Phenol $C_{10}H_{14}O$, das durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. — Na.Ā + H_2O. Perlmutterglänzende Schuppen. Mäfsig löslich in Wasser. — K.Ā. Warzen. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Kleine Schuppen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 20° 0,371 g Salz. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. Schüppchen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 22° 1,29 g Salz. — Ni.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Blassgelbe Schuppen. Cu.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Schuppen.

Das **Chlorid** ist flüssig.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Prismen oder Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75—75,5° (SP., *G.* 12, 552).

b. (β)-***4-Sulfonsäure.*** Entsteht, neben der 6-Säure, beim Lösen von m-Isocymol in heifsem Vitriolöl und auch durch Behandeln der Bromisocymolsulfonsäure (dargestellt aus 6-Bromisocymol und Schwefelsäure) mit Natriumamalgam (KELBE, CZARNOMSKI, *B.* 17, 1747; *A.* 235, 285). — Liefert, beim Erwärmen mit Brom, Bromisocymol und 6-Bromisocymol-4-Sulfonsäure. — Na.Ā + $3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + $5^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $8H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + $8H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — Cu.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2 H_2O$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Sehr kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162° (KELBE, CZARNOMSKI, *B.* 17, 1747). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

c. ***γ-Säure*** (mit m-Isocymol aus Harzessenz) (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2748). — K.A + $2^1/_2 H_2O$. Lange Prismen. — Ca.$\bar{A}_2$ + $5^1/_2 H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $9H_2O$. Lange, dünne Prismen.

Trichlorisocymol-6-Sulfonsäure $C_{10}H_{11}Cl_3SO_3 = CH_3.C_6Cl_3(C_3H_7).SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen einer mit Chlor gesättigten wässerigen Lösung von Isocymol-6-Sulfonsäure auf 40° (KELBE, *B.* 16, 618). — Na.Ā. Blättchen. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Bromisocymolsulfonsäuren $C_{10}H_{13}BrSO_3 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_3H$. a. (α)-***4-Bromisocymol-6-Sulfonsäure.*** *D.* Durch Eintragen von Brom in eine kalte wässerige Lösung von Isocymol-6-Sulfonsäure (KELBE, *A.* 210, 37; KELBE, CZARNOMSKI, *A.* 235, 272).

— Zerfliefsliche, grofse, permutterglänzende Blätter (aus koncentrirter Salzsäure). Schmelzpunkt: 108—109°. Zerfällt, in höherer Temperatur, in H_2SO_4 und β-Bromisocymol.

Salze: KELBE, CZARNOMSKI. — K.Ā + H_2O. Lange, seideglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — Ba.$Ā_2$. Kleine Blättchen. — Pb.$Ā_2$ + 3H_2O. Büschelförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol von 70%). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol und in siedendem Wasser (K.). Scheidet sich aus der heifsgesättigten, wässerigen Lösung, mit 1H_2O in kleinen Nadeln ab (K., Cz.). — Cu.$Ā_2$ + 4H_2O. Glänzende, grüne Blättchen.

Amid $C_{10}H_{14}BrNSO_2 = C_{10}H_{12}Br.SO_2.NH_2$. Grofse, breite Nadeln (aus Alkohol von 96%). Schmelzp.: 162° (KELBE, CZARNOMSKI). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol von 96%.

b. (β)-***6-Bromisocymol-4-Sulfonsäure*** $C_{10}H_{13}BrSO_3$ + 3H_2O. *B.* Beim Erwärmen auf 40° einer Lösung von Isocymol-4-Sulfonsäure mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoff oder aus 6-Bromisocymol und rauchender Schwefelsäure (KELBE, CZARNOMSKI, *A.* 235, 277). — Grofse, glänzende Prismen (aus verdünnter Salzsäure). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Beim Destilliren des Ammoniaksalzes entweicht 6-Bromisocymol. Beim Erhitzen der Säure mit Bromwasser entsteht Dibromisocymol. Wird von Natriumamalgam in Isocymol-4-Sulfonsäure umgewandelt. — Na.Ā + 2H_2O. — K.Ā + H_2O. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.$Ā_2$ + 7H_2O. Grofse Nadeln. — Cu.$Ā_2$ + 7H_2O. Kleine, grüne Warzen.

Amid $C_{10}H_{14}BrNSO_2 = C_{10}H_{12}Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 170,5° (KELBE, CZARNOMSKI, *A.* 235, 280). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol.

6. **Sulfonsäuren der Aethylxylole** $(CH_3)_2.C_6H_2(C_2H_5).SO_3H$. a. ***Sulfonsäure des 1,2,4-Dimethyläthylbenzols.*** Beim Auflösen von (a)-Aethyl-o-Xylol in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2259).

α-Säure. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung. — Na.Ā + 1½H_2O. Blättchen (STAHL, *B.* 23, 992). — Mg.$Ā_2$ + 9H_2O (UHLHORN, *B.* 23, 2348). — Ba.$Ā_2$ + 3H_2O. Blättchen (ST.). — Cu.$Ā_2$ + 8H_2O (UHLHORN).

Amid. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (JACOBSEN, *B.* 19, 2516). Sehr leicht löslich in Alkohol.

b. ***Sulfonsäure des 1,3,4-Dimethyläthylbenzols.*** *B.* Aus a-Aethylxylol und rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 19, 2515; vgl. FITTIG, ERNST, *A.* 139, 195). — Krystallinisch. — Na.Ā + 2H_2O. Mikroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.$Ā_2$ + 2H_2O. Kleine Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 148° (JACOBSEN).

c. ***Sulfonsäuren des 1,3,5-Dimethyläthylbenzols.*** 1. 2-Sulfonsäure (JACOBSEN, *A.* 195, 283). — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Aetzkali entsteht die Säure $C_{10}H_{12}O_2$ (Schmelzp.: 147—149°). — K.Ā + 2½H_2O. Kleine, flache Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (STAHL, *B.* 23, 993). — Ba.$Ā_2$. Kleine Schuppen. In kaltem und in warmem Wasser ziemlich schwer löslich (JACOBSEN, *B.* 7, 1433).

2. 6-Sulfonsäure. *B.* Bei dreitägigem Stehen von (20 g) 2-brom-1,3-dimethyl-5-äthylbenzol-6-sulfonsaurem Natrium mit Zinkstaub und koncentrirter NH_3 (TÖHL, GEYGER, *B.* 25, 1537). — Ba.$Ā_2$ + 6H_2O. Nadeln.

Das **Amid** schmilzt bei 116—117° (T., G.).

Bromdimethyläthylbenzolsulfonsäuren $C_{10}H_{13}BrSO_3 = (CH_3)_2.C_6HBr(C_2H_5).SO_3H$. a. ***2-Brom-1,3-Dimethyl-5-Aethyl-2-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Brom-1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzol und SO_3HCl (TÖHL, GEYGER, *B.* 25, 1536). — $Ba(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2$ + 4H_2O. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Cd.$Ā_2$ + 3H_2O. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

b. ***6-Brom-1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1,3-dimethyl-5-äthylbenzolsulfonsaurem Natrium und Brom, gelöst in HCl (TÖHL, GEYGER, *B.* 25, 1538). — Ca.$Ā_2$ + 6H_2O. Glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Das **Amid** schmilzt bei 156° (T., G.).

d. ***Sulfonsäure des 1,4-Dimethyl-2-Aethylbenzols.*** *B.* Aus Aethyl-p-Xylol und Vitriolöl, in der Wärme (JACOBSEN, *B.* 19, 2516). — Grofse Blätter (aus verdünnter H_2SO_4). — Na.Ā + H_2O. Grofse Tafeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — K.Ā. Flache Nadeln, leicht löslich in Wasser (STAHL, *B.* 23, 990). — Ba.$Ā_2$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Cu.$Ā_2$ + 8H_2O. Hellblaue Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser (ST.).

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 117° (JACOBSEN). Ziemlich schwer löslich in kaltem Weingeist.

7. **Sulfonsäure des Kohlenwasserstoffs** $C_{14}H_{14}$ (s-Aethylxylol?) aus Aceton. — $Ba.\bar{A}_2$ (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689).

8. **Prehnitolsulfonsäure, 1,2,3,4-Tetramethylbenzolsulfonsäure** $(CH_3)_4.C_6H.SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von v-Tetramethylbenzol mit Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 19, 1214; KELBE, PATHE, *B.* 19, 1552). — Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in mäfsig verdünnter Schwefelsäure. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Kleine, glasglänzende Tafeln (J.). Haarfeine Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = (CH_3)_4.C_6H.SO_2.NH_2$. Kleine, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (J., *B.* 19, 1214). Schwer löslich in kaltem Alkohol (J.). Schmelzp.: 177° (KELBE, PATHE); fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

9. **Sulfonsäure des 1,2,3,5-Tetramethylbenzols** $(CH_3)_4C_6H.SO_3H + 2H_2O$ (BIELEFELDT, *A.* 198, 381; JACOBSEN, *B.* 15, 1853). — Blätter oder Tafeln. Schmilzt unter 100°.

Salze: BIELEFELDT — $Na.C_{10}H_{13}SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Sehr kleine, flache Prismen. Wasserfrei (JACOBSEN). Mäfsig leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 9H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,57 Thle. Salz (J.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Co.\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Ziemlich lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 118° (JACOBSEN, *B.* 15, 1854); Schmelzp.: 142—143° (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1553). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, β- und γ-Isodurylsulfaminsäure $(CH_3)_3.C_6H(SO_2.NH_2).CO_2H$.

10. **Sulfonsäuren des 1,2,4,5-Tetramethylbenzols. Tetramethylbenzolsulfonsäure** $(CH_3)_4.C_6H.SO_3H$. Diese Säure erhielten MARKOWNIKOW und OGLOBLIN (*A.* 234, 99) als sie die bei 190—200° siedenden Antheile des kaukasischen Petroleums mit rauch. Schwefelsäure behandelten. — *D.* Man trägt 1 Thl. Durol in 2½ Thln. eiskaltes Schwefelsäurechlorid SO_3HCl ein, versetzt mit Eiswasser und filtrirt das gefällte Chlorid $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$, sowie $(C_{10}H_{13})_2SO_2$ ab. Aus der wässerigen Lösung wird, durch überschüssige Natronlauge, durolsulfonsaures Natrium gefällt. Das Gemenge von $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$ und $(C_{10}H_{13})_2SO_2$ löst man in wenig warmem Alkohol, kühlt sofort auf 0° und krystallisirt das ausgefällte Chlorid aus Aether um (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2841). — Kleine Nadeln. Wird aus der Lösung der Salze durch konc. HCl und H_2SO_4 gefällt. Beim Vermischen von Durolsulfonsäure oder ihre Salze mit Vitriolöl wird freies Durol abgespalten. Bleibt das Gemisch von Durolsulfonsäure mit Vitriolöl 12 Stunden lang bei 40—50° stehen, so wird Hexamethylbenzol gebildet, sowie Prehnitolsulfonsäure und zwei Pseudocumolsulfonsäuren (JACOBSEN, *B.* 19, 1210). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem, starkem Alkohol (M., O.). Krystallisirt wasserfrei (J., SCH.). Fast unlöslich in verdünnter Natronlauge. — $K.\bar{A}$. Blättchen (J., SCH.). — Das Calciumsalz ist schwer löslich in Alkohol. Das Baryumsalz fällt beim Vermischen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ in äufserst dünnen Blättchen nieder. Geht, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in ein basisches Salz über. Verkohlt bei 170°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,078 Thle. Salz (M., O.). — $Cu.\bar{A}_2$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in hellblauen, sechseckigen Tafeln (J., SCH.).

Chlorid $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$. Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 99° (J., SCH.). Ziemlich schwer löslich in eiskaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2843). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether.

1,2,4,5-Tetramethyldisulfonsäure $C_{10}H_{14}S_2O_6 = (CH_3)_4.C_6(SO_3H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Durol mit $H_2S_2O_7$ in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 19, 1217).

Amid $C_{12}H_{16}N_2S_2O_4 = (CH_3)_4.C_6(SO_2.NH_2)_2$. Glänzende, kleine Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (JACOBSEN).

6-Chlor-1,2,4,5-Tetramethylbenzolsulfonsäure $C_{10}H_{13}ClSO_3 = (CH_3)_4.C_6Cl.SO_3H$. *B.* Aus 6-Chlor-1,2,4,5-Tetramethylbenzol und SO_3ClH (TÖHL, *B.* 25, 2760). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 136°. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird leicht Chlortetramethylbenzol abgespalten. — $Na.C_{10}H_{12}ClSO_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 180°. — $K.\bar{A} + H_2O$. Grofse Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Täfelchen. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{12}Cl_2SO_2 = C_{10}H_{12}Cl.SO_2Cl$. Sechsseitige Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 53—54° (TÖHL).

Amid $C_{10}H_{14}ClNSO_2 = C_{10}H_{12}Cl.SO_2.NH_2$. Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 180—181° (TÖHL).

11. **Laurolsulfonsäure.** Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 91) ist Laurol nicht $C_{11}H_{16}$, sondern $C_{10}H_{14}$. — $Ba(C_{10}H_{13}.SO_3)_2 + 3H_2O$. Blättchen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 39,86 Thln. Wasser von 16°.

6. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Sulfonsäure des Isoamylbenzols** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C_6H_4.SO_3H$. Die freie Säure ist strahlig-krystallinisch, sehr zerfliefslich (TOLLENS, FITTIG, *A.* 131, 315). — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Lange, haarfeine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Sulfonsäure des Diäthylphenylmethans** $(C_2H_5)_2.CH.C_6H_4.SO_3H$ (DAFERT, *M.* 4, 617). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Sulfonsäure des p-Butyltoluols** $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. Darstellung aus der Harzessenz. Wird zusammen mit dem Baryumsalz der m-Isocymolsulfonsäure erhalten und bleibt beim Umkrystallisiren dieses Salzes, aus Weingeist, in der Mutterlauge (KELBE, BAUR, *B.* 16, 2563). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol von 50%. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellblaue Warzen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.: 113° (KELBE, BAUR). Schwer löslich in heifsem Wasser. Liefert mit $KMnO_4$ eine bei 242° schmelzende Sulfamintoluylsäure $CO_2H.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$.

4. **Methyl-, 2, 4-Dinitro-3-Isobutylbenzol-6-Sulfonsäure** $C_{11}H_{14}N_2SO_7 = (CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H(NO_2)_2(CH_3).SO_3H$. *B.* Beim Stehen von (1 Thl.) Methyl-3-Isobutylbenzol-6-Sulfonsäure mit (6—8 Thln.) Salpetersäure (von 85%) (NÖLTING, *B.* 25, 787). Man giefst in Wasser, filtrirt und sättigt das Filtrat mit $BaCO_3$. Beim Eindampfen der, mit Aether geschüttelten, wässerigen Lösung scheidet sich zunächst Baryumnitrat aus. — $Na.C_{11}H_{13}N_2SO_7 + 3H_2O$. Grofse Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol.

5. **Sulfonsäure des m-Pseudobutyltoluols** $(CH_3)_3C.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ (KELBE, BAUR, *B.* 16, 2560). Kleine Blättchen. Schmelzp.: 75—76°. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, sehr leicht in Alkohol von 50%. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grofse, hellblaue Blätter. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen. Das frisch dargestellte Amid schmilzt bei 74—75° (K., B.); nach einigen Stunden bleibt aber der Schmelzpunkt bei 94—95° konstant (BAUR, *B.* 24, 2834).

6. **Propylxylolsulfonsäuren** $(CH_3)_2.C_6H_2(C_3H_7).SO_3H$. a. ***Sulfonsäure des 1, 2-Dimethyl-4-Propylbenzols.*** Dünne Nadeln (UHLHORN, *B.* 23, 2349). — $Na.C_{11}H_{15}SO_3 + H_2O$. Silberglänzende Prismen. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystallwarzen.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 123—124° (UHLHORN).

b. ***Sulfonsäure des 1,3-Dimethyl-4-Propylbenzols.*** Nadeln (UHLHORN, *B.* 23, 2350). — $Na.\bar{A} + 4^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 102° (U.).

c. ***Sulfonsäure des 1,4-Dimethyl-2-Propylbenzols.*** Nadeln (UHLHORN). — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Atlasglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Atlasglänzende Tafeln.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 124,5° (UHLHORN).

d. ***Sulfonsäure des 1,3-Dimethyl-4-Methoäthylbenzols*** $(CH_3)_2.C_6H_2[CH(CH_3)_2].SO_3H$. Prismen (UHLHORN, *B.* 23, 2351). — $Na.C_{11}H_{15}SO_3 + 4H_2O$. Lange Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Spiefsige Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 163° (UHLHORN).

7. **Aethylpropylbenzolsulfonsäuren** $C_3H_7.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$. a. ***1,4-Aethylpropylbenzol-2-Sulfonsäure*** $C_2H_5.C_6H_3(C_3H_7).SO_3H$. *B.* Entsteht, neben der isomeren 3-Sulfonsäure (s. u.), beim Erwärmen, von p-Aethylpropylbenzol mit (5—6 Thln.) Vitriolöl

(WIDMAN, *B.* 23, 3085). Zur Trennung der beiden Säuren stellt man die Amide dar und trennt diese durch fraktionnirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Lange, platte Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 112—113° (WIDMAN). Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird von Chromsäuregemisch zu m-Sulfamin-p-Aethylbenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_3(C_2H_5)CO_2H$ oxydirt.

b. ***1,4-Aethylpropylbenzol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Siehe die 2-Sulfonsäure (WIDMAN, *B.* 23, 3084).

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Grofse, hexagonale (rhomboëdrische) (HÖGBOM, *B.* 24, 459) Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 108° (WIDMAN). Wird von Chromsäuregemisch zu m-Sulfamin-p-Propylbenzoësäure oxydirt.

8. **Sulfonsäuren des 1,2,5-Trimethyl-4-Aethylbenzols** $C_{11}H_{16}SO_3 = (CH_3)_3.C_6H(C_2H_5)SO_3H$. a. *α-Säure.* *B.* Bei dreiwöchentlichem Stehen von (30 g) 1,2,5-Trimethyl-4-Aethylbenzol mit überschüssigem Vitriolöl (TÖHL, KARCHLOWSKI, *B.* 25, 1531). — $Ba(C_{11}H_{15}SO_3)_2 + H_2O$. Schwer lösliche Blättchen.

Das **Amid** schmilzt bei 153° (T., K.).

b. *β-Säure.* *B.* Aus 1,2,5-Trimethyl-4-Aethylbenzol und SO_3HCl (TÖHL, KARCHLOWSKI, *B.* 25, 1532). — $K.C_{11}H_{15}SO_3 + H_2O$. Glänzende Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Das **Amid** schmilzt bei 86° (T., K.).

9. **Sulfonsäure des Pentamethylbenzols** $(CH_3)_5.C_6.SO_3H$. *B.* Aus 1 Thl. Pentamethylbenzol und 2,5 Thln. $SO_3.HCl$, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 20, 899). — Aus dem Natriumsalz scheidet Vitriolöl freies Pentamethylbenzol ab. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxycarbonsäuren.

Salze: JACOBSEN. — $Na.\bar{A}$. Kleine Tafeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. — $Ca.\bar{A}_2$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Schwer lösliche, dünne Täfelchen. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_{11}H_{15}SO_2Cl = (CH_3)_5.C_6.SO_2Cl$. Grofse, flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 82° (JACOBSEN, *B.* 20, 900). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = (CH_3)_5.C_6.SO_2.NH_2$. Grofse, glasglänzende, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (JACOBSEN). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Löslich in Alkalien.

10. **Säure** aus einem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ im kaukasischen Petroleum (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *A.* 234, 99). — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, silberglänzende Schüppchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist.

7. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Sulfonsäure des Isoamyltoluols** $C_{12}H_{18}SO_3 = CH_3.C_6H_3(CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2).SO_3H$. — $K.\bar{A}$. — Das Baryumsalz ist ein zerfliefsliches Gummi (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 166).

2. **Disulfonsäure des m-Dipropylbenzols** $(C_3H_7)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Siehe Di-m-Propylbenzol (S. 36) (HEISE, *B.* 24, 770). — Zerfliefsliche Tafeln. — $Ba.C_{12}H_{16}S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Täfelchen; leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Dünne, glänzende Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Das **Amid** schmilzt bei 195° (HEISE).

3. **Sulfonsäure des p-Dipropylbenzols** $(C_3H_7)_2C_6H_3.SO_3H$. a. *α-Säure.* Nadeln. Schmelzp.: 62° (H. KÖRNER, *A.* 216, 224; REMSEN, KEISER, *Am.* 5, 162). — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Blätter (K.). — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, durchsichtige Tafeln (R., K.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Schwer lösliche Tafeln (FILETI, *G.* 21, 25). — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofse, orthorhombische, stark glänzende Prismen (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Feine Nadeln (K.). Hält $1H_2O$ (FILETI, *G.* 21, 25). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 1,28 Thle. (F.). — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Schwer lösliche Tafeln (F.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Seideglänzende Nadeln (K.).

Amid $C_{12}H_{19}NSO_2 = (C_3H_7)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$. Grofse, durchsichtige, hexagonale Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (REMSEN, KEISER). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Sulfaminpropylbenzoësäure.

b. *β-Säure.* *B.* Entsteht, neben der α-Säure und wird von dieser durch Darstellung des Bleisalzes getrennt (FILETI, *G.* 21, 26).

Das **Amid** krystallisirt (aus CS_2) in perlmutterglänzenden Tafeln und schmilzt bei 106—107°.

4. **p-Propylisopropylsulfonsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(SO_3H).CH_2.C_2H_5$. a. *α-Säure. B.* Entsteht, neben der β-Säure, beim Erwärmen von 1 Thl. p-Propylisopropylbenzol mit einem Gemisch aus 1,5 Thln. Vitriolöl und 1,5 Thln. rauchender Schwefelsäure (FILETI, *G.* 21, 17). Man trennt die Säuren durch Darstellung der Magnesiumsalze. — Zerfliefsliche Krystalle. Schmelzp.: 74°. — $Na.A + 4H_2O$. Grofse Tafeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Längliche, perlmutterglänzende Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 1,04 Thle. des krystallisirten Salzes. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange Nadeln (HEISE, *B.* 24, 771). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 2,35 Thle. — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Glasglänzende Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 2,05 Thle. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 1,85 Thle.

Amid $C_{12}H_{18}NSO_2 = C_{12}H_{17}.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 93—94° (FILETI). Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in CS_2, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. *β-Säure. B.* Siehe die α-Säure (FILETI, *G.*, 21, 21). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Das **Amid** schmilzt bei 100—101° (F.).

5. **Sulfonsäure des o-Diisopropylbenzols** $[(CH_3)_2.CH]_2.C_6H_3.SO_3H$. *B.* Siehe o-Diisopropylbenzol (UHLHORN, *B.* 23, 3142). — $Cu(C_{12}H_{17}SO_3)_2 + 6^1/_2H_2O$. Blaue Blätter. Schwerer löslich in Wasser, als das entsprechende Salz des m-Diisopropylbenzols.

Amid $C_{12}H_{19}NSO_2 = [(CH_3)_2.CH]_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 102° (UHLHORN).

6. **Sulfonsäure des m-Diisopropylbenzols** $[(CH_3)_2.CH]_2.C_6H_3.SO_3H$. *B.* Siehe m-Diisopropylbenzol (UHLHORN, *B.* 23, 3142). — $Mg(C_{12}H_{17}SO_3)_2 + 4H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dünne, lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Hellblaue, lange Nadeln.

Amid $C_{12}H_{19}NSO_2 = (C_3H_7)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$. Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 145° (UHLHORN).

8. Sulfonsäure der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

Sulfonsäure des Isoamylxylols $(CH_3)_2C_6H_2[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2].SO_3H$ (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 169). — $K.\bar{A}$ (bei 150°). Krystallisirt nicht. — Das Baryumsalz ist gummiartig, in Wasser und Alkohol sehr löslich.

9. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. **Sulfonsäure des Oktylbenzols** $C_8H_{17}.C_6H_4.SO_3H$. Dicker Syrup (SCHWEINITZ, *B.* 19, 642). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

2. **Sulfonsäure des 1,2,3,4-Tetraäthylbenzols** $C_{14}H_{22}SO_3 = (C_2H_5)_4.C_6H.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Hexaäthylbenzol, aus Pentaäthylbenzol und rauchender Schwefelsäure (siehe v-Tetraäthylbenzol S. 38) (JACOBSEN, *B.* 21, 2818). — Seideglänzende Blättchen oder lange, feine, zerfliefsliche Nadeln (GALLE, *B.* 16, 1746). — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Seideglänzende, mikroskopische, quadratische Blättchen. Mäfsig leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Flache Prismen. Wenig löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Grofse, seideglänzende, durchsichtige, sehr flache Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lichtblaue, atlasglänzende Blätter, schwerer löslich als das Baryumsalz.

Amid $C_{14}H_{23}NSO_2 = C_{14}H_{21}.SO_2.NH_2$. Glänzende Schuppen; grofse, derbe, monokline Prismen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 104—105° (GALLE); 107° (JACOBSEN, *B.* 21, 2818).

3. **Sulfonsäure des 1,2,4,5-Tetraäthylbenzols** $C_{14}H_{22}SO_3 = (C_2H_5)_4.C_6H.SO_3H$. — $Na.C_{14}H_{21}SO_3 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter (aus Wasser) oder Tafeln und Würfel (aus Alkohol) (JACOBSEN, *B.* 21, 2820). Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol. Fast unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Dünne Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich, selbst in siedendem Wasser.

Amid $C_{14}H_{23}NSO_2 = C_{14}H_{21}.SO_2.NH_2$. Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 122° (JACOBSEN).

10. Sulfonsäure des Pentaäthylbenzols $C_{16}H_{26}SO_3 = (C_2H_5)_5.C_6H.SO_3H$. *B.* Siehe Pentaäthylbenzol (S. 30) (JACOBSEN, *B.* 21, 2815). — $NH_4.C_{16}H_{25}SO_3 + H_2O$. Grofse Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Krystallisirt aus Alkohol (von 90%) in wasserfreien,

sechsseitigen Tafeln. — K.Ā + $2H_2O$. Dünne Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Ba.$Ā_2$ + $9H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich, selbst in heifsem Wasser.

11. Cetylbenzolsulfonsäure $C_{22}H_{38}SO_3 = C_{16}H_{33}.C_6H_4.SO_3H$ (KRAFFT, *B.* 19, 2983). — Na.Ā. Schwer löslich.

12. p-Methylhexadekylbenzolsulfonsäure $C_{23}H_{40}SO_3 = C_{16}H_{33}.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Aus p-Methylhexadekylbenzol und rauchender Schwefelsäure (GÖTTIG, *B.* 21, 3183). — $Na.C_{23}H_{39}SO_3$. Perlmutterglänzende Blättchen.

13. Oktadekylbenzolsulfonsäure $C_{24}H_{42}SO_3 = C_{18}H_{37}.C_6H_4.SO_3H$ (KRAFFT, *B.* 19, 2985). — Na.Ā. Grofse, glänzende Blätter. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in überschüssiger Kochsalzlösung.

C. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_2.SH$.

Diese Säuren entsprechen vollkommen den Säuren $C_nH_{2n+1}.SO_2.SH$ s. Bd. I. S. 374. Ihre Salze entstehen aus den Chloriden der Sulfonsäuren und Kaliumsulfhydrat (BLOMSTRAND, *B.* 3, 963). $C_6H_5.SO_2Cl + 2KHS = C_6H_5.SO_2.SK + KCl + H_2S$. Nach SPRING (*B.* 7, 1158) verläuft die Reaktion in folgender Weise: I. $C_6H_5.SO_2Cl + K_2S = C_6H_5.SO_2K + KCl + S$ und II. $C_6H_5.SO_2K + S = C_6H_5.SO_2.SK$. In der That nimmt benzolsulfinsaures Salz direkt Schwefel auf und geht in thiosulfonsaures Salz über. Die Salze entstehen auch durch Behandeln eines Gemisches aus sulfinsaurem Salz und Alkalisulfid mit Jod (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 1132). $C_6H_5.SO_2Na + Na_2S + J_2 = C_6H_5.SO_2.SNa + 2NaJ$. Jod wirkt auf wässerige Lösungen der Salze ein unter Bildung von Sulfiden der Säuren. So entstehen z. B. aus p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und Jod die Sulfide $(CH_3.C_6H_4.SO_2)_2S$, $(CH_3.C_6H_4.SO_2)_2S_2$ und $(CH_3.C_6H_4.SO_2)_2S_3$. Aehnlich wirkt Chlor, nur wird dabei viel Sulfonsäurechlorid ($CH_3.C_6H_4.SO_2Cl$) gebildet. Von Zn + HCl werden alle jene Sulfide in Thiophenole umgewandelt.

Die Ester erhält man aus den Alkalisalzen der Thiosulfonsäuren und Alkylbromiden. Sie sind ölig, unlöslich in Wasser und Alkalien, nicht destillirbar und auch nur sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° werden sie nicht verändert. Beim Kochen mit Kalilauge werden sie in Sulfinsäuren und Alkyldisulfide zerlegt. Von Zink und Schwefelsäure werden sie, in alkoholischer Lösung, in Thiophenole und Merkaptane gespalten. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen sulfinsaures Salz und Zinkmerkaptide (OTTO, *B.* 15, 128).

Die Phenolester dieser Säuren entstehen: 1. bei der Oxydation von Thiophenolen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). $2C_6H_5.SH + O_3 = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_2O$. — 2. Beim Erhitzen der Sulfinsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_2H$ mit Wasser auf 130°. $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Die Phenolester sind unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Reduktionsmitteln (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Thiophenole übergeführt. $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_6 = 2C_6H_5.SH + 2H_2O$. Von alkoholischem Schwefelkalium werden sie verseift unter Bildung von Thiophenolen. $C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5 + K_2S = C_6H_5.SO_2.SK + C_6H_5.SK$. Die Ester der Thiosulfonsäuren werden durch Wasser nicht verseift. Von Alkalien werden sie in Sulfinsäuren und Disulfide zerlegt (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1241). $3C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + 2H_2O = 4C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. Sie verbinden sich direkt mit (1 At.) Brom: $(C_6H_5.SO_2.SC_6H_5)_2Br_2$. Die thiosulfonsauren Phenolester sind bei den Phenolen (Thiophenolen) abgehandelt. Beim Einleiten von H_2S in eine erwärmte alkoholische Lösung der Ester erfolgt Spaltung in Thiophenole (resp. Merkaptane) und Sulfinsäuren; letztere unterliegen dann einer weiteren Zersetzung durch H_2S (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2090). $C_6H_5.SO_2S.C_2H_5 + H_2S = C_6H_5.SO_2H + C_2H_5.SH + S$.

Die freien Thiosulfonsäuren sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Schwefel und Sulfinsäuren. $C_6H_5.SO_2.SH = S + C_6H_5.SO_2H$. Ihre Reaktionen erinnern durchaus an jene der unterschwefligen Säure.

1. Benzolthiosulfonsäure $C_6H_6S_2O_2 = C_6H_5.SO_2.SH$. *B.* Siehe oben. — Molekulares Silber erzeugt Benzolsulfinsäure. Ueberschüssiges $FeCl_3$ erzeugt, in der Wärme, Benzolsulfonsäurechlorid. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Kaliumsalz entsteht das Sulfid $(C_6H_5.SO_2)_2S_2$, resp. dessen Spaltungsprodukte (OTTO, RÖSSING, *B.* 24, 1155). Aus $C_6H_5.SO_2.SK$ und PCl_3 entsteht $(C_6H_5.S)_2$. — $Na.C_6H_5S_2O_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle

(CASANOVA, *B.* 20, 2080). — K.Ā + $2H_2O$. Monokline Prismen (C.). Sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in absolutem Alkohol. — $3C_6H_5.SO_2S.K + 2(C_6H_5.SO_2.S)_2.Cu_2 + 3H_2O$ (O., R., *B.* 24, 3877). — K.Ā + Ag.Ā. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 493).

Aethylester $C_8H_{10}S_2O_2 = C_6H_5.SO_2.SC_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz $C_6H_5.SO_2.SK$ und C_2H_5Br (OTTO, *B.* 15, 127). — Schwach riechendes, dickliches Oel. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt mit Zink und Schwefelsäure in $C_2H_5(SH)$ und $C_6H_5(SH)$. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen $(C_2H_5S)_2Zn$ und $(C_6H_5.SO_2)_2Zn$. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) in $(C_2H_5)_2S_2$ und $C_6H_5.SO_2K$.

Aethylenester $C_{14}H_{14}S_4O_4 = (C_6H_5S_2O_2)_2.C_2H_4$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes mit Aethylenbromid und Alkohol (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2079). — Kleine, dünne, seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 84—85°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkohol und noch leichter in Benzol. Beim Ewärmen mit alkoholischem Kali entstehen Benzolsulfinsäure, Aethandisulfinsäure und Diäthylentetrasulfid. $3C_2H_4(C_6H_5S_2O_2)_2 + 8KOH = C_2H_4S_2O_4.K_2 + 6C_6H_5.SO_2.K + (C_2H_4.S_2)_2 + 4H_2O$. Thioglykol erzeugt ebenfalls Diäthylentetrasulfid. $(C_6H_5S_2O_2)_2C_2H_4 + C_2H_4(SH)_2 = (C_2H_4.S_2)_2 + 2C_6H_5.SO_2H$. Wässeriges Ammoniak spaltet bei 110° Benzolsulfinsäure ab. Alkoholisches Kaliumsulfid wirkt wesentlich nach der Gleichung: $(C_6H_5S_2O_2)_2.C_2H_4 + 2K_2S = 2C_6H_5.SO_2.SK + C_2H_4(SK)_2$. Mit Zn und HCl entstehen Benzolsulfinsäure, $C_6H_5.SH$, $C_2H_4(SH)_2$ und $(C_2H_4.S_2)_2$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol auf 110° werden Benzolsulfinsäure und Dithioglykol gebildet. Beim Einleiten von H_2S in die erwärmte, alkoholische Lösung werden $C_2H_4(SH)_2$ und Phenyltetrasulfid gebildet (O., R., *B.* 20, 2092). Brom erzeugt Aethandisulfonsäure und Benzolsulfonsäure (OTTO, HEYDECKE, *B.* 25, 1482).

Sulfobenzolsulfid $C_{12}H_{10}S_3O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2S$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium mit einer alkoholischen Jodlösung (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 1137). — Monokline (BRUGNATELLI, *B.* 24, 1141) Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 133—134°. Unlöslich in Ligroïn. Wird von Zn + HCl zu Thiophenol reducirt.

Sulfobenzoldisulfid $C_{12}H_{10}S_4O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2S_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 1138). — Sehr dünne, glasglänzende, monokline (BR., *B.* 24, 1142) Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77°. Löslich in Aether Zerfällt, beim Aufkochen mit Eisessig, in die Sulfide $(C_6H_5.SO_2)_2S$ und $(C_6H_5.SO_2)_2S_3$.

Sulfobenzoltrisulfid $C_{12}H_{10}S_5O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2S_3$. *B.* Wie das Disulfid $C_{12}H_{10}S_2O_4$ (s. o.) (OTTO, TRÖGER). — Glasglänzende, tetragonale (BR., *B.* 24, 1142) Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 101—102°. Unlöslich in Aether.

2. p-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8S_2O_2 = C_6H_4(CH_3).SO_2.SH$. Die Salze der schweren Metalle sind sehr beständig, weniger jene der Erden. Versetzt man die Lösung eines Alkalisalzes mit Kupfervitriol, so fällt sehr bald ein weifses Kupferoxydulsalz aus. — Bei der Einwirkung von Jod auf ein Alkalisalz scheint ein Körper $(C_7H_7)_2S_5O_4$ zu entstehen (BLOMSTRAND). Bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf das, in Alkohol vertheilte, Kaliumsalz entstehen CO_2, Toluolsulfinsäureäthylester, Toluoldisulfoxyd $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$ und das Sulfid $(C_7H_7SO_2)_2S_3$ (OTTO, RÖSSING, *B.* 24, 1148). Bei der Einwirkung von Jod auf eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes entstehen die Sulfide $(C_7H_7SO_2)_2S$ bis $(C_7H_7.SO_2)_2S_3$; mit Chlor werden dieselben Sulfide gebildet, aber daneben viel p-Toluolsulfonsäure (OTTO, TRÖGER). — $Na.C_7H_7S_2O_2 + 2H_2O$. Grofse, glänzende, schiefe, rhombische Tafeln (OTTO, *B.* 15, 129). — K.Ā + H_2O (CASANOVA, *B.* 20, 2087). Glänzende, monokline (BRUGNATELLI, *B.* 24, 494) rhomboëderähnliche Krystalle. — $C_7H_7SO_2.SK + (C_7H_7SO_2S)_2.Cu_2$ (OTTO, RÖSSING, *B.* 24, 3878). — Ag.Ā + H_2O. Kleine, schwer lösliche Nadeln.

Aethylester $C_9H_{12}S_2O_2 = C_7H_7.SO_2.SC_2H_5$. *D.* Aus dem Natriumsalz und Aethylbromid (OTTO, *B.* 15, 129). — Dickliche Flüssigkeit, die an der Luft — durch Wasseranziehung (?) — bald krystallinisch erstarrt, beim Verweilen in einer trockenen Atmosphäre aber wieder flüssig wird. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Merkaptan, in Aethyldisulfid und Toluolsulfinsäure. $C_7H_7.SO_2.SC_2H_5 + C_2H_5(SH) = (C_2H_5)_2S_2 + C_7H_7SO_2H$.

Aethylenester $C_{16}H_{18}S_4O_4 = (C_7H_7.S_2O_2)_2.C_2H_4$. Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77° (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2088; OTTO, HEYDECKE, *B.* 25, 1478). Reichlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, weniger in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Aethandisulfinsäure, Toluolsulfinsäure und Diäthylentetrasulfid. Alkoholisches KHS erzeugt Diäthylentetrasulfid, Dithioglykol und Toluolthiosulfonsäure.

Beim Behandeln mit Zink + HCl entstehen zunächst Dithioglykol und p-Toluolsulfinsäure, zuletzt p-Thiokresol.

p-Sulfotoluolsulfid $C_{14}H_{14}S_3O_4 = (CH_3.C_6H_4.SO_2)_2S$. *B.* Entsteht, neben dem Disulfid $C_{14}H_{14}S_4O_4$ und Trisulfid $C_{14}H_{14}S_5O_4$, beim Eintragen von Jod (gelöst in KJ) in eine wässerige Lösung von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 1130). Wird leichter rein erhalten durch Eintragen von Jod (gelöst in KJ) in ein Gemisch aus p-toluolthiosulfonsaurem und p-toluolsulfinsaurem Kalium (O., TR.). — Monokline (BRUGNATELLI, *B.* 24, 1136) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 133—134°. Wird von Zn + HCl zu p-Thiokresol reducirt.

p-Sulfotoluoldisulfid $C_{14}H_{14}S_4O_4 = (CH_3.C_6H_4.SO_2)_2S_2$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Jod auf p-toluolthiosulfonsaures Kalium (OTTO, TRÖGER, 24, 1127). — Nadeln. Schmelzp.: 109°. Zerfällt, beim Kochen mit Eisessig, nach der Gleichung: $2C_{14}H_{14}S_4O_4 = C_{14}H_{14}S_3O_4 + C_{14}H_{14}S_5O_4$.

p-Sulfotoluoltrisulfid $C_{14}H_{14}S_5O_4 = (CH_3.C_6H_4.SO_2)_2S_3$. *B.* Wie das Disulfid $C_{14}H_{14}S_4O_4$ (OTTO, TRÖGER). Kleine, stark glänzende Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 180 bis 182°. Unlöslich in Ligroïn und Aether. Wird von Zn + HCl zu p-Thiokresol reducirt beim Kochen mit Eisessig + Silberpulver entstehen p-Toluolsulfonsäure und p-Toluoldisulfoxyd.

D. Derivate der unterschwefligen Säure.

Benzylunterschweflige Säure $C_7H_8S_2O_3 = C_6H_5CH_2.S.SO_2.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 20 g Benzylchlorid mit 30 g unterschwefligsaurem Natrium, 52 g Wasser und 20 g Alkohol (PURGOTTI, *G.* 20, 25). — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln und schiefen Prismen. Schmelzp.: 74—75°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzylmerkaptan $C_6H_5.CH_2.SH$ und Schwefelsäure. — $Na.C_7H_7S_2O_3$. Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in SO_2, Na_2SO_4 und Benzyldisulfid. Beim Kochen mit Sublimatlösung scheidet sich das Benzylmerkaptansalz $C_7H_7S.HgCl$ aus.

IV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} bis C_nH_{2n-40}.

A. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

Man erhält die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, wenn man in die Seitenkette der Letzteren Chlor oder Brom einführt und dann, durch Alkali, das Haloïd als Haloïdsäure herausnimmt.

$C_6H_5.CH_2.CH_3$	$C_6H_5.CH_2.CH_2Br$	$C_6H_5.CH:CH_2$
Aethylbenzol	1^2-Bromäthylbenzol	Styrol.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} entstehen ferner:

Durch Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit einem ungesättigten Alkyljodid und Natrium:

$$C_6H_5J + C_3H_5J + 2Na = C_6H_5.C_3H_5 + 2NaJ.$$

Durch Glühen der Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ für sich oder mit Kalk (oder Baryt):

$$C_6H_5.CH:CH.CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CH:CH_2.$$

Diejenigen Haloïdsubstitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, welche das Haloïd an der β-Stelle in der Seitenkette enthalten, zerfallen bei der Einwirkung von Alkalien, (namentlich von Sodalösung) in CO_2, Haloïdsäure und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-8} (FITTIG, *A.* 195, 170). $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2.Na = NaBr + CO_2 + C_6H_5.CH:CH_2$. Einer gleichen Zersetzung unterliegen die Alkoholsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$, welche das Hydroxyl an der β-Stelle enthalten. Sie zerfallen, in der Hitze, in CO_2, H_2O und C_nH_{2n-8}. $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H = C_{10}H_{12} + CO_2 + H_2O$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} sind flüssig, unzersetzt flüchtig und verbinden sich direkt mit Chlor und Brom u. s. w. Viele von ihnen polymerisiren sich leicht (ganz wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}), so namentlich beim Erhitzen, für sich, im Rohr auf 200°.

Bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} (mit Chromsäuregemisch) werden die Seitenketten (wie auch bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}) in CO_2H übergeführt.

Koncentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend. Koncentrirte Schwefelsäure wirkt meist polymerisirend. Kohlenwasserstoffe von der Form $R.CH:CH.CH_3$ liefern mit salpetriger Säure Dioxime der Diketone.

Ungesättigte, aromatische Verbindungen, deren doppelt gebundenes Kohlenstoffatom nicht am Benzolringe haftet, haben ein geringeres Brechungsvermögen, als die isomeren Verbindungen. Das Molekular-Brechungsvermögen des Eugenols $OH.C_6H_3(OCH_3).CH_2.CH:CH_2$ ist = 78,3 und jenes des Isoeugenols = $OH.C_6H_3(OCH_3).CH:CH.CH_3$ = 80,0.

1. Phenylenderivate (C_6H_4).

Ein Kohlenwasserstoff C_6H_4 (Phenylen) ist in der aromatischen Reihe nicht existenzfähig. Wir fassen im Folgenden eine Reihe von Körpern zusammen, in denen der Rest C_6H_4 angenommen werden kann, und welche sich einstweilen noch nicht ins System einreihen lassen.

Phenylenoxyd C_6H_4O. *B.* Entsteht, neben Phenol, bei der Destillation von Salicylosalicylsäure (Salicylsäureanhydrid) (Märker, *A.* 124, 249). — Seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 103°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in 125 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,801). Liefert, bei längerem Erhitzen mit Vitriolöl auf 150°, eine Sulfonsäure.

Isophenylenoxyd. Siehe Benzol Bd. II, S. 24.

Perchlorphenylenoxyd C_6Cl_4O oder $O\left\langle\begin{matrix}C_6Cl_4\\C_6Cl_4\end{matrix}\right\rangle O$ (?). *B.* Beim Destilliren von Kaliumperchlorphenylat. $C_6Cl_5.OK = C_6Cl_4O + KCl$. Bei längerem Kochen von Perchlorphenol (Merz, Weith, *B.* 5, 461). Man wäscht das Destillat mit Alkohol und krystallisirt es aus Nitrobenzol um. Beim Behandeln von Pentachlorphenolmethyläther mit rauchender Schwefelsäure (Hugounenq, *A. ch.* [6] 20, 546). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 320°. Sublimirt in langen Nadeln. Destillirt weit über 360° unzersetzt. Kaum löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, wenig in heifsem Terpentinöl, sehr leicht in kochendem Nitrobenzol. Wenig reaktionsfähig. Wird von Natriumamalgam und Wasser nicht angeriffen. PCl_5 wirkt selbst bei 240—250° nicht ein. Beim Kochen mit $SbCl_5$, im Chlorstrome, entsteht Chloranil (Hugounenq).

Bromphenylenoxyd C_6H_3BrO. *D.* Durch Erhitzen von Phenylenoxyd mit Brom auf 100° (Märker, *A.* 124, 250). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 195°. In heifsem Alkohol viel schwerer löslich als Phenylenoxyd.

Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod und Alkali auf Salicylsäure (Lautemann, *A.* 120, 309), auf p- oder m-Oxybenzoësäure und auf Phenol (Kämmerer, Benzinger, *B.* 11, 557). Beim Kochen von Trijodphenol mit Sodalösung (Lautemann). Durch Destillation von Dijoddiphensäure $C_{12}H_6J_2(CO_2H)_2$ mit Kalk, neben Diphenylenketon (Schultz, *B.* 11, 217). — *D.* Man löst 10 g Phenol in einer siedenden Lösung von 300 g krystallisirter Soda in 1 l Wasser und setzt, unter fortwährendem Kochen, 70—75 g Jod (gelöst in 45 g KJ und 600 ccm Wasser) hinzu. Das überschüssige Jod wird durch Sodalösung entfernt, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus CS_2 umkrystallisirt (Kämmerer, Benzinger). — Rothbraun, pulverig. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 200°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Leicht löslich in CS_2 mit intensiv rother Farbe. Sehr beständig. Kochende, koncentrirte Kalilauge wirkt sehr langsam ein, bei anhaltendem Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Erhitzt man Dijodphenylenoxyd mit wässeriger, schwefliger Säure im Rohr auf 100°, so entstehen H_2SO_4 und ein farbloser, krystallinischer Körper $C_{12}H_6J_4O_2$ (K., B.). $2C_6H_2J_2O + SO_2 + 2H_2O = C_{12}H_6J_4O_2 + H_2SO_4$.

Nitrophenylenoxyd $C_6H_3(NO_2)O$. *D.* Durch längeres Stehenlassen von Phenylenoxyd mit höchst koncentrirter Salpetersäure (Märker, *A.* 124, 250). — Nadeln. Schmelzpunkt: 150°.

Aminophenylenoxyd $C_6H_5NO = C_6H_3(NH_2)O$. *D.* Durch mehrtägiges Erwärmen von Nitrophenylenoxyd mit alkoholischem Schwefelammonium (Märker). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $(C_6H_5NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser.

Phenylensulfid $C_6H_4.S$. Siehe Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$.

2. Styrol, Phenyläthylen, Aethenylphen

$C_8H_8 = C_6H_5.CH:CH_2$. *V.* Im flüssigen Storax (Bonastre; Simon, *A.* 31, 267). Im Steinkohlentheeröl (Berthelot, *A. Spl.* 3, 368). — *B.* Bei der Destillation von Zimmtsäure mit Baryt (Gerhardt, Cahours, *A.* 38, 96) oder mit Kalk (Simon). Bei der Destillation von zimmtsaurem Kupfer (Hempel, *A.* 59, 318). Bei anhaltendem Kochen der Zimmtsäure für sich (Howard, *J.* 1860, 303). Beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,12), Brom-

wasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,35) oder Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thle. H_2O) auf 150—240° entsteht Distyrol $(C_8H_8)_2$ (ERLENMEYER, *A.* 135, 122). Beim Behandeln von Styron $C_6H_5.C_2H_2.CH_2.OH$ mit Natriumamalgam (mit 15% Natrium), in Gegenwart von wenig Wasser (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). Bei der trockenen Destillation von Drachenblut (GLÉNARD, BOUDAULT, *A.* 53, 325); bei der Destillation von Drachenblut mit Zinkstaub wird als Hauptprodukt Styrol erhalten (BÖTSCH, *M.* 1, 610). Beim Erhitzen von Phenyläthylbromid $C_6H_5.CHBr.CH_3$ für sich (THORPE, Z. 1871, 130) oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen von Acetylen bis zur Schmelzhitze des Glases (BERTHELOT, *A.* 141, 181). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen durch ein rothglühendes Rohr (BERTHELOT, *A.* 142, 257). Entsteht, neben $C_6H_5.C_2H_4Br$ und $C_6H_4(C_2H_4Br)_2$, beim allmählichen Eintragen von 2 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 23 Thln. Benzol und 50 Thln. C_2H_3Br (HANRIOT, GILBERT, *J.* 1884, 561; vgl. ANSCHÜTZ, *A.* 235, 331). Entsteht, neben Kohlenwasserstoffen $C_{14}H_{14}$, beim Einleiten von Acetylen in ein Gemisch aus Benzol und $AlCl_3$ (VARET, VIENNE, *Bl.* 47, 918). — *D.* Durch Destillation von flüssigem Storax mit Wasser wird nur wenig Styrol erhalten. Besser ist es, Zimmtsäure anhaltend zu kochen (MILLER, *A.* 189, 339). - Man lässt Zimmtsäure zwei bis drei Tage lang mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure stehen und versetzt die ausgeschiedene Bromhydrozimmtsäure mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion. Eine noch gröfsere (fast theoretische) Ausbeute wird beim Kochen der analog darzustellenden Jodhydrozimmtsäure mit Sodalösung erhalten (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 137). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 144—144,5° (i. D.) (FITTIG, BINDER). Spec. Gew. = 0,925 bei 0° (KRAKAU, *B.* 11, 1260); = 0,7926 bei 143°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 93). Siedep.: 146,2° (i. D.); spec. Gew. = 0,9251 bei 0°; Ausdehnung: $V^t = 1 + 0{,}0_395069.t + 0{,}0_511580.t^2 + 0{,}0_816704.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 89). Siedep.: 145,5°; spec. Gew. = 0,90595 bei 17°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Siedep.: 140° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9074 bei 20°/4°; Brechungsvermögen μ_α = 1,54030 (BRÜHL, *A.* 235, 13). Stark lichtbrechend (HOFMANN, BLYTH, *A.* 53, 294). Optisch inaktiv (BERTHELOT, *A.* 141, 378). Das aus Storax gewonnene Styrol ist infolge einer Beimengung (HOFF, *B.* 9, 5 u. 1339; KRAKAU) linksdrehend (BERTHELOT). Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Verwandelt sich beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 300°, in festes Metastyrol. Verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Jod. Mit Letzterem nur, wenn es in Lösung ist, freies Jod polymerisirt das Styrol. Verbindet sich mit HCl oder HBr zu 1^1-Chlor- (resp. Brom-) Aethylbenzol $C_6H_5.CHCl.CH_3$. Koncentrirte Schwefelsäure führt das Styrol sofort in Metastyrol über. Verbindet sich, in Gegenwart von Schwefelsäure, mit den Homologen des Benzols zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14}. Wird durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt (BLYTH, HOFMANN). Verhalten des Styrols: BERTHELOT, *Bl.* 6, 295.

Distyrol $(C_8H_8)_2$. *B.* Bei der Destillation von zimmtsaurem Calcium (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 256) oder der Zimmtsäure für sich (MILLER, *A.* 189, 340). Beim Ueberleiten von $1^1,2^1$-Dibromäthylbenzol über glühenden Kalk (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 494). Bei der Destillation von β-Truxillsäure $C_{18}H_{16}O_4$ (LIEBERMANN, *B.* 22, 2255). — Tafeln. Schmelzp.: 124° (LIEBERMANN).

Ein flüssiges Distyrol $C_{16}H_{16} = C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).C_6H_5$ (?) entsteht, nach ERLENMEYER (*A.* 135, 122), beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Salzsäure u. s. w. auf 150—240°. Entsteht, neben Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$, beim Kochen von Zimmtsäure mit Schwefelsäure (von 50%) (E. ERDMANN, *A.* 216, 187). — *D.* Siehe Distyrensäure. — Flüssig. Siedep.: 310—312° (ERDMANN). Spec. Gew. = 1,027 bei 0°; = 1,016 bei 15°. Dampfdichte = 7,1 (ber. = 7,2). Fluorescirt, frisch destillirt, blau; bei längerem Stehen verschwindet die Fluorescenz fast vollständig. Optisch-inaktiv. Zerfällt bei mehrstündigem Kochen für sich, in Styrol, Toluol und Isopropylbenzol. Nimmt direkt Brom auf. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, nur Benzoësäure.

Bromid $C_{16}H_{16}Br_2$. *D.* Man vermischt die Lösungen von Distyrol und Brom in CS_2 (ERDMANN). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (E.); 238° (LIEBERMANN, *B.* 22, 2256). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und Benzol, leicht in heifsem Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Regenerirt mit Natriumamalgam Distyrol.

Metastyrol $(C_8H_8)x$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Styrol, namentlich in der Wärme. Die Umwandlung erfolgt sofort beim Erhitzen im Rohr auf 200° (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 311). Auch beim Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung auf 100—120° geht Styrol in Metastyrol über, indem zugleich ein Salz $C_8H_9SO_3Na$ entsteht (MILLER, *A.* 189, 361). Fremde Beimengungen, namentlich Brom, Jod, Schwefel (KRAKAU), verhindern die Polymerisation des Styrols. Beim Uebergiefsen von Styrol mit koncentrirter Schwefelsäure (BERTHELOT, *Bl.* 6, 296). — Durchsichtige, glasartige Masse. Geruchlos. Bricht das Licht sehr stark. Optisch-inaktiv (HOFF, *B.* 9, 1339). Spec. Gew. = 1,054 bei 13° (SCHARLING, *A.* 97, 186). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Sehr wenig löslich in siedendem

Aether. Wandelt sich bei der Destillation in Styrol um. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrometastyrol.

Styrolnatriumdisulfit $C_8H_9NaSO_3 = C_8H_8.NaHSO_3 = C_6H_5.CH(SO_3Na).CH_3$ (?). *B.* Entsteht, neben viel Metastyrol, beim Erhitzen von Styrol mit einer Natriumdisulfitlösung auf 100—120° (MILLER, *A.* 189, 340). — Tafeln, löslich in heißem Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 306°.

Styrolchlorid $C_8H_8Cl_2 = C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$ und **Dichlorstyrolchlorid** $C_8H_6Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CHCl_2$ s. Aethylbenzol Bd. II, S. 51.

Chlorstyrol C_8H_7Cl. a. (ω-)-***1²-Chlorstyrol*** $C_6H_5.CH:CHCl$. *B.* Beim Behandeln von Zimmtsäure mit Chlor, in alkalischer Lösung, oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat (STENHOUSE, *A.* 55, 1; 57, 79). Beim Erhitzen von Phenylchlormilchsäure mit Wasser auf 200—220° (GLASER, *A.* 154, 166). $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H = CO_2 + C_8H_7Cl + H_2O$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenylchlormilchsäure (siehe diese) (GLASER, *A.* 147, 80). Beim Erhitzen von 1²,1²-Dichloräthylbenzol $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$ mit alkoholischem Kali auf 120° (FORRER, *B.* 17, 983). — Flüssig. Siedep.: 195,5—196,5° bei 715 mm (FORRER). Siedep.: 199° bei 766 mm; 112° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,112 bei 23°. Riecht nach Hyacinthen. Wird durch Oxydationsmittel in Benzoësäure übergeführt. Alkoholisches Kali scheidet bei 200—250° kein Chlorkalium ab (G., *A.* 154, 164). Liefert, bei starkem Erhitzen mit sehr koncentrirtem, alkoholischem Kali und darauf folgendem Destilliren mit Wasser, Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$. Giebt mit KCN das Nitril der Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$.

b. (α)-***1¹-Chlorstyrol*** $C_6H_5.CCl:CH_2$. *B.* Bei der Destillation von Styrolchlorid für sich oder besser über Aetzkalk (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 310). Aus Acetophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, *J.* 1868, 411; ERLENMEYER, *B.* 12, 1609). — Flüssig. Siedep.: 199°. Beim Erhitzen mit konc. HCl entstehen Acetophenon und etwas Triphenylbenzol (BÉHAL, *Bl.* 50, 637).

1¹,1²-Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2 = C_6H_5.CCl:CHCl$. *B.* Bei der Destillation von gechlortem Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ mit PCl_5 (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). Aus Dijodstyrol und $HgCl_2$ bei 110° (PERATONER, *G.* 22 [2] 74). — Flüssig. Siedep.: 221° (DYCKERHOFF, *B.* 10, 533). Verbindet sich mit Chlor zu Dichlorstyrolchlorid. Mit Brom entsteht eine in Blättchen krystallisirende Verbindung.

Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ s. Aethylbenzol Bd. II, S. 63.

Bromstyrolbromid $C_8H_7Br_3$ s. Bd. II, S. 63.

Bromstyrol C_8H_7Br. a. (ω)-***1²-Bromstyrol*** $C_8H_7Br = C_6H_5.CH:CHBr$. *B.* Beim Kochen von Dibromhydrozimmtsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit Wasser; beim Eintragen von Brom in eine erwärmte, wässerige Lösung von zimmtsaurem Alkali; beim Erhitzen von Phenylbrommilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H$ mit Wasser auf 200° (GLASER, *A.* 154, 168). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +7°. Destillirt nicht ganz unzersetzt bei 219—221° (i. D.) (FITTIG, *A.* 195, 142). Riecht nach Hyacinthen. Liefert mit Natriumäthylat den Aethyläther $C_6H_5.C_2H_2.OC_2H_5$, neben wenig Phenylacetylen. Beim Behandeln mit Natrium, Toluol und CO_2 entsteht Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2$. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser, Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$.

b. (α)-***1¹-Bromstyrol*** $C_6H_5.CBr:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Styrolbromid $C_8H_8Br_2$ mit alkoholischem Kali (GLASER, *A.* 154, 168) oder beim Erhitzen desselben mit Wasser auf 190° (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 493) oder beim Erhitzen desselben mit Kaliumacetat und absol. Alkohol auf 150—160° (ZINCKE, *A.* 216, 290). — Schweres Oel, von zu Thränen reizendem Geruche. Zersetzt sich bei der Destillation. Siedep.: 150—160° bei 75 mm (ZINCKE). Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120°, in Acetenylbenzol C_8H_6 über. Beim Behandeln mit Kohlensäure und Natrium entstehen Phenylpropiolsäure und Hydrozimmtsäure (ERLENMEYER, *B.* 16, 152). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entsteht Methylphenylketon $C_6H_5.CO.CH_3$ (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 32, 614).

Dibromstyrol $C_8H_6Br_2$. *B.* Beim Kochen von β-Phenyltribrompropionsäure mit Wasser (KENNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 385). $C_6H_5.C_2HBr_3.CO_2H = C_8H_6Br_2 + CO_2 + HBr$. — Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 253—254°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

1¹,1²-Dijodstyrol (**Phenylacetylenjodid**) $C_8H_6J_2 = C_6H_5.CJ:CHJ$. *B.* Aus Phenylacetylen und Jod (gelöst in KJ) (PERATONER, *G.* 22 [2] 69). Durch Erhitzen von αβ-Dijodzimmtsäure mit Wasser auf 110° (P.). Durch Stehen von Phenyljodacetylen mit Eisessig, der mit HJ-Gas gesättigt ist (P.). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol wird Phenylacetylen regenerirt.

1¹,1²,1²-Trijodstyrol (**Phenyltrijodäthylen**) $C_8H_5J_3 = C_6H_5.CJ:CJ_2$. *B.* Aus $C_6H_5.C:CJ$ und Jod, beide gelöst in CS_2 (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24, 4115). Aus Phenyl-

acetylensilber und Jod, gelöst in KJ (L., S.). Beim Erhitzen von *αβ*-Dijodzimmtsäure mit Wasser auf 140° (PERATONER, *G.* 22 [2] 79). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 108°.

Styroljodid $C_8H_8J_2$ s. Bd. II, S. 76.

Styrolnitrit $C_8H_8.N_2O_3$. *D.* Aus Styrol und HNO_2 (TÖNNIES, *B.* 13, 1849).

Styrolnitrosylchlorid $C_8H_8.NOCl$. *B.* Beim Einleiten von NOCl in eine Lösung von 1 Vol. Styrol in 1 Vol. $CHCl_3$ bei —10° (TILDEN, *Soc.* 63, 483). — Nädelchen. Schmelzp.: 97°.

Nitrostyrol $C_8H_7NO_2 = C_6H_4(NO_2).C_2H_3$. a. ***o-Derivat.*** Beim Eintragen von o-Nitrophenyl-*β*-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ in überschüssige, heifse Sodalösung (EINHORN, *B.* 16, 2213). Das gebildete Nitrostyrol wird sofort mit Wasserdämpfen überdestillirt. — Oel. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +12 bis 13,5°. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

b. ***m-Derivat.*** *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der m-Nitrophenyl-*β*-Brompropionsäure mit Wasser (PRAUSNITZ, *B.* 17, 597). Das erhaltene wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über $CaCl_2$ entwässert. — Gelbes, zimmtartig riechendes Oel. Erstarrt bei —15° krystallinisch und schmilzt bei —5°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Eisessig.

c. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von p-Nitrophenyl-*β*-Brompropionsäure mit Wasser oder Sodalösung. Das Anhydrid der p-Nitrophenylmilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$ zerfällt bei 100° in CO_2, H_2O und p-Nitrostyrol (BASLER, *B.* 16, 3005). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 29°. Destillirt nicht unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in warmem Alkohol, Benzol, Ligroïn und noch leichter in Aether. Wandelt sich, beim Stehen oder Erhitzen, in einen unlöslichen Körper um.

d. ***1^2-Nitrostyrol, Phenylnitroäthylen*** $C_6H_5.CH:CH(NO_2)$. *B.* Beim Kochen von Styrol mit Salpetersäure (SIMON, *A.* 31, 269; BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 297). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan und etwas $ZnCl_2$ auf 160° (PRIEBS, *A.* 225, 321). Beim Behandeln von Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ mit rauchender Salpetersäure (H. ERDMANN, *B.* 17, 412). — *D.* Man leitet N_2O_3 in eine, auf 0° abgekühlte, Lösung von 5 g Styrol in 150 ccm Aether, verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasser (PRIEBS, *A.* 225, 328). Man destillirt im Dampfstrom ein Gemisch aus (20 g) Zimmtsäure und (100 g) $NaNO_2$, gelöst in Wasser (ERDMANN, *B.* 24, 2773). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Siedet unter starker Zersetzung bei 250—260°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht zimmtartig. Reizt die Augen zu Thränen und verursacht auf der Haut Blasen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Ist im festen Zustande kaum löslich in Natron. Fällt man aber die alkoholische Lösung mit Wasser, so löst sich der Niederschlag auf Zusatz von Natron. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Kalilauge, unter Abscheidung von Benzaldehyd. Dieselbe Zerlegung erfolgt durch Wasser erst bei 150°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) auf 85° entstehen CO, Hydroxylamin und Benzaldehyd (PRIEBS). Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 100° werden Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ und Hydroxylamin gebildet. Entwickelt, beim Kochen mit Chlorkalklösung, Chlorpikrin. Liefert, bei der Oxydation, Benzoësäure. Bei den Reduktionen entweicht der Stickstoff als Ammoniak. Nimmt direkt Brom und Chlor, aber kein Jod auf. Bromwasserstoffgas wirkt nicht auf eine Lösung von Phenylnitroäthylamin in $CHCl_3$ ein; wendet man aber eine Lösung in Eisessig an, so werden NH_4Br und Harze gebildet. Wandelt sich am Lichte in eine isomere Modifikation um. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von o- und p-Nitrophenylnitroäthylen.

e. ***Isophenylnitroäthylen*** $(C_8H_5NO_2)x$. *B.* Feuchte Krystalle von Phenylnitroäthylen wandeln sich, bei längerem Liegen am Lichte, allmählich in eine isomere Form um, die in Alkohol viel schwerer löslich ist, als Phenylnitroäthylen und daraus in atlasglänzenden, rhombischen Blättchen oder Nadeln krystallisirt (PRIEBS, *A.* 225, 340). Schmilzt allmählich zwischen 172 und 180° unter Gasentwickelung.

f. ***Nitrometastyrol*** $[C_8H_7(NO_2)]x$. *B.* Beim Auflösen von Metastyrol in kochender, rauchender Salpetersäure (BLYTH, HOFMANN). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Nitrophenylnitroäthylen $C_8H_6N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$. Beim Auflösen von Phenylnitroäthylen in rauchender Salpetersäure entstehen o- und p-Nitrophenylnitroäthylen von ungleicher Löslichkeit in Alkohol. Nitrirt man in der Kälte, so entsteht

wesentlich das p-Derivat und in der Wärme mehr o-Derivat. Beide Körper nehmen direkt (2 At.) Brom auf (PRIEBS, *A.* 225, 347).

a. ***2,1²-Dinitrostyrol.*** *D.* Man trägt Phenylnitroäthylen in rauchende Salpetersäure ein, wobei man die Temperatur auf 25—30° hält, fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser) aus, wobei das 4-Derivat ungelöst bleibt (PRIEBS, *A.* 225, 350). — Gelbe, gekrümmte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Lösungsmitteln leichter löslich als das 4-Derivat. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, o-Nitrobenzoësäure. Löst sich, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser frisch gefällt, in Natronlauge.

b. ***3,1²-Dinitrostyrol.*** *B.* Beim Eintragen von m-Nitrozimmtsäure in ein Gemisch aus 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 5 Thln. H_2SO_4, unterhalb 6° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 233). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Nimmt direkt HBr auf. Liefert mit alkoholischem Kali die Verbindung $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).CH(NO_2)K$, aus welcher Säuren wieder 3,2²-Dinitrostyrol fällen, die aber mit Brom das Derivat $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).C(NO_2)Br_2$ liefert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl zerfällt 3,1²-Dinitrostyrol in CO und m-Nitrobenzaldoxim $C_6H_4(NO_2).CH:N.OH$.

c. ***4,1²-Dinitrostyrol.*** *B.* Beim Lösen von p-Nitrophenyl-*α*-Nitroakrylsäure in Wasser von 0° (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 224). $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H = C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2) + CO_2$. Beim Eintragen von 1 Thl. Phenylnitroäthylen in 8 Thle. gut gekühlte, rauchende Salpetersäure (PRIEBS, *A.* 225, 348). — *D.* Man trägt p-Nitrozimmtsäure bei 0° in Sapeterschwefelsäure ein und fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser (FR., M.). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 199°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am leichtesten noch in Eisessig und Aceton. Löst sich in kaustischen Alkalien, doch zersetzt sich die Lösung sehr bald. Aus der alkalischen Lösung wird, durch Bromwasser, die krystallisirte Verbindung $C_6H_4(NO_2).CH:CBr(NO_2)$ gefällt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, glatt aber stürmisch in CO, p-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin. Liefert mit HBr ein öliges Additionsprodukt.

Chlornitrostyrol $C_8H_6ClNO_2$. a. ***1²-Chlor-2-Nitrostyrol, o-Nitrophenyl-ω-Chloräthylen*** $C_6H_4(NO_2).CH:CHCl$. *B.* Entsteht, neben o-Nitrophenylchlormilchsäure, beim Eingiefsen einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure in eine Lösung von o-nitrozimmtsaurem Natrium (LIPP, *B.* 17, 1070). — Glänzende, gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

b. ***1¹-Chlor-2-Nitrostyrol, o-Nitrophenyl-α-Chloräthylen*** $C_6H_4(NO_2).CCl:CH_2$. *B.* Beim Versetzen von 1 Thl. o-Nitroacetophenon mit 1,3 Thln. PCl_5 (GEVEKOHT, *A.* 221, 329). $C_6H_4(NO_2).CO.CH_3 + PCl_5 = C_8H_6ClNO_2 + POCl_3 + HCl$. Man erwärmt das Gemisch gelinde und verjagt dann das Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Vakuum auf 100°, zuletzt unter Einleiten von trockener Luft. Den Rückstand destillirt man mit Wasser. — Hellgelbes Oel. Destillirt nicht unzersetzt.

c. ***1¹-Chlor-4-Nitrostyrol, p-Nitrophenyl-α-Chloräthylen*** $C_6H_4(NO_2).CCl:CH_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Nitroacetophenon mit PCl_5 (DREWSEN, *A.* 212, 162). Man verjagt das gebildete Phosphoroxychlorid durch einen Luftstrom, destillirt den Rückstand mit Wasser und löst das überdestillirte Nitrophenylchloräthylen in kaltem Ligroïn. — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 63—64°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

d. ***1¹-Chlor-1²-Nitrostyrol, Phenylchlornitroäthylen*** $C_6H_5.CCl:CH(NO_2)$. B. Beim Schütteln von, mit wenig Alkohol befeuchtetem, Phenylnitroäthylenchlorid $C_6H_5.CHCl.CHCl(NO_2)$ mit 10procentiger Natronlauge (PRIEBS, *A.* 225, 345). Das mit Wasser gewaschene Produkt wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Goldgelbe, glänzende Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 48—49°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

1²-Nitro-1¹-Bromstyrol, Phenylbromnitroäthylen $C_8H_6BrNO_2 = C_6H_5.CBr:CH(NO_2)$. *B.* Aus Phenylnitroäthylenbromid und Natronlauge (von 10%) (PRIEBS, *A.* 225, 343). — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, gefällt; der Niederschlag löst sich leicht in Natronlauge.

3. Kohlenwasserstoffe C_9H_{10}.

1. ***Allylbenzol (α-Phenylpropylen, 1¹-(α)-Propenylphen)*** $C_6H_5.CH:CH.CH_3$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Styron

C_6H_5.CH:CH.CH_2(OH) (Rügheimer, *A.* 172, 129); beim Erhitzen von Styron mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew.=1,96) auf 180—200° (Tiemann, *B.* 11, 670). Beim Einleiten von Bromdampf in, auf 150—160° erhitztes, Normalpropylbenzol und Destillation des gebildeten Bromids $C_6H_5.C_3H_6Br$ (Radziszewski, *J.* 1874, 393). Beim Kochen der Säure $C_{10}H_{11}BrO_2$ mit Soda (Perkin, *J.* 1877, 381). Bei der Einwirkung von PCl_5 oder HCl auf Aethylphenylcarbinol (Wagner, *Ж.* 16, 324). Beim Behandeln der Chloride $C_6H_5.CH_2.CHCl.CH_3$ oder $C_6H_5.CHCl.CH_2.CH_3$ mit alkoholischem Kali (Errera, *G.* 16, 318). Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln der Ketone $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$ und $C_6H_5.CO.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (Errera). Beim Erhitzen von α-Methyl-β-Phenyloxypropionsäure auf 280° (Perkin, Stenhouse, *Soc.* 59, 1010). — Flüssig. Siedep.: 174—175°; spec. Gew. = 0,918 bei 15° (Perkin); 0,9177 bei 0° (Wagner); 0,924 bei 16° (Radziszewski). Wandelt sich, beim Kochen mit Natrium, in eine polymere Modifikation $(C_9H_{10})_2$ (?) um, die flüssig ist, unzersetzt gegen 330° siedet, sich in Aether, aber weniger in Alkohol, löst.

Chlorallylbenzol (Styrylchlorid) C_9H_9Cl = C_6H_5.CH:CH.CH_2Cl s. Styron.

Bromid $C_9H_{10}Br_2$ s. Bd. II, S. 66.

Bromallylbenzol C_9H_9Br — s. Styron.

Phenylbrompropylen C_9H_9Br = C_6H_5.CBr:CH.CH_3 (?). *B.* Beim Erwärmen von Phenyldibromisobuttersäure C_6H_5.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H mit alkoholischer Kalilauge oder beim Kochen mit Wasser (Körner, *B.* 21, 276). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 226°. Liefert mit alkoholischem Kali Phenylallylen C_9H_8.

Phenyldibrompropylen $C_9H_8Br_2$ = C_6H_5.CBr:CBr.CH_3 s. Phenylallylen S. 174.

Jodallylbenzol C_9H_9J s. Styron.

Phenylnitropropylen $C_9H_9NO_2$ = C_6H_5.CH:C(NO_2).CH_3. *B.* Entsteht, neben Benzamid, bei 6stündigem Erhitzen von 10,6 Thln. Benzaldehyd mit 7,5 Thln. Nitroäthan und 1,1 Thl. $ZnCl_2$ auf 130—140° (Priebs, *A.* 225, 354). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei zunächst Nitroäthan und Benzaldehyd übergehen und dann krystallisirtes Phenylnitropropylen. Man leitet in eine ätherische Lösung von Phenylmethakrylsäure bei — 18° N_2O_3 ein und lässt einige Zeit stehen (Erdmann, *B.* 24, 2773). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; die Dämpfe riechen nach Muskatnuss. Liefert, bei der Oxydation, Benzoësäure. Unlöslich in Natronlauge, beim Kochen damit entsteht Benzaldehyd. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht viel NH_4Cl. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf. Liefert mit HNO_3 zwei Nitroderivate.

Dinitrophenylpropylen $C_9H_8N_2O_4$. a. ***en-Derivat*** $C_6H_3(NO_2)_2$.CH:CH.CH_3. *B.* Beim Behandeln von Phenylmethakrylsäure C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2H mit rauch. Salpetersäure (Edeleano, *B.* 20, 622). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°.

b. ***Nitrophenylnitropropylen*** $C_6H_4(NO_2)$.CH:C(NO_2).CH_3. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Phenylnitropropylen in 8 Thln. rauchender Salpetersäure bei 20—25° entstehen o- und p-Nitrophenylnitropropylen, welche man durch Auskochen mit verdünntem Alkohol trennt, in welchem das o-Derivat viel leichter löslich ist (Priebs, *A.* 225, 363).

1. ***o-Derivat.*** Hellgelbe Blättchen oder Täfelchen. Schmelzp.: 76—77°. Liefert mit $KMnO_4$ o-Nitrobenzoësäure.

2. ***p-Derivat.*** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. Liefert, bei der Oxydation, p-Nitrobenzoësäure.

2. ***Isoallylbenzol (1^2-Propenylphen, γ-Phenylpropylen, Benzyläthylen)*** C_6H_5.CH_2.CH:CH_2. *B.* Durch Erhitzen von Benzol mit Allyljodid und Zinkstaub auf 100° (Chojnacki, *J.* 1873, 359; vgl. Fittig, *A.* 172, 132). — Flüssig. Siedep.: 155°.

3. ***m-Methylstyrol (1,3-Methyläthenylphen, m-Tolyläthylen)*** $CH_3.C_6H_4$.CH:CH_2. *B.* Man lässt m-Methylzimmtsäure $CH_3.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ 2—3 Tage lang mit (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure stehen, filtrirt die gebildeten Krystalle ab und übergiefst sie mit Sodalösung (Müller, *B.* 20, 1215). — Flüssig. Siedep.: 164°. Wird bei längerem Stehen (besonders in der Wärme) fest.

Brommethylstyrol C_9H_9Br. a. ***3^2-Derivat*** $CH_3.C_6H_4$.CH:CHBr. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine warme, wässerige Lösung von m-methylzimmtsaurem Natrium (Müller, *B.* 20, 1216). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 242°.

b. ***3^1-Derivat*** $CH_3.C_6H_4$.CBr:CH_2. *B.* Beim Kochen von m-Methylstyrolbromid $CH_3.C_6H_4$.CHBr.CH_2Br mit alkoholischem Kali (Müller). — Flüssig. Nicht destillirbar. Zersetzt sich schon bei 100°.

4. ***p-Methylstyrol*** $CH_3.C_6H_4$.CH:CH_2. *B.* Beim Kochen von p-Bromäthyltoluol $CH_3.C_6H_4$.CHBr.CH_3 mit alkoholischem Kali (Schramm, *B.* 24, 1332). — Flüssig. Siedep.: 170—175°.

5. ***Propenylbenzol, Methoäthenylphen*** $C_6H_5.C(CH_3):CH_2$. **Sulfonsäure** $C_9H_{10}SO_3 = CH_2:C(CH_3).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Die Salze der p-Oxypropylbenzolsulfonsäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.SO_3H$ gehen, beim Trocknen, in Salze der Propenylbenzolsulfonsäure über. Das Baryumsalz bei 140°, das Bleisalz schon bei 110° (R. MEYER, *A.* 219, 302). Die Salze der Propenylbenzolsulfonsäure nehmen direkt Brom auf.

Amid $C_9H_{11}NSO_2 = C_3H_5.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Beim Behandeln von oxypropylbenzolsulfonsaurem Kalium mit PCl_5 resultirt ein Chlorid, aus welchem, durch NH_3, Propenylbenzolsulfamid hervorgeht (MEYER). — Undeutlich krystallinische Flocken (aus Wasser). Schmelzp.: 152°.

6. ***(1,2) Hydrinden*** $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Man trägt Natriumscheiben in eine siedende Lösung von (1 Thl.) Inden C_9H_8 in (10 Thle.) Alkohol (von 90%) ein (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3281). — Oel. Siedep.: 176—176,5° (kor.); spec. Gew. = 0,957 bei 15°.

Indenoxychlorid C_9H_9ClO. *B.* Man leitet in eine eiskalte Lösung von Inden in absol. Aether (2 At.) Chlor; verdunstet den Aether und kocht den Rückstand (1 Thl.) anhaltend mit 100 Thln. Alkohol (von 20%) (SPILKER, *B.* 26, 1541). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 128—129° (kor.).

Dibromhydrinden $C_9H_8Br_2$. a. ***Indendibromid*** $C_6H_4\langle{CHBr \atop CH_2}\rangle CHBr$. *B.* Aus Inden, gelöst in absol. Aether, und Brom, bei 0° (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3279). — Schmelzp.: 43—45°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w. Mit Wasser entsteht Indenoxybromid C_9H_9BrO.

b. ***Dibromhydrinden*** $C_6H_3Br\langle{CHBr \atop CH_2}\rangle CH_2$ (?). *B.* Aus Hydrinden, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (PERKIN, RÉVAY, *B.* 26, 2254). — Siedep.: 180—185° bei 50 mm. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in HBr und Brominden.

Indenoxybromid C_9H_9BrO. *B.* Beim Kochen von Indendibromid mit (50 Thln.) Alkohol (von 10%) (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3280). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. Liefert mit NH_3 die Verbindungen $C_9H_{11}NO$ und $C_{18}H_{19}NO_2$.

Hydrindenoxyamin $C_9H_{11}NO$. *B.* Entsteht, neben Dihydrindendioxyamin, bei 2tägigem Stehen von 50 g Indenoxybromid mit 100 g NH_3 (von 15%) und 100 g Alkohol (SPILKER, *B.* 26, 1543). Man verdunstet die Flüssigkeit und zerreibt den Rückstand mit Wasser, welches $C_9H_{11}NO.HBr$ aufnimmt und Dihydrindendioxyamin zurücklässt. Das Hydrobromid behandelt man mit KOH und Aether. — Blättchen. Schmelzp.: 132—133°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. Zieht begierig CO_2 an. Wird, aus den Salzen, nicht durch NH_3 abgeschieden. — $C_9H_{11}NO.HCl$. Atlasglänzende Blättchen.

Dihydrindendioxyamin $C_{18}H_{19}NO_2 = (C_9H_9O)_2NH$. *B.* Siehe Hydrindenoxyamin (SPILKER, *B.* 26, 1542). — Breite Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 188,5° (kor.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Wird, aus den Salzen, durch NH_3 gefällt. — Liefert ein bei 220° schmelzendes Acetylderivat.

Nitrosoderivat $C_{18}H_{18}N_2O_3 = (C_9H_9O)_2.N.NO$. Amorph (SPILKER). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Hydrindensulfonsäure $C_9H_{10}SO_3 = SO_3H.C_6H_3.C_3H_6$. a. ***α-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der β-Säure, beim Schütteln von 50 g Hydrinden mit 100 g reiner konc. H_2SO_4, unter Abkühlen (SPILKER, *B.* 26, 1539). Man tröpfelt die Lösnng in 25 ccm gekühltes Wasser, hebt, nach einiger Zeit, die obere Schicht ab und verdünnt sie mit $^1/_7$ ihres Gewichtes Wasser, wodurch die β-Sulfonsäure gefällt wird. Man saugt diese ab, entfernt aus dem Filtrate, durch $BaCO_3$, die Schwefelsäure und zerlegt dann die Lösung durch Soda. Man dampft ein, behandelt den Rückstand mit PCl_5, trägt das gebildete Chlorid in konc. NH_3 ein und kocht mit so viel Wasser, dass nur wenig Amid ungelöst bleibt. Die erkaltete Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Amid der α-Säure aufnimmt.

Amid $C_9H_{11}NSO_2 = C_9H_9.SO_2.NH_2$. Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 91—92° (SPILKER).

b. ***β-Säure*** $C_9H_{10}SO_3 + xH_2O$. *B.* Siehe die α-Säure (SPILKER). — Schmilzt gegen 92°. — Na.Ā + $4H_2O$. Säulen. Löslich in 7 Thln. Wasser bei 15°.

Amid $C_9H_{11}NSO_2 = C_9H_9SO_2.NH_2$. Lange, atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 134—134,5° (SPILKER). Leicht löslich in absol. Alkohol.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$.

1. ***Phenylbutylen*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (?). *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid, Allyljodid und Aether mit Natrium (ARONHEIM, *A.* 171, 225). — Flüssig. Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,901 bei 15,5°.

Bromid $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$ s. Bd. II, S. 68.

Nitrit $C_{10}H_{12}.N_2O_3$. *B.* Beim Eintragen einer koncentrirten Kaliumnitritlösung in eine Eisessiglösung von Phenylbutylen (Tönnies, *B.* 11, 1511). — Geht, bei der Reduktion, in den Aminoalkohol $C_{10}H_{12}(NH_2)(OH)$ über.

Derselbe (?) ***Kohlenwasserstoff*** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_3$ ***(Phenylbutylen)*** entsteht bei der trocknen Destillation des Anhydrides $C_{12}H_{12}O_4$ der Phenylhomoitamalsäure $C_{12}H_{14}O_5$ (Penfield, *A.* 216, 125). $C_{12}H_{12}O_4 = 2CO_2 + C_{10}H_{12}$. — Flüssig. Siedep.: 176—177° (i. D.). Erstarrt nicht in der Kälte. Giebt ein flüssiges Bromid $C_{10}H_{12}Br_2$.

2. ***1¹-Butenylbenzol*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_3$. Siedep.: 186—187° (Perkin, *J.* 1877, 382).

Bromid $C_{10}H_{12}Br_2$ s. Bd. II, S. 68.

1¹,1²-Dijod-1-Butenylbenzol $C_{10}H_{10}J_2 = C_6H_5.CJ:CJ.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylphenylacetylen und Jod (+ $CHCl_3$) bei 100° (Peratoner, *G.* 22 [2] 92, 98). — Siedep.: 140 bis 145° bei 22 mm.

Mit diesem Kohlenwasserstoff scheint das ***Phenylbutylen*** identisch zu sein, das Radziszewski (*B.* 9, 261) erhielt, als er Brom auf siedendes Normalbutylbenzol einwirken liefs und das Produkt $C_{10}H_{13}Br$ destillirte. — Siedep.: 186°. Schmelzpunkt des Bromids $C_{10}H_{12}Br_2$: 70—71° (vgl. Bd. II, S. 68).

3. ***Isobutenylbenzol, 1²-Methopropenyl(1¹)-phen*** $C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von (4 Thln.) Benzaldehyd mit (6 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (3 Thln.) isobuttersaurem Natron auf 150° (Perkin, *Soc.* 35, 138), infolge von Zerlegung der zunächst gebildeten Phenyloxypivalinsäure (Fittig, Jayne, *A.* 216, 117). $C_{11}H_{14}O_3 = C_{10}H_{12} + CO_2 + H_2O$. Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Destillation von β-Methylphenylparakonsäure $C_6H_5.\overset{|}{C}H.C(CH_3, CO_2H).\overset{}{C}H_2$ (O — CO) (Liebmann, *A.* 255, 274). — Siedep.: 181° (i. D.) (L.). Wird von Chromsäure zu Benzoësäure und Essigsäure oxydirt.

Bromid $C_{10}H_{12}.Br_2$ s. Bd. II, S. 69.

Nitrosit $C_{10}H_{12}N_2O_3$. *B.* Aus Isobutenylbenzol und N_2O_3 (Angeli, *B.* 25, 1962). — Nadeln. Schmelzp.: 112°.

4. ***p-Tolylpropylen, Methyl-4¹-Methoäthenylphen*** $CH_3.C_6H_4.C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Kochen des Chlorids $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali (Errera, *G.* 21, 88). — Flüssig. Siedep.: 198—200°.

5. ***p-Allyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von $CH_3.C_6H_4.C_3H_6Cl$ (erhalten durch Chloriren von Cymol in der Hitze) mit alkoholischem Kali (Errera, *G.* 14, 283). — Flüssig. Siedep.: 192°. Bildet mit Brom ein unbeständiges Additionsprodukt. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, p-Toluylsäure. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,59) auf 200° entsteht nur sehr wenig eines Bromides, sondern wesentlich eine **polymere Modifikation** $(C_{10}H_{12})_2$, die bei 350° unzersetzt siedet und aus der Lösung in Aether, durch Alkoholzusatz, ausgefällt werden kann (E., *G.* 14, 505).

Polymere Modifikation (s. o.) p-Allyltoluol wandelt sich, bei längerem Aufbewahren oder mit $CaCl_2$ in Berührung, allmählich in eine amorphe Modifikation um, die sehr wenig löslich in Alkohol ist, etwas löslicher in Aether und leichter in $CHCl_3$ (Errera, *G.* 14, 283, 505). Geht bei der Destillation in p-Allyltoluol über.

6. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{12}$. Bleiben die flüchtigen Antheile (Siedep.: 20—40°) der Destillationsprodukte von, bei Rothgluth zerlegtem, rohem Phenol einige Zeit stehen, so hinterlassen dieselben einen schwer flüchtigen Rückstand, den man abpresst und im Vakuum rektificirt (Roscoe, *Soc.* 47, 669). — Glänzende Krystallsterne. Schmelzp.: 32,9°; Siedep.: 63° bei 9 mm. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Spec. Gew. = 1,012 bei 17,5°. Riecht campherartig. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Wird durch Erhitzen, im Rohr, auf 180° polymerisirt. Nimmt direkt Brom auf.

7. ***Naphtalintetrahydrür.*** Siehe Naphtalin $C_{10}H_8$.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$.

1. ***Amenylbenzol (Phenylamylen)*** $C_6H_5.C_5H_9$. *B.* Bei der Destillation des Bromids $C_6H_5.C_5H_{10}Br$ (dargestellt durch Behandeln von Normalamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ bei 150° mit Brom) (Schramm, *A.* 218, 392). — Flüssig. Siedep.: 210—215°.

Bromid $C_{11}H_{14}Br_2$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 53—54° (Schramm). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Isoamenylbenzol (Phenylisoamylen)*** $C_6H_5.C_5H_9$. *B.* Bei der Destillation des Bromids $C_6H_5.C_5H_{10}Br$ (dargestellt durch Behandeln von Isoamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ mit Brom bei 150°) (SCHRAMM, *B.* 218, 393). — Flüssig. Siedep.: 200,5—201,5° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,878 bei 16°.

Bromid $C_{11}H_{14}.Br_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129° (SCHRAMM). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwieriger in Alkohol. Entsteht auch beim Behandeln von Isoamenylbenzol bei 150° mit (2 Mol.) Brom.

3. ***Amenylbenzol, 1¹-Aetho-1²-Propenylphen*** $C_6H_5.CH(C_2H_5).CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von gebromtem Diäthylphenylmethan $C_6H_5.CH(C_2H_5).C_2H_4Br$ mit viel Wasser oder mit alkoholischem Kali (DAFERT, *M.* 4, 621). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 173°; spec. Gew. = 0,8458 bei 23°. Wandelt sich sehr leicht (schon bei der Darstellung aus $C_{11}H_{15}Br$ und alkoholischem Kali) in Diamenylbenzol um. Wird von Chromsäuregemisch sehr schwer angegriffen. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht leicht Benzoësäure.

Diamenylbenzol $(C_{11}H_{14})_2$. *B.* Amenylbenzol wandelt sich beim Sieden in Diamenylbenzol um (DAFERT). — Flüssig. Siedep.: 208—212°; spec. Gew. = 0,9601 bei 23°. Verbindet sich nicht direkt mit Brom. Liefert mit CrO_3 und Eisessig Benzoësäure und einen heftig riechenden, bei 164° schmelzenden Körper.

4. ***m-Tolylbutylen, Methyl-3-Butenyl(3³)-phen*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$, Allyljodid und Natrium, in Gegenwart von Toluol (ARONHEIM, *B.* 9, 1790). — Flüssig. Siedep.: 195°.

Dibromid $C_{11}H_{14}.Br_2$. Flüssig (ARONHEIM).

5. ***p-Vinylisopropylbenzol (p-Isopropylstyrol, 1¹-Aethenyl-4-Methoäthylphen)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylakrylsäure $C_{12}H_{15}BrO_2$ mit Sodalösung (PERKIN, *J.* 1877, 379). Bei der Destillation von Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Flüssig. Siedep.: 203—204°; spec. Gew. = 0,8902 bei 15°. Polymerisirt sich beim Siedepunkt.

Bromid $C_{11}H_{14}Br_2$. Nadeln. Schmelzp.: 71° (PERKIN).

Eine ***polymere Modifikation*** des Vinylisopropylbenzols entsteht beim Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffes auf 150° (P.). Es ist eine glasartige, durchscheinende Masse, die in hoher Temperatur wieder in gewöhnliches Vinylisopropylbenzol übergeht.

p-Isopropyl-o-Nitrostyrol $C_{11}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von o-Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure mit Sodalösung (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2025). $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H = CO_2 + HBr + C_{11}H_{13}NO_2$. Man destillirt das Produkt mit Wasser und schüttelt des Destillat mit Aether aus. — Flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Ziemlich unbeständig.

6. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{11}H_{14}$ im Petroleum von Baku. *D.* Siehe den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ (S. 176). Das erhaltene Natriumsalz der Sulfonsäure $C_{11}H_{13}.SO_3Na$ wird mit koncentrirter HCl auf 170° erhitzt (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 323). — Flüssig. Siedepunkt: 240°. Liefert mit Brom, schon in der Kälte, das Derivat $C_{11}H_{13}Br$.

Sulfonsäure $C_{11}H_{13}.SO_3H$. Das Natriumsalz löst sich leicht in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$.

1. ***Phenylisohexylen*** $C_6H_5.C_6H_{11}$. *B.* Bei der Destillation des Bromids $C_6H_5.C_6H_{12}Br$ (dargestellt durch Behandeln von Isohexylbenzol mit Brom bei 150°) (SCHRAMM, *A.* 218, 395).

Bromid $C_6H_5.C_6H_{11}Br_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79—80° (SCHRAMM).

2. ***Allylisopropylbenzol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:CH.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylcrotonsäure $C_{13}H_{17}BrO_2$ mit Sodalösung (PERKIN, *J.* 1877, 380). — Siedep.: 229—230°; spec. Gew. = 0,890 bei 15°. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160 bis 200°.

Dibromid $C_{12}H_{16}Br_2$. Dünne Tafeln. Schmelzp.: 59° (PERKIN). Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Ligroïn.

3. ***Kohlenwasserstoff*** $(C_6H_8)_2$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$, bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Benzolkalium (ABELJANZ, *B.* 9, 11). — Dickes, gelbes Oel. Siedep.: 222°. Riecht anisartig.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{18}$.

1. ***Isopropylbutenylbenzol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:CH.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylangelikasäure $C_{14}H_{19}BrO_3$ mit Soda (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Siedep.: 242—243°; spec. Gew. = 0,8875. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160—200°.

Bromid $C_{13}H_{18}Br_2$. Tafeln. Schmelzp.: 77° (PERKIN).

2. ***β-Isopropylbutenylbenzol.*** *B.* Beim Erhitzen von (2 Thln.) Cuminaldehyd mit (3 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (1 Thl.) isobuttersaurem Natron auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 141). — Siedep.: 234—235°; spec. Gew. = 0,889 bei 15°. Giebt ein flüssiges Dibromid.

8. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{22}$.

1. *B.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{24}$ (aus Nelkenöl) mit Brom (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* [2] 14, 1) — Siedep.: 250—260°.

2. Aus ***Santalal.*** Siehe Santelöl.

9. Chrysenhexakaidekahydrür $C_{18}H_{28}$. Siehe Chrysen.

10. Picenperhydrür $C_{22}H_{36}$. Siehe Picen $C_{22}H_{14}$.

11. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{44}$.

1. ***Hydrocholesterilen.*** *B.* Beim Behandeln von Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ mit Natriumamalgam, in kochender, alkoholischer Lösung (WALITZKY, *Ж.* 8, 237). — Federbartartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

2. Ein flüssiger ***Kohlenwasserstoff*** $C_{26}H_{44}$ entsteht bei der trockenen Destillation von japanischem Vogelleim (DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 53, 277). — $C_{16}H_{31}O_2.C_{26}H_{45} = C_{26}H_{44} + C_{16}H_{32}O_2$.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10} können aus den Karbüren C_nH_{2n-6} dargestellt werden, wenn man 2 At. Haloïd (Brom) in die Seitenkette des Karbürs einführt und sodann alles Haloïd durch alkoholische Kalilauge herausnimmt. $C_6H_5.CHBr.CH_2Br - 2HBr = C_6H_5.C:CH$. Im Phenylacetylen $C_6H_5.C:CH$ befinden sich — ganz wie im Acetylen — ein mit dreifach gebundenem Kohlenstoff verknüpftes Wasserstoffatom, und ist daher das Phenylacetylen dem Acetylen, in seinen Eigenschaften, sehr ähnlich. Wie dieses fällt es ammoniakalische Silber- und Kupferoxydullösungen. Wird das Wasserstoffatom in der Seitenkette des Phenylacetylens durch Alkyle vertreten, wie in $C_6H_5C:C.C_2H_5$, so entstehen homologe Karbüre C_nH_{2n-10}, denen natürlich die Fähigkeit abgeht, in Kupferoxydul- und Silberlösungen Fällungen hervorzurufen. Die Karbüre C_nH_{2n-10} nehmen direkt Haloïde und Haloïdsäuren auf.

1. Phenylacetylen, Aethinylphen (Acetenylbenzol) $C_8H_6 = C_6H_5.C:CH$. *B.* Beim Erhitzen von Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ mit gepulvertem Aetzkali und Alkohol auf 120° (GLASER, *A.* 154, 155; FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 55; HOLLEMANN, *B.* 20, 3081); ebenso aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124). Beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C:C.CO_2H$ mit Wasser auf 120° oder beim Glühen von phenylpropiolsaurem Baryum (GLASER). — *D.* Man destillirt das Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ über schwach rothglühendem Natronkalk, unter vermindertem Druck (MORGAN, *J.* 1876, 398; PERATONER, *G.* 22 [2] 67). Man destillirt (1 Thl.) trockene Phenylpropiolsäure mit (2 Thln.) wasserfreiem Phenol (HOLLEMANN, *B.* 20, 3081). — Flüssig. Siedep.: 141,6° (i. D.); spec. Gew. = 0,94658 bei 0°; Ausdehnung $V_t = 1 + 0{,}0_3 97275.t + 0{,}0_5 10587.t^2 + 0{,}0_8 31491.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 70). Siedep.: 139—140° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9295 bei 20°/4°; Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1{,}54160$ (BRÜHL, *A.* 235, 13). Verbindet sich direkt mit 4 At. Brom. Wird von Salpetersäure oder konc. Schwefelsäure verharzt; mit wasserhaltiger Schwefelsäure entsteht Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. Wird, durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure, zu Styrol reducirt (ARONSTEIN, HOLLEMANN, *B.* 22, 1184). Liefert, wie Acetylen, Metallderivate (GLASER). — Oxydation des Phenylacetylen an der Luft: siehe die Kupferverbindung.

C_8H_5Na. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von 1 Vol. Phenylacetylen in 10 Vol. Aether. — Weifses Pulver. Entzündet sich an der Luft. Zerfällt

mit Wasser in Natron und Phenylacetylen. Verbindet sich direkt mit CO_2 zu Phenylpropiolsäure. — $Cu_2(C_8H_5)_2$. *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylacetylen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. — Hellgelber, flockiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Oxydirt, sich beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak, zu Diacetenylphenyl $C_{16}H_{10}$. — $C_8H_5.Ag$. Dicker, gallertartiger, weifser Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft oberhalb 100°. — $C_8H_5.Ag + AgNO_3$. Amorpher Niederschlag, der, unter Alkohol, in Nädelchen übergeht (LIEBERMANN, DAMEROW, *B.* 25, 1098).

1²-Jodphenylacetylen $C_8H_5J = C_6H_5.C:CJ$. *B.* Beim Erhitzen von 2,3-dijodzimmtsaurem Silber auf 70° (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24, 4115; PERATONER, *G.* 22 [2] 94). — Oel. Bei der Destillation im Vakuum entsteht Trijodstyrol $C_6H_5.CJ:CJ_2$. Mit HJ (gelöst in Eisessig) entsteht, in der Kälte, Phenylacetylenjodid $C_6H_5.CJ:CHJ$. Durch wässerige HJ werden Acetophenon und Triphenylbenzol gebildet. Mit einer ammoniakalischen Kupferchloridlösung entsteht Phenylacetylenkupfer. Zinkäthyl erzeugt $C_6H_5.C:C.C_2H_5$.

Nitrophenylacetylen $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(NO_2).C:CH$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Bei längerem Kochem von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser (BAEYER, *B.* 13, 2259). $C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H = CO_2 + C_6H_4(NO_2).C_2H$. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend. Reichlich löslich in heifsem Wasser, Alkohol u. s. w. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelblichweifsen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen rothen Niederschlag, der beim Erhitzen schwach verpufft. Das Silbersalz regenerirt mit Aethyljodid wieder o-Nitrophenylacetylen (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 214). Beim Behandeln von o-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und NH_3 entsteht eine flüchtige, ölige Base (Aminophenylacetylen), die ebenfalls Silber- und Kupferoxydullösungen fällt. Das Kupfersalz des o-Nitrophenylacetylens wird von rothem Blutlaugensalz und Kali zu Dinitrodiphenyldiacetylen $C_6H_4(NO_2).C_4.C_6H_4(NO_2)$ oxydirt. Atmosphärische Luft und Ozon wirken auf das Kupfersalz sehr langsam ein, $KMnO_4$ oder Jod gar nicht (BAEYER, *B.* 15, 51). o-Nitrophenylacetylen liefert, beim Kochen mit Ammoniakdisulfitlösung, eine Sulfitverbindung, welche von Zinkstaub und NH_3 in Indoxyl C_8H_7NO übergeführt wird.

Verbindung $C_{19}H_{12}N_2O_5 = [C_6H_4(NO_2).C:C]_2.CH.CO.CH_3$ (?). *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln eines Gemisches der Kupferverbindungen von o-Nitrophenylacetylen und Acetessigester mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 212). Das Reaktionsprodukt wird mit $CHCl_3$ extrahirt und die Chloroformlösung verdunstet. Erst krystallisirt Dinitrodiphenyldiacetylen aus, zuletzt die Verbindung $C_{19}H_{12}N_2O_5$, welche man wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, warzenförmig vereinigte, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich im Kapillarrohr bei etwa 165°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. Giebt mit $FeSO_4$ und Vitriolöl kein Indoïn (Unterschied vom Dinitrodiphenyldiacetylen). Liefert, beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure, einen rothen Körper, der aus $CHCl_3$ krystallisirt.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von p-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser (DREWSEN, *A.* 212, 158). Beim Kochen des Baryumsalzes der p-Nitrophenylbromakrylsäure mit Wasser (C. MÜLLER, *A.* 212, 133). $C_6H_4(NO_2).C_2HBr.CO_2H = CO_2 + HBr + C_6H_4(NO_2).C_2H$. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 149° (M.), 152° (D.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht intensiv aromatisch nach Zimmt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig; sehr schwer in kaltem Wasser, ziemlich beträchtlich in heifsem. Erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen ziegelrothen Niederschlag, der beim Erhitzen ziemlichheftig verpufft.

2. Kohlenwasserstoffe C_9H_8.

1. ***Phenylallylen, 1¹-Propinylphen*** $C_6H_5.C:C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylbrompropylen $C_6H_5.C_3H_4Br$ mit alkoholischer Kalilauge (KÖRNER, *B.* 21, 276). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°. Verbindet sich mit langsam $HgCl_2$ zu amorphem $(C_9H_8)_2(HgO)_3(HgCl_2)_3$.

Dibromid $C_9H_8Br_2 = C_6H_5.CBr:CBr.CH_3$. *B.* Aus Phenylallylen und Br (KÖRNER). — Flüssig. Siedet bei 250—255° unter HBr-Entwickelung.

Tetrabromid $C_9H_8Br_4 = C_6H_5.CBr_2.CBr_2.CH_3$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol) (KÖRNER). Schmelzp.: 75°.

2. ***(1,2)-Inden, Cyklopropenphen(1,2)*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CH$. *V.* Im leichten Steinkohlentheeröle (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3276). — *D.* Man löst in der bei 176—182° siedenden Fraktion des Theeröls so viel Pikrinsäure auf, als zur Bindung der vorher mit Brom

titrirten Mengen ungesättigter Verbindungen nöthig ist. Man destillirt das beim Erkalten ausfallende rohe Pikrat im Dampfstrome, löst das Destillat in Toluol, fügt zur Lösung Pikrinsäure und destillirt das Pikrat im Dampfstrome (KR., SP.). — Oel. Siedep.: 179,5 bis 180,5° (kor.); spec. Gew. = 1,040 bei 15°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Wird von Natrium und Alkohol zu Hydrinden reducirt. Vitriolöl erzeugt Parainden. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht Chrysen $C_{18}H_{12}$.

Parainden (C_9H_8). *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Inden in 5 Thln. Aether mit Vitriolöl (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3278). — Gelbbraunes Harz.

Dichlorinden $C_9H_6Cl_2$. *B.* Man fügt, unter Kühlung, zu (2 g) geschmolzenem Hydrindon $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle CH_2$ (6,4 g) PCl_5 hinzu und erhitzt alsdann (HAUSMANN, *B.* 22, 2025). Man giefst in wenig Wasser und destillirt im Dampfstrome. — Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 29°. Leicht löslich in heifsem Alkohol u. s. w. Liefert, mit Jodwasserstoff bei 200°, einen Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{18}$.

Perchlorinden C_9Cl_8. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 190—200° von 1 g Perchlorindon $C_6Cl_4\langle{CO \atop CCl_2}\rangle CCl$ mit 0,7 g PCl_5 (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 270), — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, in Ligroïn und Benzol.

Dasselbe (?) ***Inden*** entsteht bei der trocknen Destillation des hydrindencarbonsauren Baryums (PERKIN, RÉVAY, *B.* 26, 2251).

Brominden $C_9H_7Br = C_6H_3Br.C_3H_4$. *B.* Bei der Destillation von Dibromhydrinden (PERKIN, RÉVAY, *B.* 26, 2254). — Siedep.: 242—244°. Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht 4-Bromphtalsäure.

Truxonchlorid $C_9H_6Cl_2$. Siehe Truxon (Ketone $C_nH_{2n-12}O$).

3. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$.

1. ***Aethylphenylacetylen, 1¹-Butinylphen*** $C_6H_5.C:C.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylacetylennatrium $C_8H_5.Na$ und Aethyljodid bei 120—140° (MORGAN, *J.* 1876, 398). Aus Phenyljodacetylen und Zinkäthyl (PERATONER, *G.* 22 [2] 98). — Flüssig. Siedep.: 201 bis 203°; spec. Gew. = 0,923 bei 21°. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° zu $C_{10}H_{11}Br$.

2. ***Phenylcrotonylen*** $C_6H_5.C_4H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylbutylenbromid $C_{10}H_{12}.Br_2$ (mit Phenylbutylen aus Benzylchlorid und Allyljodid) mit alkoholischem Kali auf 175—180° (ARONHEIM, *A.* 171, 231). — Flüssig. Siedep.: 185—190°. Fällt nicht die Silberlösung.

3. ***γ-Methylinden, 1¹-Metho-1¹-Cyclopropen (1,2)-phen*** $C_6H_4\langle{C(CH_3) \atop CH_2}\rangle CH$. *B.* Beim Glühen von Methylindencarbonsäure $C_6H_4\langle{C(CH_3) \atop CH_2}\rangle C.CO_2H$ mit Natronkalk (PECHMANN, *B.* 16, 517; ROSER, *A.* 247, 159). Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Benzylaceton (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1883). — Flüssig. Siedep.: 205—206° (R.); spec. Gew. = 0,9682 bei 27°/4°; Molekularrefraktion = 43 (BRÜHL, *B.* 25, 173). Riecht unangenehm, nach Naphtalin. Absorbirt an der Luft lebhaft Sauerstoff. Wird durch koncentrirte HCl oder H_2SO_4 verharzt.

Pikrat $C_{10}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 75—76° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1883). Sehr unbeständig.

Körper $C_{10}H_9Cl = {CH:CH.C.CH \atop CCl:CH.C.CH_2}\rangle C.CH_3$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von (30 g) Aminomethylinden $C_{10}H_{11}N$ in (1½ l) Wasser mit (15 g) koncentrirter Salzsäure auf 90°, fügt eine Lösung von (20 g) Cu_2Cl_2 in (100 g) koncentrirter Salzsäure hinzu und tröpfelt dann etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit (in 10procentiger Lösung) hinzu. Man destillirt im Dampfstrom und reinigt das übergegangene Oel durch wiederholtes Destilliren im Dampfstrome, schliefslich durch Lösen in Aether und Waschen mit Sodalösung (MILLER, ROHDE, *B.* 22, 1835). — Dunkelgelbes Oel. Siedep.: 240° bei 720 mm. Reducirt, in der Wärme, langsam ammoniakalische Silberlösung. Wird von Salpetersäure zu α-Chlorphtalsäure (Schmelzp.: 148°) oxydirt.

4. ***Naphtalindihydrür*** $C_{10}H_{10}$. Siehe Naphtalin $C_{10}H_8$.

4. Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{12}$.

V. Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, *A.* 234, 113). — Siedep.: 245—255°. Liefert mit Brom das Derivat $C_{11}H_{11}Br$.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{14}$.

1. ***Butenylstyrol*** $C_6H_5.C_2H_2.C_4H_7$. *B.* Beim Erhitzen von (100 Thln.) Zimmtaldehyd mit (15 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (7,5 Thln.) isobuttersaurem Natrium auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 141). — Siedep.: 248—249°. Leichter als Wasser. Oxydirt sich rasch. Bildet mit Pikrinsäure eine krystallinische Verbindung (?).

2. ***Kohlenwasserstoff im Petroleum von Baku.*** Siedep.: 240—245°; spec. Gew. = 0,982 bei 15° (KRÄMER, BÖTTCHER, *B.* 20, 601). Durch Behandeln der bei 240—250° siedendem Antheile des kaukasischen Petroleums mit rauchender Schwefelsäure erhielten MARKOWNIKOW und OGLOBLIN (*A.* 234, 111) verschiedene Sulfosäuren, welche sie durch Darstellung der Kalksalze trennten. Hierbei schied sich zunächst das Salz einer Säure $C_{13}H_{13}.SO_3H$ aus. Aus den in Wasser leichter löslichen Salzen schieden sich, beim Stehen der wässerigen Lösung, neue Krystallisationen ab, welche in Natriumsalze umgewandelt wurden. Durch Alkohol entzog man dem Gemenge das Salz $C_{11}H_{13}.SO_3Na$, während das Salz $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2$ ungelöst blieb.

Disulfonsäure $C_{12}H_{12}(SO_3H)_2$. — $Na_2.\bar{A} + 3H_2O$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem.

3. ***Tetrahydrodiphenyl.*** Siehe Diphenyl $C_{12}H_{10}$.

4. ***Tetrahydroacenaphten.*** Siehe Acenaphten $C_{12}H_{10}$.

6. Phenanthrenoktohydrür $C_{14}H_{18}$. Siehe Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

7. Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{20}$.

B. Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Vitriolöl auf Aceton (ORNDORFF, YOUNG, *Am.* 15, 268). — Oelig. Siedep.: 280—282°.

8. Diterebenthyl $C_{20}H_{30}$.

B. Bei der trockenen Destillation von Colophonium (RENARD, *Soc.* 54, 161). — Flüssig. Siedep.: 343—346°; spec. Gew. = 0,9688 bei 18°. $[\alpha]_D = +59°$. Brechungsexponent = 1,53. Verharzt an der Luft. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) verbrannt. Mit $KMnO_4$ entstehen: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Beim Eintröpfeln von Diterebenthyl in ein dunkelroth glühendes Eisenrohr entstehen Wasserstoffe, C_2H_4, C_3H_6, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_6H_{10}, C_7H_{12}, $C_{10}H_{16}$, Cymol (RENARD, *Bl.* 50, 420). Wird von kaltem Vitriolöl nicht angegriffen; rauchende Schwefelsäure erzeugt eine Sulfonsäure $C_{20}H_{27}.SO_3H$. Liefert mit Brom (gelöst in CS_2) ein unbeständiges **Bromid** $C_{20}H_{30}Br_2$, das, in der Hitze, in HBr und Diterebenthylen $C_{20}H_{28}$ zerfällt. Bromwasser erzeugt **Hexabromditerebenthyl** $C_{20}H_{24}Br_6$ (dunkelbraun, amorph; löslich in Alkohol und Aether). Rauchende Salpetersäure erzeugt **Trinitroditerebenthyl** $C_{20}H_{27}(NO_2)_3$, gelbes Pulver, löslich in Alkohol und Aether. — $2C_{20}H_{30}.HCl$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Diterebenthyl.

Sulfonsäure $C_{20}H_{29}.SO_3H$. *B.* Aus Diterebenthyl und Vitriolöl (RENARD, *Soc.* 54, 162). — Dunkelbraun, löslich in Wssser, Alkohol und Aether.

9. Piceneikosihydrür $C_{22}H_{34}$. Siehe Picen $C_{22}H_{14}$.

10. Eikosihydrotriphenylbenzol $C_{24}H_{38}$.

B. Bei 32stündigem Erhitzen auf 270—280° von Triphenylbenzol mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (MELLIN, *B.* 23, 2534). — Dickes Oel.

11. Cholesterilen $C_{26}H_{42}$ oder $C_{25}H_{40}$ (?).

B. Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Cholesterin entstehen fünf (?) isomere Cholesterilene (ZWENGER, *A.* 66, 5; 69, 347). — *D.* Man trägt in 60—70° warme Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, $^1/_2$ Vol. H_2O) Cholesterin ein und giebt dann noch Schwefelsäure hinzu, bis das Cholesterin weich und dunkelroth geworden ist. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgekocht. Dabei bleibt α-Cholesterilen ungelöst, während β- und γ-Cholesterilen in Lösung gehen. Die ätherischen Filtrate fällt man mit Alkohol, löst den Niederschlag in Aether (wobei etwas α-$C_{26}H_{42}$ ungelöst bleibt) und lässt die ätherische Lösung langsam verdunsten. Erst krystallisirt β- und dann γ-$C_{26}H_{42}$.

α-Cholesterilen. Kleine, feine Nadeln (aus Terpentinöl). Schmilzt unter Gelbfärbung bei etwa 240°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Giebt mit koncentrirter Schwefelsäure eine bräunlich-rothe, harzige Verbindung, welche durch Aether oder Wasser leicht in ihre Bestandtheile zerlegt wird.

β-Cholesterilen. Blättchen. Schmelzp.: 255°. Spurenweise löslich in Alkohol. Ziemlich leicht löslich in warmem Aether. Verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer dunkelrothen, harzigen, leicht zerlegbaren Masse.

γ-Cholesterilen. Gelbliches Harz. Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in kaltem Aether.

Cholesterin und Phosphorsäure (Z., *A.* 69, 347). Man kocht 1 Thl. Cholesterin mit 6—8 Thln. koncentrirter Phosphorsäure, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 137° gestiegen ist. Dann wäscht man mit warmem Wasser und zieht, durch Kochen mit Alkohol, a-Cholesteron aus.

a-Cholesteron. Rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 68°. Destillirt fast unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Aether.

b-Cholesteron. Sehr feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in warmem Aether, kaum löslich in Alkohol.

α-Cholesterilen, a- und b-Cholesteron, Campher und Terpentinöl geben mit HCl und $FeCl_3$ dieselbe Reaktion, wie Cholesterin (Weyl, *Privatmitth.*).

Cholesterilen aus Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. *B.* Man kocht Cholesterylchlorid 8—10 Stunden lang mit Natriumalkoholat (Walitzky, *Ж.* 8, 237). — Nadeln. Schmelzp.: 80°. Löslich in Aether, etwas löslich in Alkohol.

Cholesterilen aus Cholesterin und HJ. *B.* Beim Erhitzen von Cholesterin mit Jodwasserstoffsäure auf 100—200° (Walitzky). — Durchsichtiges Harz. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Aether und daraus durch Alkohol fällbar. Liefert mit Brom die Verbindung $C_{26}H_{34}Br_8$, die in Alkohol und Aether fast unlöslich ist und sich beim Erhitzen schwärzt, ohne zu schmelzen.

12. Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ siehe Terpen.

13. Fichtelit $C_{18}H_{32}$ = [Strukturformel: H_2, H_2, H, H_2, H_2, H, H_2, H, H, H.CH_3, H_2, C_3H_7.H, H_2, CH_2]. *V.* Neben Reten, auf fossilen Stämmen von Pinus uliginosa N. (Hell, *B.* 22, 499) in einem Torflager bei Redwitz im Fichtelgebirge (Bromeis, *A.* 37, 304), in Kolbermoor bei Rosenheim (Oberbayern). — *D.* Das zerkleinerte Holz wird mit Ligroïn ausgekocht (Bamberger, *B.* 22, 635; vgl. Clark, *A.* 103, 237). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 46°; Siedep.: 355,2° (i. D.) bei 719 mm; 235,6° (i. D.) bei 43 mm (Bamberger, Strasser, *B.* 22, 3362). Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, äufserst leicht in Aether. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Wärme heftig ein: es bilden sich Oxalsäure und ein rothes Oel. Wird von Chromsäuregemisch oder durch Kochen mit Chamäleonlösung nicht angegriffen. Destillirt unzersetzt über glühendes Bleioxyd. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht keine Sulfonsäure. Liefert mit Jod bei 120° Retendodekahydrür $C_{18}H_{30}$.

Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Fichtelit entstehen ölige Substitutionsprodukte $C_{18}H_{31}Cl$ und $C_{18}H_{30}Cl_2$ (?) (Clark). — Bei gleicher Behandlung mit Brom werden die öligen, rothen Bromderivate $C_{18}H_{31}Br$ und $C_{18}H_{30}Br_2$ (?) erhalten.

C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

Die ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} und C_nH_{2n-10} entstehen durch Austritt von Wasserstoff aus der Seitenkette der Homologen des Benzols C_nH_{2n-6}. Entzieht man den Karbüren C_nH_{2n-10} noch 2 Atome Wasserstoff, so entsteht nicht etwa ein 6 werthiger, ungesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff, sondern die Seitenketten schliefsen sich zu einem zweiten Benzolring:

$$\begin{matrix} CH:CH-C.CH:CH_2 \\ | \\ CH:CH-C.CH:CH_2 \end{matrix} - H_2 = \begin{matrix} HC:CH-C-CH:CH \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ HC:CH-C-CH:CH \end{matrix} = \text{(Naphtalinring)}$$

Es resultirt demnach ein gesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ — das Naphtalin —, welcher seiner Konstitution und Eigenschaften nach eine große Uebereinstimmung mit dem Benzol zeigt. Alle Benzolderivate, entstanden durch Austausch von Wasserstoff im Benzol gegen Haloïde, HO, NO_2, NH_2, Sauerstoff (Chinone), HSO_3, Alkyle, CO_2H, Hg u. s. w. finden sich, mit ganz analogen Eigenschaften, beim Naphtalin wieder. Nur in einem Punkte unterscheiden sich beide Körper sehr scharf; das Benzol ist keiner direkten Oxydation (die Chinonbildung ausgenommen) fähig, wie seine Homologen (Toluol u. s. w.), — das Naphtalin (und die Mehrzahl seiner Derivate) oxydirt sich leicht, indem durch Lostrennung zweier Kohlenstoffatome Phtalsäure $C_8H_6O_4$ (resp. deren Derivate) entstehen.

Zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-12} gehören, außer dem Naphtalin und seinen Homologen, noch einige Wasserstoffadditionsprodukte von kohlenstoffreicheren Karbüren.

I. Naphtalin (Naphtalen, Naphten) $C_{10}H_8$.

Reverdin, Fulda. Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate. Basel, Genf, Lyon, 1894.

Konstitution des Naphtalins. Die zuerst von Erlenmeyer (*A.* 137, 346) ausgesprochene Ansicht, dass das Naphtalin aus zwei Benzolkernen mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen zusammengesetzt sei, erklärt in befriedigender Weise alle am Naphtalin beobachteten Reaktionen. Der Beweis für diese Konstitution (Graebe, *A.* 149, 20) wird so geführt, dass man in den Naphtalinderivaten je einen Benzolring durch Oxydation zerstört. Es bleiben dann immer zwei Kohlenstoffatome am anderen Benzolring haften, und man erhält daher Phtalsäure, resp. deren Derivate, d. h. stets Derivate einer und derselben zweibasischen Säure, deren Kern einmal aus dem einen, das andere Mal aus dem anderen Benzolring herstammt.

$$\text{(C.NO}_2\text{-Naphtalinring)} + O_8 = \text{(Benzolring mit C.NO}_2\text{, 2 C.CO}_2\text{H)} + C_2H_2O_4.$$

α-Nitrophtalin. Nitrophtalsäure.

$$\text{(C.NO}_2\text{-Naphtalinring)} + O_9 = \text{(Benzolring mit 2 CO}_2\text{H.C)} + 2CO_2 + HNO_3.$$

α-Nitronaphtalin. Phtalsäure.

Je nach den Verhältnissen, unter welchen die Oxydation geleitet wird, kann aus Nitronaphtalin Nitrophtalsäure oder Phtalsäure gebildet werden. Man erhält hierbei genau dieselbe Nitrophtalsäure, welche auch beim Nitriren von Phtalsäure gebildet wird. Experimentell sind noch folgende Beweise durchgeführt worden.

1. Dichlornaphtochinon $C_6H_4.C_4Cl_2O_2$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure und beim Behandeln mit PCl_5 Tetrachlornaphtalin $C_6H_4.C_4Cl_4$, welches bei der Oxydation in Tetrachlorphtalsäure übergeht (Graebe, *A.* 149, 20).

2. Naphtalintetrachlorid $C_6H_4.C_4H_4Cl_4$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure (Laurent) und bei der trockenen Destillation α- und β-Dichlornaphtalin $C_6H_4.C_4H_2Cl_2$. Letzteres liefert bei der Oxydation Dichlorphtalsäure (Atterberg, *B.* 10, 547).

3. Chlornaphtalintetrachlorid $C_6H_4.C_4H_3Cl_5$, gebildet durch Addition von Chlor an Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ (Widmann, *Bl.* 28, 505), giebt bei der Oxydation Phtalsäure

(LAURENT). Dasselbe Chlornaphtalin, mit Salpetersäure oxydirt, liefert Chlornitrophtalsäure (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — Obiges Chlornaphtalintetrachlorid wird von alkoholischem Kali in HCl und Trichlornaphtalin $C_6H_4.C_4HCl_3$ gespalten, und dieses liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Trichlornitrophtalsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 511).

4. α-Nitronaphtalin geht bei der Oxydation in Nitrophtalsäure über (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 217). Reducirt man das Nitronaphtalin zu Naphtylamin, oxydirt dieses, so wird Phtalsäure gebildet (GRAEBE; REVERDIN, NÖLTING). Dasselbe Naphtylamin wird von salpetriger Säure in Dinitronaphtol und dieses durch Oxydation in Phtalsäure übergeführt (MARTIUS, *Z.* 1868, 81).

Wenn auch das Naphtalin sicher aus zwei symmetrischen Hälften zusammengesetzt ist, so sind doch alle acht Atome Wasserstoff nicht gleichartig. Es finden sich vielmehr zweimal je vier gleichwerthige Wasserstoffatome darin vor

α 8, α 1, β 7, 2 β, β_1 6, 3 β_1, α_1 5, 4 α_1, 9, 10

Aus dem α-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ entsteht nur ein Chlornitronaphtalin $C_{10}H_6Cl(NO_2)$ welches — durch Auswechselung von NO_2 gegen Cl — in ein Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ übergeführt werden kann, in welchem das zweite Chloratom eine vollkommen analoge Stellung einnimmt, wie das erste Chloratom, also ein $\alpha\alpha$-Dichlornaphtalin ist (vgl. LIEBERMANN, *A.* 183, 254). Nun entstehen aber aus demselben α-Chlornaphtalin zwei isomere Chlordinitronaphtaline $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$, die beide in dasselbe Trichlornaphtalin übergeführt werden können, in welchem alle drei Chloratome dieselbe α-Stellung besitzen. Gäbe es blos drei gleiche α-Stellungen, so könnte es auch nur ein Chlordinitronaphtalin geben, weil dann eben die allein vorhandenen drei α-Stellen alle besetzt wären. Da es aber zwei Chlordinitronaphtaline giebt, so müssen offenbar vier gleichwerthige Stellen existiren (ATTERBERG, *B.* 9, 1736).

Das α-Nitronaphtalin kann direkt in α-Chlornaphtalin übergeführt werden, und dieses liefert ein Chlornitronaphtalin, aus welchem — durch Austausch von NO_2 gegen Cl — $\alpha\alpha$-Dichlornaphtalin entsteht. Das α-Nitronaphtalin giebt beim Nitriren zwei Dinitronaphtaline, die in zwei Dichlornaphtaline umgewandelt werden können, welche unter sich und vom $\alpha\alpha$-Dichlornaphtalin verschieden sind. Alle Chloratome dieser drei isomeren Dichlornaphtaline stehen in der α-Stellung. Weil die Dichlornaphtaline nun sämmtlich vom selben α-Nitronaphtalin abstammen, so enthalten sie jedenfalls ein Chloratom an einer und derselben Stelle, und es müssen für die übrigen drei Chloratome der drei Dichlornaphtaline also noch drei gleichwerthige Stellen vorhanden sein (ATTERBERG, *B.* 9, 1736 und *B.* 10, 549).

Dass die α-Stelle sich neben den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen befindet, ergiebt sich aus folgenden Thatsachen (REVERDIN, NÖLTING, *B.* 13, 37). Phtalsäure giebt beim Nitriren zwei Nitrophtalsäuren, von denen die höher schmelzende 3- auch bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin erhalten wird. Die niedriger schmelzende 4-Nitrophtalsäure kann, durch Austauschen von NO_2 gegen OH, in eine Oxyphtalsäure übergeführt werden, für welche die unsymmetrische Konstitution, auf anderem Wege, nachgewiesen ist. Da nur zwei isomere Nitrophtalsäuren möglich sind:

NO_2, $-CO_2H$, $-CO_2H$ und NO_2, $-CO_2H$, $-CO_2H$

3-Nitrophtalsäure 4-Nitrophtalsäure

so bleibt für die v-Nitrophtalsäure nur die in der Figur angedeutete Konstitution übrig: d. h. die α-Stelle befindet sich neben den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen.

Ein fernerer Beweis für die α-Stellung im Naphtalin ergiebt sich aus der Thatsache, dass Isophenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$, bei kurzem Sieden, in H_2O und α-Naphtol zerfällt (FITTIG, ERDMANN, *B.* 16, 43).

CH CH C CH CH CH CH CH_2 CH CO.OH = H_2O + CH CH C CH CH CH C CH CH C.OH

Isophenylcrotonsäure — α-Naphtol.

Weil nur je vier Wasserstoffatome im Naphtalin gleichwerthig sind, so ist die Zahl der isomeren Derivate hier viel bedeutender als beim Benzol. Schon die Monoderivate existiren in zwei Formen (α und β); werden zwei Wasserstoffatome durch dasselbe Radikal vertreten, so sind zehn isomere Verbindungen möglich.

Werden drei Atome Wasserstoff im Naphtalin durch die gleichen Gruppen oder Elemente vertreten, so sind 14 isomere Verbindungen möglich, ferner 22 Tetraderivate, 14 Pentaderivate, 10 Hexaderivate, 2 Heptaderivate und 1 Oktoderivat.

Bei der direkten Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Naphtalin entsteht ausschließlich ein α-Derivat und nur beim Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure entstehen gleichzeitig α- und β-Naphtalinsulfonsäure.

Naphtalinderivate von der Form 1,8 werden als „Peri"-Derivate bezeichnet (Bamberger, Philip, *B.* 20, 241). Sie gleichen in hohem Grade den o-Derivaten und sind, noch mehr als diese, zu Kondensationen geneigt. So liefert 1,8-Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ ein Anhydrid und Imid, ganz wie Phtalsäure. Derivate von der Form 1,5 bezeichnet man als Ana-Derivate. 1,6-Derivate bezeichnet Erdmann (*A.* 275, 188) als Epi 1,7- als Kata-, 2,6- als Amphi- und 2,7- als Pros-Derivate.

Konfiguration und räumliche Anordnung des Naphtalinmoleküls: Sachse, *B.* 21, 2534; Ciamician, *G.* 21 [2] 105.

Wasserstoffadditionsprodukte der Naphtalinderivate. Naphtalinderivate (Naphtylamin, Naphtol u. s. w.) nehmen, beim Behandeln mit kochendem Fuselöl und Natrium, leicht vier Atome Wasserstoff auf. Erfolgt die Anlagerung von Wasserstoff in demselben Benzolring, welcher den Substituenten (NH_2,OH) enthält, so wird das Derivat als alicyklisches, im anderen Falle als „aromatisches" Derivat bezeichnet (Bamberger, *A.* 257, 3).

H_2 H.NH_2 H_2 H_2 — H_2 H_2 NH_2 H_2 H_2

Alicyklisches β-Tetrahydronaphtylamin. — Aromatisches β-Tetrahydronaphtylamin.

Das Tetrahydroderivat verhält sich wie ein Benzolderivat mit offener (aliphatischer) Seitenkette. Der nicht hydrirte Ring verhält sich nun genau wie der Benzolkern, der hydrirte Ring wird zum Träger der aliphatischen Funktion. Das alicyklische β-Tetrahydronaphtol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH.OH\\ CH_2.\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$ ist nicht mehr ein Phenol, sondern besitzt durchaus den Charakter eines Alkohols. Die angeführten Thatsachen und auch die Erforderniss, das Naphtalinmolekül als ein symmetrisches zu betrachten, führen dazu, dem Naphtalin, analog wie dem Benzol, eine centrische Formel (s. S. 1) beizulegen (Bamberger, *A.* 257, 43).

V. Im Erdöle von Rangoon (Warren, Storer, *Z.* 1868, 232). — *B.* Naphtalin ist ein sehr häufiges Zersetzungsprodukt organischer Verbindungen in der Hitze. Es bildet sich beim Durchleiten der Dämpfe von Alkohol (Reichenbach, *Berz. Jahresb.* 12, 037), Aether, flüchtigen Oelen, Campher, Essigsäure u. s. w. durch glühende Röhren (Berthelot, *J.* 1851, 437, 504). Ebenso aus Aethylen, Acetylen, Toluol, einem Gemenge von Benzoldampf und Acetylen u. s. w. (Berthelot, *Bl.* 7, 218, 278 u. 306). Es findet sich daher im Theer der Gasfabriken (Kidd, *Berz. Jahresb.* 3, 186). Es bildet sich ferner beim Durchleiten von Petroleum (Letny, *B.* 11, 1210) oder Holztheer (Atterberg, *B.* 11, 1222) durch glühende, mit Kohlenstücken gefüllte, Röhren.

Synthese des Naphtalins. Beim Ueberleiten von Phenylbutylenbromid über glühenden Kalk (Aronheim, *A.* 171, 233). $C_6H_5.C_4H_7Br_2 = C_6H_4.C_4H_4 + H_2 + 2HBr$.

Beim Ueberleiten von Isobutylbenzol über erhitztes Bleioxyd (WREDEN, ZNATOWICZ, *B.* 9, 1606). $C_6H_5.C_4H_9 + O_3 = C_6H_4.C_4H_4 + 3H_2O$. Durch Erhitzen gleicher Moleküle Dimethylanilin und Brom auf 120°. $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + 4Br = C_{10}H_8 + C_6H_5.NH_2 + NH_3 + 4HBr$. Auch beim Erhitzen von Monobromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180° wird etwas Naphtalin gebildet (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 698). Beim Durchleiten des Anhydrids der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure durch ein glühendes Rohr oder beim Erhitzen des Silbersalzes dieser Säure (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 451). $2C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH.CO_2.Ag}_{CH_2.CH.CO_2.Ag} = C_{10}H_8 + C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH.CO}_{CH_2.CH.CO}\rangle O + 2CO_2 + H_2O + Ag_4$. — *D.* Die bei 180—220° siedenden Antheile des Steinkohlentheers werden abgepresst, mit Natronlauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. — Zur Reinigung erhitzt man das Naphtalin wiederholt mit kleinen Mengen Vitriolöl auf 180° und destillirt jedesmal mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *B.* 9, 683). — Hängen dem Naphtalin Spuren von Phenolen an, so röthet es sich sehr bald. Um diese Beimengungen zu entfernen, schmilzt man das Naphtalin mit Schwefelsäure (von 66° B.), setzt 5% vom Gewicht des Naphtalins Braunstein hinzu und erhitzt 15—20 Minuten lang im Wasserbade. Dann wäscht man das Produkt mit Wasser und Natron und destillirt es (LUNGE, *B.* 14, 1756).

Darstellung im Grofsen: VOHL, *J. pr.* 102, 29; vgl. BALLO, *J.* 1871, 755.

Prüfung. Man schmilzt in einem Porzellantiegel 1,5 g $SbCl_3$ und trägt allmählich kleine Mengen Naphtalin ein. Bei unreinem Naphtalin tritt eine Rothfärbung ein, bei reinem nicht (SMITH, *B.* 12, 1420). — Trägt man in eine Chloroformlösung von Naphtalin völlig trockenes Aluminiumchlorid ein und erwärmt, so färbt sich die Lösung, im Momente der Entwickelung von HCl, intensiv grünblau (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1532). — Blättchen oder monokline Tafeln (GROTH, *J.* 1870, 4). Schmelzp.: 80,06° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Riecht gewürzhaft. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Siedepunkte des Naphtalins (CRAFTS, *Bl.* 39, 282):

215,7°	bei 720,39 mm	217,3°	bei 747,10 mm
215,9°	„ 723,69 „	217,5°	„ 750,50 „
216,1°	„ 727,0 „	217,6°	„ 752,20 „
216,3°	„ 730,31 „	217,8°	„ 753,90 „
216,5°	„ 733,65 „	218°	„ 759,02 „
216,7°	„ 736,99 „	218,21°	„ 760,74 „
216,9°	„ 740,35 „	218,3°	„ 764,18 „
217,1°	„ 743,72 „	218,5°	„ 767,63 „

Spec. Gew. = 1,145 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613); 1,1517 bei 15° (VOHL); im flüssigen Zustande = 0,9774 bei 79,2° (KOPP), = 0,9628 bei 99°/0° (ALLUARD, *A.* 113, 159). Spec. Gewicht bei t° (im flüssigen Zustande) = $0,9777 - 0,0_3 2676.(t-80) - 0,0_4 59538.(t-80)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 261); = 0,982 bei 79°/0° (LOSSEN, ZANDER, *A.* 225, 111). Vol. bei t° (bei 79° = 1) = $1 + 0,0_3 82314.(t-79) + 0,0_6 4155.(t-79)^2 + 0,0_8 39971.(t-79).t^3$ (LOSSEN, ZANDER). Spec. Gew. = 0,96208 bei 98,4°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Molekularbrechungsvermögen = 78,08 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Verbrennungswärme für 1 g = 9,295 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 295); für 1 Mol. = 1240,1 u. 1241,1 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 13, 303). — 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 31,94 Thle.; 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 15° 5,29 Thle. Naphtalin (BECHI, *B.* 12, 1978). Bei 19,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 8,1 Thl., 100 Thle. Alkohol 9,5 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Löslichkeit in $CHCl_3$, CS_2 und C_6H_{14}: ETARD, *Bl.* [3] 9,86. Bei Siedehitze in Toluol und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Sehr leicht löslich in Aether. — Naphtalin, durch eine mit Kohlenstücken gefüllte, rothglühende Röhre geleitet, liefert etwas ββ-Dinaphtyl $(C_{10}H_7)_2$. Leichter entsteht dieser Kohlenwasserstoff beim Durchleiten von Naphtalin mit Antimonchlorür oder mit Zinnchlorid durch ein glühendes Rohr. Beim Durchleiten von Naphtalindämpfen mit Aethylen durch ein glühendes Rohr entstehen ββ-Dinaphtyl, neben etwas Phenanthren und Acenaphten (FERKO, *B.* 20, 663). Beim Erhitzen von Naphtalin mit 20% $AlCl_3$ auf 100—160° entstehen Isodinaphtyl u. a. Körper; mit überschüssigem Aluminiumchlorid werden Benzol und Naphtalinhydrüre gebildet (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 39, 195). Die Darstellung von Methylnaphtalin aus Naphtalin, CH_3J und $AlCl_3$ gelingt nicht. Mit C_2H_5J, $AlCl_3$ und Naphtalin entsteht aber β-Aethylnaphtalin, neben sehr wenig α-Aethylnaphtalin. Die gleiche Reaktion gelingt mit Isopropyljodid und Isoamyljodid. Je höher die Temperatur bei der Reaktion ist, und je länger diese dauert, um so mehr entsteht vom β-Derivat (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 357). Aus Aethylenbromid, Naphtalin und $AlCl_3$ entstehen α-

und β-Methylnaphtalin, ββ-Dinaphtyl u. a. Kohlenwasserstoffe. Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Naphtalin und $C(NO_2)Cl_3$ und Behandeln des Produktes mit Wasser entsteht Trinaphtylcarbinol — Bei der Oxydation von Naphtalin durch $KMnO_4$, Chromsäuregemisch (LOSSEN, *A.* 144, 71) oder verdünnte Salpetersäure bei 130° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 215) entsteht Phtalsäure. Beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen Phtalsäure und Dinaphtyl (LOSSEN). Ein Gemisch von Essigsäure und CrO_3 oxydirt zu α-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$, während mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 Dichlornaphtochinon entsteht. Chlor verbindet sich mit Naphtalin zunächst direkt zu $C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_8Cl_4$ und wirkt dann substituirend. Brom erzeugt sofort gebromtes Naphtalin. Unterchlorige Säure verbindet sich mit Naphtalin zu Naphtendichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2$. ClO_2 liefert drei isomere Dichlornaphtaline (HERMANN, *A.* 151, 79). Beim Durchleiten von Cyan und Naphtalindampf durch ein glühendes Rohr entsteht α-Naphtoësäurenitril. Aus Naphtalin und Bromcyan entsteht bei 250° nur Bromnaphtalin (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). Beim Erhitzen von Naphtalin mit Chlorschwefel werden HCl und Dichlornaphtalin gebildet (LAURENT, *A.* 76, 301). Verhalten von Naphtalin gegen Jod bei 250°: BLEUNARD, VRAU, *J.* 1882, 428. Beim Behandeln mit NO_2 entstehen Mono- und Dinitronaphtalin; wirkt die Untersalpetersäure bei 100° auf Naphtalin ein, so werden noch zwei flüchtige Körper gebildet, von denen der eine: **Tetraoxynaphtalin** $C_{10}H_8O_4$ bei 225° schmilzt, farnkrautähnliche Krystalle bildet und sich wenig in Benzol löst, der andere: **Naphtodichinon** $C_{10}H_4O_4$ bei 131° schmilzt, lange, glänzende Prismen bildet und sich leicht in Benzol löst (LEEDS, *Am. Chem.* 2, 283). Beim Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erfolgt Bildung der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ bis $C_{10}H_{20}$. Mit Natrium und Alkohol entsteht nur das Dihydrür $C_{10}H_{10}$. Mit Natrium und Fuselöl entsteht Tetrahydronaphtalin.

Absorptionsspektrum der Naphtalinlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 161.

Additionsprodukte. Naphtalinkalium $C_{10}H_8.K_2$. *D.* Man schmilzt Naphtalin mit Kalium und zieht das unverbundene Naphtalin mit Benzol aus (BERTHELOT, *Z.* 1868, 720). — Schwarzes Pulver. Zersetzt sich mit Wasser in Kalihydrat und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ (?). — $3SbCl_3.2C_{10}H_8$. Scheidet sich in monoklinen Tafeln aus, wenn man 3 Thle. $SbCl_3$ mit 2 Thln. Naphtalin zusammen schmilzt (W. SMITH, DAVIS, *Soc.* 41, 411). Sehr zerfliefslich.

m-Dinitrobenzol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2$. *D.* Durch Vermischen der Lösungen der Komponenten in Benzol (nicht in Alkohol) (HEPP, *A.* 215, 379). — Dicke, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 52—53°. Verliert an der Luft bald Naphtalin.

p-Dinitrobenzol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2$. *D.* Durch Auflösen von Naphtalin in einer alkoholischen Lösung von p-Dinitrobenzol (HEPP). — Lange, feine, weifse Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol. Hinterlässt, beim Kochen mit Wasser, p-Dinitrobenzol.

Trinitrobenzol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3$. *D.* Durch Auflösen äquivalenter Mengen beider Körper in kochendem Alkohol (HEPP). — Sehr lange, feine, weifse Nadeln. Schmelzp.: 152°. Verliert, bei gewöhnlicher Temperatur und beim Umkrystallisiren aus Alkohol, Naphtalin.

Chlor-2,4-Dinitrobenzol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3Cl(NO_2)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (WILLGERODT, *B.* 11, 603). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Chlortrinitrobenzol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_2Cl(NO_2)_3$. Lange, platte, kanariengelbe Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

2,4-Dinitrotoluol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_7H_6(NO_2)_2$. Schmelzp.: 60—61° (HEPP, *A.* 215, 380).

α-Trinitrotoluol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von α-Trinitrotoluol mit Naphtalin (HEPP). — Nadeln. Schmelzp.: 97—98°.

β-Trinitrotoluol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3$. Gelblichweifse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (HEPP).

γ-Trinitrotoluol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3$. Feine, gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 88—89° (H.).

Trinitro-m-Pseudobutyltoluol-Naphtalin $C_{10}H_8 + 2C_4H_9.C_6H(NO_2)_3.CH_3$. Schmelzp.: 89—90° (BAUR, *B.* 24, 2837).

Trinitroanilin-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Dicke, orangegelbe Säulen. Schmelzp.: 168—169° (LIEBERMANN, PALM).

2,4-Dinitrophenol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2O$. Gelbe Nadeln (GRUNER, *Z.* 1868, 213).

Pikrinsaures Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$ (FRITZSCHE, *J.* 1857, 456). Goldgelbe Nadeln. Monokline Krystalle (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 376). Schmelzp.: 149°.

Molekularbrechungsvermögen = 156,4 (KANONNIKOW, Ж. 15, 477). Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird beim Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt.

3,4,6-Trinitrophenol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 72—73° (HENRIQUES, A. 215, 332).

2,3,6-Trinitrophenol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (HENRIQUES). In Alkohol viel schwerer löslich als die 3,4,6-Verbindung.

Trinitro-o-Kresol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3O$. Gelbliche Nädelchen (aus Aceton). Erweicht bei 102° und schmilzt bei 106° (NÖLTING, COLLIN, B. 17, 271).

Trinitro-m-Kresol-Naphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3O$. Feine, citronengelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 126—127° (NÖLTING, SALIS, B. 15, 1862). Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Dinitrothiophen-Naphtalin $C_{10}H_8.C_4H_2(NO_2)_2S$. Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 50° (ROSENBERG, B. 18, 1778). Wird durch kalte Kalilauge zerlegt.

Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10}$ = [Sechsring]$<\begin{matrix}CH_2.CH \\ \vdots \\ CH_2.CH\end{matrix}$. *V.* Im Steinkohlentheer (BERTHELOT). — *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Naphtalintetrahydrür in CS_2 mit (etwas mehr als 2 Atome) Brom (GRÄBE, GUYE, B. 16, 3032). Entsteht, neben der Base $C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$ und HCN, beim Eintragen von Natrium in eine kochende alkoholiche Lösung von α- oder β-Naphtonitril und auch aus Naphtalin, Natrium und Alkohol (BAMBERGER, LODTER, B. 20, 1705, 1711, 3075). Beim Erhitzen von ac-Tetrahydronaphtol $C_{10}H_{12}O$ mit festem Kali (BAMBERGER, LODTER, B. 23, 208). — Erstarrt im Kältegemisch zu grofsen, glasglänzenden Tafeln, die bei 15,5° schmelzen (B., L.). Siedep.: 212° (G., G.). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, eine Sulfonsäure. Nimmt, in der Kälte, 2 Atome Brom auf. Geht, durch Oxydation, in o-Phenylendiessigsäure $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$ über. Geht, beim Erhitzen bis auf Rothgluth, zum Theil wieder in Naphtalin über.

Dibromid $C_{10}H_{10}Br_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CHBr \\ CH_2.CHBr\end{matrix}$. *B.* Beim allmählichen Vermischen der stark gekühlten Lösungen von Naphtalindihydrür und Brom in $CHCl_3$ (BAMBERGER, LODTER, B. 20, 1705). — Monokline (WEINSCHENK, B. 20, 1707) Krystalle. Schmelzp.: 73,5—74°. Zerfällt äufserst leicht, beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Natron, beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, in HBr und Naphtalin.

Naphtalintetrahydrür $C_{10}H_{12}$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen von Naphtalin mit PH_4J auf 170—190° (BAEYER, A. 155, 276). — *D.* Man erhitzt je 10 g Naphtalin, 3 g Phosphor und 9 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 6—8 Stunden lang auf 215—225° (GRÄBE, GUYE, B. 16, 3028; vgl. GRÄBE, B. 5, 678). Trennung des Tetrahydrürs vom Naphtalin s. Tetrahydrürnaphtalinsulfonsäure. — Wenig penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 205° (i. D.); spec. Gew. = 0,981 bei 12,5°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Oxydirt sich beim Stehen an der Luft. Zerfällt, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, in Wasserstoff und Naphtalin. Wird von saurer Chamäleonlösung oder verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Pikrinsäure. Brom wirkt substituirend und liefert ein Produkt, das bei der Destillation in HBr, Naphtalin und Naphtalindihydrür zerfällt.

Sulfonsäure $C_{10}H_{11}.SO_3H$. *D.* Bei dreistündigem Erwärmen von 1 Thl. Naphtalintetrahydrür mit 3—4 Thln. Vitriolöl auf 40° (GRÄBE; GRÄBE, GUYE, B. 16, 3030). — Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Versetzt man 1 Thl. der Sulfonsäure mit 3—4 Thln. Vitriolöl, das vorher mit $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser verdünnt wurde, erhitzt auf 175° und leitet Wasserdampf ein, so erfolgt Spaltung in H_2SO_4 und Naphtalintetrahydrür. Da Naphtalinsulfonsäure auf dieselbe Weise schon bei einer niedrigeren Temperatur (160°) zerlegt wird, so kann dieses Verhalten zur Trennung des Naphtalins vom Naphtalintetrahydrür benutzt werden (FRIEDEL, CRAFTS, Bl. 42, 66). — $Na.C_{10}H_{11}SO_3 + H_2O$. Tafeln. Ziemlich reichlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ oder $+ 1^1/_2H_2O$. Tafeln, leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol.

b. ***β-Derivat*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (20 g) Natrium in eine siedende Lösung von (20 g) Naphtalin in (300 g) Fuselöl (BAMBERGER, KITSCHELT, B. 23, 1561). Beim Kochen von α-Tetrahydronaphtylhydrazin $C_{10}H_{11}.NH.NH_2$ mit Kupfervitriollösung (BAMBERGER, BORDT, B. 22, 631). — Oel. Siedep.: 204,5—205° (i. D.) bei 716 mm; spec. Gew. = 0,978 bei 17°. $KMnO_4$ oxydirt, in saurer Lösung, zu o-Hydrozimmtcarbonsäure.

Sulfonsäure $C_{10}H_{12}SO_3 = C_{10}H_{11}.SO_3H$. — $Ba(C_{10}H_{11}SO_3)_2$. Nädelchen oder blumenkohlartige Krystallmasse (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 23, 1563). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

Ac-β-Tetrahydronaphtylchlorid $C_{10}H_{11}Cl = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CHCl}_{CH_2.CH_2}$. *B.* Bei 10–12stündigem Erhitzen auf 100° von a-β-Tetrahydronaphtol $C_{10}H_{11}.OH$ mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 210). — Flüssig. Zerfällt, beim Erhitzen, in HCl und Naphtalindihydrür.

Naphtalinhexahydrür $C_{10}H_{14}$. *D.* Je 4 g Naphtalin werden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) und $^1/_2$ g rothem Phosphor 55 Stunden lang auf 245° erhitzt (WREDEN, ZNATOWICZ, *Ж.* 9, 183). Man erhitzt je 6,7 g Naphtalin mit 3 g rothem Phosphor und 9—10 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 8—10 Stunden lang auf 240—250° (GRÄBE, GUYE, *B.* 16, 3032; vgl. AGRESTINI, *G.* 12, 495). — Flüssig. Siedep.: 199,5—200° (i. D.) (G., G.); spec. Gew. = 0,952 bei 0°; = 0,934 bei 23°/0° (WREDEN, ZNATOWICZ); spec. Gew. = 0,9419 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_37983.t + 0,0_670012.t^2 + 0,0_814737.t^3$ (LOSSEN, ZANDER, *A.* 225, 112). Siedep.: 204,5—205,5° (i. D.); Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft. Wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen. Liefert mit rauchender Schwefelsäure zwei Disulfonsäuren. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von Brom, schon in der Kälte, lebhaft angegriffen unter Einwirkung von HBr und Bildung eines nicht flüchtigen Bromproduktes, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali ein bei 269—270° siedendes Oel $C_{10}H_9Br$ abscheidet.

Disulfonsäuren $C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen von 40 g Hexahydronaphtalin in ein Gemisch aus 200 g rauchender Schwefelsäure und 200 g SO_3 entstehen zwei Disulfonsäuren, die man durch Darstellung der Kaliumsalze trennt. Das Salz der α-Säure ist in kochendem Alkohol löslich, jenes der β-Säure nicht (AGRESTINI, *G.* 12, 496).

a. α-Säure. $K_2.C_{10}H_{12}S_2O_6$ (bei 105°). Warzen. Löslich in Alkohol.

b. β-Säure. $K_2.C_{10}H_{12}S_2O_6 + 1^1/_2 H_2O$. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Naphtalinoktohydrür $C_{10}H_{16}$. *B.* Wie bei Tetrahydronaphtalin (WREDEN, ZNATOWICZ). — *D.* Man erhitzt je 5 g Naphtalin mit 9 g Jodwassersäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor 15—20 Stunden lang auf 260—265° (GUYE, *Dissert.* Genf [1884] 62). — Flüssig. Siedep.: 185—190°; spec. = 0,910 bei 0°, = 0,892 bei 22°/0°. Riecht nach Terpentinöl. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft.

Naphtalindekahydrür $C_{10}H_{18}$. *D.* Je 4 g Naphtalin werden mit 20 ccm HJ (bei 0° gesättigt) und $^1/_2$ g rothem Phosphor 36 Stunden lang auf 260° erhitzt (WREDEN, *Ж.* 8, 149). — Flüssig. Siedep.: 173—180°; spec. Gew. = 0,851 bei 0°, = 0,837 bei 19°/0°. Wird von Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchende Salpetersäure, 2 Vol. Schwefelsäure), bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen. In der Wärme wirkt rauchende Salpetersäure heftig ein. Alkalische Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch oxydiren zu CO_2 und Essigsäure.

Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$. *D.* Je 3 g Naphtalin werden mit 45 ccm HJ (bei 0° gesättigt) 48 Stunden lang auf 280° erhitzt (WREDEN, *A.* 187, 164). — Flüssig. Siedep.: 153—158°; spec. Gew. = 0,802 bei 0°; = 0,788 bei 23°/0°. Riecht wie die Petroleumkohlenwasserstoffe. Wird von Salpeterschwefelsäure, in der Kälte, nicht angegriffen. Bei längerem Stehen mit rauchender Schwefelsäure entweicht SO_2. Brom wirkt in der Kälte nur langsam ein unter Entwickelung von HBr.

Die Haloïdadditionsprodukte des Naphtalins sind nach den Chlor-, resp. Bromsubstitutionsprodukten abgehandelt.

Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8(HClO)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 3 Thln. Naphtalintetrachlorid mit 100 Thln. Wasser (GRIMAUX, *Bl.* 18, 207). $C_{10}H_8.Cl_4 + 2H_2O = C_{10}H_8(HClO)_2 + 2HCl$. — Kleine Krystalle (aus wässerigem Alkohol); undeutliche, grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 155—156° (GRIMAUX, *J.* 1872, 423). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Destilliren mit Salzsäure, in Chlornaphtol und Salzsäure, $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_7Cl.O + HCl + H_2O$; dabei entstehen zunächst Krystalle von $C_{10}H_9Cl_3O$ (?). Verkohlt gröfstentheils bei der Destillation für sich, indem zugleich etwas Chlornaphtol entsteht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird alles Chlor als HCl eliminirt, und es entsteht Hydronaphtochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ (?). Geht, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, in Phtalsäure über. Wird von Zink und Schwefelsäure glatt in α-Naphtol übergeführt (GRIMAUX, *Bl.* 19, 396).

Diacetat $C_{14}H_{14}Cl_2O_4 = C_{10}H_8Cl_2.(C_2H_3O_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 130—131°. Löslich in Alkohol und Aether (GRIMAUX).

Dibenzoat $C_{24}H_{18}Cl_2O_4 = C_{10}H_8Cl_2.(C_7H_5O_2)_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 148—150° (GRIMAUX). Löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{10}H_8Cl_2O_2 = C_{10}H_8(ClO)_2$. *B.* Bei 48stündigem Kochen von Naphtalintetrachlorid mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat oder mit 30 Thln. einer zweiprocentigen Salpetersäure (GRIMAUX, *Bl.* 18, 211). — Kleine, hexagonale Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 195—196°. Fast unlöslich in Wasser.

Naphtendichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8(HClO)_2$. *B.* Beim Eintragen von Naphtalin in überschüssige, ziemlich koncentrirte Unterchlorigsäurelösung (NEUHOFF, *A.* 136, 342). Man lässt 24 Stunden lang stehen, sättigt dann die Lösung mit NaCl und schüttelt mit Aether aus. — Prismen. Schmilzt in niederer Temperatur. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt in HCl und Naphtenalkohol.

Naphtenalkohol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$. *D.* Man erwärmt eine Lösung von Naphtendichlorhydrin in wässerigem Alkohol mit (3—4 Mol.) Kali, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an, giebt NaCl hinzu und schüttelt mit Aether aus (NEUHOFF). $C_{10}H_8(ClHO)_2 + 2KOH = 2KCl + C_{10}H_8(OH)_4$. — Prismen. Bräunt sich sehr rasch an der Luft. Nicht flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien; die ammoniakalische Lösung wird durch Blei- und Silberlösung gefällt. Giebt, bei der Oxydation mit sehr verdünnter Salpetersäure, Naphtoxalsäure $C_{10}H_8O_6$. Beim Erhitzen mit HJ entsteht Naphtalin. — $Pb_2.C_{10}H_8O_4$ (bei 100°) Niederschlag; zieht an der Luft CO_2 an.

Sulfonsäure $C_{10}H_{12}S_2O_{10}$. *D.* Durch Auflösen von Naphtenalkohol in (4 Thln.) Vitriolöl (NEUHOFF). — Die Salze sind leicht löslich. Ihre Lösungen färben sich beim Stehen gelbroth. — $Ca.C_{10}H_{10}S_2O_{10}$. Prismen.

Substitutionsprodukte des Naphtalins. **Fluornaphtalin** $C_{10}H_7Fl$. a. *α-Derivat.* *B.* Beim Destilliren von 1,5-Fluornaphtalinsulfonsäurechlorid mit überhitztem Wasserdampf (MAUZELIUS, *B.* 22, 1845). Beim Versetzen einer Lösung von α-Naphtylamin in koncentrirter Fluorwasserstoffsäure mit überschüssigem KNO_2 (EKBOM, MAUZELIUS, *B.* 22, 1846). — Flüssig. Siedep.: 212° bei 768 mm; 216,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,135 bei 0°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

b. *β-Derivat.* *B.* Aus β-Naphtylamin mit Fluorwasserstoffsäure und KNO_2 wie das α-Derivat (EKBOM, MAUZELIUS, *B.* 22, 1846). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 59°; Siedep.: 212,5°.

Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$. a. *1-(α)-Monochlornaphtalin.* *B.* Beim Behandeln von Naphtalinchlorid $C_{10}H_8.Cl_2$ mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen desselben für sich (LAURENT, *A.* 8, 13; FAUST, SAAME, *A.* 160, 68). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Naphtalinsulfonsäure (CARIUS, *A.* 114, 145), α-Nitronaphtalin (DE KONINCK, MARQUART, *B.* 5, 11). Beim Erhitzen von, mit Chlor gesättigtem, α-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 317 u. 927). Aus α-Diazonaphtalinchlorid $C_{10}H_7.N_2Cl$ und HCl (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 1939). — *D.* Man leitet (1 Mol.) Chlor durch kochendes Naphtalin und fraktionnirt das Produkt (RYMARENKO, *Ж.* 8, 141). — Flüssig. Siedep.: 263° (i. D.) (ATTERBERG, *Bl.* 28, 509). Spec. Gew. = 1,2028 bei 6,4° (CARIUS); 1,2025 bei 15° (DE K., M.); 1,1881 bei 16° (RYMARENKO). Beim Kochen einer Lösung von α-$C_{10}H_7Cl$ in CS_2 mit $AlCl_3$ entstehen kleine Mengen Naphtalin und β-Chlornaphtalin.

Pikrat. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 137° (ROUX, *Bl.* 45, 515).

b. *2-(β)-Chlornaphtalin.* *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtol (CLÈVE, JUHLIN, *Bl.* 25, 258; RYMARENKO, *B.* 9, 663). Beim Erhitzen von Sulfonaphtalid $(C_{10}H_7)_2SO_2$ mit PCl_5 (CLEVE, *Bl.* 25, 256). Durch Austausch von NH_2 gegen Cl im β-Naphtylamin (LIEBERMANN, *A.* 183, 270). Aus Quecksilbernaphtyl und $SOCl_2$ (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* 16, 1627). Aus β-Diazonaphtalinchlorid und HCl (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 1940). Entsteht in kleiner Menge bei einstündigem Erhitzen auf 100° von 5 Thln. α-Chlornaphtalin mit 1 Thl. $AlCl_3$ (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 349). — *D.* Man behandelt (1 Mol.) β-naphtalinsulfonsaures Natrium mit (1 Mol.) PCl_5, giebt nach beendeter Reaktion noch (1 Mol.) PCl_5 hinzu und destillirt (RYMARENKO). — Voluminöse, perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 264—266° (kor.) bei 751 mm; spec. Gew. = 1,2656 bei 16° (R.).

Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$. a. *1,2(?)-(α)-Dichlornaphtalin.* *B.* Aus 1-Chlor-2-Naphtylamin durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor (CLEVE, *B.* 20, 1991). Aus 1-Chlor-β-Naphtol und PCl_5 (CLEVE, *B.* 21, 896). Aus 1-Chlornaphtalin-2-Sulfonsäure und PCl_5 (CLÈVE, *B.* 24, 3475). Durch Erhitzen von 1,2-Dichlornaphtalin-7-Sulfonsäure mit überhitztem Wasserdampf (CLEVE, *B.* 25, 2487). — Monokline (BÄCKSTRÖM, *B.* 20,

1991) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34—35°. Siedep.: 280—282°. Beim Erhitzen mit Salpetersäure, im Rohr, entsteht 3,4-Dichlorphtalsäure.

b. ***1,3-Dichlornaphtalin.*** *B.* Aus 1-Nitronaphtalin-3-Sulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 415; CLÈVE, *B.* 19, 2181) und überschüssigem PCl_5. Aus 2,4-Dichlor-α-Naphtylamin mit Aethylnitrit (CLÈVE, *B.* 20, 449; 23, 954); ebenso aus 5,7-Dichlor-1-Naphtylamin (ERDMANN, *B.* 21, 3445). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°; Siedep.: 289°. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Chlornaphtochinon und Phtalsäure oxydirt.

c. ***p-(β)-1,4-Dichlornaphtalin.*** *B.* Bei raschem Erhitzen zum lebhaften Sieden von Naphtalintetrachlorid (KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089; FAUST, SAAME, *A.* 160, 70). Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von α-Chlornaphtalin (WIDMANN, *Reverdin, Nölting*, p. 18). Bei der Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Naphtalin (HERMANN, *A.* 151, 81). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf 1,4-Chlornitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1187), 1-Nitro-4-Naphtol (ATTERBERG, *B.* 9, 1189). Aus 1,4-Naphtionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$: durch Ueberführen derselben in Chlornaphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 242) oder Bromnaphtalinsulfonsäure (JOLIN, *Bl.* 28, 516) und Behandeln dieser Säuren mit PCl_5. — *D.* Man trägt 115 g trockene 1,4-Diazonaphtalinsulfonsäure allmählich in ein warmes Gemisch aus 308 g PCl_5 und 308 g $POCl_3$ ein, kocht ab und zu, um alle freie Diazosäure zu zerstören und kocht schliefslich 6 Stunden lang am Kühler (H. ERDMANN, *A.* 247, 351). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 286—287° bei 740 mm (K., B.). Molekularbrechungsvermögen = 94,77 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Geht, beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), in Dichlorphtalsäure über (ATTERBERG, *Bl.* 27, 409). Mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 171—174°) und Dichlorphtalid $C_8H_4Cl_2O_2$.

d. ***1,5-(γ)-Dichlornaphtalin.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes α-Nitronaphtalin und Destilliren des Produktes (ATTERBERG, *B.* 9, 317). Beim Erhitzen von 1,5-Dinitronaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, *B.* 9, 1188). Aus 1,5-Naphtalindisulfonsäure und PCl_5 (ARMSTRONG, *B.* 15, 205). Aus 5-Chlor-1-Naphtol und PCl_5 (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 378). Aus 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäure durch Ueberführen derselben in Chlornaphtalinsulfonsäure und Zerlegen dieser Säure mit überschüssigem Phosphorchlorid (CLÈVE, *Bl.* 26, 450). Beim Behandeln des Diazoderivates der 1,5-Naphtylaminsulfonsäure mit 2 Mol. PCl_5 (ERDMANN, *A.* 247, 353). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Sublimirt in grofsen, breiten, sehr dünnen Prismen. Giebt beim Nitriren ein bei 142° schmelzendes Mono- und ein bei 246° schmelzendes Dinitroderivat. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu 3-Chlorphtalsäure oxydirt.

e. ***1,6 = 2,5-(η)-Dichlornaphtalin.*** *B.* Durch Behandeln von 1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure mit PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 26, 448). Kann aus der 2-Naphtylamin-5-Sulfonsäure bereitet werden (FORSLING, *B.* 20, 2105; ERDMANN, *A.* 247, 379). Ebenso aus 1-Naphylamin-6-Sulfonsäure (ERDMANN, *A.* 275, 256). Aus 2,5-Naphtylendiamin (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* 25, 2081). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Giebt, bei der Oxydation mit HNO_3, ein Gemenge von Chlorphtalsäure und Nitrophtalsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 499).

f. ***1,7(2,8)-(θ)-Dichlornaphtalin.*** *B.* Aus 2,8-Naphtylendiamin (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* 25, 2083). Beim Behandeln von 2-Chlornaphtalin-8-Sulfonsäure mit PCl_5 (ARNELL, *Bl.* 45, 184). Kann aus 2-Naphtylamin-8-Sulfonsäure bereitet werden (FORSLING, *B.* 20, 2102; ERDMANN, *A.* 247, 379). Aus 2-Naphtol-8-Sulfonsäure und PCl_5 (CLAUS, VOLZ, *B.* 18, 3158). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 62°. Siedep.: 286°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

g. ***1,8-Dichlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von 1,8-Dinitronaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, *B.* 9, 1732). Aus Nitro-γ-Dichlornaphtalin (erhalten durch Nitriren von 1,5-Dichlornaphtalin) durch Austausch von NO_2 gegen Cl (ATTERBERG, *B.* 9, 1730; 10, 548). — Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 83°.

h. ***2,3-(ι)-Dichlornaphtalin.*** *B.* Beim Erhitzen von 4 Thln. $C_{10}H_8.Cl_4$ mit 3 Thln. Ag_2O auf 200° (LEEDS, EVERHART, *Am. Chem.* 2, 211). Entsteht in sehr kleiner Menge beim Kochen von $C_{10}H_8.Cl_4$ mit alkoholischem Kali (WIDMANN, *B.* 15, 2162). Durch theilweise Reduktion einer alkoholischen Lösung von 1,2,3-Trichlornaphtalin durch Natriumamalgam (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 712). — Sehr dünne Blätter. Schmelzpunkt: 120°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether.

i. ***2,6-Dichlornaphtalin.*** *B.* Aus 2,6-Naphtalindisulfonsäure und PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 26, 245). Aus 2-naphtol-6-sulfonsaurem Kalium und (3 Mol.) PCl_5 bei 165° (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1483). Beim Behandeln von 2-Chlornaphtalin-6-Sulfonsäure mit PCl_5 (ARNELL, *Bl.* 45, 184). Aus 2-Naphtylamin-6-Sulfonsäure durch Ueberführen in Chlornaphtalinsulfonsäure u. s. w. (FORSLING, *B.* 20, 76). — Grofse, monokline Tafeln (aus Aether und Benzol). Schmelzp.: 135°; Siedep.: 285°. Schwer löslich in Alkohol, leicht

in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Chlorphtalsäure und mit CrO_3 (und Essigsäure) Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°).

k. ***2,7-(δ)-Dichlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von 2,7-Naphtalindisulfonsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid (Clève, *Bl.* 26, 244). Aus 2-Naphtol-7-Sulfonsäure und PCl_5 (Bayer, Duisberg, *B.* 20, 1432). Aus 2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure (Erdmann, *A.* 275, 280). — Große Tafeln. Schmelzp: 114°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 (bei 140°), Chlorphtalsäure.

l. ***x-Dichlornaphtalin*** (?). *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Mol. α-naphtolsulfonsaurem Salz mit 3 Mol. PCl_5 auf 150° (Claus, Oehler, *B.* 15, 314). — Lange, feine Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 94°. Liefert, bei der Oxydation, zunächst α-Naphtochinon und dann Phtalsäure.

Ist $C_{10}H_5Cl_3$ (?).

Trichlornaphtalin $C_{10}H_5Cl_3$. a. ***1,2,3-(α)-Trichlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit alkoholischem Kali (Faust, Saame, *A.* 160, 71). Aus 2-Naphtol-1,3-Disulfonsäurechlorid und PCl_5 bei 180° (Claus, Mielcke, *B.* 19, 1183). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 81°. Liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 200°, Trichlornitrophtalsäure (Widmann, *Bl.* 28, 511).

b. ***1,2,4-Trichlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dichlor-1-Naphtol mit PCl_5 (Clève, *B.* 21, 893). Beim Chloriren von 1,3-Dichlornaphtalin (Clève, *B.* 23, 954). — Nadeln. Schmelzp.: 92°.

c. ***1,2,5-Trichlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 1,2-Dichlornaphtalin-5-Sulfonsäure mit überschüssigem PCl_5 (Hellström, *Privatmitth.*). Aus 2-Chlor-1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure oder 5-Chlor-1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure und PCl_5 (Cleve, *Privatmitth.*). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 74° (H.); 78° (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 659).

d. ***1,2,6-Trichlornaphtalin.*** *B.* Aus 1,2-Dichlornaphtalin-6-Sulfonsäure und PCl_5 (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 659). Aus 2-Chlornaphtalin-1,6-Disulfonsäure und PCl_5 (Forsling, *B.* 21, 3498). Aus 1,6-Chlorbrom-2-Naphtol und PCl_5 (Armstrong, Rossiter, *B.* 24 [2] 719). Aus 2-Chlor-1-Nitronaphtalin-3-Sulfonsäure und PCl_5 (Cleve, *Privatmitth.*). — Kurze, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (Cl.).

e. ***1,2,7-Trichlornaphtalin.*** *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des Baryumsalzes der 1-Nitronaphtalin-2,7-Disulfonsäure mit 3 Thln. PCl_5 auf 225° (Alén, *Privatmitth.*). Bei der Destillation von 2-Chlor-1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäurechlorid mit PCl_5 (Cleve, *B.* 25, 2487). Analog dem 1,2,6-Trichlornaphtalin (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 659). Aus 8-Chlor-1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäure und PCl_5 (Cleve, *Privatmitth.*). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 75,5—76° (A., W.). Ziemlich löslich in kochendem Eisessig, leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

f. ***1,2,8-Trichlornaphtalin.*** *B.* Aus 1,2-Dichlornaphtalin-8-Sulfonsäure oder oder 8-Chlor-1-Nitronaphtalin-2-Sulfonsäure und PCl_5 (Cleve, *Privatmitth.*). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°.

g. ***1,3,5-(γ)-Trichlornaphtalin.*** *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf α-Nitronaphtalin (Atterberg, *B.* 9, 317). Aus 1,3-Dichlornaphtalin-5-Sulfonsäure und PCl_5 (Widmann, *B.* 12, 2230). Aus 1,5-Dichlornaphtalin-3-Sulfonsäure und PCl_5. — Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Giebt, beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 175°, Dichlordinitrophtalsäure (?).

h. ***1,3,6-Trichlornaphtalin.*** *B.* Aus 2-Chlornaphtalin-5,7- oder 4,7-Disulfonsäure mit PCl_5. — Schmelzp.: 80,5° (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 710; 716, 717).

i. ***1,3,7-(η)-Trichlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von 1-Nitronaphtalin-3,7-Disulfochlorid mit (2 Thln.) PCl_5 bei 170—200° (Alén, *B.* 17 [2] 437; *Privatmitth.*). Aus 2-Chlornaphtalin-6,8-Disulfonsäure und viel PCl_5 (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 708). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 112,5—113°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in Benzol.

k. ***1,3,8-Trichlornaphtalin.*** *B.* Aus 1-Chlornaphtalin-3,8-Disulfonsäure und viel PCl_5 (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 708). — Krystallisirt (aus Alkohol) in langen Nadeln (Schmelzp.: 87°) oder in breiten, flachen Prismen (Schmelzp.: 90°).

l. ***1,4,5-(δ)-Trichlornaphtalin.*** *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf 1,8-Dinitronaphtalin, 1-Nitro-4,8 Dichlornaphtalin, 1,5-Dinitro-8-Chlornaphtalin (Atterberg, *B.* 9, 1187), 1,8-Dinitro-4-Chlornaphtalin (Atterberg, *B.* 9, 1733), Nitro-β-Dichlornaphtalin (Widmann, *Bl.* 28, 511). Aus den Chlornitronaphtalinsulfonsäuren 8,1,5- oder 5,1,8 und PCl_5 (Cleve, *Privatmitth.*). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 131° (*A.*, *B.* 9, 1733). Leicht

löslich in warmem Alkohol oder Eisessig. Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Dichlorphtalsäure.

m. ***1,4,6-Trichlornaphtalin.*** *B.* Aus Nitro-1,6-Dichlornaphtalin und PCl_5 (Clève, *Bl.* 29, 500). Aus 1-Chlornaphtalin-4,7-Disulfonsäure und PCl_5 (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 709). Aus 1,4-Dichlornaphtalin-6-Sulfonsäurechlorid (Widmann, *B.* 12, 962). Aus 1,6-Dichlornaphtalin-4-Sulfonsäurechlorid und PCl_5 (Cleve, *B.* 24, 3479). Aus 4-Chlor-1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure oder 4-Chlor-1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäure und PCl_5 (Cleve, *Privatmitth.*). — Nadeln. Schmilzt bei 65—66°. Die erstarrte Substanz schmilzt wieder bei 56°, aber nach längerem Liegen steigt der Schmelzpunkt wieder auf 65°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150°, Dichlornitrophtalsäure.

n. ***1,6,7-Trichlornaphtalin.*** *B.* Aus 2,3-Dichlornaphtalin-8-Sulfonsäurechlorid und PCl_5 (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 712). — Schmelzp.: 109,5°.

o. ***2,3,6-Trichlornaphtalin.*** *B.* Aus 2-Chlornaphtalin-3,6-Disulfonsäure oder 2,7-Dichlornaphtalin-3-Sulfonsäure und überschüssigem PCl_5 (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 707, 712). — Schmelzp.: 90,5—91°.

p. ***2,3,7*** (?)***-Trichlornaphtalin.*** *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der β-Naphtol-β-Disulfonsäure mit 5 Mol. PCl_5 auf 210° (Claus, Schmidt, *B.* 19, 3174). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 90°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$. Wird von verdünnter HNO_3 bei 210° zu Dichlorphtalsäure oxydirt. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht ein Trichlor-α-Naphtochinon.

q. ***β-Trichlornaphtalin.*** *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes α-Nitronaphtalin (Atterberg, *B.* 9, 926). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

r. ***Trichlornaphtalin.*** *B.* Beim Destilliren von β-Chlornaphtalindisulfonsäurechlorid mit PCl_5 (Forsling, *B.* 21, 3498). — Feine Nadeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 91°.

Identisch mit β-Trichlornaphtalin.

Dasselbe (?) Trichlornaphtalin oder 1,2,3-$C_{10}H_7Cl_3$ (?) entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der α-Naphtol-β-Sulfonsäure mit (4 Mol.) PCl_5 auf 120° oder von Dichlor-α-Naphtol (Schmelzp.: 101°) mit PCl_5 auf 140° (Claus, Knyrim, *B.* 18, 2927). — Nadeln. Schmelzp.: 90°.

Tetrachlornaphtalin $C_{10}H_4Cl_4$. a. ***α-Tetrachlornaphtalin.*** *B.* Beim Kochen von α-Dichlornaphtalin-α-Tetrachlorid mit alkoholischem Kali (Faust, Saame, *A.* 160, 72); ebenso aus β-Dichlornaphtalintetrachlorid und aus β-Trichlornaphtalindichlorid (Widmann, *Bl.* 28, 511). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130°. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Dichlorphtalsäure.

b. ***β-Tetrachlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von α-Nitronaphtalin mit Chlor in der Hitze (Atterberg, *B.* 9, 318). — Nadeln. Schmelzp.: 194°. In Alkohol sehr schwer löslich.

c. ***γ-Tetrachlornaphtalin.*** *B.* Aus α-Dichlornaphtalin-β-Tetrachlorid und alkoholischem Kali (Widman, *Bl.* 28, 512). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 176°. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leichter in Benzol.

d. ***δ-Tetrachlornaphtalin.*** *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf γ-Dichlornaphtalintetrachlorid (Schmelzp.: 85°), Trichlornaphtalindichlorid (Schmelzp.: 93°) oder des öligen Nebenproduktes bei der Darstellung von γ-Dichlornaphtalintetrachlorid (Atterberg, Widman, *B.* 10, 1842). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation, Dichlornitrophtalsäure (?).

e. ***v-Tetrachlornaphtalin*** $C_6H_4.C_4Cl_4$. (Identisch mit δ-Tetrachlornaphtalin) (?). *B.* Beim Erhitzen von α-Naphtoldisulfochlorid $OH.C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$ mit 2 Thln. PCl_5 auf 200—250° (Claus, Mielcke, *B.* 19, 1184). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation, Dichlor-α-Naphtochinon.

f. ***ε-Tetrachlornaphtalin.*** *B.* Aus Dinitro-γ-Dichlornaphtalin und PCl_5 (Atterberg, Widmann, *B.* 10, 1843). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol.

g. ***ζ-Tetrachlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von ε-Dichlordinitronaphtalin mit PCl_5 (Alén, *Bl.* 36, 435). — Nadeln. Schmelzp.: 159,5—160,5°.

Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$. a. ***1,2,3,4,8-α-Pentachlornaphtalin.*** *B.* Beim Erhitzen von α-Dichlor-α-Naphtochinon $C_{10}H_6Cl_2O_2$ mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas

$POCl_3$ auf 180—200° (GRÄBE, *A.* 149, 8). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. α-Dichlornaphtochinon mit 2 Thln. PCl_5, unter langsamer Steigerung der Temperatur, bis auf 250° und dann noch 4—5 Stunden lang auf 200—250°. Der Röhreninhalt wird mit Wasser, hierauf mit verdünnter Natronlauge behandelt und das Produkt aus Aetheralkohol oder Aether umkrystallisirt (CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1016). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168,5°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem, leicht in Aether. Geht, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 180—200°, in Tetrachlorphtalsäure über, während beim Erhitzen mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), im Rohr auf 110—120°, Tetrachlornaphtochinon entsteht.

b. ***β-Pentachlornaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von Nitro-δ-Tetrachlornaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1843). — Nadeln. Schmelzp.: 177°. Giebt bei der Oxydation Trichlorphtalsäure.

Hexachlornaphtalin $C_{10}H_2Cl_6$. *B.* Beim Behandeln von Trichlornaphtalin mit Chlor in der Hitze (LAURENT). — Sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 143°. Destillirt unzersetzt. Löslich in 20 Thln. Aether, kaum löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$.

β-Heptachlornaphtalin $C_{10}HCl_7 = C_6Cl_4.C_4\langle{}^{ClCl}_{ClH}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Tetrachlor-α-Naphtochinon $C_{10}H_2Cl_4O_2$ mit 2 Thln. PCl_5, im Rohr, auf 250° (CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1019; CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1105). — Sublimirt in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 194°. Liefert beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure: β-Pentachlornaphtochinon und Tetrachlorphtalsäure.

Perchlornaphtalin $C_{10}Cl_8$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln von Naphtalin mit Chlor, zuletzt in Gegenwart von $SbCl_3$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *Bl.* 9, 446). Aus α-Naphtoltrisulfochlorid $OH.C_{10}H_4(SO_2Cl)_3$ und PCl_5 bei 250° (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1186). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 203° (RUOFF, *B.* 9, 1487); Siedep.: 403° (Luftthermometer) (BERTHELOT, JUNGFLEISCH). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$, schwieriger in Alkohol und Eisessig. 20 ccm einer bei 14° gesättigten Lösung in CS_2 halten 5,162 g $C_{10}Cl_8$ (B., J.). Wird Perchlornaphtalin mit Wasserstoff durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so entsteht wieder Naphtalin, neben anderen Körpern. Beim Erhitzen mit Chlorjod, oder besser mit $SbCl_5$, auf 280—300° entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol (R.).

Nach FAUST und SAAME (*A.* 160, 73) ist das Endprodukt der Einwirkung von freiem Chlor auf erhitzte Chlornaphtaline das **Enneachlordinaphtalin** $C_{20}H_7Cl_9$ (?). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—158°. (Ist vielleicht nur unreines Pentachlornaphtalin).

Chloradditionsprodukte. *D.* Man reibt Naphtalin mit der theoretischen Menge Kaliumchlorat zusammen und formt aus dem angefeuchteten Gemenge Kugeln, die man in koncentrirte Salzsäure einträgt. Es werden so Naphtalindichlorid und Tetrachlorid gebildet. Ersteres ist flüssig und kann durch Abpressen gewonnen werden. Um das in ihm gelöste Tetrachlorid zu entfernen, vermischt man es mit dem doppelten Volumen Aether, giebt Alkohol hinzu und versetzt mit kleinen Mengen Wasser. Dadurch wird zunächst Tetrachlorid gefällt. Man krystallisirt dieses aus Alkohol um, in der Mutterlauge bleiben Chlornaphtalindi- und -tetrachlorid (E. FISCHER, *B.* 11, 735, 1411).

Durch alkoholisches Kali werden die Additionsprodukte derart zerlegt, dass die Hälfte des angelagerten Haloïds als Haloïdwasserstoff austritt, die andere Hälfte aber in das Molekül des Naphtalins eingeht. $C_{10}H_8Cl_2 = C_{10}H_7Cl + HCl$. — $C_{10}H_8Cl_4 = C_{10}H_6Cl_2 + 2HCl$. — $C_{10}H_6Br_2.Cl_4 = C_{10}H_4Cl_2Br_2 + 2HCl$.

Naphtalindichlorid $C_{10}H_8Cl_2$. Flüssig. Zersetzt sich schon bei 40—50°, rasch beim Kochen oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in HCl, α-Chlornaphtalin (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 16, 350) und wenig β-$C_{10}H_7Cl$ (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 713). Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn, Benzol, Eisessig (FISCHER), in allen Verhältnissen in Aether.

Tetrachlorid $C_{10}H_8.Cl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Naphtalin in $CHCl_3$ (SCHWARZER, *B.* 10, 379). — *D.* Man leitet trockenes Chlorgas in eine Glocke, in der sich Schalen mit Naphtalin übereinander geschichtet befinden, entzieht dem öligen Produkte, durch Auskochen mit Ligroïn, $C_{10}H_8.Cl_2$ und etwas $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ und durch kochenden Alkohol etwas $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ (LEEDS, EVERHARDT, *Am. Chem.* 2, 208). — Grofse Rhomboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 182° (FAUST, SAAME, *A.* 160, 66). Molekularbrechungsvermögen = 109,91 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in Aether. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure, Phtalsäure und Oxalsäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 21, 506). Wird es in kleinen Mengen

rasch zum lebhaften Sieden erhitzt, so zerfällt es wesentlich in HCl und β-Dichlornaphtalin. Bei mäfsigem Sieden gröfserer Mengen spaltet es sich in 1,2- und kleinere Mengen von 1,4-Dichlornaphtalin (KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089). Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in 1,3-, 1,2- und wenig 2,3-Dichlornaphtalin. Liefert, beim Kochen mit viel Wasser, Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_8(ClHO)_2$ und beim Kochen mit Silberlösung $C_{10}H_8(ClHO)_2$ und daneben noch einen Körper $C_{10}H_8(ClO)_2$. Beim Erhitzen mit $^3/_4$ Thln. Silberoxyd auf 200° entstehen ein krystallisirtes Chlornaphtol $C_{10}H_7ClO$ (?) und Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 120°) (LEEDS, EVERHARDT, *Am. Chem.* 2, 210).

Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$. a. ***α-Chlornaphtalintetrachlorid.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Naphtalin (FAUST, SAAME, *A.* 160, 67). Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Chlor (WIDMAN, *Bl.* 28, 506). — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 131,5° (W.). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in HCl und α-Trichlornaphtalin. Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure (W.).

b. ***β-Chlornaphtalintetrachlorid.*** *B.* Beim Behandeln von β-Chlornaphtalin mit Chlor (WIDMAN, *Bl.* 28, 506). — Gelbe, zähe Flüssigkeit. Riecht nach Terpentin. Leicht löslich in Ligroïn, schwer in Alkohol. Giebt, mit alkoholischem Kali, ein Trichlornaphtalin.

Dichlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$. a. ***1,2-Dichlornaphtalin-a-Chlorid.*** *B.* Entsteht, neben dem b-Chlorid, beim Behandeln von 1,2-Dichlornaphtalin mit Chlor (WIDMAN, *Bl.* 28, 506). Durch Waschen mit Ligroïn wird das leichter lösliche b-Chlorid entfernt. — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 172° (FAUST, SAAME, *A.* 160, 67). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol. Unlöslich in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation Dichlorphtalsäure und beim Behandeln mit alkoholischem Kali α-Tetrachlornaphtalin.

b. ***b-Chlorid.*** *B.* Siehe a-Chlorid. — Schweres Oel. Giebt mit alkoholischem Kali γ-Tetrachlornaphtalin (W.).

c. ***1,4-Dichlornaphtalintetrachlorid.*** *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von 1,4-Dichlornaphtalin (WIDMAN, *Bl.* 28, 506). — Ist dem Schmelzpunkte, der Krystallform und dem Verhalten gegen KOH nach identisch mit α-Dichlornaphtalin-α-Tetrachlorid.

d. ***1,5-Dichlornaphtalintetrachlorid.*** *D.* Man leitet Chlor in eine Auflösung von 1,5-$C_{10}H_6Cl_2$ in Chloroform, unter Abkühlung, entfernt das freie Chlor durch Potaschelösung und destillirt dann das Chloroform ab. Wenn man die Chloroformlösung vor dem Behandeln mit K_2CO_3 destillirt, so erhält man hauptsächlich α-Trichlornaphtalindichlorid (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1841). — Grofse, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in HCl und δ-Tetrachlornaphtalin.

Trichlornaphtalindichlorid $C_{10}H_5Cl_3.Cl_2$. a. ***α-Trichlornaphtalinchlorid.*** *B.* Siehe 1,5-Dichlornaphtalintetrachlorid (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1842). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Zerfällt, bei der Destillation oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in HCl und δ-Tetrachlornaphtalin.

b. ***β-Trichlornaphtalindichlorid.*** *B.* Entsteht, neben einem Acetylderivat $C_{12}H_9Cl_5O_2$, beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von α-Chlornaphtalin (WIDMAN, *Bl.* 28, 507). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 152°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{12}H_9Cl_5O_2 = C_{10}H_6Cl_2(C_2H_3O_2).Cl_3$. *B.* Siehe β-Trichlornaphtalindichlorid. — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 195° (WIDMAN). Sehr wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in Toluol. Verliert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, drei Atome Chlor, aus der Lösung wird aber durch Wasser nichts gefällt.

Fluorchlornaphtalin $C_{10}H_6ClFl$. a. ***1,4-Derivat.*** *B.* Bei der Destillation von 1,4-$C_{10}H_6Fl.SO_2Cl$ mit PCl_5 (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 85°.

b. ***1,5-Derivat.*** *B.* Beim Behandeln von 1,5-Fluornaphtalinsulfonsäurechlorid mit PCl_5 (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). — Prismen. Schmelzp.: 32°. Leicht löslich in Alkohol.

Bromsubstitutionsprodukte. **Bromnaphtalin** $C_{10}H_7Br$. a. ***1-(α)-Bromnaphtalin.*** *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Naphtalin (LAURENT; WAHLFORSS, *Z.* 1865, 3). Bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilbernaphtyl (OTTO, *A.* 147, 175). Aus gebromtem α-Naphtalidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (ROTHER, *B.* 4, 851). Beim Erhitzen von Naphtalin mit Bromcyan auf 250° (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). — *D.* Man

löst Naphtalin in CS_2 und setzt allmählich (2 At.) Brom hinzu (GLASER, *A.* 135, 41). Man übergiefst feingepulvertes Naphtalin mit der Lösung von (1 Mol.) Brom in kalter, verdünnter Natronlauge und lässt allmählich verdünnte HCl einfliefsen (GNEHM, *B.* 15, 2721). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +4—5° (ROUX, *Bl.* 45, 511). Siedep.: 279,5° (i. D.) bei 753,1 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,48875 bei 16,5°; 1,47496 bei 28,1°/4°; 1,42572 bei 77,6°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. In jedem Verhältniss mischbar mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol. Erwärmt man eine Lösung von 100 g α-Bromnaphtalin in 300—400 g CS_2 mit 20 g $AlCl_3$, so entstehen β-Bromnaphtalin, Dibromnaphtalin, etwas Naphtalin u. a. Produkte (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 343). Trägt man $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch von α-Bromnaphtalin und Toluol ein, so entstehen Naphtalin und Bromtoluol (ROUX). Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam in Naphtalin umgewandelt. Alkoholisches Kali ist ohne Einwirkung. Bei der Oxydation durch CrO_3 und Essigsäure entsteht Phtalsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 216).

Pikrat. Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135°. Löst sich bei 19° in 18 Thln. Alkohol (von 92%) (ROUX).

b. ***2-(β)-Bromnaphtalin.*** *B.* Aus β-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (LIEBERMANN, *A.* 183, 268; GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 1941. Aus β-Naphtol und Phosphorbromid (BRUNEL, *B.* 17, 1179). Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. α-Bromnaphtalin in 3—4 Thln. CS_2 mit 0,15—0,2 Thln. $AlCl_3$ (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 344). — *D.:* ODDO, *G.* 20, 639). — Blättchen. Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 59°; spec. Gew. = 1,605 bei 0° (ROUX). Siedep.: 281—282° (kor.) bei 760 mm (B.). Löst sich bei 20° in 16 Thln. Alkohol von 92%. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — Das in gelben Nadeln krystallisirende Pikrat schmilzt bei 86° (BRUNEL). Es schmilzt bei 79° und löst sich bei 20° in 17 Thln. Alkohol (von 92%) (ROUX).

Dibromnaphtalin $C_{10}H_6Br_2$ (GUARESCHI, *A.* 222, 265). a. ***1,2-Dibromnaphtalin.*** *B.* Aus 1-Brom-2-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Br (MELDOLA, *Soc.* 43, 5). Beim Behandeln von 1-Brom-2-Naphtol mit PBr_3 (CANZONERI, *G.* 12, 425). — Schiefe, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* 63, 1055).

b. ***1,3-(α)-Dibromnaphtalin.*** *B.* Aus 2,4-Dibrom-1-Naphtylamin und Salpetrigäther (MELDOLA, *B.* 12, 1963). Aus 4-Brom-2-Naphtylamin durch Austausch vnn NH_2 gegen Br (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 750). — Schmelzp.: 64°.

c. ***1,4-(β)-Dibromnaphtalin.*** *B.* Beim Bromiren von Naphtalin (GLASER). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESCHI, *B.* 10, 294). Aus 4,1-Bromnitronaphtalin und PBr_5, aus 1,4-Bromnaphtalinsulfonsäure und PBr_5; aus Naphtionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ durch Austausch von NH_2 gegen Br und Behandeln der gebildeten Sulfonsäure mit PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 514). Aus 1,4-Bromnaphtalidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (MELDOLA, *Soc.* 43, 3). Aus 1,4-Dibrom-2-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen H (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 750). — *D.* Man leitet mit Bromdampf gesättigte Luft über, in einer Röhre befindliches, abgekühltes Naphtalin und krystallisirt das Produkt aus Alkohol um (GUARESCHI, *A.* 222, 267). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 81—82°; Siedep.: 310° (G.). 1 Thl. löst sich bei 11,4° in 76 Thln. Alkohol (von 93,5%) und bei 56° in 16,5 Thln. Alkohol (von 93,5%) (G.). Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Dibromphtalsäure und Bromnitrophtalsäure. Mit CrO_3 und Eisessig entstehen p-Dibrom-α-Naphtochinon und Dibromophtalid $C_8H_4Br_2O_2$. Liefert mit Brom zwei Tetrabromide $C_{10}H_6Br_6$.

d. ***1,5-(γ)-Dibromnaphtalin.*** *B.* Entsteht, neben 1,7-$C_{10}H_6Br_2$, bei der Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von α-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303). Aus 1,5-Dinitronaphtalin oder 5-Brom-1-Naphtalinsulfonsäure und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 514). Entsteht, neben 1,4-Dibromnaphtalin, beim Versetzen einer Lösung von Naphtalin in CS_2 mit Brom (GUARESCHI, *B.* 15, 528; MAGATTI, *G.* 11, 358). Man trennt es vom (1,4)-Dibromnaphtalin durch Kochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohols, wobei sich wesentlich (1,4)-$C_{10}H_6Br_2$ löst (GUARESCHI, *A.* 222, 270). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 130—131,5°; Siedep.: 325—326°. 1 Thl. löst sich bei 56° in 50 Thln. Alkohol von 93,5°. Schwer löslich in Eisessig, leicht in Aether. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Bromnitrophtalsäure und mit CrO_3 und Essigsäure 3-Bromphtalsäure.

e. ***1,6-Dibromnaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von 1,6-Dibrom-2-Naphtylamin mit Aethylnitrit (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 51). Aus 1-Bromnaphtalin-6-Sulfonsäure und PBr_5 (ARMSTRONG, ROSSITER, *Proc. chem. soc.* 1891, 182). — Nädelchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Weingeist u. s. w.

Nach JOLIN (*Bl.* 28, 514) soll beim Bromiren von Naphtalin ein bei 60,5—61° schmelzendes Dibromnaphtalin in kleiner Menge entstehen, was GUARESCHI nicht bestätigt fand.

f. ***1,7-(2,8)-Dibromnaphtalin.*** *B.* Entsteht, neben 1,5-Dibromnaphtalin, beim Bromiren von α-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 304). Durch Bromiren von 2-Bromnaphtalin (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 750). Beim Behandeln von 4,6-Dibrom-2-Naphtylamin mit Aethylnitrit (MELDOLA, *Soc.* 47, 513). Aus 2-Naphtylamin-8-Sulfonsäure durch Umwandlung in 2-Bromnaphtalinsulfonsäure u. s. w. (FORSLING, *B.* 22, 619). Aus 2-Bromnaphtalin-8-Sulfonsäure mit PBr_5 (FORSLING, *B.* 22, 1403). — Flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75°.

g. ***1,8-Dibromnaphtalin.*** *B.* Aus 1,8-Bromnaphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Br (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 63, 1059). — Schuppen oder Rhomboëder (aus Eisessig). Schmelzp.: 108,5—109°.

h. ***2,3*** (?)-***Dibromnaphtalin.*** *B.* Beim Bromiren von Naphtalin (GUARESCHI, *A.* 222, 266). — Schmelzp.: 67,5—68°.

i. ***2,6-***(ε)-***Dibromnaphtalin.*** *B.* Aus 2,6-Bromnaphtalinsulfonsäure und PBr_5 (FORSLING, *B.* 22, 1401). — Tafeln (aus Aether + $CHCl_3$). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn).

k. ***2,7-***(δ)-***Dibromnaphtalin.*** *B.* Aus 2,7-Naphtalindisulfonsäure und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 140,5°.

Tribromnaphtalin $C_{10}H_5Br_3$. a. ***1,2,4-Tribromnaphtalin.*** *B.* Aus 2,4-Dibrom-1-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Br (MELDOLA, *Soc.* 43, 4; 47, 515). Beim Erhitzen von 1 Thl. 4-Brom-2-Nitro-1-Naphtylamin mit 2 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) und 6 Thln. Eisessig auf 130° (PRAGER, *B.* 18, 2164). Aus dem 1,4-Dibrom-2-Naphtylamin (Schmelzp.: 105°) durch Austausch der Aminogruppe gegen Brom (MELDOLA, *Soc.* 47, 513). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, weniger in Alkohol und Aceton. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 180° zu Phtalsäure oxydirt.

b. ***1,2,6-Tribromnaphtalin.*** *B.* Aus 1,6-Dibrom-2-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Br (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 53). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

c. ***1,4,5-***(β)-***Tribromnaphtalin.*** *B.* Aus 5,8-Dibrom-1-Nitronaphtalin und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

d. ***α-Tribromnaphtalin.*** *B.* Beim Bromiren von Naphtalin; aus Dibromnaphtalindibromid und alkoholischem Kali (LAURENT; GLASER, *A.* 135, 43). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

e. ***γ-Tribromnaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln der zweifach-gebromten β-Naphtalinsulfonsäure mit PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 86,5°.

Tetrabromnaphtalin $C_{10}H_4Br_4$. a. ***1,4,6,7-***(α)-***Derivat.*** *B.* Man mischt die Lösung von 5 g β-Dibromnaphtalintetrabromid in 100 g Benzol mit der Lösung von 0,7 g Natrium in 38 g absolutem Alkohol, kocht, nach beendeter Reaktion, noch ½ Stunde lang, gießt dann ab, wäscht die Benzollösung mit Wasser und destillirt. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (GUARESCHI, *G.* 16, 146). Entsteht, neben β-$C_{10}H_4Br_4$, beim Behandeln des α-Tetrabromids $C_{10}H_6Br_2.Br_4$ (Schmelzp.: 100°) mit $C_2H_5O.Na$. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Sublimirt in perlmutterglänzenden Tafeln. 1 Thl. löst sich in 200 Thln. kochenden Alkohols (von 95%); sehr wenig löslich in Aether, löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure: Dibromphtalid $C_8H_4Br_2O_2$ (Schmelzp.: 188°) und Tetrabrom-α-Naphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$ (Schmelzp.: 224°). — Krystallisirt man α-Tetrabromnaphtalin aus Alkohol um, so erhält man, außer den Nadeln, ein schweres Krystallpulver einer physikalisch-isomeren Modifikation. Das Pulver schmilzt auch bei 175°, scheint aber in Aether weniger löslich zu sein als die Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wandelt sich das Pulver in Nadeln um.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem α-Derivat, beim Behandeln einer Benzollösung des α-Dibromnaphtalintetrabromids $C_{10}H_6Br_6$ (Schmelzp.: 100°) mit Natriumäthylat (GUARESCHI, *G.* 16, 149). Man verfährt wie bei der Darstellung von α-Tetrabromnaphtalin und trennt die beiden Tetrabromnaphtaline durch Aether, welcher das α-Derivat ungelöst lässt. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°.

Pentabromnaphtalin $C_{10}H_3Br_5$. *D.* Durch Erhitzen von Tetrabromnaphtalin mit Brom im Rohr auf 150° (GLASER). — Krystallkörner (aus Benzol). Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, löslich in heißem Benzol. Unzersetzt flüchtig.

Hexabromnaphtalin $C_{10}H_2Br_6$. *B.* Beim Erhitzen von Pentabromnaphtalin mit Brom und etwas Jod auf 350° (GESSNER, *B.* 9, 1510). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245 bis 246°. Unzersetzt flüchtig. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, Toluol, $CHCl_3$ und Anilin, unlöslich in Alkohol und Aether.

Dasselbe (?) ***Hexabromnaphtalin*** entsteht beim allmählichen Eintragen von 20 g Naphtalin in ein Gemisch aus 300 g Brom und 15 g $AlCl_3$ (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 347). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 252°. Sublimirt schwer. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Lässt sich nicht weiter bromiren.

Additionsprodukte. **Dibromnaphtalintetrabromid** $C_{10}H_6Br_6$. Beim Versetzen von 1,4-Dibromnaphtalin, bei 0°, mit Brom entstehen zwei Tetrabromide $C_{10}H_6Br_2.Br_4$ (GUARESCHI, *G.* 16, 142; vgl. GLASER, *A.* 135, 48; LAURENT, *Gm.* 7, 34). Man lässt 1/4 Stunde stehen und behandelt dann das Produkt mit Aether, wobei das α-Derivat ungelöst bleibt.

a. ***α-Derivat.*** Grofse, rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 97—100° (?). Liefert, mit Natriumäthylat, zwei Tetrabromnaphtaline. Zersetzt sich beim Kochen mit Essigsäure.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Man verdampft die (mit Kali gewaschene) Aetherlösung und krystallisirt das Ausgeschiedene wiederholt aus $CHCl_3$ um (GUARESCHI). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Abgabe von Brom und HBr bei 173—174°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich unzersetzt in siedender Essigsäure. Liefert mit Natriumäthylat das bei 175° schmelzende α-Tetrabromnaphtalin.

Von LAURENT (*Gm.* 7, 34) sind folgende Verbindungen dargestellt. $C_{10}H_5Br_5$. Mikroskopische Nadeln. — $C_{10}H_5Br_7$. *B.* Entsteht beim anhaltenden Behandeln von Naphtalin mit überschüssigem Brom in der Wärme und zuletzt an der Sonne. — Trikline Säulen. Sehr wenig löslich in Aether.

Tetrabromnaphtalintetrabromid $C_{10}H_4Br_8$. *B.* Beim Behandeln von 1,4-Dibromnaphtalin mit Brom (GUARESCHI, *G.* 16, 146). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Abgabe von Brom und HBr bei 172—174°.

Chlorbromnaphtalin $C_{10}H_6ClBr$. a. ***1,4-(γ)-Derivat.*** *B.* Aus α-Chlornaphtalin und Brom (BIGINELLI). Aus 1,4-Chlornaphtalinsulfonsäure und Brom oder aus 1,4-Bromnaphtalinsulfonsäure und Chlor (ARMSTRONG, WILLIAMSON, *J.* 1886, 1580). — Schmelzp.: 65—66°.

b. ***1,5-Derivat.*** *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorid der 1-Bromnaphtalin-5-Sulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 540). — Nadeln. Schmelzp.: 115°.

c. ***β-1,5- oder 1,8-Derivat.*** *B.* Aus α-Bromnaphtalin und Chlor (BIGINELLI, *G.* 16, 152). — Schmelzp.: 119—119,5°.

d. ***1-Chlor-6-Bromnaphtalin.*** *B.* Aus 1-Chlor-6-Brom-2-Naphtylamin und Aethylnitrit (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 24 [2] 720). — Schmelzp.: 60°.

e. ***2-Chlor-5 oder 8-Bromnaphtalin.*** *B.* Durch Bromiren von β-Chlornaphtalin (GUARESCHI, *J.* 1888, 921). — Platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68—69°; Siedep.: 275—280° bei 745 mm. Bei der Oxydation durch CrO_3 (und Eisessig) entsteht Chlorphtalsäure.

2-Chlor-1,6-Dibromnaphtalin $C_{10}H_5ClBr_2$. *B.* Aus 1,6-Dibrom-2-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 53). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°.

FAUST und SAAME (*A.* 160, 69) versetzten α-, resp. β-Dichlornaphtalin mit 4 Atomen Brom, liefsen 24 Stunden stehen und erhitzten dann das Produkt mit alkoholischem Kali. Es resultiren 2 isomere

Tetrachlortribromdinaphtaline $C_{20}H_9Cl_4Br_3$. a. ***α-Derivat.*** *D.* Aus α-$C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 74—76°.

b. ***β-Derivat.*** *D.* Aus β-$C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Aehnelt ganz der α-Verbindung. Schmelzp.: 71—73°.

LAURENT hat folgende Chlorbromderivate dargestellt:

Dichlorbromnaphtalin $C_{10}H_5Cl_2Br$. *D.* Aus $C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Feine Nadeln. Schmelzp.: gegen 80°. Unzersetzt destillirbar. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Dichlordibromnaphtalin $C_{10}H_4Cl_2Br_2$. a. ***α-Modifikation.*** *B.* Aus $C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Kleine trikline Säulen. Unzersetzt flüchtig. Kaum löslich in Alkohol und Aether.

b. ***β-Modifikation.*** *B.* Durch Chloriren von $C_{10}H_6Br_2$. — Kleine trikline Säulen (aus Aether). Kaum löslich in Aether und siedendem Alkohol.

Trichlorbromnaphtalin $C_{10}H_4Cl_3Br$. a. ***α-Modifikation.*** *D.* Durch Aussetzen eines Gemisches von Trichlornaphtalin und Brom an die Sonne. — Sechsseitige Säulen.

b. ***β-Modifikation.*** *D.* Man leitet über Dibromnaphtalin Chlorgas und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali. — Krystalle. Kaum löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

c. ***γ-Modifikation.*** *B.* Entsteht, neben $C_{10}H_5Cl_3$, bei der Destillation von $C_{10}H_6Br_2Cl_4$. — Schiefe Säulen. Sehr wenig löslich in Weingeist und in siedendem Aether.

Trichlordibromnaphtalin $C_{10}H_3Cl_3Br_2$. a. ***α-Modifikation.*** *B.* Beim Behandeln von $C_{10}H_5Br_2Cl_5$ mit alkoholischem Kali. — Kleine trikline Säulen (aus Aether). Unzersetzt flüchtig.

b. ***β-Modifikation.*** *B.* Beim Aussetzen eines Gemenges von Naphtalintetrachlorid und Brom an die Sonne. — Pulver, fast unlöslich in Aether.

Additionsprodukte (Laurent). **Chlorbromnaphtalintetrabromid** $C_{10}H_6ClBr_5 = C_{10}H_6ClBr.Br_4$. *D.* Durch Behandeln von Chlornaphtalin mit Brom. — Trikline Säulen. Schmelzp.: 110°.

Bromnaphtalindichlorid $C_{10}H_7Br.Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Bromnaphtalin. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 165°.

Dichlornaphtalintetrabromid $C_{10}H_6Cl_2.Br_4$. *B.* Aus Dichlornaphtalin und Brom. — Kleine Krystalle. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether.

Naphtalintrichlorbromid $C_{10}H_8.Cl_3Br$. *B.* Beim Behandeln von Naphtalintetrachlorid mit Brom. — Schiefe rhombische Prismen (L., *J.* 1850, 498).

Dibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$. *B.* Aus Dibromnaphtalin und Chlor. — Lange monokline Säulen. Schmelzp.: 155°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

Chlordibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_5ClBr_2.Cl_4$. *B.* Beim Behandeln von $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$ mit Chlor. — Trikline Säulen. Schmelzp.: 150°. Sehr wenig löslich in Aether.

Jodderivate. **Jodnaphtalin** $C_{10}H_7J$. a. ***1-(α)-Jodnaphtalin.*** *B.* Beim Eintragen von (4 At.) Jod in eine Lösung von Quecksilbernaphtyl in CS_2 (Otto, *A.* 147, 173). Aus α-Diazonaphtalinsulfat und 1 Mol. HJ (Nölting, *B.* 19, 135). — Dickes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedet unzersetzt bei 305° (Roux, *A. ch.* [6] 12, 350). In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° entsteht etwas Naphtalin. Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) quantitativ in Naphtalin umgewandelt. Beim Kochen einer Lösung von α-Jodnaphtalin in CS_2 mit $AlCl_3$ entsteht Naphtalin, neben Jod und Theer (Roux).
Pikrat. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 127° (Roux).

b. ***2-(β)-Jodnaphtalin.*** *D.* Aus β-Naphtylamin mit HNO_2 u. s. w. (Jacobsen, *B.* 14, 804). — Blättchen. Schmelzp.: 54,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Zinkäthyl bei 100° nicht angegriffen. Mit Aethyljodid und Natrium entstehen bei 110° Naphtalin und Aethylnaphtalin (?).

Dijodnaphtalin $C_{10}H_6J_2$. a. ***1,2-Dijodnaphtalin.*** *B.* Aus 1-Nitro-2-Jodnaphtalin durch Austausch der Nitrogruppe gegen Jod (Meldola, *Soc.* 47, 522). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°.

b. ***1,4-Dijodnaphtalin.*** *B.* Aus 1,4-Jodnitronaphtalin durch Austausch der Nitrogruppe gegen Jod (Meldola, *Soc.* 47, 521). — Nadeln. Schmelzp.: 109—110°.

Bromjodnaphtalin $C_{10}H_6BrJ$. a. ***1,2-Bromjodnaphtalin.*** *B.* Aus dem entsprechenden Bromnaphtylamin durch Austausch der Aminogruppe gegen Jod (Meldola, *Soc.* 47, 523). — Dicke Nadeln. Schmelzp.: 94°.

b. ***1,3-Bromjodnaphtalin.*** *B.* Aus dem entsprechenden Brom-β-Naphtylamin durch Austausch der Aminogruppe gegen Jod (Meldola, *Soc.* 47, 523). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°.

c. ***1,4-Bromjodnaphtalin.*** *B.* Aus dem entsprechenden Brom-α-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (Meldola, *Soc.* 47, 523). — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 83,5°.

Nitroso- und Nitroderivate. **Nitrosonaphtalin** $C_{10}H_7.NO$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von NOBr in CS_2 in Quecksilbernaphtyl, das in viel CS_2 gelöst ist (Baeyer, *B.* 7, 1639). $Hg(C_{10}H_7)_2 + NOBr = C_{10}H_7.HgBr + C_{10}H_7(NO)$. — Gelbe, körnige Krystalle. Schmelzp.: 89° (Baeyer, *B.* 8, 615). Zersetzt sich bei 134° unter Gasentwickelung.

Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Alkalien und Säuren beim Erwärmen zersetzt. Verbindet sich mit Anilin.

Dinitrosonaphtalin $C_{10}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO)_2$. a. ***1,4-Derivat.*** *B.* Beim Behandeln von α-Naphtochinondioxim mit rothem Blutlaugensalz und Soda (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 21, 434). — Hellgelbes, unlösliches Pulver. Verpufft im Kapillarrohre bei 120°.

b. ***$\alpha\beta$-Derivat.*** *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von o-Naphtalindioxim $C_{10}H_8N_2O_2$ mit rothem Blutlaugensalz (KOREFF, *B.* 19, 182) oder Brom (ILINSKI, *B.* 19, 349). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Giebt nicht die Nitrosoreaktionen. Wird durch $SnCl_2$ oder durch Kochen mit Alkohol und Natrium nicht verändert.

Nitronaphtalin $C_{10}H_7.NO_2$. a. ***1-(α)-Nitronaphtalin.*** *B.* Ist das einzige Mononitroprodukt (LAURENT, *A. ch.* [2] 59, 378), das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin entsteht (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 83). Aus 1,5-Dinitronaphtalin durch Austausch von einer Nitrogruppe gegen Wasserstoff (B., K.). Aus nitrirtem α-Naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 235). Entsteht, neben mehreren Nitronaphtoësäuren, bei der Oxydation von α-Naphtoësäure durch HNO_3 (spec. Gew. = 1,41) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 156). — *D.* Man lässt ein Gemisch von 1 Thl. Naphtalin mit 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) mehrere Tage in der Kälte stehen (PIRIA, *A.* 78, 32). Dann filtrirt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das rohe Nitronaphtalin wird mit wenig kaltem Alkohol angerieben und dann in kaltem Schwefelkohlenstoff gelöst. Die filtrirte Lösung destillirt man ab, löst den Rückstand (wenn sich nämlich dadurch noch Dinitronaphtalin abscheiden lässt) noch einmal in möglichst wenig CS_2, destillirt die Lösung ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (B., K.). Darstellung im Grofsen: WITT, *chem. Industrie*, 1887, 216. — Lange, gelbe, glänzende, feine Nadeln. Schmelzp.: 58,5° (B., K.); 61° (AGUIAR, *B.* 5, 370). Siedep.: 304° (DE KONINCK, MARQUART, *B.* 5, 12). Spec. Gew. = 1,331 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,2226—0,0019.(t — 61,5°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 265). Molekularbrechungsvermögen = 89,25 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). 100 Thle. Alkohol (von 87,5%) lösen bei 15° 2,81 Thle. (B., K.). Beim Erhitzen mit Kalikalk wird Nitro-α-Naphtol $C_{10}H_7(NO_2)O$ gebildet. Wird von einer eisessigsauren Lösung von CrO_3 zu 3-Nitrophtalsäure und o-Nitrophtalid oxydirt. Geht, beim Erhitzen mit PCl_5, in α-Chlornaphtalin über. Chlor, in geschmolzenes Nitronaphtalin geleitet, erzeugt 1-$C_{10}H_7Cl$, 1,5-$C_{10}H_6Cl_2$, 1,3,5-$C_{10}H_5Cl_3$, γ-$C_{10}H_5Cl_3$, β-$C_{10}H_4Cl_4$ (ATTERBERG, *B.* 9, 316, 926). Mit Brom entstehen Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°), Dibromnitronaphtalin (Schmelzp.: 96,5—98°) und 2 isomere Bromide $C_{10}H_7(NO_2).Br_4$ (GUARESCHI). Geht, durch Erhitzen mit Zinkstaub, in $\alpha\beta$-Naphtazin $C_{14}H_{12}N_2$ über, nicht aber durch Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und alkoholischem Kali (G. SCHULTZ, *B.* 17, 478). Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 195° werden Bromnaphtalin, Dibromnaphtalin, NO und Brom gebildet (BAUMHAUER, *B.* 4, 926). $C_{10}H_7.NO_2 + 2HBr = C_{10}H_7Br + Br + H_2O + NO$.

Tetrabromide $C_{10}H_7(NO_2).Br_4$. *B.* Das α- und γ-Derivat entstehen bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESCHI, *A.* 222, 285). Behandelt man das Produkt mit kleinen Mengen Alkohol, so bleiben die Tetrabromide ungelöst zurück. Man trennt sie durch Alkohol, in welchem das α-Derivat löslicher ist.

α-Derivat. Warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 130,5—131°. 100 Thle. Alkohol (von 93,5%) lösen bei 15,2° 0,26 Thle. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Alkohol, in das γ-Derivat um. Beim Erhitzen auf 135—137° wandelt sich 1/3 des α-Derivates in das β-Derivat um; gleichzeitig entsteht Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°), neben Brom und HBr.

β-Derivat. *B.* Bei längerem Kochen des α-Tetrabromids mit Alkohol, oder beim Erhitzen desselben auf 135—137° (G.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142 bis 143,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

γ-Derivat. *B.* Beim Bromiren von α-Nitronaphtalin; bei 3—4stündigem Kochen des α-Derivates mit Alkohol von 94% (G.). — Kurze Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 172—173° (G.). 100 Thle. Alkohol (von 93,5%) lösen bei 15,2° 0,13 Thle. Zerfällt beim Schmelzen in Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°), Brom und HBr.

b. ***(β)-Nitronaphtalin.*** *B.* Man versetzt eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung von 2-Nitro-1-Naphtylamin allmählich mit dem gleichen Volumen Vitriolöl, fügt viel überschüssiges Aethylnitrit hinzu, erwärmt und fällt dann mit Wasser (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 237). Man trägt 7 g β-Naphtylamin in ein siedendes Gemisch aus 250 g Wasser und 15 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) ein, kühlt rasch ab und giefst die Lösung von 12 g $NaNO_2$ in 40 g Wasser, unter Abkühlen, hinzu. Die erhaltene Lösung giefst man, unter

Kühlung, auf frisch gefälltes, feuchtes Kupferoxydul, lässt 1/2 Stunde stehen, entfernt dann den Schaum durch Zusatz von Alkohol und destillirt im Dampfstrome (SANDMEYER, *B.* 20, 1497). — Kleine, gelbe Nadeln (aus verd. NH_3). Schmelzp.: 79°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht zimmtartig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Dinitronaphtalin $C_{10}H_6(HO_2)_2$. a. ***1,3-(γ)-Dinitronaphtalin.*** *B.* Aus 2,4-Dinitro-1-Naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 274). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Sublimirt leicht in kleinen Nadeln.

b. ***1,5-(α)-Dinitronaphtalin.*** *B.* Entsteht, neben 1,8-$C_{10}H_6(NO_2)_2$, beim Nitriren von Naphtalin. — *D.* Man übergiefst 100 g Naphtalin mit 300 ccm roher Salpetersäure, lässt 24 Stunden stehen, giebt dann 160 ccm Vitriolöl hinzu und erhitzt 1 Tag lang auf dem Wasserbade. Die ausgeschiedene Masse zerreibt man, wäscht sie mit Wasser und entzieht Spuren beigemengten Mononitronaphtalins durch Auskochen mit wenig CS_2. Das Ungelöste wäscht man mit kaltem Aceton und kocht es wiederholt mit Aceton auf, bis der Schmelzpunkt auf 210—212° gestiegen ist. Dadurch wird alles 1,8-Dinitronaphtalin entfernt. Das ungelöste 1,5-Dinitronaphtalin krystallisirt man aus kochendem Xylol um (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 219). — Sechsseitige Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 211° (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 556; B., K.), 216° (AGUIAR, *B.* 5, 372). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; fast unlöslich in CS_2 und in kalter roher Salpetersäure. Schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in kochendem. Giebt, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150°. 3-Nitrophtalsäure, 3,5-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (B., K.). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht 1,5-$C_{10}H_6Cl_2$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl und Zink auf 210° entstehen β-Dioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_4$ und Trioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_5$.

Naphtocyaminsäure $C_{28}H_{18}N_8O_9$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich beim Kochen von (α?) Dinitronaphtalin mit Cyankaliumlösung ab (MÜHLHÄUSER, *A.* 141, 214). $2C_{10}H_6(NO_2)_2 + 12CNH + 9H_2O = C_{28}H_{18}N_8O_9 + 4CO_2 + 8NH_3$. — *D.* Man übergiefst 3 g Dinitronaphtalin mit 38 g Weingeist, giebt die Lösung von 6 g (LIEBIG'schem) Cyankalium in 57 g Wasser hinzu und kocht, bis die Lösung blaugrün wird. Man dekantirt die heifse Lösung, lässt 12 Stunden stehen und reinigt das ausgeschiedene Kaliumsalz durch wiederholtes Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit K_2CO_3. Es wird schliefslich mit Aether gewaschen. — Die freie Säure, durch Fällen des Kaliumsalzes mit HCl bereitet, ist eine schwarze, glänzende Masse. Sie ist unlöslich in Aether, äufserst wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und leicht in Fuselöl (mit dunkelrother Farbe). Sie wird durch die geringsten Mengen von Basen grün bis blau gefärbt.

$K.C_{28}H_{17}N_8O_9 + H_2O$. Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe. Verpufft beim Erhitzen. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, NH_3. — $Ba(C_{28}H_{17}N_8O_9)_2$ (bei 100°). Tief dunkelblauer Niederschlag, mit kupferrothem Glanze. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. — $Ag.C_{28}H_{17}N_8O_9$. Bronzeglänzende Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

c. ***δ-1,6 oder 1,7-Dinitronaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von Dinitro-β-Naphtylamin mit salpetriger Säure und Alkohol (GRÄBE, DREWS, *B.* 17, 1172). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 161,5°. Leicht löslich in Alkohol.

d. ***1,8-(β)-Dinitronaphtalin.*** *B.* Beim Nitriren von Naphtalin (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 301). Bei der Oxydation von 1,8-Nitronaphtoësäure durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 162). — *D.* Siehe 1,5-Dinitronaphtalin. Zur Trennung von stets beigemengtem 1,5-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ benutzt man Chloroform (D., W.), Benzol (AGUIAR, *B.* 3, 29), Eisessig (AGUIAR, *B.* 5, 372), Aceton (BEILSTEIN, KURBATOW). In allen diesen Lösungsmitteln ist das 1,8-Derivat leichter löslich als das 1,5-Derivat. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 170°. Es lösen bei 19° 100 Thle. Chloroform: 1,096 Thle., — 100 Thle. Alkohol (von 88%) 0,1886 Thle., — 100 Thle. Benzol (C_6H_6) 0,72 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 86). Giebt, beim Behandeln, mit PCl_5, wenig 1,8-Dichlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1732) und hauptsächlich 1,4,5-Trichlornaphtalin (A., *B.* 9, 1188). Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150°, Dinitrophtalsäure, 3,5-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 224).

Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$. a. ***α-Trinitronaphtalin.*** *B.* Beim Nitriren von 1,5-Dinitronaphtalin (AGUIAR, *B.* 5, 372). — *D.* Man kocht 8 Stunden lang 15 g 1,5-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 200—250 g Salpetersäure (von 45° BAUMÉ), fällt mit Wasser und krystallisirt den getrockneten Niederschlag aus 20 g kochendem Eisessig und dann noch aus 100—120 g Chloroform um (AGUIAR, *B.* 5, 897). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$, Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol in sägeförmigen Blättern.

b. *β-Trinitronaphtalin.* *B.* Beim Nitriren von 1,8-Dinitronaphtalin (Laurent, *A.* 41, 98; Aguiar, *B.* 5, 375). Beim Behandeln von Trinitro-α-Naphtylamin oder Trinitro-β-Naphtylamin mit Aethylnitrit (Städel, *B.* 14, 901). Neben Trinitronaphtoësäure (Schmelzp.: 283°) aus 1,8-Nitronaphtoësäure und Salpeterschwefelsäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] 38, 273). — *D.* Man erhält ein Gemisch von 1 Thl. 1,8-$C_{10}H_6(NO_2)_2$, 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Vitriolöl 5 Minuten in gelindem Sieden, gieſst die Lösung in Schnee, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus heiſser, roher Salpetersäure um (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 169, 96). Aguiar (*B.* 5, 905) krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Monokline Krystalle (L.; A.). Schmelzp.: 213° (B., K.), 218° (A.). 100 ccm Alkohol (von 88%) lösen bei 23° 0,046 g (L., A.). Sehr wenig löslich in Aether und $CHCl_3$.

c. *γ-Trinitronaphtalin.* *D.* Durch kurzes Kochen von 1 Thl. 1,5-Dinitronaphtalin mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Vitriolöl (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 169, 97). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus roher Salpetersäure um. — Glänzende, hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147° (B., K.); 154° (Aguiar, *B.* 5, 903). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 95,06 Thln. Benzol (C_6H_6); — in 156,6 Thln. $CHCl_3$; — in 260,3 Thln. Aether; — in 894,1 Thln. Alkohol (von 90%); — in 4017 Thln. CS_2; — in 20193 Thln. Ligroïn (Siedep.: 100°).

Tetranitronaphtalin $C_{10}H_4(NO_2)_4$. a. *α-Tetranitronaphtalin.* *B.* Beim Nitriren von 1,5-Dinitronaphtalin (Aguiar, *B.* 5, 374). — *D.* Man kocht einige Stunden lang 1 Thl. 1,5-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. rauchender Schwefelsäure, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 169, 99). — Rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 259° (A.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Detonirt heftig beim Erhitzen.

b. *β-Tetranitronaphtalin.* *B.* Beim Erhitzen von 1,8-Trinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 100° (Lautemann, Aguiar, *Bl.* 3, 261). — Sehr lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Explodirt heftig bei raschem Erhitzen.

Chlornitronaphtalin $C_{10}H_6Cl(NO_2)$. a. *1,4-Chlornitronaphtalin.* *B.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte (Atterberg, *B.* 9, 927). — Aeuſserst feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Giebt mit PCl_5 1,4-Dichlornaphtalin.

b. *1,5-Chlornitronaphtalin.* *B.* Durch Destillation von 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäure mit $K_2Cr_2O_7$ + Salzsäure (Armstrong, Williamson, *J.* 1886, 1580). — Schmelzpunkt: 111°.

c. *7-Chlor-1-Nitronaphtalin.* *B.* Durch Nitriren von β-Chlornaphtalin (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 704). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Giebt mit PCl_5: 1,7-Dichlornaphtalin.

Chlordinitronaphtalin $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$. a. *8-Chlor-1,5-Dinitronaphtalin.* *B.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in der Kälte (Atterberg, *B.* 9, 927; Faust, Saame, *A.* 160, 68). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106°. Giebt, beim Behandeln mit PCl_5, 1,4,5-Trichlornaphtalin.

b. (β)-*4-Chlor-1,8-Dinitronaphtalin.* *B.* Beim Erhitzen von α-Chlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (Atterberg, *B.* 9, 928). Beim Erhitzen von 1,5-Chlornaphtoësäure mit rauchender Salpetersäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] 38, 171). — Blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Giebt, mit PCl_5, 1,4,5-Trichlornaphtalin.

Dichlornitronaphtalin $C_{10}H_5Cl_2(NO_2)$. a. *1,4-Dichlor-5-Nitronaphtalin.* *B.* Beim Behandeln von 1,4-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (Widman, *Bl.* 28, 509). — Schmelzp.: 92°. Giebt mit PCl_5 1,4,5-$C_{10}H_5Cl_3$.

b. *1,5-Dichlor-4-Nitronaphtalin.* *B.* Beim Behandeln von 1,5-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (Atterbeg, *B.* 9, 928). — Kurze, schwefelgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Alkohol. Giebt, mit PCl_5, 1,4,5-$C_{10}H_5Cl_3$.

c. *1,6-Dichlor-4-Nitronaphtalin.* *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1,6-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (Clève, *Bl.* 29, 499). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 119°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Giebt mit PCl_5 1,4,6-Trichlornaphtalin.

d. *2,7-Dichlor-1- und 4-Nitronaphtalin.* *B.* Bei längerem Stehen von 2,7-Dichlornitronaphtalin mit koncentrirter Schwefelsäure in der Kälte entstehen zwei Di-

chlornitronaphtaline, die in Nadeln krystallisiren, und von denen das eine bei 141,5—142°, das andere bei 95° (?) schmilzt (ALÉN, *Bl.* 36, 433).

e. ***2,6-Dichlor-1- und 4-Nitronaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von 2,6-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure von mittlerer Stärke, in gelinder Wärme, entstehen zwei Dichlornitronaphtaline, die in Nadeln krystallisiren und bei 113,5—114°, resp. 139—139,5° schmelzen (ALÉN, *Bl.* 36, 434).

Dichlordinitronaphtalin $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$. a. ***1,4-Dichlordinitronaphtalin.*** *B.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung von 1,4-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (WIDMAN, *Bl.* 28, 510). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

b. ***1,5-Dichlornitronaphtalin.*** *B.* Durch Behandeln von 1,5-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (ATTERBERG, *B.* 9, 1730). — Hellgelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 246°. Sehr schwer löslich, sogar in Eisessig. Giebt mit PCl_5 ε-Tetrachlornaphtalin.

c. ***2,7-Dichlordinitronaphtalin.*** *D.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 2,7-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ALÉN, *Bl.* 36, 434). — Hellgelbe Prismen, die an der Luft grün werden. Schmelzp.: 245—246°.

d. ***2,6-Dichlordinitronaphtalin.*** *D.* Durch Behandeln einer eisessigsauren Lösung von 2,7-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ALÉN). — Blassgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 252—253°. Röthet sich am Lichte. Liefert mit PCl_5 ζ-Tetrachlornaphtalin und mit alkoholischem Kali Dinitrooxynaphtoldiäthyläther $C_{10}H_4(NO_2)_2.(OC_2H_5)_2$.

e. ***1,2-Dichlordinitronaphtalin.*** *B.* Bei langsamem Einschütten von 1,2-Dichlornaphtalin in ein gekühltes Gemisch gleicher Volume Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und Vitriolöl (HELLSTRÖM, *B.* 21, 3268). — Hellgelbe, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 169,5°. Sehr schwer löslich in Aether, sehr leicht in siedendem Eisessig.

f. ***1,3-Dichlor-α-Dinitronaphtalin.*** *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Behandeln von 1,3-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (CLÈVE, *B.* 23, 956). — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in feinen Nadeln. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Benzol.

g. ***1,3-Dichlor-β-Dinitronaphtalin.*** *B.* Siehe das isomere α-Derivat (CLÈVE, *B.* 23, 956). Findet sich in der eisessigsauren Mutterlauge von der Darstellung des α-Derivates. — Nädelchen. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Alkohol.

h. ***1,7-Dichlornitronaphtalin.*** *B.* Aus 1 g 1,7-Dichlornaphtalin, 5 ccm Eisessig und 2 ccm höchst koncentrirter HNO_3 (ERDMANN, *A.* 275, 258). Man krystallisirt das Produkt aus Holzgeist (und etwas Glycerin) um. — Asbestartige Nadeln. Schmelzp.: 138—139°.

Dichlortrinitronaphtalin $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$. a. ***1,3-Dichlortrinitronaphtalin.*** *B.* Durch Behandeln von 1,3-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (WIDMAN, *Bl.* 28, 509; CLÈVE, *B.* 23, 956). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°. Löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Eisessig, wenig löslich in Alkohol.

b. ***2,7-Dichlortrinitronaphtalin.*** *D.* Durch Behandeln von 2,7-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ALÉN, *Bl.* 36, 434). — Blassgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 200—201°.

c. ***2,6-Dichlortrinitronaphtalin.*** *D.* Durch Kochen von 2,6-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ALÉN). — Hellgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 198—200°.

Trichlordinitrodinaphtalin (?) $C_{20}H_7Cl_7(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von $C_{20}H_9Cl_7$ in rauchende Salpetersäure (FAUST, SAAME, *A.* 160, 72). — Gelbliche Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 104—106°.

δ-Tetrachlornitronaphtalin $C_{10}H_3Cl_4(NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von δ-Tetrachlornaphtalin mit koncentrirter Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1842). — Grofse, rhombische Tafeln (aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Giebt mit PCl_5 β-Pentachlornaphtalin.

Bromnitronaphtalin $C_{10}H_6Br(NO_2)$. a. ***1,4-Bromnitronaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von 1-Bromnaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 85°. Giebt, mit PBr_5, 1,4-$C_{10}H_6Br_2$.

b. ***4-Brom-2-Nitronaphtalin.*** *B.* Aus 4-Brom-2-Nitro-1-Naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 262; MELDOLA, *Soc.* 47, 507). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 131—132°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Liefert mit Sn + HCl β-Naphtylamin. Liefert, bei der Oxydation, Phtalsäure. Beim Austausch der Nitrogruppe gegen Brom entsteht (1,3)-(m)-Dibromnaphtalin.

c. ***5-Brom-1-Nitronaphtalin.*** *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESCHI, *A.* 222, 291). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122,5°. 1 Thl. löst sich bei 15,7° in 297 Thln. Alkohol von 93%. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und CCl_4. Liefert, mit $KMnO_4$, 3-Bromphtalsäure und Nitrophtalsäure.

d. ***1,8-Bromnitronaphtalin.*** *B.* Aus 1,8-Nitronaphylamin durch Austausch von NH_2 gegen Br (MELODA, STREATFEILD, *Soc.* 63, 1057). — Strohgelde Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 99—100°.

Bromdinitronaphtalin $C_{10}H_5Br(NO_2)_2$. Beim Auflösen von 1-Bromnaphtalin in 4 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure entstehen zwei Bromdinitronaphtaline, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aceton trennt (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2710).

a. ***1-Brom-4,5-Dinitronaphtalin.*** Feine, glasglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 170,5°.

b. ***1-Brom-4,8-Dinitronaphtalin.*** Tafeln (aus Benzol); feine, lange Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 143°.

Beide Verbindungen werden durch Kochen mit Natron oder Soda nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 180° werden beide zu 3-Nitrophtalsäure oxydirt.

c. ***Bromdinitronaphtalin*** entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf 1,4-Dibromnaphtalin (GUARESCHI).

Bromtetranitronaphtalin $C_{10}H_3BrN_4O_8 = C_{10}H_3Br(NO_2)_4$. a. ***4-Brom-1,3,6,8-Tetranitronaphtalin.*** *D.* Man löst 1 Thl. 4-Brom-1,8-Dinitronaphtalin in 16 Thln. eines Gemisches aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl, erwärmt das Gemisch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird mit etwas Eisessig angerührt, abgesogen und hierauf aus Benzol umkrystallisirt (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2712). — Nadeln. Schmelzp.: 189—189,5°. 1 Thl. löst sich bei 18° in 27 Thln. Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150°, Dinitrophtalsäure. Tauscht sehr leicht das Brom aus; wird schon durch kalte Natronlauge in HBr und α-Tetranitronaphtol zerlegt.

b. ***4-Brom-1,3,5,8-Tetranitronaphtalin.*** *D.* Man behandelt 1-Brom-4,8-Dinitronaphtalin mit Salpeterschwefelsäure, kocht das erhaltene Produkt mit Benzol aus und löst es in viel siedendem Eisessig (MERZ, WEITH). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 245°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit verd. HNO_3, β-Dinitrophtalsäure. Wird von NH_3 oder Anilin leicht angegriffen und in Tetranitronaphtylamin, resp. Tetranitronaphtylanilin übergeführt; die Umwandlung in ein Tetranitronaphtol ist aber noch nicht gelungen.

Dibromnitronaphtalin $C_{10}H_5Br_2(NO_2)$. a. ***5,8-Dibrom-1-Nitronaphtalin.*** *B.* Beim Behandeln von 1,4-Dibromnaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in der Kälte (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 116,5°. Liefert mit PBr_5 1,4,5-Tribromnaphtalin.

b. ***Dibrom-1-Nitronaphtalin.*** *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESCHI, *A.* 222, 286). — Kleine gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5—98°. Löslich in Alkohol und Aether.

Tribromdinitronaphtalin $C_{10}H_3Br_3N_2O_4 = C_{10}H_3Br_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 1,2,4-Tribromnaphtalin und rauchender Salpetersäure (PARGER, *B.* 18, 2164). — Gelbe Flocken.

1-Chlor-4-Brom-2-Nitronaphtalin $C_{10}H_5ClBr(NO_2)$. *B.* Aus 4-Brom-2-Nitro-1-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (MELDOLA, DESCH, *Soc.* 61, 768). — Ockergelbe Nadeln. Schmelzp.: 117°.

Dibromnitronaphtalin $C_{10}H_5Br_2(NO_2)$. a. ***1,4-Dibrom-2-Nitronaphtalin.*** *B.* Aus 4-Brom-2-Nitro-1-Naphtylamin (MELDOLA, DESCH, *Soc.* 61, 769). — Ockerfarbene Nädelchen. Schmelzp.: 117°.

b. ***1,4-Dibrom-8-Nitronaphtalin.*** *B.* Aus 1,4-$C_{10}H_6Br_2$ und HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Schmelzp.: 117°.

Jodnitronaphtalin $C_{10}H_6J.NO_2$. a. ***1-Jod-2-Nitronaphtalin.*** *B.* Aus dem entsprechenden Nitronaphtylamin durch Austausch der Aminogruppe gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 519). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5°. Wird von Reduktionsmitteln sofort zu β-Naphtylamin reducirt.

b. ***2-Jod-1-Nitronaphtalin.*** *B.* Aus dem entsprechenden Nitronaphtylamin durch Austausch der Aminogruppe gegen Jod (Meldola, *Soc.* 47, 521). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88,5°.

c. ***4-Jod-1-Nitronaphtalin.*** *B.* Aus dem entsprechenden Nitronaphtylamin (Meldola, *Soc.* 47, 519). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

1-Jod-4-Brom-2-Nitronaphtalin $C_{10}H_5BrJ(NO_2)$. *B.* Aus 4-Brom-2-Nitro-1-Naphtylamin (Meldola, Desch, *Soc.* 61, 767). — Ockerfarbene Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 117—118°.

Naphtalinsulfinsäuren $C_{10}H_7.SO_2H$. Durch Eintragen von Natriumamalgam in eine heiße ätherische Lösung von α- oder β-Naphtalinsulfochlorid scheiden sich Natriumsalze der α-, resp. β-Naphtalinsulfinsäure aus. Aus den Chloriden der Naphtalindisulfonsäuren gelingt es aber nicht, Naphtalindisulfinsäuren darzustellen (Gessner, *B.* 9, 1500).

a. ***α-Naphtalinsulfinsäure.*** *D.* Man trägt (1 Mol.) α-Naphtalinsulfonsäurechlorid langsam in einen anfangs gelinde erwärmten Brei aus Alkohol und überschüssigem Zinkstaub ein (Otto, Rössing, Tröger, *J. pr.* [2] 47, 95). — Glänzende Schüppchen oder Nadeln. Schmelzp.: 84—85° (O., R., T.). Schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser, weit leichter in reinem; mäfsig löslich in Alkohol; schwer in Aether. Wird durch verdünnte Salzsäure bei 180° in Naphtalin und SO_2 zerlegt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in α-Naphtalinsulfonsäure und α-Naphtyldisulfoxyd $C_{10}H_7.SO_2.S.C_{10}H_7$. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich allmählich blau, dann schmutzig olivengrün. — $K.C_{10}H_7SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schüppchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Löslich in 201 Thln. Wasser von 14°, und in 50 Thln. siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Nadeln, reichlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Schuppen; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylester $C_{11}H_{10}SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_3$. *B.* Aus α-naphtalinsulfinsaurem Natrium und $Cl.CO_2.CH_3$ (Otto, Rössing, *J. pr.* [2] 47, 163). — Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in siedendem Ligroïn. $KMnO_4$ oxydirt zu α-Naphtalinsulfonsäureester.

b. ***β-Naphtalinsulfinsäure.*** *D.* Wie bei der α-Säure (Otto, Rössing, Tröger, *J. pr.* [2] 47, 95). — Glanzloses, mikrokrystallinisches Pulver. Nadeln. Schmelzp.: 105° (Gessner). Zerfällt mit verdünnter Salzsäure, schon bei 150°, in Naphtalin und SO_2. Liefert mit Bromwasser Bromnaphtalinsulfinsäure. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich allmählich grün. — $K.C_{10}H_7SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schüppchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Schüppchen; leichter in Alkohol löslich als in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glanzloses Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 21,5 Thln. Wasser von 15° und in 16 Thln. siedendem Wasser.

Methylester $C_{11}H_{10}SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_3$. *B.* Entsteht, neben β-Naphtylidendisulfoxyd, bei allmählichem Versetzen eines Breies aus (10 g) β-naphtalinsulfinsaurem Natrium und Holzgeist mit Chlorameisensäuremethylester (Otto, Rössing, *J. pr.* [2] 47, 157). Ligroïn nimmt aus dem Reaktionsprodukt nur den Methylester auf. — Kleine rhombische Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 44°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Essigäther, schwerer in Ligroïn. Wird schon durch kochendes Wasser verseift. $KMnO_4$ oxydirt zu β-Naphtalinsulfonsäuremethylester. KOH spaltet β-Naphtalinsulfinsäure ab

Aethylester $C_{12}H_{12}SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.C_2H_5$. Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn (Otto, Rössing).

Chlornaphtalinsulfinsäure $C_{10}H_6Cl.SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Chlornaphtalinsulfobromid (erhalten bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Bromnaphtalinsulfonsäure) mit Natriumamalgam (Gessner). — Feine Nadeln (aus Alkohol). — $Ba(C_{10}H_6ClSO_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Schuppen, fast unlöslich in Alkohol.

Bromnaphtalin-β-Sulfinsäure $C_{10}H_6Br.SO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von β-Naphtalinsulfinsäure mit Brom (Gessner). — Pulver. — Das Baryumsalz ist ein körniges Pulver, schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

1,8-Nitronaphtalinsulfinsäure $C_{10}H_7NSO_4 = C_{10}H_6(NO_2).SO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g 1,8-Nitronaphtalinsulfonsäurechlorid mit 20 ccm einer Lösung von K_2SO_3 (von 30%) und 4 g K_2CO_3 auf 50° (Erdmann, Süvern, *A.* 275, 306). Man fällt durch essigsaures p-Toludin das Toluidinsalz. — Zerfällt, beim Erhitzen mit H_2SO_4 (von 60%) im Dampfstrome, in 1-Nitronaphtalin und SO_2. Charakteristische Reaktion: *A.* 275, 309. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Goldglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Sulfonsäuren des Naphtalins. Beim Auflösen von Naphtalin in Vitriolöl entstehen 2 isomere Sulfonsäuren (Faraday, *P.* 7, 104; Berzelius, *P.* 44, 377; vgl. Liebig,

WÖHLER, *P.* 24, 169), von denen die β-Säure die beständigere ist. Sie entsteht besonders in höherer Temperatur (MERZ, WEITH, *B.* 3, 195) und bei Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure. Ihre Salze sind weniger löslich als jene der α-Säure. Beide (?) Sulfonsäuren entstehen auch bei der Einwirkung von SO_3 (LIEBIG, WÖHLER) oder (1 Mol.) SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 322) auf Naphtalin.

Naphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_7.SO_3H$. a. ***α-Naphtalinsulfonsäure*** $C_{10}H_7.SO_3H + H_2O$. *D.* Man erhitzt 4 Thle. Naphtalin mit 3 Thln. Vitriolöl 8—10 Stunden lang auf höchstens 80° (MERZ, *B.* 3, 196), giefst die Flüssigkeit in die 10—12fache Menge heifsen Wassers, filtrirt nach dem Erkalten das freie Naphtalin ab und sättigt die Lösung mit $PbCO_3$. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst β- und dann α-Salz. Letzteres wird mit 10—12 Thln. Alkohol gekocht, wodurch beigemengtes β-Salz ungelöst zurückbleibt (MERZ, *Z.* 1868, 394). — Auch durch Darstellung von Calciumsalzen können beide Säuren getrennt werden. Die isomeren Calciumsalze sind aber nicht durch das Ansehen zu unterscheiden, wie die beiden Bleisalze (MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 710). — Krystallinisch. Schmelzp.: 85—90° (REGNAULT, *J. pr.* 12, 99). Zerfliefslich. Löslich in Alkohol, schwer in Aether. Geht, beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure, in β-Säure über (MERZ, WEITH, *B.* 3, 196). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, in Schwefelsäure und Naphtalin (Unterschied von der β-Säure). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in saurer Lösung, Phtalsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 216). Beim Eintröpfeln von Brom in die wässerige Lösung entstehen Dibromnaphtalin und Bromnaphtalinsulfonsäure.

Salze: MERZ, *Z.* 1868, 396; REGNAULT. — $K.C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blätter (aus Alkohol). Löst sich bei 11° in 13 Thln. Wasser und in 108 Thln. Weingeist (von 85%) (M.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter. Zersetzt sich langsam bei 70—80°. Löslich in 16,5 Thln. Wasser und in 19,5 Thln. Weingeist bei 11° (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. Löst sich bei 10° in 87 Thln. Wasser und in 350 Thln. Weingeist (M.); 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,13 Thle. und beim Kochen 4,76 Thle. Salz (R.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 1 Thl. löst sich bei 10° in 27 Thln. Wasser und in 11 Thln. Weingeist (M.). Die Löslichkeit des Bleisalzes in Alkohol ist charakteristisch für die α-Naphtalinsulfonsäure. — $Pb.\bar{A}_2.PbO$. Krystallinische Flocken (R.). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen, löslich in 9,7 Thln. Wasser bei 10° (R.).

Methylester $C_{11}H_{10}SO_3 = C_{10}H_7.SO_3.CH_3$. Trimetrische (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 47, 164) Tafeln (aus Holzgeist + Essigäther). Schmelzp.: 78° (OTTO, RÖSSING, *J. pr.* [2] 47, 164). Siedep.: 214° bei 15 mm (KRAFFT, ROOS, *B.* 25, 2263).

Aethylester $C_{12}H_{12}SO_3 = C_{10}H_7.SO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Chlorids mit Alkohol (KIMBERLY, *A.* 114, 133). — Dickflüssig; erstarrt langsam zu Blättern. Nicht unzersetzt destillirbar. In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 150° in Naphtalin, H_2SO_4 und Alkohol. Nimmt direkt 4 At. Chlor auf. Liefert mit PCl_5 bei 150—160°: α-Chlornaphtalin, $SOCl_2$ und $POCl_3$ (CARIUS, *A.* 114, 145).

Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$. *D.* Aus 1 Mol. $C_{10}H_7.SO_3Na$ und $1\frac{1}{2}$ Mol. PCl_5 (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 94; ERDMANN, *A.* 275, 233). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Siedep.: 194—195° bei 13 mm (KRAFFT, ROOS). Fast unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt (KIMBERLY, *A.* 114, 132). Giebt, beim Nitriren, die Chloride der 1,6- und 1,7-Nitronaphtalinsulfonsäure.

Tetrachlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von $C_{10}H_7.SO_2Cl$ in CS_2 (WIDMAN, *B.* 12, 2229). — Oel. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in Salzsäure und Dichlornaphtalinsulfonsäure.

Bromid $C_{10}H_7.SO_2Br$. *B.* Beim Behandeln von α-naphtalinsulfinsaurem Natrium mit Bromwasser (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 99). — Blätterig (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 88—89°.

Jodid $C_{10}H_7.SO_2J$. *B.* Aus α-naphtalinsulfinsaurem Natrium und Jod, gelöst in Alkohol (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 99). — Gelber Niederschlag. Zersetzt sich schon oberhalb 50°. Beim Kochen mit (Ligroïn und) Silberpulver entstehen α-Naphtalinsulfonsäure und α-Naphtyldisulfoxyd. Wässeriges Kali erzeugt KJO_3 und naphtalinsulfinsaures Kalium.

Amid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 150° (MAIKOPAR). Leicht löslich in Alkohol und Aether (KIMBERLY). Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, α-Phtalsulfonsäure und α-Sulfaminphtalsäure. — $C_{10}H_7.SO_2.NH.Ag$. Spiefsige Krystalle; leicht löslich in Alkohol, Aether und NH_3.

Aethylamid $C_{12}H_{13}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_2H_5)$. Zähe Masse (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

Verbindung $C_{12}H_{12}N_4SO_3 + H_2O = C_{10}H_7.SO{-}NH\diagup\overset{NH\diagdown}{}CO \diagdown NH.CO.NH_2 + H_2O$ (?). *B.* Aus dem Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ und Harnstoff (ELANDER, *Bl.* 34, 209).

α-**Naphtalinsulfoncyaminsäure** $C_{11}H_8N_2SO_2 + H_2O = C_{10}H_7.SO_2.NH.CN + H_2O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von (8 g) Natriumcyanamid mit (14 g) *α*-Naphtalinsulfonsäurechlorid und (200 ccm) Aether (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] 41, 107). — Krystalle. Zerfällt bei 150° in *α*-Naphtalinsulfamid und Cyanursäure. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na.C_{11}H_7N_2SO_2$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, unlöslich in Aether. — Ag.Ā. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

b. ***β*-Naphtalinsulfonsäure.** *D.* Man erhitzt 500 g Naphtalin mit 400 g Vitriolöl 8 Stunden lang auf 160° und reinigt die Säure durch Darstellung des Calciumsalzes (MERZ, WEITH, *B.* 3, 196). Siehe auch *α*-Dinaphtylsulfon. — Blätterige Krystalle, nicht zerfliefslich. Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° unverändert. Zerfällt bei der Destillation in Schwefelsäure und Naphtalin. Liefert bei der Oxydation, in neutraler oder saurer Lösung, Phtalsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 215). Mit CrO_3 (und verdünnter H_2SO_4) entsteht Naphtochinonsulfonsäure (?) (BEILSTEIN, KURBATOW). Bromwasser erzeugt eine Bromnaphtalinsulfonsäure.

Salze: MERZ, *Z.* 1868, 396. — $K.C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser), feine Nadeln (aus Weingeist). Löslich bei 10° in 15 Thln. Wasser und in 115 Thln. Weingeist (von 85%). — $Ca.\bar{A}_2$. Blättchen. Löslich bei 10° in 76 Thln. Wasser und in 437 Thln. Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$; Blättchen. Zersetzt sich nicht bei 230—240°. Löslich bei 10° in 290 Thln. Wasser und in 1950 Thln. Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{3}H_2O$ (bei 70°). Schuppen. Löslich bei 10° in 115 Thln. Wasser und in 305 Thln. Weingeist.

Methylester $C_{11}H_{10}SO_3 = C_{10}H_7.SO_3.CH_3$. Glasglänzende, monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 47, 162) Tafeln (aus Alkohol + Essigäther). Schmelzp.: 56° (OTTO, RÖSSING, *J. pr.* [2] 47, 161). Schmelzp.: 53—54°; Siedep.: 224—225° bei 15 mm (KRAFFT, ROOS, *B.* 25, 2261).

Aethylester $C_{12}H_{12}SO_3 = C_{10}H_7.SO_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 11—12° (KRAFFT, ROOS).

Acetoximester $C_{13}H_{13}NSO_3 = (CH_3)_2.C:N.O.SO_2.C_{10}H_7$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87° (WEGE, *B.* 24, 3539).

Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$. Aus 1 Mol. $C_{10}H_7SO_3Na$ und $1\frac{1}{2}$ Mol. PCl_5 (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 94). Blättchen. Schmelzp.: 76°. Siedep.: 201° bei 13 mm (KRAFFT, ROOS). In Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$ schwerer löslich als das *α*-Chlorid (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). Beim Nitriren entstehen die Chloride der 1,6- und 1,7-Nitronaphtalinsulfonsäure.

Tetrachlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl_5$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Chlorids $C_{10}H_7.SO_2Cl$ in CS_2 oder $CHCl_3$ (WIDMAN, *B.* 12, 960). — Glänzende Würfel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und kochendem Eisessig. Giebt mit alkoholischem Kali Dichlornaphtalinsulfonsäure.

Bromid $C_{10}H_7.SO_2.Br$. *B.* Beim Behandeln von *β*-naphtalinsulfinsaurem Natrium mit Bromwasser (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 99). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 96—97°.

Jodid $C_{10}H_7.SO_2.J$. *B.* Aus *β*-naphtalinsulfinsaurem Natrium und Jod, gelöst in Alkohol (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 99). — Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 93—94°. Verhalten wie beim *α*-Derivat.

Amid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 212° (217° kor.) (CLÈVE, *Bl.* 25, 258). Schwer löslich in Wasser und Aether (MAIKOPAR). Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung *β*-Phtalsulfonsäure und *β*-Sulfaminphtalsäure.

Aethylamid $C_{10}H_7.SO_2.NH(C_2H_5)$. Tafeln. Schmelzp.: 82,5° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

β-**Naphtalinsulfoncyaminsäure** $C_{11}H_8N_2SO_2 + H_2O = C_{10}H_7.SO_2.NH.CN + H_2O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von (4,5 g) Natriumcyanamid mit (8 g) *β*-Naphtalinsulfonsäurechlorid und (100 g) Aether (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] 41, 111). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt bei 150° in *β*-Naphtalinsulfonsäureamid und Cyanursäure. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na.C_{11}H_7N_2SO_2 + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kochendem Alkohol und Essigester, leicht in Aceton, unlöslich in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in siedendem Alkohol, in kaltem Wasser, Aceton und Essigester, unlöslich in Aether. — Ag.Ā. Feine Nadeln.

Naphtalindisulfonsäuren $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160° entstehen, in etwa gleicher Menge, zwei isomere Disulfonsäuren. Erhitzt man länger und höher (z. B. 24 Stunden lang auf 180°), so ent-

steht fast nur β-Säure, da unter diesen Umständen die α-Säure in die β-Säure übergeht. Das Säuregemisch wird an Kali gebunden, die gemischten Kaliumsalze mit PCl_5 behandelt und die gebildeten Chloride durch Krystallisation aus heißem Benzol getrennt. Das Chlorid der β-Säure ist darin viel weniger löslich. Aus den Chloriden stellt man, durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, die Sulfonsäuren dar (MERZ, EBERT, *B.* 9, 592).

a. ***1,2-Naphtalindisulfonsäure.*** *B.* Durch Oxydation von 1-Thionaphtol-2-Sulfonsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (ARMSTRONG, WYNNE, *Proceed. chem. soc.* Nr. 126, 168). — $K_2.\bar{A} + {}^2/_3 H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

b. ***1,3-Naphtalindisulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-6,8-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen H (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 707). — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine, sehr lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Sehr löslich in Wasser.

Das Chlorid schmilzt bei 137°.

c. ***1,4-Naphtalindisulfonsäure.*** *B.* Analog der 1,2-Säure (ARMSTRONG, WYNNE). — $K_2.\bar{A} + 1^1/_3 H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Monokline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 160° (A., W.).

d. ***γ-1,5-Naphtalindisulfonsäure.*** *B.* Bei der Einwirkung von $OH.SO_2Cl$ auf Naphtalin (ARMSTRONG, *B.* 15, 205).

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 183°. Giebt mit PCl_5 1,5-Dichlornaphtalin.

e. ***δ-1,6-Naphtalindisulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben der α- und β-Säure, beim Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl auf 160° (ARMSTRONG, *B.* 15, 204). Aus β-Naphtalinsulfonsäure und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, J. 1886, 1577). — $Na_2.\bar{A} + 7H_2O$. Lange Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Kleine Prismen (aus Benzol), die an der Luft bald trübe werden. Schmelzp.: 128—129° (A., W.). Giebt mit PCl_5 1,6-Dichlornaphtalin.

f. ***1,7-Naphtalindisulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Naphtylamin-4,6-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen H (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 715).

Das Chlorid schmilzt bei 122,5°.

g. ***1,8-Naphtalindisulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Thionaphtolsulfonsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (ARMSTRONG, WYNNE, *Proceed. chem. soc.* Nr. 126, 168). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

h. ***β-2,6-Naphtalindisulfonsäure.*** Kleine Blättchen (MERZ, EBERT). Zerfließt sehr langsam an der Luft. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, β-Naphtolsulfonsäure und dann 2,6-Dioxynaphtalin. Verhält sich sonst ganz wie die α-Säure.

Salze: MERZ, EBERT. — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_6 + H_2O$. Warzen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 8,4 Thln. Wasser von 19°. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. Löslich in 19,2 Thln Wasser von 18°. — $Ca.\bar{A}$. Krystallisirt schwer. Löslich in 16,2 Thln. Wasser von 18°. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich nur sehr langsam wieder auf. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krusten. Das trockene Salz geht nur langsam in Lösung. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Krystallinische Krusten; in Wasser viel weniger löslich als das α-Salz.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226°. Nicht flüchtig. Löslich in 220,7 Thln. Benzol bei 14°. Wenig löslich in kaltem Eisessig, fast gar nicht in Aether.

Amid $C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Nadeln (aus siedendem Fuselöl). Schmilzt nicht bei 305°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

i. ***α-2,7-Naphtalindisulfonsäure.*** *B.* Siehe oben. Aus 2-Naphtylamin-3,6-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen H (PFITZINGER, DUISBERG, *B.* 22, 398). — Sehr zerfließliche, lange Nadeln. Wenig löslich in kalter, koncentrirter Salzsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in Naphtalin und Schwefelsäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Dioxynaphtalin. Mit überschüssigem Phosphorbromid entsteht 2,7-$C_{10}H_6Br_2$. — Die Salze krystallisiren leichter und sind in Wasser und Alkohol löslicher als jene der β-Säure. Sie verlieren alles Krystallwasser erst oberhalb 200°, zersetzen sich aber nicht bei 300°. Saure Salze existiren nicht. — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_6 + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,2 Thln. Wasser von 18°. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 1,4 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A} + 6H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 6,2 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Lange, breite Nadeln. 1 Thl. (wasserfrei) löst sich bei 19° in 82,2 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Vier- oder sechsseitige Platten (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158° (MERZ, EBERT); 162° (ARMSTRONG, *B.* 15, 204). Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in 7,5 Thln. Benzol bei 14°. Mäßig löslich in Aether, sehr leicht in Eisessig.

Amid $C_{10}H_{10}N_2S_2O_4 = C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 242—243°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Weingeist.

Naphtalintrisulfonsäuren $C_{10}H_8S_3O_9$. a. ***α-1.3,6-Säure.*** *B.* Aus α-Naphtylamintrisulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen H (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 715).
Das **Chlorid** schmilzt bei 191°.

b. ***2,3,6-Naphtalintrisulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Thionaphtol-6,7-Disulfonsäure und alkalischer Chamäleonlösung (ARMSTRONG, WYNNE, *Proceed. chem. soc.* Nr. 126, 168). — $K_3.\bar{A} + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle.
Chlorid $C_{10}H_5(SO_2Cl)_3$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 200° (A., W.).

Naphtalintetrasulfonsäure $C_{10}H_4(SO_3H)_4 + 4H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl und P_2O_5 auf 260° (SENHOFER, *B.* 8, 1486). Die rohe Säure wird an Baryt gebunden und das Baryumsalz bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Hierbei scheidet sich das Baryumsalz der einen Säure aus, während jenes einer isomeren Tetrasulfonsäure gelöst bleibt (SENHOFER, *M.* 3, 112). — Prismen. Hält bei 100° noch $4H_2O$, von denen bei 150° $2^1/_2 H_2O$ entweichen. Zersetzt sich erst oberhalb 170°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na_4.C_{10}H_4S_4O_{12} + 10H_2O$. Vierseitige Prismen. Verliert bei 100° $8H_2O$. — $K_4.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A}$ + 7 bis $15H_2O$. Schief abgestutzte Prismen. — $Pb_2.\bar{A} + 6H_2O$. Undeutlich krystallinische Masse; sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu_2.\bar{A} + 12H_2O$. Blaue Prismen, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem. Verliert bei 100° $7^1/_2$ und bei 150° $9H_2O$. — $Ag_4.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Fluornaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_7FlSO_3$. a. ***1,4-Fluornaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Aus 1,4-Nitronaphtalinsulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Fl (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln. Löslich in 358 Thln. Wasser. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Prismen.
Aethylester $C_{12}H_{11}FlSO_3 = C_{10}H_6FlSO_3.C_2H_5$. Monokline (BÄCKSTRÖM) Prismen. Schmelzp.: 93° (M.).
Chlorid $C_{10}H_6Fl.SO_2Cl$. Schmelzp.: 86° (M.).
Amid $C_{10}H_8FlNSO_2 = C_{10}H_6Fl.SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 204—205° (M.).

b. ***1,5-Fluornaphtalinsulfonsäure*** $C_{10}H_7FlSO_3 + 3H_2O = C_{10}H_6Fl.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Beim Eintragen von 1-Diazonaphtalin-5-Sulfonsäure in erwärmte Fluorwasserstoffsäure (MAUZELIUS, *B.* 22, 1844 u. *Privatmitth.*). — Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 105—106°. Verliert über Schwefelsäure $1^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle.
Methylester $C_{11}H_9FlSO_3 = C_{10}H_6FlSO_3.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (MAUZELIUS). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°.
Aethylester $C_{12}H_{11}FlSO_3 = C_{10}H_6FlSO_3.C_2H_5$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 79° (MAUZELIUS).
Chlorid $C_{10}H_6FlClSO_2 = C_{10}H_6Fl.SO_2Cl$. Rhombische (BÄCKSTRÖM) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 122—123° (MAUZELIUS). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in heifsem $CHCl_3$ und Eisessig und in Benzol.
Bromid $C_{10}H_6FlBrSO_2 = C_{10}H_6Fl.SO_2Br$. Trimetrische (BÄCKSTRÖM) Krystalle. Schmelzpunkt: 145° (MAUZELIUS).
Amid $C_{10}H_8FlNSO_2 = C_{10}H_6Fl.SO_2NH_2$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 196—197° (MAUZELIUS). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chlornaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_6Cl.SO_3H$. a. ***1,2-Chlornaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen von 1,2-Diazonaphtalinsulfonsäure in eine siedende Lösung von Cu_2Cl_2 in konc. Salzsäure (CLEVE, *B.* 24, 3474). — Silberglänzende Blätter (aus Wasser). — $Na.C_{10}H_6ClSO_3 + 4H_2O$. Dünne Blätter. — $K.\bar{A}$. Dünne Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, fettglänzende Schuppen.
Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6Cl.SO_3.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 104° (CLEVE). Leicht löslich in siedendem Alkohol.
Chlorid $C_{10}H_6Cl_2SO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 80° (CLEVE). Sehr leicht löslich in Aether, Eisessig und Benzol.
Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.NH_2$. Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 250° (CLEVE). Sehr schwer löslich in Alkohol.

b. ***1-Chlornaphtalin-3-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen der entsprechenden Diazonaphtalinsulfonsäure mit Salzsäure (CLEVE, *B.* 21, 3273). — $K.C_{10}H_6ClSO_3$. Dünne, glänzende Schuppen (aus Wasser). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.
Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6Cl.SO_3.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 76—79° (CLEVE).
Chlorid $C_{10}H_6Cl_2SO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 106° (CLEVE).

Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2NH_2$. Dreieckige Schuppen. Schmelzp.: 168° (CLEVE). Sehr schwer löslich in Wasser.

c. ***1,4-Chlornaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Aus α-Chlornaphtalin und Vitriolöl bei 140° (ZININ, *J. pr.* 33, 36). Aus 1,4-Naphtionsäure durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (CLEVE, *B.* 20, 73). — Kleine, glänzende Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—133° (ARNELL, *Privatmitth.*). Geht durch Erhitzen auf 150° in die 1,5-Säure über.

Salze: ARNELL, *Privatmitth.* — K.Ā. Rhombische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Langgestreckte, sechsseitige Tafeln. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blaugrün. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

Methylester $C_{11}H_9ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 83° (ARNELL).

Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (ARNELL). Monokline Krystalle (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 74).

Chlorid $C_{10}H_6Cl_2SO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Trikline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 95° (ARNELL). Giebt mit PCl_5 1,4-Dichlornaphtalin.

Bromid $C_{10}H_6ClSO_2Br$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 120° (ARNELL).

Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 187° (CLEVE).

d. ***1-Chlornaphtalin-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_7ClSO_3 + 2H_2O$. *B.* Durch Austausch von NO_2 gegen Cl in der α-Nitronaphtalinsulfonsäure (CLEVE, *B.* 20, 72). Beim 5—6stündigen Erhitzen auf 160° der 1,4-Sulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 714). Aus 1-Chlor-2-Naphtylamin-5-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen H (HELLSTRÖM, *Privatmitth.*). — Leicht lösliche Tafeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Giebt beim Behandeln mit PCl_5 1,5-Dichlornaphtalin. — Na.Ā (bei 100)°. Dünne Schuppen. — K.Ā (bei 100°). Silberglänzende Nadeln. Hält $1H_2O$ (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 658). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Schwer lösliches Pulver. — Ag.Ā. Dünne Täfelchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$. Große, monokline (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 73) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 46° (CLEVE).

Chlorid $C_{10}H_6ClSO_2.Cl$. Große, trimetrische (BÄCKSTRÖM) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 95° (CLEVE).

Bromid $C_{10}H_6ClSO_2.Br$. Schmelzp.: 110° (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Amid $C_{10}H_6ClSO_2.NH_2$. Silberglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226° (CLEVE).

e. ***1-Chlornaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor (CLEVE, *B.* 20, 74). — Honigdicke Masse oder rhombische Tafeln. — K.Ā. Sehr dünne, glänzende Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schwer lösliches Krystallpulver.

Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$. Monokline (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 75) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 111° (CLEVE). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol).

Chlorid $C_{10}H_6ClSO_2.Cl$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 114—115° (CLEVE).

Amid $C_{10}H_6ClSO_2.NH_2$. Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216° (CLEVE).

f. ***1-Chlornaphtalin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Aminonaphtalin-7-Sulfonsäure (CLEVE, *B.* 25, 2480). — Nadeln. Leicht löslich. — $K.C_{10}H_6ClSO_3$. Lange Nadeln. Hält $1H_2O$ (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 658). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen. — Ag.Ā. Glänzende Blättchen.

Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$. Große Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90° (CLEVE).

Chlorid $C_{10}H_6Cl_2SO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.Cl$. Große Krystalle. Schmelzp.: 94° (CLEVE). Leicht löslich in Eisessig, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroïn.

Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 181° (CLEVE), 185—186° (A., W.).

g. ***1-Chlornaphtalin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes der 1,8-Nitronaphtalinsulfonsäure mit PCl_5, in Gegenwart von CS_2 (CLEVE, *B.* 23, 962). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen. — Ag.Ā. Diamantglänzende Prismen.

Methylester $C_{11}H_9ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70° (CLEVE).

Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$. Sechsseitige, monokline (BÄCKSTRÖM, *B.* 23, 962) Tafeln. Schmelzp.: 67,5° (CLEVE).

Chlorid $C_{10}H_6ClSO_2.Cl$. Schuppen. Schmelzp.: 101° (CLEVE). Sehr löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6ClSO_2.NH_2$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—197° (CLEVE). Schwer löslich in Alkohol.

h. ***2-Chlornaphtalin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2,5-Aminonaphtalinsulfonsäure (CLEVE, *B.* 25, 2481; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 658). — Tafeln. — $Na.C_{10}H_6ClSO_3 + H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Fettglänzende Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Schwer lösliche, fettglänzende Schuppen. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Dünne Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 114,5° (CLEVE).

Chlorid $C_{10}H_6Cl_2SO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.Cl$. Schmelzp.: 69° (CLEVE). Leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn.

Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.NH_2$. Silberglänzende Schuppen. Schmelzp.: 214° (CLEVE).

i. ***2-Chlornaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von β-Chlornaphtalin mit schwach rauchender Schwefelsäure entstehen 2,6- und 2,8-Chlornaphtalinsulfonsäure, welche man durch Darstellung der Bleisalze trennt. Das Salz der 2,6-Säure ist weniger löslich (ARNELL, *Bl.* 45, 184 u. *Privatmitth.*). Entsteht auch aus 2-Naphtylamin-6-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (FORSLING, *B.* 20, 80). — Liefert mit überschüssigem PCl_5 2,6-Dichlornaphtalin. — $K.\bar{A}$ (bei 180°). Dünne Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr schwer lösliche Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr schwer lösliche Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Silberglänzende Tafeln.

Methylester $C_{11}H_9ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.CH_3$. Blätter. Schmelzp.: 89° (ARNELL).
Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 78—79° (A.).
Chlorid $C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 110,5° (ARNELL).
Bromid $C_{10}H_6ClSO_2Br$. Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 126° (F.).
Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 183—184° (FORSLING).

k. ***2,7-Chlornaphtalinsulfonsäure*** $C_{10}H_6Cl.SO_3H + 4H_2O$. *B.* Aus 2,7-Aminonaphtalinsulfonsäure (CLEVE, *B.* 25, 2482). — Grofse, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 68°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 118°. — $K.C_{10}H_6ClSO_3 + H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nädelchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Schwer lösliche, glänzende Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Silberglänzende Blättchen.

Methylester $C_{11}H_9ClSO_3 = C_{10}H_6Cl.SO_3.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 89° (CLEVE). Ziemlich löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6Cl.SO_3.C_2H_5$. Schmelzp. 65° (CLEVE).

Chlorid $C_{10}H_6Cl_2SO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: 86,5° (CLEVE). Leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig, CS_2 und Benzol.

Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.NH_2$. Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 176° (CLEVE). Leicht löslich in Alkohol.

l. ***2-Chlornaphtalin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Siehe oben (ARNELL, *Privatmitth.*). Entsteht auch aus β-Naphtylaminsulfonsäure (dargestellt aus β-Naphtylamin und H_2SO_4) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (FORSLING, *B.* 19, 1716). Aus der β-Aminonaphtalinsulfonsäure, welche in das bei 61,5° schmelzende Dichlornaphtalin übergeführt werden kann, durch Austausch von NH_2 gegen Cl (FORSLING, *B.* 21, 2802). — Liefert mit PCl_5 2,8-Dichlorbenzol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schuppen. Wenig löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flocken oder warzige Anhäufungen von Tafeln.

Methylester $C_{11}H_9ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.CH_3$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 115° (ARNELL).

Chlorid $C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 129° (ARNELL).

Bromid $C_{10}H_6Cl.SO_2Br$. Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139° (FORSLING, *B.* 21, 2803). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 235° (FORSLING, *B.* 21, 2803).

Chlornaphtalindisulfonsäuren $C_{10}H_7ClS_2O_6$. a. ***1-Chlornaphtalin-3,8-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Naphtylamin-3,8-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 708). — Das **Chlorid** schmilzt bei 110°.

b. ***1-Chlornaphtalin-4,6-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Naphtylamin-4,6-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 715). Das **Chlorid** schmilzt bei 126—127°.

c. ***1-Chlornaphtalin-4,7-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 1,4-Chlornaphtalinsulfonsäure und rauch. Schwefelsäure bei 100° (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 709). Aus der entsprechenden 1-Naphtylamindisulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (A., W.).
Das in Prismen krystallisirende Chlorid schmilzt bei 107°.

d. ***1-Chlornaphtalin-4,8-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Naphtylamin-4,8-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 715).
Das **Chlorid** schmilzt bei 182°.

e. ***2-Chlornaphtalin-1,5-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-1,5-Disulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE).
Das **Chlorid** schmilzt bei 158°.

f. ***2-Chlornaphtalin-1,6-Disulfonsäure.*** *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von β-Diazonaphtalindisulfonsäure in eine Lösung von Cu_2Cl_2 in konc. Salzsäure (FORSLING, *B.* 21, 3497). — $K_2.C_{10}H_5ClS_2O_6 + 5H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser.
Chlorid $C_{10}H_5Cl_3S_2O_4 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Dicke Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 124,5° (FORSLING, *B.* 21, 3498). Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn. Liefert mit PCl_5 1,2,6-Trichlornaphtalin.

g. ***2-Chlornaphtalin-3,6-Disulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden 2-Naphtylamin-3,6-Disulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 707).
Das **Chlorid** schmilzt bei 165°.

h. ***2-Chlornaphtalin-3,7-Disulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden 2-Naphtylamin- (oder 2-Naphtol-) 3,7-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 (resp. OH) gegen Cl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 716).
Das **Chlorid** schmilzt bei 176°.

i. ***2-Chlornaphtalin-4,6-Disulfonsäure.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel der 6,8-Disulfonsäure, aus 2-Chlornaphtalin-6-Sulfonsäure und $H_2S_2O_7$ (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 717).
Das **Chlorid** schmilzt bei 148°.

k. ***2-Chlornaphtalin-4,7-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Chlornaphtalin-7-Sulfonsäure und $H_2S_2O_7$ (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 717).
Das **Chlorid** schmilzt bei 174°.

l. ***2-Chlornaphtalin-5,7-Disulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Naphtylamindisulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 716).
Das **Chlorid** schmilzt bei 156°.

m. ***2-Chlornaphtalin-6,8-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Chlornaphtalin-8-Sulfonsäure oder 2-Chlornaphtalin-6-Sulfonsäure und $H_2S_2O_7$ (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 717).
Das **Chlorid** schmilzt bei 170°.

Chlornaphtalin-2,4,7-Trisulfonsäure $C_{10}H_7ClS_3O_9$. *B.* Aus α-Naphtylamintrisulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 715).
Das **Chlorid** schmilzt bei 215°.

Dichlornaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_5Cl_2.SO_3H$. a. ***1,2-Dichlornaphtalin-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_6Cl_2SO_3 = C_{10}H_5Cl_2.SO_3H$. *B.* Aus Chlornaphtylaminsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (HELLSTRÖM, *Privatmitth.*). Entsteht, neben der 6-Sulfonsäure, aus 1,2-$C_{10}H_6Cl_2$, gelöst in CS_2, und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 711). Man trennt die aus Benzol krystallisirten Chloride der Säuren mechanisch. Aus 2-Chlor-1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Cl (CLEVE, *Privatmitth.*). — Das Kaliumsalz liefert mit überschüssigem PCl_5 1,2,5-Trichlornaphtalin.
Chlorid $C_{10}H_5Cl_3SO_2 = C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 106° (H.). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.
Amid $C_{10}H_7Cl_2SO_2 = C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Kurze, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 223° (HELLSTRÖM).

b. ***1,2-Dichlornaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1,2-Dichlornaphtalin und H_2SO_4; aus 1-Chlor-2-Naphtylamin-6-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 659, 711). Aus 2-Chlor-1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure u. s. w. (CLEVE). — Amorph. — Na.Ā. Tafeln. — K.Ā. Platte, schwer lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Fast unlösliches Krystallpulver. Verliert, über Schwefelsäure, $5H_2O$.
Aethylester $C_{12}H_{10}Cl_2SO_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 128° (CL.).
Chlorid $C_{10}H_5Cl_3NSO_2$. Schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 167° (CL.).
Amid $C_{10}H_7Cl_2SO_2$. Sehr schwer lösliche Nädelchen. Schmelzp.: 192° (CL.).

c. ***1,2-Dichlornaphtalin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Amino-2-Chlornaphtalin-7-Sulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 659; CLEVE, *B.* 25, 2487). — Bei der Destil-

lation des Kaliumsalzes mit H_3PO_4, im Dampfstrom, entsteht 1,2-Dichlornaphtalin. — $Na.C_{10}H_5Cl_2SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Hält 1 Mol. H_2O (A., W.). — K.Ā. Kleine, schwer lösliche Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{10}Cl_2SO_3 = C_{10}H_5Cl_2.SO_3.C_2H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123° (CLEVE). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_3SO_2 = C_{10}H_5Cl_2.SO_2.Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 124° (CLEVE). Leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Amid $C_{10}H_7Cl_2NSO_2 = C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Krystalle. Schmelzp.: 227° (CLEVE). Schwer löslich in Alkoho.

d. ***1,2-Dichlornaphtalin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Chlor-1-Nitronaphtalin-8-Sulfonsääre durch Austausch von NO_2 gegen Cl (CLEVE, *Privatmitth.*). - Bei der Destillation im Dampfstrome entsteht 1,2-Dichlornaphtalin und beim Behandeln mit PCl_5 1,2,8-Trichlornaphtalin.

Aethylester $C_{12}H_{10}Cl_2SO_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 132° (CL.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_3SO_2$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138° (CL.).

Amid $C_{10}H_7Cl_2NSO_2$. Schwer lösliche, fettglänzende Schuppen. Schmelzp.: 221° (CL.).

e. ***1,3-Dichlornaphtalin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Kochen des Tetrachlorids der α-Naphtalinsulfonsäure mit alkoholischem Kali (WIDMAN, *B.* 12, 2231). $C_{10}H_7.SO_2Cl_5 + H_2O = C_{10}H_5Cl_2.SO_3H + 3HCl$. Entsteht, neben der 7-Sulfonsäure, aus 1,3-Dichlornaphtalin, gelöst in CS_2, und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 712). — Lange, platte, glänzende Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. Giebt beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorchlorid 1,3,5-Trichlornaphtalin. — Die Salze krystallisiren und lösen sich schwer in Wasser. — $Na.C_{10}H_5Cl_2SO_3 + 2H_2O$. Lange, platte Säulen. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln. Verliert $1H_2O$ im Exsiccator. 1 Thl. des bei 100° getrockneten Salzes löst sich in 115 Thln. Wasser bei 15°. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen; löslich in 145 Thln. siedendem Wasser und in 1270 Thln. bei 14°. — $Ba.\bar{A}_2$. Aeufserst kleine und feine Nädelchen. Löslich in 1650 Thln. kalten Wassers. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blätter. — Das in kleinen Nadeln krystallisirende Bleisalz löst sich in 700 Thln. kalten Wassers. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Schuppen oder Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145° (WIDMAN, *B.* 12, 2229). Leicht löslich in Benzol und in kochendem Eisessig.

Amid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Platte Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 250° (W., *B.* 12, 2233), bei 272° (A., W.). Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

f. ***1,3-Dichlornaphtalin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 160° von $1,3-C_{10}H_6Cl_2$ mit SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE).

Das **Chlorid** schmilzt bei 121°; — das **Amid** schmilzt bei 228°.

g. ***1,4-Dichlornaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Zersetzen des Tetrachlorids der β-Naphtalinsulfonsäure mit alkoholischem Kali (WIDMAN, *B.* 12, 963). Aus 1,4-Dichlornaphtalin und rauchender Schwefelsäure bei 160° (ARNELL, *Privatmitth.*). Aus 4-Chlor-1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Cl (CLEVE). — Eine ziemlich koncentrirte warme Lösung der Säure erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Die Salze sind meist schwer löslich, und manche von ihnen scheiden sich, wie die freie Säure, in gallertartigen Massen aus, die aus äufserst feinen, mikroskopischen Nadeln bestehen. Beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorchlorid liefert die Säure 1,4,6-Trichlornaphtalin. — $K.C_{10}H_5Cl_2SO_3 + 5H_2O$. Scheidet sich aus einer warmen, nicht gesättigten Lösung gallertartig ab. Löslich in 40 Thln. Wasser von 14°. Krystallisirt aus siedend heifser, koncentrirter Lösung mit $2\frac{1}{2}H_2O$ und beim Eindampfen der Lösung mit $1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in 760 Thln. Wasser von 15°. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nädelchen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 13H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert im Exsiccator $2\frac{1}{2}H_2O$. 1 Thl. dieses $1\frac{1}{2}H_2O$ haltenden Salzes löst sich in 450 Thln. kalten Alkohols (spec. Gew. = 0,82). — $Mn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blätter; sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Feine Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 133° (WIDMAN, *B.* 12, 961). Leicht löslich in Benzol und CS_2.

Amid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Kugelförmig vereinigte, äufserst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 245° (W.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

h. ***1,5-Dichlornaphtalin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 5-Chlor-1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Cl (CLEVE, *Privatmitth.*). — Beim Er-

hitzen des Chlorids dieser Säure mit koncentrirter HCl auf 250° entsteht 1,5-Dichlornaphtalin.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_3SO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 124° (CL.).

Amid $C_{10}H_7Cl_2NSO_2$. Täfelchen. Schmelzp.: 282° (CL.). Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

i. ***1,5-Dichlornaphtalin-3-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1,5-$C_{10}H_6Cl_2$ und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 711).

Das **Chlorid** schmilzt bei 139,5°; — das **Amid** schmilzt bei 204°.

k. ***1,6-Dichlornaphtalin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1,6-Dichlornaphtalin und einem Gemisch aus gleichen Vol. rauchender Schwefelsäure und Vitriolöl (CLEVE, *B.* 24, 3477). — Feine, mikroskopische Nadeln (aus Wasser).

Salze: CLEVE. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Silberglänzende, platte Nadeln oder Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Dünne, glänzende Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Dünne Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Dünne, silberglänzende Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellblaue Tafeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Silberglänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{11}H_8Cl_2SO_3 = C_{10}H_5Cl_2.SO_3.CH_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138° (CLEVE).

Aethylester $C_{12}H_{10}Cl_2SO_3 = C_{10}H_5Cl_2.SO_3.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 154° (CLEVE).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_3SO_2 = C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 151° (CLEVE).

Amid $C_{10}H_7Cl_2NSO = C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Atlasglänzende, platte Nadeln. Schmelzp.: 217° (CLEVE). Schwer löslich in kaltem Wasser.

l. ***1,7-Dichlornaphtalin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1,7-$C_{10}H_6Cl_2$ und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 712).

Das **Chlorid** schmilzt bei 118°; — das **Amid** schmilzt bei 226°.

m. ***1,8-Dichlornaphtalin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1,8-$C_{10}H_6Cl_2$, gelöst in CS_2, und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 711). Aus 8-Chlor-1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure (CLEVE, *Privatmitth.*). — Prismen. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Feine, schwer lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{10}Cl_2SO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 106° (CL.).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_3SO_2$. Schmelzp.: 116° (CL.). Leicht löslich in CS_2 und Benzol.

Amid $C_{10}H_7Cl_2NSO_2$. Täfelchen. Schmelzp.: 229° (CL.).

n. ***2,3-Dichlornaphtalin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 6-Sulfonsäure, aus 2,3-$C_{10}H_6Cl_2$, gelöst in CS_2, und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 712).

Das **Chlorid** schmilzt bei 142°; — das **Amid** schmilzt bei 268°.

o. ***2,3-Dichlornaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Siehe die 6-Sulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE).

Das **Chlorid** schmilzt bei 178°.

p. ***2,6-Dichlornaphtalin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2,6-$C_{10}H_6Cl_2$, gelöst in CS_2, und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 712).

Das **Chlorid** schmilzt bei 136°; — das **Amid** schmilzt bei 269°.

q. ***2,7-Dichlornaphtalin-3-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2,7-$C_{10}H_6Cl_2$, gelöst in CS_2, und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 712).

Das **Chlorid** schmilzt bei 136°; — das **Amid** schmilzt bei 269°.

Trichlornaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_5Cl_3SO_3 = C_{10}H_4Cl_3.SO_3H$. a. ***1,2,3-Trichlornaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Aus 1,2,3-$C_{10}H_5Cl_3$ und $H_2S_2O_7$ (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 710). — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Wenig löslich in Wasser.

Das **Chlorid** schmilzt bei 182°; — das **Amid** schmilzt bei 296°.

b. ***1,2,4-Trichlornaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Aus 1,2,4-$C_{10}H_5Cl_3$ und SO_3HCl (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 710). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nädelchen.

Das **Chlorid** schmilzt bei 157—158°; — das **Amid** schmilzt bei 235°.

Tetrachlornaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_3Cl_4.SO_3H$. *B.* Aus (β?)-Tetrachlornaphtalin und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 300). — $K.C_{10}H_3Cl_4SO_3$. Krystallinische Flocken. Leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Bromnaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_6Br.SO_3H$. a. ***1-Bromnaphtalin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Auflösen von α-Bromnaphtalin in rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 298). Man sättigt die Säure mit Kali und krystallisirt das Kaliumsalz aus Alkohol um. — Breite Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 138—139° (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303). Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid β-Dibromnaphtalin; einmal wurde aber auch ε-Dibromnaphtalin erhalten. (Es entstehen also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-$C_{10}H_7Br$ zwei Sulfonsäuren (?) (JOLIN, *Bl.* 28, 516). Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Phtalsäure. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, kein Bromnaphtol (MELDOLA, *B.* 12, 1964).

Salze: OTTO, *A.* 147, 184. — $Ca(C_{10}H_6BrSO_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_6Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 86—87° (JOLIN). Bei der Darstellung des Chlorids (aus dem Natriumsalz mit PCl_5) entsteht auch das isomere, in Nadeln krystallisirende und bei 115—116° schmelzende Bromid der Chlornaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6Cl.SO_2Br$ (GESSNER, *B.* 9, 1504).

Bromid $C_{10}H_6Br.SO_2Br$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 114,5° (JOLIN).

Amid $C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 190° (JOLIN), 195° (OTTO). Schwer löslich in heifsem Wasser, viel leichter in heifsem Alkohol.

b. ***1-Bromnaphtalin-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_7BrSO_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von α-Naphtalinsulfonsäure mit Brom (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS). Aus 1,5-Naphtylaminsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (MAUZELIUS, *B.* 20, 3405). — Schuppen. Schmelzp.: 126—127° (M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid γ-Dibromnaphtalin.

Salze: MAUZELIUS, *Privatmitth.* — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). Tafeln. — $K.C_{10}H_6BrSO_3$. Spiefse. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Blätter. 1 Thl. löst sich bei 14° in 183 Thln. und in 40 Thln. kochenden Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Undeutliche Krystalle. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° in 200 Thln. und in 50 Thln. kochenden Wassers. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Schwer lösliche, glänzende Blätter. — $Ag.\bar{A}$. Hellgelbe, glänzende Schuppen (M.). Ziemlich schwer löslich.

Methylester $C_{11}H_9BrSO_3 = C_{10}H_6BrSO_3.CH_3$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 77° (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Aethylester $C_{12}H_{11}BrSO_3 = C_{10}H_6Br.SO_3.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 51° (MAUZELIUS, *B.* 20, 3407). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Propylester $C_{13}H_{13}BrSO_3 = C_{10}H_6BrSO_3.C_3H_7$. a. Mit Normalpropyl. Monokline Prismen oder Tafeln (BÄCKSTRÖM). Schmelzp.: 57—57,5° (MAUZELIUS).

b. Mit Isopropyl. Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 74° (M.).

Chlorid $C_{10}H_6Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol oder Aether (JOLIN, *Bl.* 28, 517). Trikline, würfelförmige Krystalle (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 3406). Schmelzp.: 95° (MAUZELIUS, *B.* 20, 3405 u. *Privatmitth.*). Leicht löslich in $CHCl_3$.

Bromid $C_{10}H_6Br_2SO_2 = C_{10}H_6Br.SO_2Br$. Würfelförmige Krystalle. Schmelzp.: 116 bis 117° (M.).

Amid $C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Nadeln (JOLIN). Schmelzp.: 232—233° (MAUZELIUS).

c. ***Brom-β-Naphtalinsulfonsäure.*** *B.* Durch Bromiren von β-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS). — Mikrokrystallinische Masse. Schmelzp.: 62°. Löslich in Aether (Unterschied von Brom-α-Naphtalinsulfonsäure und von p-$C_{10}H_6Br.SO_3H$). — $K.C_{10}H_6BrSO_3$. Kleine Täfelchen.

d. ***2-Bromnaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden β-Naphtylaminsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (FORSLING, *B.* 22, 1400 u. *Privatmitth.*). — Aeufserst leicht löslich in Wasser. Giebt mit viel PBr_5 das bei 158° schmelzende Dibromnaphtalin. — $NH_4.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallpulver. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallpulver. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus seideglänzenden Nadeln bestehend.

Chlorid $C_{10}H_6BrSO_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 122° (F.).

Bromid $C_{10}H_6Br_2SO_2 = C_{10}H_6Br.SO_2Br$. Kleine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 118° (FORSLING). Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Amid $C_{10}H_8BrNSO_2 = C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207° (F.). Leicht löslich in absolutem Alkohol.

e. ***2-Bromnaphtalin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-5-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (LINDALL, *B.* 24 [2] 706).

Das **Chlorid** schmilzt bei 77°. — Das **Amid** schmilzt bei 217° (L.).

f. ***2-Bromnaphtalin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (LINDALL, *B.* 24 [2] 706).

Das **Chlorid** schmilzt bei 100°. — Das **Amid** schmilzt bei 218°.

g. ***2-Bromnaphtalin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden β-Naphtylaminsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (FORSLING, *B.* 22, 1402). — Liefert mit viel PBr_5 das bei 75° schmelzende Dibromnaphtalin. — K.Ā + H_2O (über H_2SO_4 getrocknet).

Das **Chlor d** schmilzt bei 147° (LINDALL, *B.* 24 [2] 706).

Bromid $C_{10}H_6Br_2SO_2 = C_{10}H_6Br.SO_2Br$. Breite Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 151° (FORSLING). Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Das **Amid** schmilzt bei 209° (L.).

Dibromnaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_5Br_2.SO_3H$. a. ***1,4-Dibromnaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Bromiren von β-Naphtalinsulfonsäure (JOLIN, *Bl.* 28, 517). Beim Bromiren von 1,6-Naphtalindisulfonsäure (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 749). — Krystallinisch. Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid γ-Tribromnaphtalin.

Aethylester $C_{12}H_{10}Br_2SO_3 = C_{10}H_5Br_2.SO_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 150—157° (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 749).

Chlorid $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 108—109° (JOLIN).

Amid $C_{10}H_5Br_2.SO_2.NH_2$. Krusten. Schmelzp.: 237—238° (JOLIN).

b. ***1,5-Dibromnaphtalinsulfonsäure.*** — **Chlorid** $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Schmelzp.: 175° (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 749).

c. ***α-1,3-Dibromnaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben der β-Säure, aus 1,3-Dibromnaphtalin (1 Thl.) und 2 Thln. H_2SO_4 bei 100° (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 749).

Chlorid $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Schmelzp.: 157°.

d. ***β-1,3-Dibromnaphtalinsulfonsäure.*** — **Chlorid** $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Schmelzpunkt: 128° (A., R.).

e. ***1,7-Dibromnaphtalinsulfonsäure.*** — **Chlorid** $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Schmelzp.: 113° (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 749).

f. ***1,6-Dibromnaphtalinsulfonsäure.*** — **Chlorid** $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Schmelzp.: 145° (ARMSTRONG, ROSSITER).

Jodnaphtalinsulfonsäure. a. ***1-Jodnaphtalin-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_7JSO_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Eintragen von α-Diazonaphtalinsulfonsäure in erwärmte Jodwasserstoffsäure (von 40%) (MAUZELIUS, *B.* 22, 2820). — Tafeln. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Wasser. — $NH_4.C_{10}H_6JSO_3$. — Na.Ā + H_2O. Undeutliche Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — K.Ā + H_2O. Glänzende Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Ca.Ā$_2$ + $2H_2O$. Glänzende Schuppen. Schwer löslich in Wasser. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Kleine Schuppen. Löst sich in 430 Thln. kalten und 100 Thln. siedenden Wassers. — Zn.Ā$_2$ + $6H_2O$. Glänzende Schuppen. — Pb.Ā$_2$ + $4H_2O$. Schwer löslich. — Mn.A$_2$ + $4H_2O$. Krystallinisch. Schwer löslich. — Cu.Ā$_2$ + $4H_2O$. Undeutliche, grünlich-weiſse Nädelchen. Schwer löslich. — Ag.Ā. Glänzende Blätter. Löst sich in 150 Thln. kalten Wassers.

Methylester $C_{11}H_9JSO_3 = C_{10}H_6J.SO_3.CH_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59 bis 60° (MAUZELIUS). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethylester $C_{12}H_{11}JSO_3 = C_{10}H_6J.SO_3.C_2H_5$. Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75° (MAUZELIUS, *Privatmitth.*).

Normalpropylester $C_{13}H_{13}JSO_3 = C_{10}H_6J.SO_3.C_3H_7$. Trimetrische (BÄCKSTRÖM) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67° (M.).

Isopropylester $C_{13}H_{13}JSO_3 = C_{10}H_6J.SO_3.C_3H_7$. Lange, monokline (BÄCKSTRÖM) Prismen (aus Isopropylalkohol). Schmelzp.: 90° (M.).

Chlorid $C_{10}H_6ClJSO_2 = C_{10}H_6J.SO_2Cl$. Groſse, monokline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 114° (MAUZELIUS, *B.* 22, 2822). Leicht löslich in $CHCl_3$, heiſsem Eisessig und in Benzol, schwer in Ligroïn.

Bromid $C_{10}H_6BrJSO_2 = C_{10}H_6J.SO_2Br$. Kurze Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 153° (M.).

Amid $C_{10}H_8JNSO_2 = C_{10}H_6J.SO_2NH_2$. Kleine, glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 239° (MAUZELIUS).

b. ***2-Jodnaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2,6-Naphtylaminsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (HOULDING, *B.* 24 [2] 706). — Na.Ā + 1 H_2O. Krystallisirt auch wasserfrei. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Krystallisirt auch wasserfrei.

Das Chlorid schmilzt bei 140°. — **Das Amid** schmilzt bei 220° (H.).

c. ***2-Jodnaphtalin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Aus β-Jodnaphtalin und H_2SO_4 (HOULDING). Aus der entsprechenden Naphtylaminsulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 707).

Das Chlorid schmilzt bei 92,5° (H.), 164—165° (A., W.). — **Das Amid** schmilzt bei 211° (H.), 240° (A., W.).

d. ***2-Jodnaphtalin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 707).

Das Chlorid schmilzt bei 100°. — **Das Amid** schmilzt bei 210°.

e. ***2-Jodnaphtalin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-5-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 707).

Das Chlorid schmilzt bei 92,5°. — **Das Amid** schmilzt bei 213°.

Nitronaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6(NO_2).SO_3H$. a. ***1-Nitronaphtalin-3-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Nitriren der β-Naphtalinsulfonsäure (CLEVE, *B.* 19, 2179). — Leicht löslich. — K.Ā (bei 100°). Feine, schwer lösliche Nadeln. — Ba.$Ā_2$ + 3 H_2O. Kleine Nadeln. — Pb.$Ā_2$ + 3 H_2O. Schwer lösliche Nadeln. — Doppelsalz mit Bleiacetat $C_{10}H_6NSO_5.Pb.C_2H_3O_2$. Schwer lösliche Nadeln. — Ag.Ā (bei 100°). Leicht lösliche Nädelchen.

Aethylester $C_{12}H_{11}NSO_5 = C_{10}H_6NSO_5.C_2H_5$. Blassgelbe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114,5° (CLEVE). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Kleine, blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 139,5 — 140° (CLEVE, *B.* 19, 2181). Sehr schwer löslich in Eisessig. Liefert mit überschüssigem PCl_5 1,3-Dichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_8N_2SO_4 = C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 225° (CLEVE).

b. ***1-Nitronaphtalin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 1,5- und 1,8-Säure beim Eintragen von 10 Thln. des Natriumsalzes der α-Naphtalinsulfonsäure in ein Gemisch aus 7,5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLEVE, *B.* 23, 958). — Krystallinisch. Leicht löslich. — Na.Ā + H_2O. Sehr leicht lösliche Nadeln. — K.Ā. Silberglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ca.$Ā_2$ + 2 H_2O. Silberglänzende Blättchen. 1 Thl. löst sich bei 17° in 37 Thln. und bei 100° in 16 Thln. Wasser. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Kleine Nadeln. Löslich in 66 Thln. kalten und in 33 Thln. kochenden Wassers. — Pb.$Ā_2$ + 6 H_2O. Leicht lösliche Warzen. — Ag.Ā. Nadeln. Ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Methylester $C_{11}H_9NSO_5 = C_{10}H_6NSO_5.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 117° (CLEVE). Schwer löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{12}H_{11}NSO_5 = C_{10}H_6NSO_5.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 93° (CLEVE).

Chlorid $C_{10}H_6NSO_4.Cl$. Grofse Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 99° (CLEVE).

Amid $C_{10}H_8N_2SO_4 = C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Oktaëder oder Schuppen. Schmelzp.: 186° (CLEVE).

c. ***1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_6(NO_2).SO_3H + 4 H_2O$. *B.* Beim Auflösen von α-Nitronaphtalin in rauchender Schwefelsäure (LAURENT). Beim Nitriren von α-Naphtalinsulfonsäure (CLEVE, *Bl.* 24, 507). — *D.* Siehe 1,8-Nitronaphtalinsulfonsäure (ERDMANN, *A.* 275, 246). Man erhitzt 1 Thl. des Chlorids mit 3 Thln. Wasser auf 130° und fällt die Lösung durch das halbe Vol. H_2SO_4. — Hellgelbe, flache Nadeln. Löslich in Alkohol, wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure. Schmeckt sehr bitter. Verliert im Exsiccator 2 H_2O. Zerfällt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, sofort in Schwefelsäure und α-Naphtylamin (CLAUS, *B.* 10, 1304).

Salze: CLEVE. — $NH_4.C_{10}H_6(NO_2)SO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$. — Na.Ā + $\frac{1}{2}$ H_2O. Tafeln. — K.Ā + H_2O. Grofse Tafeln (aus verdünnten Lösungen). Krystallisirt, aus heifsen koncentrirten Lösungen, in wasserfreien, feinen, glänzenden Blättchen (ERDMANN). 1 Thl. löst sich bei 17° in 25 Thln. Wasser; 100 Thle. siedender Alkohol lösen 0,16 Thle. — Mg.$Ā_2$ + 3 H_2O. — Ca.$Ā_2$ + 2 H_2O. Flache Nadeln. 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,34 g und bei 100° 7.5 g. 1000 Thle. kochender absoluter Alkohol lösen 1,16 g (ERDMANN). Ba.$Ā_2$ + 3 H_2O. Aehnelt dem Calciumsalz. — Zn.$Ā_2$ + 6 H_2O. — Pb.$Ā_2$ + 3 H_2O. Blättchen. — Mn.$Ā_2$ + 2 H_2O. Tafeln. — Cu.$Ā_2$ + 4 H_2O. Prismen. — Ag.Ā. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser. — Nach SCHMIDT und SCHAAL (*B.* 7, 1369) sollen das Ca-, Ba- und Ag-Salz mit 1 H_2O in Warzen und das Bleisalz mit 2 H_2O in Blättchen krystallisiren.

Methylester $C_{11}H_9NSO_5 = C_{10}H_6NSO_5.CH_3$. Breite Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 117,5° (ERDMANN).

Aethylester $C_{12}H_{11}NSO_5 = C_{10}H_6NSO_5.C_2H_5$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 101° (CLEVE). Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und Aether.

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 113° (C.). Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol (ERDMANN).

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbliche, flache Prismem. Schmelzp.: 225° (CL.); 229° (E.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in kochendem Alkohol. Wird von Jodwasserstoff zu Aminonaphtalinsulfonsäureamid und Diaminodinaphtyldisulfid reducirt.

d. ***1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Nitriren von β-Naphtalinsulfonsäure entstehen 3 Nitrosulfonsäuren. Man trennt sie durch Darstellung der Baryumsalze, wobei zunächst das weniger lösliche Salz der 1,6-Säure sich abscheidet. Aus dem übrig bleibenden Gemisch der Säuren stellt man die Chloride dar und trennt diese durch Krystallisation aus Eisessig oder CS_2. Das Chlorid der 1,7-Säure ist weniger löslich (CLEVE, *Bl.* 26, 444). Entsteht, neben 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäure und 1-Nitro-7-Naphtalinsulfonsäure, beim Erwärmen von α-Nitronaphtalin mit 2 Thln. Vitriolöl und (1 Thl.) rauchender Schwefelsäure (PALMAER, *B.* 21, 3261). Das Chlorid der Säure entsteht, neben dem Chloride der 1,7-Säure, beim Eintragen, innerhalb von 10 Minuten, von 120 g fein gepulvertem β-Naphtalinsulfonsäurechlorid in 600 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,475) (ERDMANN, *A.* 275, 236). Man gießt auf Eis und trennt die gefällten Chloride durch CS_2, welcher das 1,7-Chlorid ungelöst lässt. Man erhitzt 1 Thl. des Chlorids mit 3 Thln. Wasser auf 130° und bindet die freie Säure zunächst an NH_3. — Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $NH_4.\bar{A}$. Große, citronengelbe, glänzende Blätter. Löslich in 13 Thln. kalten Wassers (E.). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe Krusten, ziemlich leicht löslich. — $K.\bar{A}$. Dünne Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3,5 Thle. (E.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dünne, gelbe Blättchen. Löslich in 782 Thln. Wasser von 22°. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Körner. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grüne Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Wenig löslich.

Aethylester $C_{10}H_6(NO_2).SO_3.C_2H_5$. Kleine, gelbliche, flache Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Monokline (BÄCKSTRÖM, *B.* 21, 3263) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 125,5° (CLEVE). Giebt mit PCl_5 1,6-Dichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 180° (CL.); 184° (PALMAER, *B.* 21, 3263). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

e. ***1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäure.*** *B.* und *D.* siehe 1-Nitro-6-Naphtalinsulfonsäure (CLEVE, *Bl.* 29, 414). Entsteht, neben 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäure und 1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure, bei zehnstündigem Erwärmen von α-Nitronaphtalin mit (2 Thln.) Vitriolöl und (1 Thl.) rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (PALMAER, *B.* 21, 3260). — *D.* Siehe 1,6-Nitronaphtalinsulfonsäure (ERDMANN, *A.* 275, 251). — Gelbe, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. Beim Behandeln des Chlorids mit PCl_5 entsteht 1,7-Dichlornaphtalin. — **Salze:** PALMAER, *B.* 21, 3261. — $NH_4.\bar{A}$. Große, gelbe Tafeln (E.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas in siedendem, absolutem Alkohol (E.). $K.C_{10}H_6(NO_2)SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 9,1 Thln. siedenden Wassers und in 377 Thln. Wasser von 15°. Verliert bei 100° $2\frac{1}{2}H_2O$. — $Zn.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aehnelt dem Baryumsalz. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $Mn.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Große, grüne Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Gelbe Nadeln, ziemlich löslich in heißem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_6(NO_2)SO_3.C_2H_5$. Flache gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107° (PALMAER, *B.* 21, 3260).

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Große Prismen. Schmelzp.: 167° (PALMAER). Wenig löslich in CS_2 oder Essigsäure.

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol) (CLEVE). Schmelzp.: 223° (PALMAER).

Das **Anilid** schmilzt bei 172—173° (ERDMANN).

f. ***1-Nitronaphtalin-8-Sulfonsäure*** $C_{10}H_7NSO_5 + 3H_2O$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, neben dem Chloride der 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäure, beim allmählichen Eintragen in 30—40 Minuten, von 200 g fein zerriebenem α-Naphtalinsulfonsäurechlorid in 600 ccm auf —5° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) (ERDMANN, *A.* 275, 235). Man gießt, nach 1 Stunde, auf gestoßenes Eis, zerreibt die gefällten Chloride mit Sodalösung und kocht sie dann mit CS_2 aus, der das 1,8-Chlorid ungelöst lässt. Die freie Säure erhält man durch Erhitzen des Methylesters (1 Thl.) mit 3 Thln. Wasser auf 130°.

— Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmeckt intensiv bitter. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. Krystallisirt auch mit $2^1/_2 H_2O$ in Blättern. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Krusten. — $Zn.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofse Prismen.

Methylester $C_{11}H_9NSO_5 = C_{10}H_{16}NSO_5.CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1,3 g Natrium, gelöst in 25 ccm Holzgeist, in 13 g des Chlorids der Säure, vermischt mit 90 ccm absolutem Methylalkohol (ERDMANN). — Prismen aus ($CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzpunkt: 124°.

Aethylester $C_{12}H_{11}NSO_5 = C_{10}H_6NSO_5.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 118° (E.). Unlöslich in Ligroïn.

Chlorid $C_{10}H_6NSO_4Cl = C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Feine Prismen (aus 9 Thln. $CHCl_3$). Schmilzt bei 161° unter Zersetzung (E.). Schwer löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn.

Amid $C_{10}H_8N_2SO_4 = C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Monokline, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185° (E., *A.* 275, 243). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 24° 0,34 Thle. und bei Siedehitze 2,2 Thle. Leicht löslich in Methylalkohol, $CHCl_3$ und Aceton.

Anilid $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 173° (ERDMANN).

Nitronaphtalindisulfonsäuren $C_{10}H_7NS_2O_8 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Auflösen des Chlorids der 2,7-Naphtalindisulfonsäure in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, in der Kälte, entstehen die Chloride der Mononitro- und der Dinitronaphtalindisulfonsäure. Man trennt beide Chloride durch Benzol, in welchem das Chlorid der Dinitrosäure weniger löslich ist (ALÉN, *Privatmitth.*).

a. ***1-Nitronaphtalin-2,7-Disulfonsäure.*** Wird durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser auf 150° erhalten (A.). — Sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von $(NH_4)_2S$ in 1-Naphtylamin-2,7-Disulfonsäure umgewandelt. — $Na_2.\bar{A} + 6H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Undeutliche Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_5NS_2O_6Cl_2 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_2Cl)_2$. Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 140—141° (ALÉN). Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. (?) und mit 3 Mol. Benzol. Diese Krystalle verlieren das Benzol schon an der Luft. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, Ligroïn und Aether. Giebt mit PCl_5 1,2,7-Trichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_9N_3S_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_2.NH_2)_2$. Flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 286—287° (ALÉN). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, löslicher in Ammoniak.

Nitronaphtalinsulfaminsulfonsäure. *B.* Das Ammoniaksalz $NH_2.SO_2.C_{10}H_5(NO_2)$. $SO_3.NH_4 + xH_2O$ entsteht, neben dem Amid $C_{10}H_5(NO_2)(SO_2.NH_2)_2$, beim Behandeln von 1-Nitronaphtalin-2,7-Disulfochlorid mit warmem Ammoniak (ALÉN). — Das Salz bildet sphärische Aggregate. Sehr schwer löslich in Wasser.

b. ***1-Nitronaphtalin-3,7-Disulfonsäure.*** Das Chlorid dieser Säure $C_{10}H_5(NO_2)(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Behandeln des Chlorids der Naphtalin-2,6-Disulfonsäure mit Salpeterschwefelsäure (ALÉN, *Privatmitth.*). Man zerlegt das Chlorid durch Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 130—150°. — Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von $(NH_4)_2S$ in 3-Naphtylamin-2,7-Disulfonsäure umgewandelt. — $Na_2.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $K_2.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. In heifsem Wasser nicht löslicher, als in kaltem. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Täfelchen. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Warzen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_5NCl_2S_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_2Cl)_2$. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. Benzol in Prismen. Schmelzp.: 190—192° (ALÉN). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig und in heifsem Ligroïn. Ziemlich schwer löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether und CS_2. Giebt mit PCl_5 1,3,7-Trichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_9N_3S_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° (ALÉN). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

1,8-Dinitronaphtalin-3-Sulfonsäure $C_{10}H_6N_2SO_7 = C_{10}H_5(NO_2)_2.SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 1,6-Nitronaphtalinsulfonsäurechlorid in abgekühlte Salpeterschwefelsäure (HELLSTRÖM, *Privatmitth.*). — Syrup, der allmählich zu feinen Nadeln erstarrt. — $NH_4.\bar{A}$. Tafeln oder Nadeln. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A}$. Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln. Sehr

leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Aeufserst leicht lösliche, mikroskopische Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. Sehr schwer löslich. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüngelbe Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Krystalle, schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{10}N_2SO_7 = C_{10}H_5N_2SO_7.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154° (HELLSTRÖM). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_5ClN_2SO_6 = C_{10}H_5(NO_2)_2.SO_2Cl$. Monokline (BÄCKSTRÖM) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 145° (HELLSTRÖM). Krystallisirt, aus Benzol, mit $^1/_2 C_6H_6$ in langen Nadeln.

Amid $C_{10}H_7N_3SO_6 = C_{10}H_5(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Nadeln. Zersetzt sich von 272° an (HELLSTRÖM).

Beim Nitriren von α-Naphtalinsulfonsäurechlorid erhielt ERDMANN (*A.* 275, 249) kleine Mengen eines **Dinitronaphtalinsulfonsäurechlorides** $C_{10}H_5(NO_2)_2.SO_2Cl$. Dasselbe krystallisirt (aus CS_2) in grofsen, glänzenden Prismen und zersetzte sich bei 117°, ohne zu schmelzen.

1,8-Dinitronaphtalin-3,6-Disulfonsäure $C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_3H)_2$. Das Chlorid dieser Säure $C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Behandeln von Naphtalin-2,7-Disulfonsäurechlorid mit Salpeterschwefelsäure (ALÉN, *Privatmitth.*). Man reinigt das Chlorid durch Umkrystallisiren aus Benzol und erhitzt es mit Wasser, im Rohr, auf 130°. — Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $(NH_4)_2.\bar{A} + 5(?)H_2O$. Feine Nadeln. — $Na_2.\bar{A} + H_2O$ (?). Mikroskopische Nadeln. — $K_2.\bar{A}$. Grofse Nadeln (aus heifser Lösung). Krystallisirt, aus kalten Lösungen, mit $4H_2O$ in mikroskopischen Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_4N_2S_2O_8Cl_2 = C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. Benzol in flachen Nadeln oder länglichen Tafeln, die an der Luft das Benzol verlieren. Krystallisirt, aus Xylol, mit 1 Mol. Xylol. Schmelzp.: 218,5—219,5° (ALÉN). Sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Eisessig, $CHCl_3$, Ligroïn, Aether und CS_2.

Amid $C_{10}H_8N_4S_2O_8 = C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich zwischen 290—300° und schmilzt gegen 306° (ALÉN). Löslich in 600 Thln. kochenden Wassers.

Dinitrosulfaminsulfonsäure. Das Ammoniaksalz dieser Säure $NH_2.SO_2.C_{10}H_4(NO_2)_2.SO_3.NH_4 + 1^1/_2 H_2O$ entsteht, neben dem Amid $C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2.NH_2)_2$, beim Behandeln des Chlorids $C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ mit Ammoniak (ALÉN). Das Ammoniaksalz ist in Wasser viel löslicher als das Amid. Kleine Krystalle.

Chlornitronaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_6ClNSO_5 = C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_3H$.

a. ***2-Chlor-1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 2-Chlornaphtalin-5-Sulfonsäurechlorid in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLEVE, *Privatmitth.*). Das mit Aether gewaschene Chlorid wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Der **Aethylester** schmilzt bei 110° (CL.).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Schmelzp.: 112° (CL.).

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214° (CL.).

b. ***2-Chlor-1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 2-Chlornaphtalin-6-Sulfonsäurechlorid in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLEVE, *Privatmitth.*). — Honigartige Masse. Giebt mit PCl_5 1,2,6-Trichlornaphtalin. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr schwer lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{10}ClNSO_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139° (CL.).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 161° (CL.). Sehr schwer löslich in Eisessig.

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 203° (CL.).

c. ***2-Chlor-1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäure*** $C_{10}H_6ClNSO_5 = C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 2,7-Chlornaphtalinsulfonsäurechlorid in abgekühlte HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) (CLEVE, *B.* 25, 2485). — $K.C_{10}H_5ClNSO_5$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Asbestähnliche Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{10}ClNSO_5 = C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_3.C_2H_5$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 184° (CLEVE). Sehr schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4 = C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_2Cl$. Nädelchen. Schmelzp.: 219° (CLEVE). Sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Eisessig. Beim Erhitzen mit HJ (und Eisessig) ent-

steht das Sulfid $(C_{10}H_5ClNO_2)_2S_2$. Bei der Destillation mit PCl_5 entsteht 1,2,7-Trichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4 = C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_2.NH_2$. Asbestähnliche Nadeln. Schmelzp.: 247° (CLEVE). Beim Erhitzen mit HJ (und Eisessig) entsteht 1,7-Aminonaphtalinsulfonsäureamid.

d. ***2-Chlor-1-Nitronaphtalin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht durch Eintragen von 2-Chlornaphtalin-8-Sulfonsäurechlorid in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (CLEVE, *Privatmitth.*). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nädelchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Der **Aethylester** schmilzt bei 181°.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Schwer lösliche, feine Nadeln. Schmelzp.: 190° (CL.).

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Nädelchen. Schmelzp.: 226° (CL.).

e. ***4-Chlor-1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, neben wenig des Chlorids der 8-Chlor-1-Nitronaphtalin-2-Sulfonsäure, beim Eintragen von 1-Chlornaphtalin-7-Sulfonsäurechlorid in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLEVE, *Privatmitth.*). — Liefert, mit überschüssigem PCl_5, 1,4,6-Trichlornaphtalin. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Fettglänzende, gelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr feine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Der **Aethylester** schmilzt bei 89° (CL.).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 116° (CL.). Schwer löslich in kaltem CS_2.

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Platte Nadeln. Schmelzp.: 208° (CL.).

f. ***4-Chlor-1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 1-Chlornaphtalin-6-Sulfonsäurechlorid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLEVE, *Privatmitth.*). — Honigartig. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Prismen. Verliert, über Schwefelsäure, $2^1/_2H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Verliert, über H_2SO_4, $3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Verliert, über Schwefelsäure, $3H_2O$.

Aethylester $C_{12}H_{10}ClNSO_5$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 123° (CL.).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Feiae, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 161° (CL.).

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Gelbe, platte Nadeln. Schmelzp.: 188° (CL.).

g. ***5-Chlor-1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure*** $C_{10}H_6ClNSO_5 + H_2O$. *B.* Das Chlorid entsteht, neben 8-Chlor-2-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäurechlorid und einem Dinitrosulfonsäurechloride, beim Eintragen von 1-Chlornaphtalin-2-Sulfonsäurechlorid in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLEVF, *Privatmitth.*). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167°. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Gelbe, glänzende Tafelo. Schwer löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Glänzende Nadeln. Sehr schwer lösiich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{10}ClNSO_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116° (CL.).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 151° (CL.).

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220° (CL.).

h. ***5-Chlor-1-Nitronaphtalin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht beim Nitriren von 1,4-Chlornaphtalinsulfonsäurechlorid (CLEVE, *Privatmitth.*).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Gelbbraune Prismen. Schmelzp.: 150° (CL.). Weniger löslich als das Chlorid ($NO_2:Cl:SO_3H = 1:8:5$).

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Gelbliche, feine Nadeln. Schmelzp.: 233° (CL.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

i. ***8-Chlor-1-Nitronaphtalin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht durch Nitriren von 1-Chlornaphtalin-7-Sulfonsäure (CLEVE, *Privatmitth.*). — Liefert mit PCl_5 1,2,8-Trichlornaphtalin. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Verliert, über Schwefelsäure, $3H_2O$.

Aethylester $C_{12}H_{10}ClNSO_5$. Tafeln. Schmelzp.: 124° und 108° (CL.).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Tafeln. Schmelzp.: 129° (CL.).

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Glänzende, gelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 245°.

k. ***8-Chlor-1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht, neben kleinen Mengen des 5-Chlor-1-Nitronaphtalin-8-Sulfonsäurechlorids und einem Chlordinitronaphtalinsulfonsäurechlorid, beim Nitriren von 1,4-Chlornaphtalinsulfonsäurechlorid (CLEVE, *Privatmitth.*).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127° (CL.).

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Tafeln und Nadeln. Schmelzp.: 181° (CL.).

l. ***8-Chlor-2-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht, neben anderen Körpern, beim Nitriren von 1-Chlornaphtalin-2-Sulfonsäurechlorid (CLEVE, *Privatmitth.*).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2NSO_4$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 182° (CL.).

Amid $C_{10}H_7ClN_2SO_4$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 231° (CL.).

Chlordinitronaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_4Cl(NO_2)_2.SO_3H$.

Chlorid $C_{10}H_4Cl_2N_2SO_6 = C_{10}H_4Cl(NO_2)_2.SO_2Cl$. *B.* Entsteht, neben anderen Chloriden, beim Nitriren von 1-Chlornaphtalin-2-Sulfonsäurechlorid (CLEVE, *Privatmitth.*). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 235°. Sehr schwer löslich in kochendem Eisessig.

2. Methylnaphtalin $C_{11}H_{10} = C_{10}H_7.CH_3$.

1. **α-Methylnaphtalin.** *V.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 17, 844, 1528). — *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von α-Bromnaphtalin und Methyljodid mit Natrium (FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 114). Bei der Destillation von Colophonium mit Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 11, 272). Beim Glühen von α-Naphtylessigsäure $C_{10}H_7.CH_2.CO_2H$ mit Kalk (BOESSNECK, *B.* 16, 1547). α- und β-Methylnaphtalin entstehen, neben ββ-Binaphtyl u. a. Kohlenwasserstoffen, beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Naphtalin und Aethylenbromid (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 302). $4C_{10}H_8 + C_2H_4.Br_2 = 2C_{10}H_7.CH_3 + (C_{10}H_7)_2 + 2HBr$. — *D.* Man entfernt aus Theeröl-Methylnaphtalin Beimengungen durch fraktionnirtes Ausfrieren und Abtropfenlassen und bindet dann das Methylnaphtalin an Pikrinsäure (WICHELHAUS, *B.* 24, 3919; WENDT, *J. pr.* [2] 46, 319). — Erstarrt im Kältegemisch bei —22° (WENDT). Siedep.: 240—242° (i. D.). Spec. Gew. = 1,0287 bei 11,5°; = 1,0005 bei 19° (WENDT). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Vitriolöl zwei Sulfonsäuren. Giebt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salpetersäure, Isonaphtoësäure $C_{11}H_8O_2$. Reines α-Methylnaphtalin fluorescirt nicht.

Pikrat $C_{11}H_{10} + C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, feine, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117° (CIAMICIAN).

Chlormethylnaphtalin $C_{11}H_9Cl$. a. ***en-Chlormethylnaphtalin*** $C_{10}H_6Cl.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von (2 At.) Chlor in α-Methylnaphtalin, an der Sonne (SCHERLER, *B.* 24, 3930). — Flüssig. Siedep.: 167—169° bei 30 mm.

Pikrat $C_{11}H_9Cl + C_6H_3N_3O_7$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 101—102°.

b. (ω)-***Chlormethylnaphtalin*** $C_{10}H_7.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes α-Methylnaphtalin (SCHERLER). — Flüssig. Siedep.: 167—169° bei 25 mm. Siedet unzersetzt an der Luft.

Trichlormethylnaphtalin $C_{11}H_7Cl_3 = C_{10}H_4Cl_3.CH_3$. *B.* Man leitet, bei gewöhnlicher Temperatur, Chlor über α-Methylnaphtalin und zerlegt das Produkt durch alkoholisches Kali (SCHERLER, *B.* 24, 3927). — Nadeln. Schmelzp.: 145—146°.

en-Brommethylnaphtalin $C_{11}H_9Br = C_{10}H_6Br.CH_3$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von α-Methylnaphtalin und (1 Mol.) Brom in CS_2 (SCHULZE, *B.* 17, 1528). Man verjagt den Schwefelkohlenstoff, destillirt den Rückstand im Vakuum und versetzt das Destillat mit gleich viel Pikrinsäure, gelöst in heifsem Alkohol. Das ausgeschiedene Pikrat zerlegt man durch NH_3 und destillirt das Brommethylnaphtalin im Vakuum. — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 178—179° bei 30 mm (SCHERLER, *B.* 24, 3930); destillirt, an der Luft, unter geringer Zersetzung, bei 298° (kor.).

Pikrat $C_{11}H_9Br + C_6H_3(NO_2)_3O$. Tiefgelbe Nadeln. Schmelzp.: 105°.

Nitromethylnaphtalin $C_{11}H_9NO_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 23 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) in 30 g α-Methylnaphtalin, gelöst in 45 g Eisessig (SCHERLER, *B.* 24, 3932). — Bleibt bei —21° flüssig. Siedep.: 194—195° bei 27 mm.

α-Methylnaphtalinsulfonsäure $C_{11}H_9.SO_3H$. Beim Behandeln von α-Methylnaphtalin mit 1 Mol. Vitriolöl entstehen zwei isomere Methylnaphtalinsulfonsäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Baryumsalze trennt (WENDT, *J. pr.* [2] 46, 322; vgl. FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 115). Zuerst scheidet sich das Salz der β-Säure aus.

a. ***α-Säure.*** Mikroskopische Krystalle. — $Ba(C_{11}H_9SO_3)_2 + 3H_2O$. 1 Thl. löst sich in ca. 50 Thln. Wasser von 22°.

b. ***β-Säure.*** $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kügelchen. 1 Thl. löst sich in etwa 310 Thln. Wasser von 22°.

2. **β-Methylnaphtalin.** *V.* Im Steinkohlentheer (SCHULZE, *B.* 17, 843; vgl. REINGRUBER, *A.* 206, 375). Darstellung wie bei α-Methylnaphtalin (WICHELHAUS, *B.* 24, 3920; WENDT, *J. pr.* [2] 46, 319). — *B.* Beim Glühen von β-Methyl-α-Naphtol mit Zinkstaub (LIEBMANN, *A.* 255, 273). Die Darstellung aus β-$C_{10}H_7Br$, CH_3J und Natrium gelingt nicht (BRUNEL, *B.* 17, 1179; ROUX, *A. ch.* [6] 12, 295). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 32,5°. Siedep.: 241—242° (i. D.) (SCHULZE).

Pikrat $C_{11}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Tiefgelbe Nadeln. Schmelzp.: 115° (SCHULZE).

Chlormethylnaphtalin (**β-Methylnaphtylchlorid**) $C_{11}H_9Cl$. a. ***2'-(ω)-Derivat*** $C_{10}H_7.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 240—250° erhitztes, β-Methylnaphtalin (SCHULZE, *B.* 17, 1529). Man destillirt das Produkt im Vakuum, presst das Destillat ab

und krystallisirt es aus Alkohol um. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 47°. Siedep.: 168° bei 20 mm.

b. ***en-Derivat*** $C_{10}H_6Cl.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von β-Methylnaphtalin an der Sonne (SCHERLER, *B.* 24, 3931). — Oel. Siedep.: 159—161° bei 25 mm.

Pikrat $C_{10}H_9Cl.C_6H_3N_3O_7$. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°.

Dichlormethylnaphtalin $C_{11}H_8Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2.CH_3$. *B.* Man behandelt β-Methylnaphtalin, in der Kälte, mit Chlor und zerlegt das Produkt durch alkoholisches Kali (SCHERLER, *B.* 24, 3921). — Oel. Siedep.: 189° bei 20 mm.

Trichlormethylnaphtalin $C_{11}H_7Cl_3 = C_{10}H_4Cl_3.CH_3$. *B.* Aus Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid und alkoholischem Kali (SCH., *B.* 24, 3924). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, weniger in kaltem Alkohol.

Tetrachlormethylnaphtalin $C_{11}H_6Cl_4$. *B.* Wie Trichlormethylnaphtalin (SCHERLER). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—146°.

Chlormethylnaphtalintetrachlorid $C_{11}H_9Cl_5$. *B.* Beim Sättigen von β-Methylnaphtalin mit Chlor (SCHERLER, *B.* 24, 3922). Man wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit Ligroïn und krystallisirt es aus Aether um. — Monokline (FOCK, *B.* 24, 3923) Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 148°. Sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether und Eisessig. Liefert mit alkoholischem Kali Trichlormethylnaphtalin. Bei der Oxydation durch verd. HNO_3 entsteht Phtalsäure.

α-**Chlor**-β-**Naphtotrichlorid** $C_{11}H_6Cl_4$. Siehe β-Naphtoësäure $C_{11}H_8O_2$.

Brommethylnaphtalin $C_{11}H_9Br$. a. ***en-Brommethylnaphtalin*** $C_{10}H_6Br.CH_3$. *D.* Wie bei en-Brom-α-Methylnaphtalin (SCHULZE, *B.* 17, 1529). — Flüssig. Siedep.: 296° (i. D.).

Pikrat $C_{11}H_9Br + C_6H_3(NO_2)_3O$. Tiefkanariengelbe Nadeln. Schmelzp.: 113°.

b. ***β-Naphtylbromid*** $C_{10}H_7.CH_2Br$. *B.* Beim Einleiten von Brom in, auf 240° erhitztes, β-Methylnaphtalin (SCHULZE, *B.* 17, 1529). — Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Siedep.: 213° bei 100 mm. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Nitromethylnaphtalin $C_{11}H_9.NO_2$. *D.* Man übergiefst β-Methylnaphtalin mit (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36), setzt, nach beendeter Einwirkung, ein der Salpetersäure gleiches Vol. Vitriolöl hinzu, erhitzt zum Kochen und krystallisirt das erhaltene Produkt aus Alkohol um, wobei sich zunächst etwas Dinitromethylnaphtalin ausscheidet (SCHULZE, *B.* 17, 844). — Breite, dünne, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 81°. Zersetzt sich beim Sieden an der Luft, destillirt aber unzersetzt bei 40 mm Druck.

Dinitromethylnaphtalin $C_{11}H_8(NO_2)_2$. *D.* Siehe das Mononitroderivat (SCHULZE, *B.* 17, 844). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Alkohol.

β-**Methylnaphtalinsulfonsäure** $C_{11}H_9.SO_3H$. β-Methylnaphtalin liefert, beim Behandeln mit (1 Mol.) Vitriolöl, 2 Monosulfonsäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Baryumsalze trennt. Zuerst scheidet sich das Salz der β-Säure aus (WENDT, *J. pr.* [2] 46, 322; vgl. REINBURGER, *A.* 206, 377).

a. *α-**Säure**.* — $Ba(C_{11}H_9SO_3)_2 + 3H_2O$. 1 Thl. löst sich in etwa 90 Thln. Wasser von 22°.

b. *β-**Säure**.* — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 1 Thl. löst sich in etwa 530 Thln. Wasser von 22°.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{12}$.

1. ***α-Aethylnaphtalin*** $C_{10}H_7.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln eines Gemisches von α-Bromnaphtalin und Aethylbromid mit Natrium (FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 118). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (CARNELUTTI, *B.* 13, 1671). — Bleibt —14° flüssig. Siedep.: 251—252°; spec. Gew. = 1,0184 bei 10° (F., R.). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 257—259,5° (i. D.); aber unzersetzt bei 100° (bei 2—3 mm) (CARNELUTTI).

Das Pikrat bildet feine, citronengelbe Nadeln, die bei 98° schmelzen (CARNELUTTI).

Dichloräthylnaphtalin $C_{12}H_{10}Cl_2 = C_{10}H_7.C_2H_3Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in α-Aethylnaphtalin, an der Sonne (LEROY, *Bl.* [3] 7, 647). — Flüssig. Siedep.: 185° bei 40 mm.

1¹,1²-Dibromäthylnaphtalin (α-**Naphtalinstyroldibromid**) $C_{12}H_{10}Br_2 = C_{10}H_7.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.) α-Naphtalinstyrol (erhalten aus β-Naphtyl-β-Brompropionsäure mit Sodalösung), gelöst in $CHCl_3$, mit einer Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) Brom in $CHCl_3$ (BRANDIS, *B.* 22, 2158). — Täfelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 168°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tribromäthylnaphtalin $C_{12}H_9Br_3$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 127° (CARNELUTTI).

α-**Aethylnaphtalinsulfonsäure** $C_{12}H_{11}.SO_3H$ (FITTIG, REMSEN). Das Baryumsalz $Ba(C_{12}H_{11}SO_3)_2$ ist amorph. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Hell-blaugrüne, kleine Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. ***β*-Aethylnaphtalin** $C_{10}H_7.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und Aethylchlorid mit Aluminiumchlorid (MARCHETTI, *G.* 11, 265, 439). Beim Behandeln eines Gemisches aus *β*-Bromnaphtalin und Aethylbromid mit Natrium (BRUNEL, *B.* 17, 1179). — *D.* Man mischt 100 Thle. Naphtalin mit 50 Thln. Aethylchlorid, füllt das Gefäfs mit trocknem Chlorwasserstoffgas und trägt allmählich 15 Thle. $AlCl_3$ ein. Man digerirt einige Zeit und destillirt dann das Produkt mit Wasserdampf bei zwei Atmosphären Druck. Das Destillat wird rektificirt und 1 Thl. des bei 245—260° Siedenden in 10 Thln. Alkohol und 1,5 Thln. Pikrinsäure kochend gelöst. Das gebildete Pikrat krystallisirt man aus Alkohol um und zerlegt es durch NH_3 (M.). ROUX (*A. ch.* [6] wendet C_2H_5J an, statt C_2H_5Cl. Man übergiefst das Rohprodukt mit CS_2, verdunstet die filtrirte Lösung und fraktionnirt den Rückstand. — Flüssig. Erstarrt bei —19° (BR.). Siedep.: 251°. Spec. Gew. = 1,0078 bei 0° (M.). Wird von verd. HNO_3 zu *β*-Naphtoësäure oxydirt.

Pikrat. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 71° (M.); 69° (BR.).

2¹.2¹.2².2²-Tetrabromäthylnaphtalin $C_{12}H_8Br_4 = C_{10}H_7.CBr_2.CHBr_2$. *B.* Aus *β*-Naphtylacetylen und Brom (LEROY, *Bl.* [3] 7, 649). — Krystalle. Schmelzp.: 80°.

β-**Aethylnaphtalinsulfonsäure** $C_{12}H_{11}.SO_3H$ (MARCHETTI). — $Pb.\bar{A}_2$. Schuppen.

3. **1,4-(*α*)-Dimethylnaphtalin** $C_{10}H_6(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1,4-Dibromnaphtalin mit Methyljodid und Natrium (MONO, *B.* 13, 1517). Beim Glühen von Santonin, santoniger Säure, isosantoniger Säure oder von Dimethylnaphtol $(CH_3)_2.C_{10}H_5(OH)$ mit Zinkstaub (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 410). Beim Behandeln von Hydrodimethylnaphtol $C_{12}H_{13}.OH$ mit Schwefelphosphor (CANNIZZARO, *G.* 13, 393). — *D.* Man erwärmt einige Zeit eine Toluollösung von 1,4-Dibromnaphtalin mit Natrium und überschüssigem Methyljodid, destillirt dann das Toluol ab und zieht den Rückstand mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand unter vermindertem Drucke destillirt. Aus dem Destillate stellt man ein Pikrat her, krystallisirt dieses wiederholt um und zerlegt es durch NH_3 (GIOVANNOZZI, *G.* 12, 147). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedet unzersetzt bei 110° bei 6 mm. Spec. Gew. = 1,0176 bei 20° (G.). Siedep.: 262—264° bei 751 mm; spec. Gew. = 1,0283 bei 0°; = 1,0199 bei 12°/0° (C., C.). Siedep.: 145° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,01803 bei 16,4°/4°; 1,01058 bei 27,7°/4°; 0,97411 bei 77,7°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84.

Das Pikrat bildet orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 139° (GIOVANOZZI). Ziemlich löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Hexahydrodimethylnaphtalin $C_{12}H_{18}$. *B.* Aus 1,4-Dimethylnaphtalin, Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ZUCO, *G.* 15, 81). — Spec. Gew. = 0,92194 bei 19,4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84.

Tribromdimethylnaphtalin $C_{12}H_9Br_3$. Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 228° (CANNIZZARO, CARNELUTTI).

Nach GIOVANNOZZI liefert Dimethylnaphtalin mit überschüssigem Brom, in der Kälte, ein in Aether wenig lösliches **Additionsprodukt** $C_{12}H_{12}Br_6$ (?), das bei 184° schmilzt, und in Aether löslicheres **Tribromdimethylnaphtalin** $C_{12}H_9Br_3$ (Schmelzp.: 145—147°).

1,4-Dimethylnaphtalinsulfonsäure $C_{12}H_{11}.SO_3H$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. 1,4-Dimethylnaphtalin mit 2 Thln. Vitriolöl auf 120° (GIOVANNOZZI). — Zerfliefsliche Schuppen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.

4. ***β*-Dimethylnaphtalin** $C_{10}H_6(CH_3)_2$. Findet sich, wahrscheinlich neben etwas 1,4-Dimethylnaphtalin, im Steinkohlentheer (EMMERT, REINGRUBER, *A.* 211, 365). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 264—266°. Giebt beim Bromiren eine zähe Masse. Mit rauch. Schwefelsäure entsteht eine Monosulfonsäure, deren Baryumsalz schwer löslich, und eine Disulfonsäure, deren Baryumsalz leicht in Wasser löslich ist.

Pikrat $C_{12}H_{12} + C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangefarbene, feine Prismen. Schmelzp.: 118°.

5. ***Guajen*** $C_{12}H_{12}$. *B.* Bei der Destillation von Guajakharz (BÖTSCH, *M.* 1, 618) oder von Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ (WIESER, *M.* 1, 602) mit Zinkstaub. — Sublimirt in Blättern, die eine blaue Fluorescenz zeigen. Schmelzp.: 97—98°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe und wird aus dieser Lösung, durch Wasser, nicht mehr gefällt. Wird von CrO_3 in ein Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$ übergeführt. — Liefert mit Pikrinsäure eine in feinen Nadeln krystallisirte Verbindung, die bei 123° schmilzt und in Alkohol sehr schwer löslich ist.

6. ***Dihydrobiphenyl*** $C_{12}H_{12}$. Siehe Biphenyl $C_{12}H_{10}$.

7. ***Acenaphtenhydrür*** $C_{12}H_{12}$. Siehe Acenaphten $C_{12}H_{10}$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{14}$.

1. ***β-Propylnaphtalin*** $C_{10}H_7.C_3H_7$. *D.* In ein siedendes Gemisch aus 350 g Naphtalin und 200 g Propylbromid trägt man allmählich 15—20 g $AlCl_3$ ein und giefst, sobald kein HBr mehr entweicht, 300—400 g CS_2 hinzu und dann Wasser. Man hebt die Schwefelkohlenstoffschicht ab, verjagt den CS_2 und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum (Roux, *A. ch.* [6] 12, 315). Bleibt bei —21° flüssig. Siedep.: 265° bei 755 mm; 145° bei 25 mm; spec. Gew. = 0,990 bei 0°. — Wird von verd. HNO_3 bei 170° zu β-Naphtoësäure oxydirt.
Pikrat $C_{13}H_{14} + C_6H_3(NO_2)_3O$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 89—90° (Roux).

2. ***Kohlenwasserstoff*** aus dem Petroleum von Baku. **s-Sulfonsäure** $C_{13}H_{18}.SO_3H$. *D.* Siehe den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ (S. 176) (Markownikow, *A.* 234, 110). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Das Calciumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich. Noch weniger löslich ist das Baryumsalz, so dafs selbst eine verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ einen reichlichen Niederschlag erzeugt.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{16}$.

1. ***β-Isobutylnaphtalin*** $C_{10}H_7.CH_2.CH(CH_3)_2$. *D.* Man schmilzt 12 Thle. Naphtalin mit 6 Thln. Isobutylchlorid zusammen und trägt in die (nöthigenfalls durch Erwärmen flüssig erhaltene) Masse allmählich 1 Thl. $AlCl_3$ ein und destillirt dann mit Wasser. Hierbei gehen zunächst Naphtalin, dann Isobutylnaphtalin und zuletzt feste Binaphtyle über. Zurück bleibt Isobinaphtyl (Wegscheider, *M.* 5, 237). — Flüssig. Siedep.: 280°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löst sich leicht in Aether.
Pikrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 96° (Wegscheider). Leicht löslich in Alkohol.

2. ***1,4-Dimethyl-7-Aethylnaphtalin*** $(CH_3)_2.C_{10}H_5.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Santinsäure $C_{15}H_{16}O_2$ mit Barythydrat (Gucci, Grassi, *G.* 22 [2] 43). — Flüssig. Siedep.: 298—302°.

3. ***Anthracenhydrür*** s. Anthracen $C_{14}H_{10}$.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{18}$.

1. ***α-Isoamylnaphtalin*** $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *D.* Man erwärmt ein Gemenge von 40 Thln. α-Bromnaphtalin, mit etwas mehr als der theoretischen Menge Isoamylbromid, 15 g Natrium und 200 g Aether (Leone, *G.* 12, 209). — Flüssig. Siedep.: 303°.
Das Pikrat bildet feine, citronengelbe Nadeln, die bei 85—90° schmelzen.

2. ***β-Isoamylnaphtalin*** $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge aus Naphtalin und Isoamylchlorid (Roux, *A. ch.* [6] 12, 319). Lässt man Isoamylchlorid auf ein Gemisch aus Naphtalin und $AlCl_3$ tröpfeln, so erhält man nur Pentan und Binaphtyl. Aus β-Bromnaphtalin, Isoamylbromid und Natrium (Oddo, Barabini, *G.* 20, 719). — Bleibt bei —21° flüssig. Siedep.: 288—292°. Spec. Gew. = 0,973 bei 0°. Wird von verd. HNO_3 bei 170° zu β-Naphtoësäure oxydirt.
Pikrat $C_{15}H_{18} + C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 110° (Roux).

3. ***Idryloktohydrür*** s. Idryl $C_{15}H_{10}$.

4. ***α-Methylanthracenhexahydrür*** s. Methylanthracen $C_{15}H_{12}$.

7. Diterebenthylen $C_{20}H_{28}$.

B. Beim Erhitzen von Diterebenthylbromid $C_{20}H_{30}Br_2$ auf 300° (Renard, *Bl.* 50, 420). Findet sich auch in dem mit H_2SO_4 behandelten Harzöle (Renard, *Bl.* 51, 119). — Dickflüssig. Siedep.: 345—350°; spec. Gew. = 0,9821 bei 12°. Liefert mit Brom Tetrabromditerebenthylen $C_{20}H_{24}Br_4$ und mit kalter, rauchender Salpetersäure Trinitroditerebenthylen $C_{20}H_{25}(NO_2)_3$.

D. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} lassen sich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen durch Entziehung von Wasserstoff. Es gelingt dies, z. B. beim Benzol, schon beim blofsen Durchleiten dieses Kohlenwasserstoffes durch ein glühendes Rohr. $2C_6H_6 =$

$(C_6H_5)_2 + H_2$. Diese Bildungsweise lässt sich auch noch für die Darstellung von Acenaphten $C_{12}H_{10}$ aus Aethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$ verwerthen. Allgemeiner anwendbar ist indessen die Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} durch Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Natrium. $2C_6H_5Br + 2Na = (C_6H_5)_2 + 2NaBr$. Es ist hierbei einerlei, ob das Haloïd im Kern oder in der Seitenkette sich befindet. $2C_6H_4Br.CH_3 + 2Na = CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3 + 2NaBr$. — $2C_6H_5.CH_2Cl + 2Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2NaCl$.

Ebenso allgemein durchführbar ist die Synthese dieser Kohlenwasserstoffe durch Behandeln eines Gemenges der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und eines Haloïdsubstitutionsproduktes derselben mit Zinkstaub. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl$. Auch hier ist es wieder einerlei, ob das Haloïd im Kerne oder in der Seitenkette sich befindet. Vermuthlich dürfte die Reaktion noch leichter erfolgen bei Anwendung von Chloraluminium: wenigstens liegen schon einige Versuche in dieser Richtung vor; z. B. $CH_2Cl.CH_2Cl + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2HCl$.

Die Einführung eines Radikals C_nH_{2n-7} in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gelingt auch vermittelst der Diazosalze. So erhält man, durch Erwärmen von festem Diazobenzolsulfat mit Benzol, Biphenyl. Aus (festem) Diazobenzolchlorid, Toluol und $AlCl_3$ entsteht Phenyltoluol (neben Chlorbenzol).

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} entstehen ferner durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n-16}O$ (mit HJ u. s. w.); $(C_6H_5)_2.CO + H_4 = (C_6H_5)_2.CH_2 + H_2O$ — und durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$. — $CH_3.CHO + 2C_6H_6 = CH_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Weil hier die Vereinigung unter Wasseraustritt erfolgt, so setzt man dem Gemenge von Aldehyd und Kohlenwasserstoff Vitriolöl zu. Wendet man an Stelle der Aldehyde deren Substitutionsprodukte an, so erhält man natürlich Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} mit Haloïden in der Seitenkette. $CCl_3.CHO + 2C_6H_6 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Diphenylmethan entsteht auch beim Behandeln eines Gemenges von Benzylalkohol und Benzol mit Vitriolöl. $C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + H_2O$. Vermuthlich ist diese Bildungsweise auch für Homologe des Benzols verwendbar; wenigstens gelingt sie mit anderen (z. B. sekundären) aromatischen Alkoholen. Die Homologen des Benzols verbinden sich, in Gegenwart von Vitriolöl, mit Styrol zu C_nH_{2n-14} (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3270). $C_6H_5.CH:CH_2 + C_6H_4(CH_3)_2 = C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} sind unzersetzt flüchtig und verhalten sich im Allgemeinen den Homologen des Benzols ähnlich. Chlor und Brom z. B. bewirken Substitution im Kern oder in der Seitenkette, je nach der Temperatur bei der Reaktion. Die Substitutionsprodukte mit Haloïden in der Seitenkette verlieren leicht Haloïdsäure und gehen in wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe über.

Bei der Oxydation (durch CrO_3) wird natürlich zunächst der Wasserstoff der Seitenkette angegriffen. Es entstehen Ketone, die, je nach ihrer Beständigkeit, einer weiteren Oxydation unterliegen.

I. $(C_6H_5)_2.CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.CO + H_2O$. — II. $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3 + O_2 = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + H_2O$ und $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + H_2O$ und $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. — III. $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + O_5 = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 + H_2O + O_3 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + 2H_2O + O = 2C_6H_5.CO_2H + H_2O$.

Fehlt es an einer Seitenkette, so wird der eine Benzolkern zu CO_2H verbrannt: Biphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ liefert, bei der Oxydation, nur Benzoësäure. Bemerkenswerth ist, dass die Diaminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}, welche die Aminogruppen in beiden Kernen vertheilt enthalten, sehr leicht, infolge von molekularer Umlagerung, aus den Hydrazoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen. $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. Es genügt, die Hydrazoderivate mit Säuren zu erwärmen, um diese Umwandlung hervorzurufen.

Chloride von der Formel $R.CH(R_1).CCl_3$ verwandeln sich, beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol, in Kohlenwasserstoffe $R.CH:CHR_1$ — $(C_6H_5)_2CH.CCl_3 + H_4 = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + 3HCl$. Die Reaktion gelingt auch in der Naphtalinreihe und bei Phenolen. $(C_{10}H_7)_2CH.CCl_3 + H_4 = C_{10}H_7.CH:CH.C_{10}H_7 + 3HCl$. — $(OH.C_6H_4)_2CH.CCl_3 + 4H = OH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OH + 3HCl$.

Nomenklatur. Kohlenwasserstoffe, aus zwei gleichen Radikalen bestehend, erhalten die Vorsilbe: Bi. $(C_6H_5)_2$ = **Biphenyl** (statt Diphenyl).

Bei den Homologen des Biphenyls wird die Seitenkette als Stammsubstanz betrachtet:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH_2.CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_3 \end{array}$$

Phenyl-Methyläthan-Phenyl.

I. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{10}$.

1. ***Biphenyl (Diphenyl)*** $(C_6H_5)_2$ *B.* Beim Behandeln von Brombenzol mit Natrium (FITTIG, *A.* 121, 363). Beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr (BERTHELOT, *Z.* 1866, 707); findet sich daher auch im Steinkohlentheer (FITTIG, BÜCHNER, *B.* 8, 22; SCHULZE, *B.* 17, 1204); vgl. dagegen REINGRUBER, *A.* 206, 380; TERRISSE, *A.* 227, 135). Beim Behandeln von Phenol mit Kalium bei 240° (CHRISTOMANOS, *B.* 9, 83). Beim Ueberleiten des Dampfes von benzoësaurem Ammoniak über glühenden Baryt (BaO) (LAURENT, CHANCEL, *J.* 1849, 327); bei der Destillation von Kaliumbenzoat mit Kalikalk (CHANCEL, *J.* 1849, 326). Entsteht, neben Benzophenon, bei der Destillation von Calciumbenzoat (CHANCEL, *A.* 80, 287; BRÖNNER, *A.* 151, 50). Beim Glühen von Phtalsäureanhydrid mit Kalk (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48). (In allen diesen Fällen dürfte das Biphenyl dem zuerst gebildeten Benzol seine Entstehung verdanken.) Aus dem bei der Vergasung von Fichtenharz erhaltenen Theer stellten PELLETIER und WALTER (*P.* 44, 81) und DUMAS (*J. pr.* 14, 214) Metanaphtalin $C_{10}H_8$ dar, das wahrscheinlich nur Biphenyl war, vielleicht gemengt mit Reten (?). Beim Behandeln von Diazobenzolchlorid mit $SnCl_2$ (CULMANN, GASIOROWSKY, *J. pr.* [2] 40, 97) oder besser durch Versetzen einer Lösung von Diazobenzolsulfat mit Alkohol und dann allmählich mit Kupferpulver (GATTERMANN, *B.* 23, 1226). Beim Eintragen von festem Diazobenzolsulfat in erwärmtes Benzol (MÖHLAU, BERGER, *B.* 26, 1997). $C_6H_5.N_2HSO_4 + C_6H_6 = C_{12}H_{10} + H_2SO_4 + N_2$. — *D.* Man leitet die Dämpfe von kochendem Benzol durch einen Kohlensäurestrom in eine hell rothglühende, in der Mitte mit Bimssteinstücken gefüllte, eiserne Röhre. Bequemer Apparat hierzu: LA COSTE, SORGER, *A.* 230, 5. Das Produkt destillirt man zunächst im Wasserbade und treibt dann das im Rückstande befindliche Biphenyl im Wasserdampfstrome über (HÜBNER, *A.* 209, 339). — Man lässt langsam (alle 3 Sekunden einen Tropfen) Benzol durch eine schief gestellte, im HOFMANN'schen Gasofen zum Glühen erhitzte, eiserne Röhre tropfen (SCHULTZ, *B.* 9, 547). — Man lässt die Dämpfe von Benzol und Zinntetrachlorid durch ein hell rothglühendes Rohr streichen (SMITH, *B.* 12, 722; vgl. ARONHEIM, *B.* 9, 1898). — Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol); monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1879, 376; vgl. CALDERON, *J.* 1880, 372). Schmelzp.: 70,5° (FITTIG); Siedep.: 254° (i. D.) (SCHULTZ, *A.* 174, 205). Spec. Gew. = 1,165 (SCHRÖDER, *B.* 14, 2516); im flüssigen Zustande bei $t^0 = 0,99606 - 0,0_3814.(t - 70,5) - 0,0_65.(t - 70,5)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Spec. Gew. = 0,9919 bei 73°/4°. Molek.-Brechungsvermögen = 85,34 (EYKMAN, *R.* 12, 185). Molek.-Verbrennungswärme = 1508,7 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 448). Bei 19,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 6,57 Thle., 100 Thle. Alkohol 9,98 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Wird von verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber beim Behandeln mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig Benzoësäure. Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ist selbst bei 280° ohne Wirkung (SCHULTZ). Beim Kochen mit Fuselöl und Natrium entsteht Tetrahydrodiphenyl $C_{12}H_{14}$.

Uebersicht der Biphenylderivate: SCHULTZ, *A.* 207, 363.

Dihydrobiphenyl $C_{12}H_{12}$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydrobiphenyldibromid mit alkoholischem Kali (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 843). — Flüssig. Siedep.: 247—249°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Bromdihydrobiphenyl $C_{12}H_{11}Br$. *B.* Beim Behandeln von Bromtetrahydrobiphenyldibromid mit alkoholischem Kali (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 845). — Gelbes Oel. Zerfällt bei der Destillation völlig in HBr und Biphenyl.

Dibromid $C_{12}H_{12}Br_2$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Dihydrobiphenyl und Brom in $CHCl_3$ (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 843). — Gelbes Oel. Wird durch alkoholisches Kali in HBr und Biphenyl zerlegt.

Bromdihydrobiphenyldibromid $C_{12}H_{11}Br_3$. *B.* Aus Bromdihydrobiphenyl und Brom, Beide gelöst in $CHCl_3$, bei 0° (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 845). — Flüssig. Wird durch alkoholisches Kali in HBr und Brombiphenyl zerlegt.

Tetrahydrobiphenyl $C_{12}H_{14}$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Biphenyl in Fuselöl mit Natrium (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 3077). — Zähflüssig. Siedep.: 244,8° bei 716 mm. Nimmt direkt 4 At. Brom auf.

Tetrahydrobiphenyldibromid $C_{12}H_{14}Br_2$. *B.* Beim Vermischen der gekühlten Lösungen von (1 Mol.) Tetrahydrobiphenyl und (1 Mol.) Brom in $CHCl_3$ (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 842). — Oel. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$. Wird durch alkoholisches Kali in HBr und Dihydrobiphenyl zerlegt.

Bromtetrahydrobiphenyldibromid $C_{12}H_{13}Br_3$. *B.* Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Tetrahydrobiphenyl, gelöst in $CHCl_3$ (BAMBERGER, LODTER). Das nach dem Verdunsten des $CHCl_3$ restirende Oel wird mit Aether verrieben und die sich bildenden Krystalle auf Porzellan abgesaugt und aus kochendem Alkohol + Benzol um-

krystallisirt. — Glasglänzende rhombische (GROTH, *B.* 21, 844) Tafeln. Schmelzp.: 134°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether, leichter in $CHCl_3$. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Bromdihydrobiphenyl zerlegt.

Dekahydrobiphenyl (?) $C_{12}H_{20}$. *B.* Beim Erhitzen von Carbazolin $C_{12}H_{15}N$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 356). — Siedep.: 225°.

p-Difluorbiphenyl $C_{12}H_8Fl_2 = C_6H_4Fl.C_6H_4Fl$. *B.* Aus $C_6H_4N:N.NC_5H_{10}.C_6H_4N:N.NC_5H_{10}$ (erhalten aus diazotirtem Benzidin und Piperidin) (WALLACH, *A.* 235, 271) und konc. HFl. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°; Siedep.: 254—255° (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 234).

Chlorbiphenyl $C_{12}H_9Cl = C_6H_4Cl.C_6H_5$. a. ***o-Chlorbiphenyl.*** *B.* Entsteht, neben p-Chlorbiphenyl, beim Einleiten von Chlor in, mit $SbCl_5$ versetztes, Biphenyl (KRAMERS, *A.* 189, 142). — Monokline Doppelpyramiden. Schmelzp.: 34°; Siedep.: 267 bis 268°. Sehr löslich in Ligroïn, zerfliefst in Aether. Giebt bei der Oxydation (durch CrO_3 und Eisessig) o-Chlorbenzoësäure.

b. ***m-Chlorbiphenyl*** (?). *B.* Beim Erhitzen von m-chlorbenzoësaurem Calcium mit Phenolkalium (PFANNKUCH, *J. pr.* [2] 6, 106). — Schmelzp.: 89°.

c. ***p_2-Chlorbiphenyl.*** *B.* Beim Chloriren von Biphenyl (KRAMERS). Beim Behandeln von Oxybiphenyl $C_{12}H_9(OH)$ mit PCl_5 (SCHULTZ, *A.* 174, 209). — Dünne Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75,5°; Siedep.: 282°. Etwas weniger löslich als o-Chlorbiphenyl. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure.

p-Dichlorbiphenyl $C_{12}H_8Cl_2 = C_6H_4Cl.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Chloriren von Biphenyl oder beim Durchleiten von Chlorbenzol C_6H_5Cl durch ein glühendes Rohr (KRAMERS, *A.* 189, 138 u. 145). Aus Benzidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GRIESS, *J.* 1866, 463). Beim Behandeln von γ-Biphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ mit PCl_5 (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 339). — Prismen oder kleine Nadeln. Schmelzp.: 148°; Siedep.: 315°. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure p-Chlorbenzoësäure.

Pentachlorbiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von PCl_5 auf γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ (SCHMIDT, SCHULTZ). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 179°; siedet weit über 360°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol; löslich in Eisessig (DÖBNER, *B.* 9, 130).

Perchlorbiphenyl $C_{12}Cl_{10}$. *B.* Bei anhaltendem Chloriren von Biphenyl, in Gegenwart von Jod, zuletzt bei 350° (RUOFF, *B.* 9, 1491). Bitolyl $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ liefert, bei völligem Chloriren, Perchlorbiphenyl und CCl_4 (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677). Durch Erhitzen von Biphenyl mit viel $SbCl_5$ auf 140—360° entsteht fast nur Perchlorbiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2881). — *D.* Man behandelt Biphenyl mit Chlor allein und dann in Gegenwart von $SbCl_5$, so lange noch HCl entweicht. Das Produkt wird mit konc. HCl und dann mit Weinsäure gewaschen und hierauf in Portionen von 12 bis 15 g mit je 20 g $SbCl_5$ 2—3 Stunden lang auf 200—220° erhitzt. Man lässt die gebildeten Krystalle abtropfen und wäscht sie mit konc. HCl und dann mit Weinsäure (WEBER, SÖLLSCHER, *B.* 16, 883). Man erhitzt Phenanthrenchinon mit $SbCl_5$, unter stetem Sättigen des gebildeten Antimonchlorids mit Chlorgas auf 150—160° und zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2871). — Glänzende Körner (aus Benzol). Schmilzt nicht bei 270°. Kaum löslich in Alkohol, Aether u. s. w., löslich in siedendem Benzol. Wird von $SbCl_5$ bei 350° nicht verändert. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 150° Perchlorbiphenol $C_{12}Cl_8(OH)_2$.

Brombiphenyl $C_{12}H_9Br = C_6H_5.C_6H_4Br$. a. ***o-Brombiphenyl.*** *B.* Aus o-Nitrobiphenyl, durch Austausch von NO_2 gegen Br (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 353). — Bleibt bei —20° flüssig. Riecht nach Orangen. Siedep.: 296—298°. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, o-Brombenzoësäure.

b. ***p-Brombiphenyl.*** *B.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Biphenyl in CS_2 mit Brom (SCHULTZ, *A.* 174, 207). — Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°; Siedep.: 310° (i. D.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Giebt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure.

p_2-Dibrombiphenyl $C_{12}H_8Br_2 = BrC_6H_4.C_6H_4Br$. *B.* Beim Uebergiefsen von Biphenyl mit Wasser und Brom (FITTIG, *A.* 132, 204). Aus Benzidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1886, 463). — Ziemlich grofse, monokline Prismen (aus Benzol) (SHADWELL, *A.* 203, 123). Schmelzp.: 164°; Siedep.: 355—360° (SCHULTZ). Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol. Krystallisirt (aus CS_2) in Prismen und in Oktaëdern, die beide bei 162° schmelzen und in kaltem Alkohol unlöslich sind. In Aetheralkohol lösen sich aber die Prismen leichter

als die Oktaëder (Carnelley, Thomson, *Soc.* 47, 588). Giebt, bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure), p-Brombenzoësäure (Sch.).

Tribrombiphenyl $C_{12}H_7Br_3 = C_6H_4Br.C_6H_3Br_2$. *B.* Aus p-phenyltolylhaltigem p_2-Dibrombiphenyl und überschüssigem Brom in der Kälte (Carnelley, Thomson, *Soc.* 47, 587). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Sehr wenig löslich in heifsem Alkohol. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, p-Brombenzoësäure.

p_2-Dijodbiphenyl $C_{12}H_8J_2 = C_6H_4J.C_6H_4J$. *B.* Durch Behandeln von Benzidin mit HNO_2 und HJ (Schmidt, Schultz, *A.* 207, 333). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in heifsem.

Nitrobiphenyl $C_{12}H_9NO_2 = C_6H_5.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitrobiphenyl.*** *D.* Man versetzt eine auf 60° erwärmte Lösung von 15 g Biphenyl in 60 g Eisessig mit einem Gemisch von 48 g rauchender Salpetersäure und 48 g Eisessig. Nach längerem Stehen scheidet sich p-Nitrobiphenyl aus, während o-Nitrobiphenyl gelöst bleibt. Man fällt die Lösung mit Wasser und löst das ausgeschiedene Oel in kochendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich etwas p-Nitrobiphenyl ab. Das Filtrat, über H_2SO_4 verdunstet, liefert o-Nitrobiphenyl (Hübner, *A.* 209, 341). — Dünne Blätter oder dicke trimetrische Tafeln (aus Alkohol) (Fock, *J.* 1882, 467). Schmelzp.: 37°; siedet unzersetzt bei etwa 320° (Schultz, Schmidt, Strasser, *A.* 207, 352). Wird von Oxydationsmitteln entweder gar nicht angegriffen oder völlig verbrannt.

b. ***p-Nitrobiphenyl.*** *D.* Man kocht 5 Thle. Biphenyl mit 10 Thln. Eisessig und 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), — oder man lässt 2 Thle. sehr fein gepulvertes Biphenyl einige Tage lang mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) stehen, fällt mit Wasser und entfernt unverändertes Biphenyl durch Destillation mit Wasser (Schultz, *A.* 174, 210). Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Biphenyl in 8 Thln. Eisessig allmählich mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 11 Thln. Eisessig, unter Abkühlen. Man fällt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (Hübner, *A.* 209, 340). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Siedep.: 340° (i. D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether.

Pfannkuch (*J. pr.* [2] 6, 106) will durch Erhitzen von Calcium-m-Nitrobenzoat mit Phenolkali ein bei 86° schmelzendes m-Nitrobiphenyl erhalten haben. Schultz beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung eines bei 157° schmelzenden Körpers.

Dinitrobiphenyl $C_{12}H_8N_2O_4 = NO_2.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$. a. ***$o_2$-Dinitrobiphenyl.*** *D.* Man leitet in eine alkoholische Lösung von m-Dinitrobenzidinhydrochlorid bei 0° Aethylnitrit ein, lässt kurze Zeit, zuletzt in gelinder Wärme, stehen und giefst die Lösung dann allmählich in einen auf 100° erhitzten Kolben (Täuber, *B.* 24, 197). Das Rohprodukt wird zunächst aus $1^1/_2$ Thln. Eisessig umkrystallisirt (Täuber, *B.* 25, 133). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leichter in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Eisessig und Benzol. Natriumamalgam erzeugt zuerst Diphenylenazondioxyd $C_{12}H_8N_2O_2$ (s. Diphenylenazon), dann Diphenylenazonoxyd $C_{12}H_8N_2O$ und zuletzt Diphenylenazon $C_{12}H_8N_2$.

b. ***m_2-Dinitrobiphenyl.*** *B.* Beim Behandeln von m-Dinitrobenzidin mit HNO_2 und Alkohol (Brunner, Witt, *B.* 20, 1028). — Gelbe bis orangefarbene Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°.

c. ***p_2-Dinitrobiphenyl.*** *B.* Entsteht, neben Isodinitrodiphenyl, beim Nitriren von Biphenyl (Fittig, *A.* 124, 276). — *D.* Man übergiefst 3 Thle. Biphenyl mit 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und 1 Thl. Vitriolöl und kocht kurze Zeit, sobald die heftige Einwirkung vorüber ist. Man fällt mit Wasser und entfernt, durch Auskochen mit Alkohol, das leichter lösliche Isodinitrobiphenyl (Schultz, *A.* 174, 221). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 233° (Sch.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heifsem. Bleibt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure unverändert. Geht, durch Reduktion, in Benzidin über.

d. ***o-Nitro-p-Nitrobiphenyl (Isodinitrobiphenyl).*** *D.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des p_2-Dinitrobiphenyls erhalten (Fittig). — Lange, monokline Spiefse (Fock, *J.* 1882, 467). Schmelzp.: 93,5°. Sehr leicht löslich in heifsem Weingeist. Kann durch Reduktion u. s. w. in p-Brom-o-Nitrobiphenyl umgewandelt werden.

Tetranitrobiphenyl $C_{12}H_6(NO_2)_4$. *B.* Durch Behandeln von Biphenyl mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure (Losanitsch, *B.* 4, 405). — Amorph. Schmelzp.: 140°. Etwas löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Dichlordinitrobiphenyl $C_{12}H_6Cl_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p_2-Bichlordiphenyl mit rauchender Salpetersäure (Schmidt, Schultz, *A.* 207, 340). — Kleine Nadeln

(aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Benzol.

Bromnitrobiphenyl $C_{12}H_8Br.NO_2 = C_6H_4Br.C_6H_4(NO_2)$. a. ***p-Brom-p-Nitrobiphenyl.*** *B.* Beim Kochen von p-Brombiphenyl mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). Aus Aminonitrobiphenyl durch Austausch von NH_2 gegen Br (SCHULTZ, *A.* 174, 218). — Lange Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 173°. Verflüchtigt sich fast unzersetzt oberhalb 360°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem; leichter in Toluol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Brombenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure.

b. ***Isobromnitrobiphenyl*** ($Br:NO_2 = 4:2$[1]). *B.* Entsteht, neben p-Bromnitrobiphenyl, aus p-Brombiphenyl und bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung dieses Körpers. Bildet sich auch aus Isoaminonitrobiphenyl durch Austausch von NH_2 gegen Br (SCHULTZ, *A.* 174, 220; 207, 351). — Monokline Säulen (FOCK, *J.* 1882, 451). Schmelzp.: 65°. Destillirt bei etwa 360° unzersetzt. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure: p-Brombenzoësäure.

Dibromnitrobiphenyl $C_{12}H_7Br_2NO_2 = C_6H_4Br.C_6H_3Br(NO_2)$. *D.* Man versetzt eine kaltgesättigte Lösung von p_2-Dibrombiphenyl in Eisessig mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), fällt die Lösung mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Alkohol bei 40—50° (LELLMANN, *B.* 15, 2837). — Krystalle. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Benzol und Eisessig.

Dibromdinitrobiphenyl $C_{12}H_6Br_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p_2-Dibrombiphenyl mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, *A.* 132, 206). — Haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 148° (SCHULTZ, *A.* 174, 218). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol. Wird von CrO_3, in essigsaurer Lösung, nicht angegriffen.

Dibromtrinitrobiphenyl $C_{12}H_5Br_2N_3O_6 = C_6H_3Br(NO_2).C_6H_2Br(NO_2)_2$. *D.* Man lässt die Lösung von Dibrombiphenyl in stark überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,55) 24 Stunden lang stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (LELLMANN, *B.* 15, 2838). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

Biphenylsulfinsäure $C_{12}H_9.SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Biphenylsulfochlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 388). — Krystallpulver.

Biphenylsulfonsäure $C_{12}H_9.SO_3H$. *D.* Man erwärmt 1 Thl. Biphenyl mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade, bis die obere Schicht verschwunden ist. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Kupferoxyd gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kupfersalz der Monosulfonsäure aus, während alle Biphenylbisulfonsäure gelöst bleibt (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 50). — Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Oxybiphenyl $C_{12}H_9(OH)$. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen in Biphenyl und disulfonsaures Salz: $2C_{12}H_9.SO_3K = C_{12}H_{10} + C_{12}H_8(SO_3K)_2$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 260). — Die Salze lösen sich schwer in Wasser und in absolutem Alkohol, aber auffallender Weise leichter in Alkohol von 40%. — $K.C_{12}H_9SO_3 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, leichter in Alkohol von 40% (L.). — $Ca.\bar{A}_2$. Kann durch Fällung erhalten werden. Krystallisirt, aus siedendem Wasser, in langen, dünnen Blättchen (E., L.). — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser (E., L.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, viel leichter in Alkohol (von 40%) (L.). — Das Silbersalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. Wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{14}SO_3 = C_{12}H_9.SO_3.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 388). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 73—74°. Löslich in verdünntem Alkohol u. s. w., leicht löslich in Benzol.

Chlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$. Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 115° (GABRIEL, DEUTSCH). Löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Amid $C_{12}H_9.SO_2.NH_2$. *D.* Aus dem Chlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (GABRIEL, DEUTSCH). — Kugelige Aggregate feiner Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 227—230°. Leicht löslich in Aether und CS_2, fast gar nicht in Benzol.

Cyanid $C_{12}H_9.SO_2.CN$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Jodcyan auf Biphenylmerkaptanblei $Pb(C_{12}H_9S)_2$ (GABRIEL, DEUTSCH). — Krystalle. Schmelzp.: 84°.

Benzidinmonosulfonsäure $NH_2.C_6H_4.C_6H_3(NH_2)SO_3H$. Siehe Benzidin.

Biphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(SO_3H)_2 = SO_3H.C_6H_4.C_6H_4.SO_3H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Aus Benzidin-m-Disulfonsäure $NH_2.C_6H_3(SO_3H).C_6H_3(SO_3H).NH_2$ durch Austausch von NH_2

gegen H (LIMPRICHT, *A.* 261, 327). — Amorph. — $Ba.C_{12}H_{10}S_2O_6 + 6^1/_2 H_2O$. Grofse, wasserhelle Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb.\bar{A} + 5H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln.

Chlorid $C_{12}H_8Cl_2S_2O_4 = [-C_6H_4.SO_2.Cl]_2$. Kleine Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 138° (LIMPRICHT).

Amid $C_{12}H_{12}N_2S_2O_4 + 2H_2O = [-C_6H_4.SO_2.NH_2]_2 + 2H_2O$. Kleine Säulen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist (L.). Ist selbst bei 300° noch nicht völlig geschmolzen.

Anilid $C_{24}H_{20}N_2S_2O_4 = [-C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5]_2$. Schmelzp.: 157° (LIMPRICHT).

b. ***p-Säure.*** *B.* Beim Auflösen von Biphenyl in überschüssiger, heifser Schwefelsäure (FITTIG, *A.* 132, 209). Das Kaliumsalz der Biphenylmonosulfonsäure (s. d.) geht beim Erhitzen in das Salz der Disulfonsäure über (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 260). — Die freie Säure erstarrt im Exsiccator zu langen, prismatischen Krystallen. Schmelzp.: 72,5°. Zerfliefst an der Luft. Die Salze sind sehr beständig. Das Kaliumsalz zersetzt sich erst bei Rothgluth. Beim Schmelzen mit Kali geht die Säure in γ-Biphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ über. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Biphenyldisulfonsäure mit Natriumamalgam werden Biphenylmonosulfinsäure und Biphenyl erhalten (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390). — $K_2.C_{12}H_8S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Lange Säulen. In kaltem Wasser schwerer löslich als Kaliumsulfat. Kann daher unmittelbar aus der rohen Säure durch Sättigen mit K_2CO_3 dargestellt werden. Unlöslich in Alkohol. Aus einer viel freie Biphenyldisulfonsäure enthaltenden Lösung erhielt FITTIG grofse rhomboëdrische Krystalle des Salzes $K_2.C_{12}H_8S_2O_6 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}$. Das Kaliumsalz giebt mit $CaCl_2$ in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösungen, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich ist. (Charakteristisch) (FITTIG). — $Ba.\bar{A}$. *D.* Durch Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$. — Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren. — Das krystallinische Bleisalz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren.

Chlorid $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 203° (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in CS_2.

Amid $C_{12}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° (GABRIEL, DEUTSCH). Wenig löslich in Alkohol und Benzol, besser in CS_2 und Aether.

p-Nitrobiphenyl-p-Sulfonsäure $NO_2.C_{12}H_8.SO_3.H$. *B.* Durch Auflösen von p-Nitrobiphenyl in 2 Thln. warmem Vitriolöl oder bequemer durch Auflösen von Biphenyl-p-Sulfochlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ in rauchender Salpetersäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1408). — $Na.C_{12}H_8NSO_5$. Kleine Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Das über H_2SO_4 getrocknete Salz ist wasserfrei. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol (HÜBNER, *A.* 209, 349). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blaue, rhomboëdrische Krystalle.

Aethylester $C_{14}H_{13}NSO_5 = C_{12}H_8NSO_5.C_2H_5$. Schmelzp.: 168—169° (G., D.).

Chlorid $C_{12}H_8NSO_4.Cl$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 178° (G., D.).

Amid $C_{12}H_8NSO_4.NH_2$. Schmelzp.: 228° (G., D.).

Nitrobiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_7(NO_2)(SO_3H)_2$. Das Chlorid $C_{12}H_7(NO_2)(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Auflösen von (1 Thl.) p-Biphenyldisulfochlorid $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$ in (10 Thln.) rauchender Salpetersäure, Hinzufügen von 10 Thln. Vitriolöl und Erwärmen auf höchstens 60° (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1411).

Das **Chlorid** krystallisirt (aus Eisessig) und schmilzt bei 130—131°.

Dinitrobiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_3H)_2$. a. ***Chlorid des Sulfonsäurederivates*** $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl).C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$. *B.* Beim Eintragen von Biphenyl-o-Disulfonsäurechlorid in Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 261, 331). — Warzen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 202°.

b. ***Chlorid des p-Sulfonderivates*** $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Digeriren von 1 Thl. p-Biphenyldisulfochlorid mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Vitriolöl bei 90—95° GABRIEL, DAMBERGIS).

Das **Chlorid** krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 166°.

Benzidindisulfonsäure $(NH_2)_2.C_{12}H_6(SO_3H)_2$. Siehe Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$,.

Benzidintrisulfonsäure $SO_3H.C_6H_3(NH_2).C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$. Siehe Benzidin.

Benzidintetrasulfonsäure $(NH_2)_2C_{12}H_4(SO_3H)_4 + 6H_2O$. Siehe Benzidin.

Trisulfonbiphenylstickoxyd $C_{36}H_{27}NS_3O_7 = (C_{12}H_9SO_2)_3NO$. *B.* Entsteht, neben Biphenylmonosulfonsäure, beim Kochen von Biphenylsulfinsäure mit verd. Salpetersäure (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 389). — Glänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und Benzol.

```
                 CH2.CH2
                 /    \
                C      C
               / \  C / \
            CH/    \ /   \CH
              |     |     |
            CH\    / \   /CH
               \ C/   \ /
               CH      CH
```

2. ***Acenaphten (1,8-Aethennaphten)*** . *V.* Im Steinkohlentheer (BERTHELOT, *Z.* 1867, 714). — *B.* Aus α-Aethylnaphtalin: 1. beim Durchleiten desselben durch ein hellrothglühendes Porzellanrohr. $C_{10}H_7.C_2H_5 = C_{10}H_6.C_2H_4 + H_2$; 2. durch Behandeln von α-Aethylnaphtalin bei 180° mit (2 At.) Brom und Zerlegen der gebildeten Bromverbindung $C_{10}H_7.C_2H_4Br$ (?) mit alkoholischem Kali (BERTHELOT, BARDY, *A.* 166, 135). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen durch ein weifsglühendes Rohr (BERTHELOT, *J.* 1866, 544) und ebenso aus Naphtalin und Aethylen (BERTHELOT, *Z.* 1867, 714; FERKO, *B.* 20, 662). — *D.* Man fraktionnirt die flüssigen Nebenprodukte von der Darstellung des Anthracens und sammelt das bei 265—275° Uebergehende gesondert auf. Nach einigem Stehen scheidet sich das Acenaphten ab; man wäscht es mit Alkohol und krystallisirt es aus Alkohol um (BEHR, DORP, *A.* 172, 264). — Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Siedep.: 277,5° (i. D.) (BEHR, DORP). Schmelzp.: 103 (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,0300 —0,0₃73 (t—103°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). Mol.-Verbrennungswärme = 1519,8 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 450). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird von Jod, schon bei 100°, in eine braune, klebrige, polymere Verbindung umgewandelt. Beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht Acenaphtylen. Bei der Oxydation durch Na_2CrO_7 (+ Eisessig) entstehen Acenaphtenchinon $C_{12}H_6O_2$, Acenaphtylen, Naptholsäureanhydrid und Biacenaphtylidendion $C_{24}H_{12}O_2$. Wird von Natrium und Fuselöl zu Tetrahydroacenaphten reducirt. Mit HJ (und etwas Phosphor) entsteht bei 250° das Hydrür $C_{12}H_{20}$ (s. u.). Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Mit Schwefelsäure wird eine Sulfonsäure erhalten, deren Salze äufserst löslich sind.

Kaliumacenaphten $C_{12}H_9K$. *B.* Beim Erwärmen von Acenaphten mit Kalium (BERTHELOT). — Verbindung $C_{12}H_{10}.2CrO_2Cl_2$. Amorpher, dunkelbrauner Niederschlag (EWAN, COHEN, *Soc.* 55, 582). — Pikrat $C_{12}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 161—162° (BEHR, DORP). Schwer löslich in Alkohol. Sehr beständig.

Tetrahydroacenaphten $C_{12}H_{14}$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Acenaphten in Fuselöl mit Natrium (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 3077). — Dickes Oel. Siedep.: 249,5° (kor.) bei 719 mm. Liefert (in $CHCl_3$ gelöst) mit Brom Dihydroacenaphtendibromid $C_{12}H_{12}Br_2$.

Dihydroacenaphtendibromid $C_{12}H_{12}Br_2$. *B.* Entsteht, neben $C_{10}H_9Br$, bei allmählichem Vermischen der gekühlten Lösungen von Tetrahydroacenaphten und Brom in $CHCl_3$ (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 840). — Rhombische (MAYER, *B.* 21, 840), glasglänzende Tafeln oder Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 138°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit alkoholischem KOH, Acenaphten und HBr.

Acenaphtenperhydrür $C_{12}H_{20}$. *B.* Bei 12—16stündigem Erhitzen auf 250—260° von (1 Thl.) Acenaphten mit (5—6 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (1¼ Thln.) rothem Phosphor (LIEBERMANN, SPIEGEL, *B.* 22, 781). — Flüssig. Siedep.: 235—236°.

Bromacenaphten $C_{12}H_9Br = C_{10}H_5Br.C_2H_4$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Acenaphten (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1095). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Giebt, bei der Oxydation, Bromnaphtalsäure $C_{12}H_7BrO_4$.

Dibromacenaphten $C_{12}H_8Br_2 = C_{10}H_6.C_2H_2Br_2$. Siehe Acenaphtylen $C_{12}H_8$.

Dibromacenaphtenbromid $C_{12}H_8Br_2.Br_4$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Acenaphten in CS_2 (BLUMENTHAL). — Krystalle. Bei mehrtägigem Kochen mit Bleioxyd und Wasser entsteht ein bei 126—129° schmelzender Körper $C_{12}H_4Br_2O_2$ (EWAN, COHEN, *Soc.* 55, 578).

Tribromacenaphten $C_{12}H_7Br_3$. Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 88—90° (EWAN, COHEN, *Soc.* 55, 581).

Tetrabromacenaphten $C_{12}H_6Br_4$. Krystalle. Schmilzt bei 161—162° unter Zersetzung (EWAN, COHEN, *Soc.* 55, 581). Unlöslich in Alkohol.

Nitroacenaphten $C_{12}H_9.NO_2$. *B.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, durch Eingiefsen von 50 ccm abgeblasener, rauchender Salpetersäure in die kalte Lösung von 80 g Acenaphten in 1 kg Eisessig (QUINCKE, *B.* 20, 610; 21, 1455; vgl. JANDRIER, *Bl.* 48, 755).

Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Ligroïn, welches Dinitroacenaphten ungelöst lässt. — Gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101—102° (Q.). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Nitro-γ-Naphtochinon und Nitronaphtolsäure oxydirt.

Dinitroacenaphten $C_{12}H_8(NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Acenaphten mit rauch. Salpetersäure (Berthelot); siehe das Mononitroderivat (Quincke, *B.* 21, 1456). — Feine gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 206° (Q.). Fast unlöslich in Alkohol.

3. *α-Naphtyläthylen* $C_{10}H_7.CH:CH_2$. **Naphtyl-α-Chloräthylen** $C_{10}H_7.CCl:CH_2$. *B.* Aus α-Methylnaphtylketon und PCl_5 (Leroy, *Bl.* [3] 6, 385). — Flüssig. Siedep.: 184° bei 50—60 mm; spec. Gew. = 1,179. Liefert, mit alkoholischem Kali, Naphtylacetylen und den Aether $C_{12}H_9.O.C_2H_5$.

Naphtyl-ωα-Dibromäthylen $C_{12}H_8Br_2 = C_{10}H_7.CBr:CHBr$. *B.* Aus α-Naphtylacetylen (gelöst in CS_2) und (2 At.) Brom, im Dunkeln (Leroy).

4. *β-Naphtyläthylen* $C_{10}H_7.CH:CH_2$. **Naphtyl-α-Chloräthylen** $C_{10}H_7.CCl:CH_2$. *B.* Aus β-Methylnaphtylketon und PCl_5 (Leroy, *Bl.* [3] 7, 648). — Schmelzp.: 52—53°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{12}$.

1. ***Diphenylmethan (Benzylbenzol, Phenylmethanphenyl)*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit Benzol und Zinkstaub (Zincke, *A.* 159, 374). $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + HCl$. Hierbei entsteht zugleich Toluol. Die Reaktion verläuft viel glatter, wenn man, statt Zinkstaub, Aluminiumchlorid verwendet (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 478). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Chloroform (E. u. O. Fischer, *A.* 194, 253) oder von Benzol und Methylenchlorid (H. Schwarz, *B.* 14, 1526; Friedel, Crafts, *Bl.* 41, 324) mit $AlCl_3$ oder von Benzol und Methylal mit Vitriolöl (Baeyer, *B.* 6, 221).. $2C_6H_6 + CH_2(OCH_3)_2 = (C_6H_5)_2CH_2 + 2CH_3(OH)$. Beim mischen eines Gemenges von Benzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure (Meyer, Wurster, *B.* 6, 963). Bei der Reduktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zink und Schwefelsäure (Zincke, Thörner, *B.* 10, 1473), mit Zinkstaub (Staedel, *A.* 194, 307), mit Jodwasserstoff und Phosphor (Graebe, *B.* 7, 1624). Beim Glühen von Diphenylessigsäure mit Natronkalk (Jena, *A.* 155, 86). — *D.* Siehe Triphenylmethan. Man vermischt 100 Thle. Benzylchlorid mit 500 Thln. Benzol und giebt allmählich 30—40 Thle. Chloraluminium hinzu (Friedel, Balsohn, *Bl.* 33, 337). — Aus langen, prismatischen Nadeln bestehende Krystallmasse. Schmelzp.: 26—27°; Siedep.: 261—262°. Spec. Gew. = 1,0126 bei 11°/4°; 1,0008 bei 26°/4°; 0,9626 bei 75,7°/4°; 0,9181 bei 131,1°/4°. Molek.-Brechungsvermögen = 91,46 (Eykman, *R.* 12, 185). Riecht angenehm nach Orangen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt, beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, o-Diphenylenmethan $C_{13}H_{10}$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 250° entsteht Tetraphenyläthylen. Zerfällt, bei anhaltendem Chloriren mit Chlorjod, zuletzt bei 350°, in CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (Ruoff, *B.* 9, 1485).

Diphenylchlormethan $(C_6H_5)_2.CHCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in, bei möglichst niederer Temperatur geschmolzenes, Benzhydrol (Engler, Bethge, *B.* 7, 1128). — Strahlige, krystallinische Masse. Schmelzp.: 14°. Zerfällt in höherer Temperatur leicht in HCl und Tetraphenyläthylen.

Diphenyldichlormethan, Benzophenonchlorid $C_{13}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2.CCl_2$. *B.* Aus Benzophenon und PCl_5 (Behr, *B.* 3, 752). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 305° (i. D.) und unzersetzt bei 220° (bei 671 mm); spec. Gew. = 1,235 bei 18,5° (Kekulé, Franchimont, *B.* 5, 909). Siedep.: 193° bei 30 mm (Anschütz, *A.* 235, 221) Ungemein reaktionsfähig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam, von heifsem rasch zersetzt in HCl und Benzophenon. Giebt mit KHS Thiobenzophenon. Beim Erhitzen mit Silber entsteht Tetraphenyläthylen. Trockenes Ammoniak wirkt nicht ein; mit alkoholischem Ammoniak entstehen Salmiak und Benzophenon (Pauly, *A.* 187, 217); mit Dimethylanilin die Base $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Beim Erhitzen mit Urethan auf 130° entsteht Iminobenzophenonhydrochlorid $(C_6H_5)_2C:NH.HCl$.

Phenyl-4-Chlorphenyldichlormethan, p-Chlorbenzophenonchlorid $C_{13}H_9Cl_3 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlorbenzophenon und PCl_5 (Overton, *B.* 26, 28). — Oel.

Diphenylbrommethan $C_{13}H_{11}Br = (C_6H_5)_2.CHBr$. *D.* Durch Erhitzen von Diphenylmethan mit (1 Mol.) Brom auf 150° (Friedel, Balsohn, *Bl.* 33, 339). — Krystalle. Schmelzp.: 45°. Liefert bei der Destillation Tetraphenyläthylen. Aeufserst leicht löslich in Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in Benzhydrol und Benzhydroläther. Zersetzt sich, beim Kochen mit Alkohol, unter Bildung von Benzhydroläthyläther $C_{13}H_{11}.OC_2H_5$. Dieser Körper entsteht auch bei der heftigen Reaktion zwischen Diphenylbrommethan und alkoholischer Kalilauge. Mit Kaliumacetat entstehen Benzhydrol,

Essigsäure u. s. w. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Aethylbenzhydroläther, während mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak Benzhydrylamin und Dibenzhydrylamin gebildet werden (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 587).

Diphenyldibrommethan $C_{13}H_{10}Br_2 = (C_6H_5)_2.CBr_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von (2 Mol.) Brom in, auf 140—150° erhitztes, Diphenylmethan (FRIEDEL, BALSOHN). — Nicht destillirbar. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in HBr und Benzophenon. Zersetzt sich bei längerem Kochen in HBr und Tetraphenyläthylen. Giebt, beim Behandeln mit Wasser und Natrium Tetraphenyläthan.

Nitrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_5$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Man trägt allmählich 40 g $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch aus 20 g o-Nitrobenzylchlorid und 400 g Benzol ein, schüttelt das Produkt mit Wasser und destillirt die abgeschiedene Benzolschicht, erst aus dem Wasserbade und dann im Dampfstrome bei 160—170° (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2402). — Schweres Oel. Destillirt nicht unzersetzt.

b. ***m-Nitroderivat.*** *D.* Man giefst allmählich und unter Abkühlen, die Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzylalkohol in 10 Thln. reinem Benzol in die 20fache Menge Vitriolöl. Die Benzolschicht wird abgehoben, in Wasser gegossen und dann abdestillirt. Gleichzeitig entsteht etwas m-Dinitrodibenzylbenzol (P. BECKER, *B.* 15, 2091). — Flüssig. Nicht destillirbar. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, m-Nitrobenzophenon.

c. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Entsteht, neben p-Dinitrodibenzylbenzol, beim Schütteln von 1 Thl. fein gepulvertem p-Nitrobenzylalkohol mit 20 Thln. Benzol und 10 Thln. Vitriolöl (BASLER, *B.* 16, 2716). — *D.* Man hebt die Benzolschicht ab, giefst die Schwefelsäureschicht in das vierfache Volumen Wasser und schüttelt die wässerige Lösung wiederholt mit Benzol. Alle Benzollösungen werden nun abdestillirt, der Rückstand in wenig Aether gelöst und mit Alkohol versetzt. Das nach 12—24 Stunden abgeschiedene Dinitrodibenzylbenzol wird abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und der allmählich erstarrende Rückstand aus Ligroïn umkrystallisirt. — Lange Spiefse (aus kalten Ligroïnlösungen). Schmelzp.: 31°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., schwer in kaltem Ligroïn. Liefert mit CrO_3 und Eisessig p-Nitrobenzophenon. Wird von rauchender Salpetersäure in Isodinitrodiphenylmethan (?) (Schmelzp.: 175°) übergeführt.

Dinitrodiphenylmethan $C_{13}H_{10}N_2O_4$. a. ***α-Dinitrodiphenylmethan*** $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. Durch Eintragen von 1 Thl. Diphenylmethan in 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) bei 6—8° (DORP, *B.* 5, 795). Daneben entstehen etwas β-Dinitrodiphenylmethan und Benzophenon (STAEDEL, *A.* 194, 363). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu α-Dinitrobenzophenon oxydirt.

b. ***β-Dinitrodiphenylmethan*** $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Nitriren von Diphenylmethan (STAEDEL). — Gelbliche, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Giebt bei der Oxydation β-Dinitrobenzophenon.

Nach DORP (*B.* 5, 795) entsteht beim Nitriren von Diphenylmethan, neben α-Dinitrodiphenylmethan, ein bei 172° schmelzendes Isodinitrodiphenylmethan, welches sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen soll. STAEDEL hat diesen Körper, bei seinen Versuchen, nicht beobachtet.

c. ***γ-Dinitrodiphenylmethan*** $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von m-Nitrodiphenylmethan in rauchende Salpetersäure (BECKER, *B.* 15, 2092). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 94°.

d. ***Diphenyldinitromethan*** $(C_6H_5)_2.C:NO.NO_3$. *B.* Beim Versetzen von 6 g Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2.C:N.OH$, gelöst in 120 g absoluten Aether, mit 3,5 g NO_2 (SCHOLL, *B.* 23, 3491). Man lässt 10 Minuten stehen, wäscht dann mit Natron, trocknet über $CaCl_2$ und verdunstet im Vakuum. — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 78—78,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Benzol und in heifsem Alkohol. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig entstehen Benzophenonoxim und Benzhydrylamin.

Tetranitrodiphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylmethan mit Salpeterschwefelsäure (DORP). — *D.* Man trägt sehr langsam 1 Thl. Diphenylmethan in 12 Thle. im Kältegemisch befindliche Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, lässt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt dann allmählich bis auf 70°, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (STAEDEL, *A.* 218, 339). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Eisessig. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Tetranitrobenzophenon oxydirt. Mit Sn + HCl entsteht Tetraaminodiphenylmethan.

Diphenylmethandisulfonsäure $C_{13}H_{10}(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Diphenylmethan mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure im Wasserbade (DOER, *B.* 5, 796).

— Kleine zerfliefsliche Blättchen. Schmelzp.: 59°. Löslich in Alkohol. — $K_2.C_{13}H_{10}S_2O_6 + H_2O$. Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). — Ba.Ā. Sehr kleine Schuppen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Cu.Ā. Kleine grünschimmernde Blättchen (aus wässerigem Alkohol).

2. ***Phenyltolyl (Methylbiphenyl)*** $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Phenyltolyl*** (?) wurde von Barbier (*B.* 7, 1548) durch Behandeln eines Gemenges von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol mit Natrium dargestellt. — Siedep.: 258—260°.

3. ***m-Phenyltoluol, m-Methyldiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus (15 Thln.) Biphenyl, CH_3Cl und (1 Thl.) $AlCl_3$ (Adam, *A. ch.* [6] 15, 242). Aus m-Bromtoluol, Brombenzol und Natrium (Perrier, *Bl.* [3] 7, 181). - Flüssig. Siedep.: 272—277°; spec. Gew. = 1,031 bei 0°. Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen. Wird von CaO_2 (+ Essigsäure) zu m-Phenylbenzoësäure oxydirt. Mit Brom entsteht bei 150° das **Derivat** $C_6H_5.C_6H_4.CH_2Br$, dasselbe ist nicht destillirbar, unlöslich in Alkohol und Aether.

4. ***p-Phenyltolyl*** $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von p-Bromtoluol und Brombenzol mit Natrium (Carnelley, *J.* 1876, 419). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Toluol durch ein rothglühendes, eisernes Rohr (Carnelley, *Soc.* 37, 706). Neben o-Methylbiphenyl (?), aus Diazobenzolchlorid mit Toluol und $AlCl_3$ (Möhlau, Berger, *B.* 26, 1997). — Erstarrt bei —2 bis 3° zu grofsen Krystallen. Siedep.: 263—267°. Spec. Gew. = 1,015 bei 27°. Giebt bei der Oxydation, mit verdünnter Salpetersäure, Biphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$ und mit Chromsäure Terephtalsäure.

Bromphenyltolyl $C_{13}H_{11}Br$. a. ***α-Derivat*** $C_6H_5.C_6H_3Br.CH_3$ (CH_3:Br = 1:2 od. 3). *B.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Eintragen von 14,8 g Brom in eine Lösung von 15,5 g p-Phenyltolyl in CS_2 (Carnelley, Thomsen, *Soc.* 47, 589; 51, 87). Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, destillirt dann den CS_2 ab, wäscht den Rückstand mit Soda und krystallisirt ihn aus kochendem Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst das α-Bromderivat aus. — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—129°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Bromterephtalsäure oxydirt.

b. ***p-Derivat*** $C_6H_4Br.C_6H_4.CH_3$ (CH_3:Br = 1:4). *B.* Siehe das α-Derivat (Carnelley, Thomsen, *Soc.* 51, 88). Die Mutterlauge vom α-Derivat scheidet, beim Verdunsten, ein Oel ab, das man durch Erwärmen auf 100° und Stehenlassen über H_2SO_4 vom Alkohol befreit. In ein Kältegemisch gebracht, scheidet es das p-Derivat krystallinisch aus. — Krystallinisch. Schmelzp.: 27—30°. Liefert mit CrO_3 (und Eisessig) Bromphenylbenzoësäure $C_{13}H_9BrO_2$ und p-Brombenzoësäure.

Dibromphenyltolyl $C_{13}H_{10}Br_2$. a. ***α-Derivat*** $C_6H_4Br.C_6H_3Br.CH_3$ (CH_3:Br = 1:2 oder 3:4[1]). *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Eintragen von 35,6 g Brom in eine Lösung von 18,7 g p-Phenyltolyl in CS_2 (Carnelley, Thomsen, *Soc.* 51, 89). Man lässt 12 Stunden lang in der Kälte stehen, erhitzt dann 2 Stunden lang am Kühler und destillirt hierauf den CS_2 ab. Den Rückstand wäscht man mit Natron und kocht ihn hierauf wiederholt und anhaltend mit Alkohol aus, wodurch nur das α-Derivat in Lösung geht. — Durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—115°. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig), Dibromphenylbenzoësäure $C_6H_4Br.C_6H_3Br.CO_2H$ (Schmelzp.: 202—204°) und p-Brombenzoësäure.

b. ***β-Derivat*** $C_6H_4Br.C_6H_3Br.CH_3$. *B.* Siehe das α-Derivat (Carnelley, Thomsen, *Soc.* 51, 89). — Nadeln. Schmelzp.: 148—150°. Unlöslich in kochendem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig), Dibromphenylbenzoësäure (Schmelzp.: 231—232°) und p-Brombenzoësäure.

Nitrophenyltolyl $C_{13}H_{11}(NO_2)$. *B.* Entsteht, wahrscheinlich neben einer isomeren Verbindung, beim Behandeln einer Lösung von Phenyltolyl in (3 Thln.) Essigsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (Carnelley, *J.* 1876, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 141°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Dinitrophenyltolyl $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von 3 Thln. Phenyltolyl mit 1 Thl. Vitriolöl und 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (Carnelley). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—157°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$.

1. ***α-Diphenyläthan, Phenylmethylmethanphenyl, Diphenylmethylmethan*** $CH_3.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Benzol und Zinkstaub (Radziszewski, *B.* 7, 140). Beim Versetzen einer Lösung von Paraldehyd in (100 Thln.) Vitriolöl mit Benzol (Baeyer, *B.* 7, 1190). $CH_3.CHO + 2C_6H_6 = H_2O + CH_3.CH(C_6H_5)_2$. Entsteht, neben Triphenyläthan, beim Behandeln eines Ge-

menges von Dichloräther $C_4H_8Cl_2O$ und Benzol mit $AlCl_3$ (WAAS, *B.* 15, 1128). Aus Benzol und Aethylidenchlorid (SILVA, *Bl.* 36. 66; 41, 448) (oder Aethylidenbromid, Acetylentetrabromid, $CH_2Br.CHBr_2$, $CH_2Br.CBr_3$, $CH_2Br.CH_2Br$, $C_6H_5.CHBr.CH_3$, oder Vinylbromid), in Gegenwart von $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 165, 302, 329). Beim Behandeln eines Gemisches aus Styrol oder $C_6H_5.CHCl.CH_3$ und Benzol mit $AlCl_3$ (SCHRAMM, *Privatmitth.*). Bei der Reduktion von Trichlordiphenyläthan mit Natriumamalgam (GOLDSCHMIDT, *B.* 6, 1501). Bei der Reduktion von Diphenyltrichloräthan mit Zinkstaub und Ammoniak (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 301). — *D.* Man leitet den Dampf von 27 g Aethylidenchlorid in ein, auf 70° erwärmtes, Gemisch aus 300 g Benzol und 12 g $AlCl_3$ (SILVA). — Stark lichtbrechendes Oel, von hohem specifischen Gewicht und angenehmem Geruch. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur. Siedep.: 268—270° (R.); 286° (HAISS, *B.* 15, 1481); 145° bei 13 mm; 150° bei 19 mm (A.). Fluorescirt blau. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzophenon. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von a-Diphenyläthan mit rauchender Salpetersäure entstehen nacheinander: Diphenyläthylenglykolnitrit, Diphenylvinylnitrit und das Dinitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (s. S. 232).

Diphenylchloräthan $C_{14}H_{13}Cl = CH_2Cl.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ und Benzol mit Vitriolöl (HEPP, *B.* 6, 1439). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation in Salzsäure und Stilben; ebenso beim Kochen mit alkoholischem Kali.

$1^1,1^1$-Diphenyldichloräthan $C_{14}H_{12}Cl_2 = CHCl_2.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Chloral und Benzol (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 271). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°.

Trichlordiphenyläthan $C_{14}H_{11}Cl_3$. a. ***Diphenyltrichloräthan*** $CCl_3.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von (2 Mol.) Benzol mit (1 Mol.) Chloral und überschüssigem Vitriolöl (BAEYER, *B.* 5, 1098). — Kleine dünne Blättchen. Schmelzp.: 64°. Nicht unzersetzt flüchtig. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 5,40 Thle., bei Siedehitze 37,28 Thle. (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 77). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, in HCl und Dichlordiphenyläthylen $(C_6H_5)_2.C_2Cl_2$. Wird von Zink und Ammoniak zu Stilben reducirt; daneben entsteht Diphenyläthan (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 299).

b ***Dichlordiphenylchloräthan*** $CH_2Cl.CH(C_6H_4Cl)_2$. *B.* Durch Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ oder Dichloracetal und Chlorbenzol mit H_2SO_4 (HEPP, *B.* 7, 1419). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Dichlordiphenyläthylen $CH_2:C(C_6H_4Cl)_2$.

Diphenyltetrachloräthan $C_{14}H_{10}Cl_4 = (C_6H_5)_2CCl.CCl_3$. *B.* Aus a-Diphenyldichloräthylen, gelöst in $CHCl_3$, und Chlor (BILTZ, *B.* 26, 1956). — Trikline Nadeln (oder Tafeln). Schmelzp.: 85°.

Dichlordiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_5 = CCl_3.CH(C_6H_4Cl)_2$. *D.* Durch Behandeln eines Gemenges von wasserfreiem Chloral und Chlorbenzol C_6H_5Cl mit Vitriolöl (ZEIDLER, *B.* 7, 1181). — Verfilzte Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 105°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4$.

Diphenyltribromäthan $C_{14}H_{11}Br_3 = CBr_3.CH(C_6H_5)_2$. *D.* Man lässt ein Gemisch von (1 Mol.) Bromal und (2 Mol.) Benzol mit dem doppelten Volumen Vitriolöl einige Tage stehen, giefst dann in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus absolutem Alkohol um (GOLDSCHMIDT, *B.* 6, 985). — Nadeln oder Blättchen; monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, heifsem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in HBr und Dibromdiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Br_2$.

Diphenyldichlordibromäthan $C_{14}H_{10}Cl_2Br_2 = (C_6H_5)_2CBr.CCl_2Br$. *B.* Aus $1^1,1^1$-Diphenyldichloräthylen und Brom (BILTZ, *B.* 26, 1956). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—120,5°.

Dibromdiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_3Br_2 = CCl_3.CH(C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei längerem, gelindem Digeriren von 1 Thl. Brombenzol mit 2 Thln. wasserfreiem Chloral und dem 4—5fachen Volumen Vitriolöl (ZEIDLER, *B.* 7, 1180). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—141°. Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aether, sehr leicht in CS_2. Zerfällt durch alkoholisches Kali in HCl und $C_{14}H_8Br_2Cl_2$.

Salpetersäurederivate des a-Diphenyläthans. a. **Diphenyläthylenglykolnitrit** $C_{14}H_{13}NO_3 = (C_6H_5)_2.C(OH).CH_2.O.NO$. *B.* Beim Versetzen der gut gekühlten Lösung von 1 Thl. a-Diphenyläthan in 10 Thln. Eisessig mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 330). Man lässt 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt dann 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade und fällt hierauf mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Prismen (aus

Eisessig). Schmelzp.: 106—107°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in heifsem. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig), Benzophenon und Diphenylvinylnitrit $(C_6H_5)_2.C:CH.O.NO$. Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht Diphenylvinylnitrit. Beim Kochen mit alkoholischem Kali werden KNO_2 und Benzophenon gebildet. Eine mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) versetzte eisessigsaure Lösung des Nitrits $C_{14}H_{13}NO_3$ hält, nach einigen Stunden, Diphenylvinylnitrit; beim Kochen des Gemisches entsteht das Dinitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (s. u.).

b. **Diphenylvinylnitrit** $C_{14}H_{11}NO_2 = (C_6H_5)_2.C:CH.ONO$. *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von a-Diphenyläthan oder von Diphenyläthylenglykolnitrit mit koncentrirter Salpetersäure (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 336). Bei mehrstündigem Kochen von Diphenyläthylenglykolnitrit mit Acetylchlorid (A., R.). — *D.* Man versetzt eine nahezu kochende Lösung von 1 Thl. a-Diphenyläthan in 10 Thln. Eisessig tropfenweise mit 1 Thl. rother, rauchender Salpetersäure, verdunstet, sobald die Reaktion beendet ist, die Essigsäure, fällt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Hexagonale Krystalle (HINTZE, *A.* 233, 337). Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Benzophenon oxydirt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen KNO_2 und Benzophenon. Beim Erhitzen mit HNO_3 (und Eisessig) entsteht das Dinitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4$.

c. **Dinitrit** $C_{14}H_{10}N_2O_4 = (C_6H_5)_2.C:C(NO_2)O.NO$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf eine Eisessiglösung von a-Diphenyläthan, Diphenyläthylenglykolnitrit, Diphenylvinylnitrit oder a-Diphenyläthylen (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 340). — *D.* Man versetzt eine kochende Lösung von 1 Thl. a-Diphenyläthan in 2—3 Thln. Eisessig mit 2,5 Thln. rother, rauchender Salpetersäure, so dass die Mischung weiter kocht. Nach beendeter Reaktion verdampft man die Essigsäure. — Monokline Tafeln (HINTZE, *A.* 233, 343) (aus Benzol). Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Benzophenon oxydirt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen KNO_2 und Benzophenon. Auch mit alkoholischem NH_3 entsteht Benzophenon. Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür, in Gegenwart von Alkohol, werden NH_3 und Diphenylacetonitril $(C_6H_5)_2.CH.CN$ gebildet.

Dichlordinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_5N_2O_4 = CCl_3.CH(C_6H_3Cl.NO_2)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit rauchender Salpetersäure (ZEIDLER, *B.* 7, 1181). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°.

Dibromdinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_3Br_2N_2O_4 = CCl_3.CH(C_6H_3Br.NO_2)_2$. *D.* Aus Dibromdiphenyltrichloräthan und rauchender Salpetersäure (ZEIDLER). — Gelbliche, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—170°.

2. ***Bibenzyl, Phenyläthanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Man erwärmt 50 g Benzylchlorid mit 12 g Natrium (CANNIZZARO, ROSSI, *A.* 121, 250; FITTIG, STELLING, *A.* 137, 258; COMEY, *B.* 23, 1115). Beim Behandeln eines Gemenges von Aethylenchlorid und Benzol mit $AlCl_3$ (SILVA, *J.* 1879, 380). Beim Behandeln eines Gemenges von Acetylendibromid (oder $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$) und Benzol mit $AlBr_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 155). Wendet man hierbei $AlCl_3$, statt $AlBr_3$, an, so entsteht aufserdem 1,1,2-Tribromäthan. Beim Einleiten von 1,1,2-Tribromäthan in ein Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 333). Entsteht, neben isomeren Kohlenwasserstoffen und Styrol, beim Einleiten von Acetylen in ein Gemisch aus Benzol und $AlCl_3$ (VARET, VIENNE, *Bl.* 47, 919). Beim Erhitzen von Diphenyldichloräthylen $(C_6H_5)_2.C.CCl_2$ mit rauch. HJ (und Phosphor) auf 170—190° (REDSKO, *Ж.* 21, 425). Entsteht, neben Diphenylpropylamin, bei der Reduktion von α-Phenylzimmtsäurenitril mit Natrium und absol. Alkohol (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2859). — Zolllange, stark glänzende Spiefse (aus Alkohol); monokline Krystalle (aus Aether) (RATH, *B.* 5, 623; LASAULX, *A.* 235, 155). Schmelzp.: 51,5—52,5°; Siedep.: 284° (C., R.). Spec. Gew. (im flüss. Zustande) bei $t^0 = 1{,}0423 - 0{,}0_32917.(t-52{,}3) - 0{,}0_429059.(t-52{,}3)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 261). Mol.-Verbrennungswärme = 1828,3 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 451). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 und Aether. Spaltet sich, beim Erhitzen im Rohr auf 500°, in Toluol und Stilben (BARBIER, *J.* 1874, 359). $2C_{14}H_{14} = 2C_7H_8 + C_{14}H_{12}$. Ebenso beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (DREHER, OTTO, *Z.* 1870, 22). Auch beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht Stilben (BEHR, DORP, *B.* 6, 753). Giebt, bei der Oxydation (mit CrO_3 oder $KMnO_4$), Benzoësäure (LEPPERT, *B.* 9, 14). Chlor, in erhitzes Bibenzyl geleitet, erzeugt Stilben; auch beim Kochen von Bibenzyl mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Stilben. Leitet man Chlor über Bibenzyl, das vorher mit (0,7%) Jod zusammengeschmolzen und dann wieder erstarrt war, so entsteht p-Dichlorbibenzyl $(C_6H_4Cl.CH_2)_2$; wird aber Chlor über Bibenzyl geleitet, das blos mit Jod gepulvert war, so entsteht Stilben (KADE, *J. pr.* [2] 19, 461). Bei

anhaltendem Chloriren entstehen zuletzt Perchlorbenzol C_6Cl_6 und C_2Cl_6 (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677; 16, 2877). Bei Gegenwart von Wasser wirkt Brom substituirend auf Bibenzyl. Trockenes Brom erzeugt Stilben; bei Gegenwart von Aether addirt sich Brom direkt an Bibenzyl.

Dichlorbibenzyl $C_{14}H_{12}Cl_2$. a. ***p-Dichlorbibenzyl*** $C_6H_4Cl.CH_2.CH_2.C_6H_4Cl$. *D.* Beim Ueberleiten von Chlor über vorher mit (0,7%) Jod zusammengeschmolzenes und wieder erkaltetes Bibenzyl (KADE, *J. pr.* [2] 19, 462). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Destillirt unzersetzt. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure.

b. ***Stilbenchloride*** $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$ mit PCl_5 entstehen zwei isomere (α- und β-) Stilbenchloride (ZINCKE, *A.* 198, 129), während Isohydrobenzoïn mit PCl_5 nur α-Stilbenchlorid liefert (AMMANN, *A.* 168, 67; ZINCKE). Bei der Einwirkung von PCl_3 auf Hydro- und Isohydrobenzoïn entsteht nur α-Stilbenchlorid. — Nach LAURENT (*Berz. Jahresb.* 25, 620) entstehen, durch Addition von Chlor an Stilben, zwei isomere Stilbenchloride.

α-Stilbenchlorid. *D.* Man trägt allmählich 2 Thle. Hydro- oder Isohydrobenoïn in 5 Thle. PCl_5 ein, erwärmt zuletzt und fällt mit Eis. Die Lösung wird mit Soda übersättigt, der Niederschlag abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Zunächst scheidet sich das viel weniger lösliche α-Stilbenchlorid aus. Das sich später ausscheidende β-Stilbenchlorid krystallisirt man aus Ligroïn um (ZINCKE). — Feine lange Nadeln (aus Alkohol); dicke, prismatische Krystalle (aus Toluol). Schmelzp.: 191—193° (Z.). Wird α-Stilbenchlorid wiederholt auf 200° erhitzt, so erniedrigt sich sein Schmelzpunkt bis auf 160°. Beim Umkrystallisiren dieses bei 160° schmelzenden Chlorids scheidet sich wieder gewöhnliches α-Chlorid (Schmelzp.: 192°) aus, während in der Lösung wahrscheinlich β-Stilbenchlorid gelöst bleibt. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in heifsem Toluol. Sublimirt unzersetzt in langen Blättchen. Zerfällt mit alkoholischem Kali leicht in HCl und Tolan $C_{14}H_{10}$. Giebt, beim Behandeln mit Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Esters durch Kali, Isohydrobenzoïn, neben sehr wenig Hydrobenzoïn. Mit Silberbenzoat entsteht aber viel mehr Hydrobenzoïnester (Z.).

β-Stilbenchlorid. *D.* siehe α-Stilbenchlorid. — Vier- oder sechsseitige, dicke Tafeln und Blätter. Schmelzp.: 93—94°. Wird es über den Schmelzpunkt erhitzt, so erhöht sich sein Schmelzpunkt auf 160—165°. Das auf 200° erhitzte β-Stilbenchlorid liefert, beim Umkrystallisiren, zunächst wieder α-Stilbenchlorid. Riecht angenehm aromatisch. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am wenigsten in Ligroïn. Verhält sich gegen Silbersalze wie α-Stilbenchlorid.

Durch Erhitzen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Kupferpulver auf 100° erhielt ONUFROWICZ (*B.* 17, 835) ein Stilbenchlorid, das aus Alkohol in langen, seideglänzenden Blättern krystallisirte und bei 180° schmolz (war α-Stilbenchlorid?).

Chlorstilbenchlorid $C_{14}H_{11}Cl_3$. *B.* Beim Behandeln von Stilben mit Chlor (LAURENT). — Krystalle. Schmelzp.: 85°.

oo-Dichlorstilbendichlorid $C_{14}H_{10}Cl_4 = C_6H_4Cl.CHCl.CHCl.C_6H_4Cl$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 95° von 15 g o-Chlorbenzylidenchlorid mit 70 g Holzgeist, 25 g molekularem Silber und 25 g Sand (GILL, *B.* 26, 651). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von oo-Dichlorstilben in $CHCl_3$ (G.). — Rhombische Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 170,5°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in absol. Alkohol und in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht oo-Dichlorstilben. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° entsteht erst Dichlorphenylchloräthylen $C_{14}H_9Cl_3$, dann o-Dichlortolan.

Tetrachlordibenzyl $C_{14}H_{10}Cl_4 = (C_6H_5.CCl_2)_2$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.

Bibenzylbromid $C_{14}H_{14}.Br_2$. *D.* Man versetzt eine Lösung von Bibenzyl in absolutem Aether mit Brom (MICHAELSON, LIPPMANN, *A. Spl.* 4, 117). — Kleine Nadeln. Verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 200°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in HBr und Brombibenzyl $C_{14}H_{13}Br$ (FITTIG, *A.* 137, 273).

Brombibenzyl $C_{14}H_{13}Br$. a. ***Brombibenzyl*** $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *D.* Man übergiefst Bibenzyl mit Wasser und trägt (1 Mol.) Brom ein. Das Produkt wird in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt fast alles Dibrombibenzyl aus, während Brombibenzyl gelöst bleibt (FITTIG, STELLING, *A.* 137, 266). — Flüssig. Erstarrt unter 0° krystallinisch; siedet unzersetzt oberhalb 320°. Spec. Gew. = 1,318 bei 9°. Sehr beständig. Wird von alkoholischem Kali bei 140° nicht angegriffen.

b. ***Diphenylbromäthan*** $C_6H_5.CHBr.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von trockenem Brom auf festes Bibenzyl; wenigstens entsteht beim Erhitzen des Rohproduktes mit alkoholischem Kali auf 170° Stilben $C_{14}H_{12}$ (MARQUARDT, *A.* 151, 363).

Dibrombibenzyl $C_{14}H_{12}Br_2$. a. ***p_2-Dibrombibenzyl*** $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_4Br$. *B.* Siehe Brombibenzyl. Entsteht auch beim Kochen von p-Brombenzylbromid mit Zinkstaub (ERRERA, *G.* 18, 237). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115° (FITTIG, STELLING). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heifsem Alkohol. Sehr beständig. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Brombenzoësäure (LEPPERT, *B.* 9, 17). Wird von alkoholischem Kali bei 140° nicht angegriffen.

b. ***Stilbenbromid*** $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Durch Vereinigung von Stilben mit Brom (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 336). Beim Behandeln von Bibenzyl mit trocknem Brom (MARQUARDT, *A.* 151, 364). Beim Behandeln von Hydro- oder Isohydrobenzoïn mit PBr_5 (ZINCKE, *A.* 198, 127). — *D.* Man löst Stilben in Aether und giefst in die auf 0° abgekühlte Lösung (1 Mol.) Brom. Man filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Aether (ZINCKE). — Seideglänzende, kleine Nadeln. Schmelzp.: 237° (Z.). Spec. Gew. = 0,9416 bei 80,6°/4°; Mol.-Brechungsvermögen = 98,78 (EYKMAN, *R.* 12, 185). Sehr wenig löslich in kochendem, absolutem Alkohol, etwas mehr in CS_2 und Aether, ziemlich leicht in kochendem Xylol. Zerfällt bei der Destillation in Brom, HBr, Stilben und Bromstilben. Wird von alkoholischem Kali erst in Bromstilben und dann in Tolan übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischem KHS entsteht Stilben (AUWERS, *B.* 24, 1779). Beim Behandeln mit Silberacetat oder Silberbenzoat entstehen gleichzeitig Ester des Hydrobenzoïns und Isohydrobenzoïns. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° werden Stilben und Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ gebildet. $3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = 2C_{14}H_{12} + C_{14}H_{10}O_2 + 6HBr$. Mit Kaliumacetat und Essigsäure erhält man den Mono- und Diacetester des Isohydrobenzoïns, neben Stilben, während beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 150—160° Bromstilben und Stilben entstehen (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 262).

Tribrombibenzyl $C_{14}H_{11}Br_3$. a. ***Tribrombibenzyl.*** *B.* Beim Bromiren von Stilben in Gegenwart von Wasser (STELLING, FITTIG). — Kleine Blättchen. In kochendem Alkohol noch schwerer löslich als Dibrombibenzyl. Zersetzt sich bei 170°, ohne zu schmelzen.

b. Ein bei 207—211° schmelzendes ***Tribrombibenzyl*** erhielt MARQUARDT (*A.* 151, 365) durch Behandeln von Bibenzyl mit Brom, bei Ausschluss von Wasser. Es bildete Blättchen und wurde von alkoholischem Kali bei 179° zersetzt.

c. ***Bromstilbenbromid*** $C_6H_5.CBr_2.CHBr.C_6H_5$. *D.* Durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Brom (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 341). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Zerfällt bei der Destillation in HBr, Tolan und Tolanbromid $C_{14}H_{10}Br_2$. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol, schwer in kaltem. Verliert, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 140°, alles Brom, unter Bildung von Tolan.

Hexabrombibenzyl $C_{14}H_8Br_6$. *D.* Durch Behandeln von Bibenzyl mit Wasser und überschüssigem Brom (STELLING, FITTIG). — Kleine Prismen (aus Benzol). Fast unlöslich in Alkohol.

Dinitrobibenzyl $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. a. ***p-Dinitrobibenzyl*** $(C_6H_4[NO_2].CH_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Isodinitrobibenzyl, beim Auflösen von Bibenzyl in rauchender Salpetersäure. Beim Umkrystallisiren des Gemenges aus Alkohol scheidet sich zunächst Dinitrobibenzyl aus (STELLING, FITTIG, *A.* 137, 260). Beim Eintragen von p-Nitrobenzylchlorid in eine 80—90° warme, stark alkalische Zinnchlorürlösung (ROSER, *A.* 238, 364). Entsteht, neben Dinitrosostilben und Dinitrostilben, beim Behandeln von p-Nitrotoluol mit einer Lösung von NaOH in Holzgeist (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 2232). — Lange, feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 178° (LEPPERT, *B.* 9, 15). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt, bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure), p-Nitrobenzoësäure (LEPPERT).

b. ***Isodinitrobibenzyl.*** *D.* Man löst Bibenzyl in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), filtrirt den hauptsächlich aus Dinitrobibenzyl bestehenden Niederschlag ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Hierdurch wird wesentlich Isodinitrobibenzyl niedergeschlagen (LEPPERT). — Kleine, äufserst feine Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. In Alkohol leichter löslich als Dinitrobibenzyl. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig leicht oxydirt und liefert hierbei nur p-Nitrobenzoësäure, aber in kleinerer Menge als Dinitrobibenzyl (LEPPERT).

Dibromdinitrobibenzyl $C_{14}H_{10}Br_2N_2O_4$. a. ***4,4¹-Dibrom-2,2¹-Dinitrobibenzyl*** $[C_6H_3Br(NO_2).CH_2-]_2$. *D.* Durch Auflösen von p-Dibromdibenzyl (Schmelzp.: 114°) in warmer, rauchender Salpetersäure (STELLING, FITTIG). — Schwertförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 204—205°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in siedendem.

b. ***Trans-o-Dinitrostilbendibromid*** $[C_6H_4(NO_2).CHBr]_2$. *B.* Beim Eintragen

von Brom in eine Lösung von Trans-o-Dinitrostilben in $CHCl_3$ (Bischoff, *B.* 21, 2075). — Dünne Blättchen (aus Xylol). Schmilzt unter Zersetzung bei 226°. Sehr schwer löslich in siedendem Ligroïn, schwer in heifsem Aceton und Essigester. Liefert mit Natriumäthylat und Chlormalonsäurediäthylester: Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$. Mit Malonsäurediäthylester und C_2H_5.ONa entsteht Acetylentetracarbonsäureester $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$.

c. ***p-Dinitrostilbenbromid (4-Nitrophenyl-1,2-Dibrompropan-4¹-Nitrophenyl)*** $[C_6H_4(NO_2).CHBr-]_2$. *B.* Aus trocknem p-Dinitrostilben und Bromdämpfen, an der Sonne (Elbs, Bauer, *J. pr.* [2] 34, 344). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°, unter Zersetzung. Schwer oder gar nicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Mit Kaliumacetat entsteht der Ester $C_{14}H_{10}(NO_2)_2(C_2H_3O_2)_2$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in HBr und Dinitrotolan.

Bibenzyldisulfonsäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2 + 5H_2O$. *D.* Man erwärmt geschmolzenes Bibenzyl mit dem doppelten Volumen Vitriolöl, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Kali. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt Bibenzyldisulfonsäuresalz (Kade, *B.* 6, 953). — Krystallisirt im Exsiccator in grofsen Blättchen. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, erst Oxybibenzylsulfonsäure $C_{14}H_{12}(OH)(SO_3H)$ und dann Dioxybibenzyl und p-Oxybenzoësäure. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 2H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Warzen; löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in heifsem Wasser.

Bibenzyltetrasulfonsäure $C_{14}H_{10}(SO_3H)_4$ entsteht in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung der Disulfonsäure. Beim Eindampfen der Lösung der Kaliumsalze setzt sich das tetrasulfonsaure Salz in fest anhaftenden Warzen ab und kann durch Abspülen mit Wasser vom Disulfonsäuresalz befreit werden (Kade). — $K_4.C_{14}H_{10}S_4O_{12} + 3H_2O$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Disulfonsäuresalz.

3. ***m-Aethylbiphenyl*** $C_2H_5.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Aethylen (oder C_2H_5Cl, C_2H_5Br) in ein erwärmtes Gemisch von Biphenyl und $AlCl_3$ (Adam, *Bl.* 47, 689). — Flüssig. Siedep.: 283—284° bei 763 mm; spec. Gew. = 1,043 (Adam, *Bl.* 49, 101). Geht, durch Oxydation, erst in m-Acetylbiphenyl $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_3$ und dann in m-Phenylbenzoësäure über.

4. ***o_2-Bitolyl, Bi-2-Methophenyl*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von flüssigem (o-bromtoluolhaltigem) Bromtoluol mit Natrium (Fittig, *A.* 139, 178). — Siedep.: 272°; spec. Gew. = 0,9945 bei 10,5°.

Durch Behandeln von (völlig reinem?) festem p-Bromtoluol mit Natrium erhielt Zincke (*B.* 4, 399) flüssiges, bei 283—288° siedendes und Luginin bei 277—282° siedendes Bitolyl. — Das von Carnelley (*J.* 1877, 384) dargestellte flüssige Bitolyl wurde in 2 Antheilen aufgefangen, die bei 270—280° und bei 280—290° übergingen. Beide gaben bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) erst eine Phenyltolylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2$ (Schmelzp.: 176°), dann eine Biphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$ und zuletzt Terephtalsäure. — Das bei 272—280° siedende o-p-Bitolyl entsteht auch beim Durchleiten eines Gemenges von Toluol und Benzol durch eine glühende Röhre (Carnelley, *Soc.* 37, 707). — Aus möglichst von p-Bromtoluol befreitem, flüssigem Bromtoluol erhielt Luginin bei 272—277° siedendes, flüssiges Bitolyl.

Brombitolyl $C_{14}H_{13}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von op-Bitolyl mit Brom entstehen zwei Brombitolyle. Löst man das Rohprodukt in heifsem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten die α-Verbindung krystallinisch, die β-Verbindung ölig aus (Carnelley, Thomson, *Soc.* 47, 590).

a. ***α-Verbindung*** $(C_6H_3:Br:CH_3-C_6H_3:CH_3 = 1:2$ oder $3:4-1^1:2^1)$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—95°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit CrO_3 und Eisessig Bromterephtalsäure.

b. ***β-Verbindung*** $(C_6H_3:Br:CH_3-C_6H_3:CH_3 = 1^1:4^1:2^1-1:4)$. Flüssig. Liefert bei der Oxydation Bromdiphensäure $C_{14}H_9BrO_2$ und dann a-Bromphtalsäure.

Dibrombitolyl $C_{14}H_{12}Br_2$. *B.* Beim Bromiren von o-p-Bitolyl (Carnelley, Thomson, *Soc.* 47, 591). — Lange, haarfeine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. In Alkohol viel schwerer löslich als α- oder β-Monobrombitolyl. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure erst ein Keton $C_{14}H_6Br_2O_2$ (Schmelzp.: 166°, unlöslich in NH_3, löslich in Alkohol) und dann einen bei 197—198° schmelzenden Körper $C_{14}H_6Br_2O_4$ (?), der sich nicht in Alkalien löst.

5. ***3-Bitolyl*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ $(C_6:CH_3 = 1:3)$. *B.* Beim Behandeln von o-Tolidin $[CH_3.C_6H_3O(NH_2)-]_2$ mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung (G. Schultz, *B.* 17, 468). Aus m-Bromtoluol und Natrium (Perrier, *Bl.* [3] 7, 182). Beim Glühen von o-Dikresol mit Zinkstaub (Stolle, *B.* 21, 1096). — Flüssig. Siedep.: 280—281°. Liefert

mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure. Mit CrO_3 und Eisessig erhält man eine bei 193° schmelzende Säure $(CO_2H.C_6H_4—)_2$ (?).

Dichlorbitolyl $C_{14}H_{12}Cl_2 = CH_3.C_6H_3Cl.C_6H_3Cl.CH_3$. *B.* Aus dem Diazoditolylchlorid und Cu_2Cl_2 (STOLLE, *B.* 21, 1097). — Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°. Liefert bei der Oxydation Chlor-m-Toluylsäure.

Tetrachlorbitolyl $C_{14}H_{10}Cl_4 = CH_2Cl.C_6H_3Cl.C_6H_3Cl.CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Dichlorbitolyl mit (2 Mol.) PCl_5 auf 200° (STOLLE, *B.* 21, 1098). — Oel. Erstarrt im Kältegemisch. Liefert, beim Kochen mit verdünnter HNO_3, Dichlordiphenyldi-m-Carbonsäure.

Dibrombitolyl $C_{14}H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_3Br.C_6H_3Br.CH_3$. *B.* (STOLLE). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 58—59°.

Dijodbitolyl $C_{14}H_{12}J_2 = CH_3.C_6H_3J.C_6H_3J.CH_3$. *B.* (STOLLE). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 99—100°.

6-Dinitro-3-Bitolyl $C_{14}H_{12}N_2O_4 = [CH_3.C_6H_3(NO_2)—]_2$. *D.* Man verreibt (2 Mol.) m-Dinitrotolidin mit etwas Alkohol und (1 Mol.) Vitriolöl, trägt den Brei in die 15fache Menge des Dinitrotolidins an absoluten Alkohol, fügt bei 10° (etwas mehr als 2 Mol.) Isoamylnitrit hinzu und erhitzt innerhalb einiger Stunden langsam zum Kochen. Man giefst in Wasser, extrahirt das ausgeschiedene Harz mit hochsiedendem Petroleum und reinigt das in das Petroleum übergegangene Dinitrobitolyl durch partielles Lösen in wenig siedendem Eisessig (TÄUBER, LÖWENHERZ, *B.* 24, 2597). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Tolazon $C_{14}H_{12}N_2$. Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Kalilauge entsteht Tolazondioxyd $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

3-Bitolyl-6-Disulfonsäure $C_{14}H_{14}S_2O_6 = [—C_6H_3(CH_3).SO_3H]_2$. *B.* Aus o-Tolidindisulfonsäure $(—C_6H_3(CH_3, NH_2).SO_3H]_2$ mit HNO_2, Alkohol und Kupferpulver (HELLE, *A.* 270, 363). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Nadeln, unlöslich in Aether. — $Ba.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 5H_2O$. Glänzende Tafeln.

Chlorid $C_{14}H_{12}S_2O_4Cl_2$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 228—229° (HELLE).

Amid $C_{14}H_{16}N_2S_2O_4 = C_{14}H_{12}S_2O_4(NH_2)_2$. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. Alkohol, der bei 140° nicht entweicht (HELLE). Zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

6. ***om-Bitolyl*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von om-Tolidin $CH_3.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).CH_3$ mit Alkohol und salpetriger Säure, in der Kälte (G. SCHULTZ, *B.* 17, 471). — Flüssig. Siedep.: 286° bei 716 mm. Spec. Gew. = 0,9993 bei 16°/4° (ST.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit CrO_3 Isophtalsäure.

7. ***p₂-Bitolyl*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *D.* Man versetzt eine Lösung von p-Bromtoluol in Toluol mit Natrium (ZINCKE, *B.* 4, 396; LUGININ, *B.* 4, 514). — Glasglänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°. Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei $t^0 = 0{,}91721—0{,}0_371.(t—121)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Destillirt unzersetzt. Giebt, bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure), erst Phenyltolylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2$ und dann Biphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$. Liefert beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$ zuletzt auf 360°: CCl_4 und Perchlorbiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2877).

8. ***Bitolyl*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Tolidin mit salpetriger Säure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 472). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 91°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

9. ***o-Benzyltoluol, 2-Methophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Siehe p-Benzyltoluol. — Bisher nicht in reinem Zustande isolirt. Das rohe Benzyltoluol giebt bei der Oxydation, neben p-Benzoylbenzoësäure, auch o-Benzoylbenzoësäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 6, 906). Durch ein glühendes Rohr geleitet, liefert es Anthracen.

Dinitro-o-Benzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. *B.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Nitriren von rohem Benzyltoluol (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 986). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Giebt beim Oxydiren dieselben harzigen Produkte, welche auch aus o-Phenyltolylketon und o-Benzoylbenzoësäure entstehen.

Durch Behandeln eines Gemenges von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Benzol mit Zinkstaub stellte BARBIER (*B.* 7, 1544) ein Benzyltoluol dar, das bei 283—286° siedete, ein spec. Gew. = 1,01 bei 0° besafs und, durch ein glühendes Rohr geleitet, in Anthracen und wenig Phenanthren, Benzol und Xylol zerfiel.

10. ***m-Benzyltoluol, 3-Methophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Behandeln von m-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300). Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Thl.

1[1]-Chlor-m-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$, 6—8 Thln. Benzol und 3 g $AlCl_3$, bis die Entwickelung von HCl aufhört, schüttelt das Produkt mit Wasser und destillirt. Der bei 260—280° übergehende Antheil wird längere Zeit mit Natrium gekocht und dann fraktionnirt (SENFF, *A.* 220, 230). — Flüssig. Siedep.: 268—269,5° bei 725 mm (A., R.); 275° (i. D.) bei 747 mm (S.). Spec. Gew. = 0,997 bei 17,5° (S.). Liefert, bei der Oxydation, m-Phenyltolylketon und m-Benzoylbenzoësäure. Bei der Einwirkung von Brom auf Benzyltoluol bei 120—130° entsteht zunächst das Derivat $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2Br$.

Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von m-Benzyltoluol mit viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf 90° (SENFF, *A.* 220, 235). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit kaltem Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Lange, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Benzol, heifsem Alkohol oder Eisessig. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Dinitrophenyltolylketon oxydirt.

11. ***p-Benzyltoluol, 4-Methophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, neben wenig o-Benzyltoluol, Anthracen und einem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$, beim Erhitzen von 100 Thln. Benzylchlorid mit 72 Thln. Toluol und 20—30 Thln. Zinkstaub (ZINCKE, *A.* 161, 93). Beim Erhitzen von p-Phenyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$ mit Zinkstaub (BEHR, DORP, *B.* 7, 18). — Bleibt bei —30° flüssig. Siedep.: 279—280° (i. D.); spec. Gew. = 0,995 bei 17,5° (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Chloroform. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Phenyltolylketon und Benzoylbenzoësäure und mit verdünnter Salpetersäure Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$. Geht unzersetzt und ohne Anthracen zu bilden durch ein glühendes Rohr.

Derivate: ZINCKE, *B.* 5, 683.

Phenyl-p-Tolylketonchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Phenyl-p-Tolylketon und PCl_5 (OVERTON, *B.* 26, 26). — Oel.

Pentachlorbenzyltoluol $C_{14}H_9Cl_5 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.CCl_3$. *B.* Aus 4[1],4[1],4[1]-Trichlor-p-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CCl_3$ und PCl_5 (THÖRNER, *A.* 189, 94). — Rechteckige, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol u. s. w. Nicht sublimirbar. Geht, beim Kochen mit Alkali oder beim Behandeln mit koncentrirter Salpetersäure, in p-Benzoylbenzoësäure über.

Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *D.* Durch Eintragen von p-Benzyltoluol in kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Z.). — Dünne Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt, bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure), Dinitro-p-Phenyltolylketon und dann Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$ und p-Nitrobenzoësäure.

Tetranitrobenzyltoluol $C_{14}H_{10}(NO_2)_4$. *D.* Durch Nitriren von p-Benzyltoluol mit Salpeterschwefelsäure (Z.). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ oder Benzol). Schmelzp.: 160 bis 161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Benzyltoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$. *D.* Beim Auflösen von p-Benzyltoluol in warmer rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren. Die eine von ihnen liefert ein in Wasser leicht lösliches, in Alkohol fast unlösliches Kaliumsalz und kann daher leicht rein erhalten werden (Z.). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 38°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 3^1/_2 H_2O$. Blätter oder Warzen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 8^1/_2 H_2O$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, in körnigen Krystallkrusten ab. — $Cu.\bar{A} + 4^1/_2 H_2O$. Kleine, blaugrüne Blätter.

12. ***Dimethylbiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_3(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Biphenyl, CH_3Cl und $AlCl_3$ (ADAM, *A. ch.* [6] 15, 247). — Bleibt bei —21° flüssig. Siedep.: 284—290°; spec. Gew. = 1,025 bei 0°.

13. ***m-Aethylbiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus Biphenyl und $AlCl_3$ (ADAM, *Bl.* 47, 689; 49, 101). Lässt sich leichter darstellen durch Eintröpfeln von 8 Thln. Aethylbromid in ein Gemisch aus 10 Thln. Biphenyl und 1 Thl. $AlCl_3$ (ADAM). — Flüssig. Siedep.: 283—284°; spec. Gew. = 1,043 bei 0°. Wird von Chromsäure zu m-Phenylbenzoësäure oxydirt. Liefert mit Brom bei 180° ein krystallisirtes Dibromderivat $C_{14}H_{12}Br_2$, das bei 102—103° schmilzt und unlöslich in Alkohol und Aether ist.

14. ***Phenanthrentetrahydrür.*** Siehe Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{16}$.

1. ***p-Phenyltolyläthan, 4-Methophenyläthanphenyl*** $C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.CH_3$. *D.* Durch Erhitzen von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Toluol und Zinkstaub (BANDROWSKY,

B. 7, 1016). — Flüssig. Siedep.: 278—280°; spec. Gew. = 0,98. Giebt bei der Oxydation p-Benzoylbenzoësäure.

2. ***Dibenzylmethan, Phenylpropanphenyl*** $(C_6H_5.CH_2)_2.CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 180° (GRAEBE, *B.* 7, 1627). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 290—300°.

Bei obiger Reaktion entsteht gleichzeitig, und in grofser Menge, eine zweibasische, phosphorhaltige Säure $C_{15}H_{17}PO_3$. Dieselbe ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in dicken, grofsen Nadeln und schmilzt bei 142°. Beim Glühen mit Natronkalk giebt sie Toluol.

Dibenzylmethan entsteht auch beim Glühen von dibenzylessigsaurem Baryum $[C_2H(C_7H_7)_2O_2]_2Ba$ mit Natronkalk (MERZ, WEITH, *B.* 10, 759). — Der so erhaltene Kohlenwasserstoff bleibt bei —20° flüssig, siedet oberhalb 300° und giebt mit rauchender Salpetersäure ein Dinitroprodukt.

3. ***Ditolylmethan, Methophenylmethan-Methophenyl (Dimethylphenylmethan)*** $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln eines Gemisches von Ameisenaldehyd und Toluol mit Schwefelsäure (WEILER, *B.* 7, 1181). Beim Erhitzen von Dimethylbenzophenon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2302). Entsteht, neben p- und m-Xylol und Dimethylanthracen, beim Behandeln eines Gemisches aus Toluol und Methylenchlorid mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 41, 323). Entsteht auch aus Toluol und CH_3Cl, in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 43, 50). Entsteht, neben Tritolylmethan, beim Behandeln eines Gemisches aus Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ (oder Chloroform), CS_2 und Toluol mit $AlCl_3$ (ELBS, WITTICH, *B.* 18, 347). — *D.* Man vermischt 25 g Methylal mit 75 g Toluol, 300 g Eisessig und einem Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig und Vitriolöl, bis das meiste Toluol sich abgeschieden hat. Nach zwölf Stunden giefst man allmählich eine Mischung von 900 g Vitriolöl und 300 g Eisessig hinzu, lässt 12 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (WEILER). — Erstarrt langsam krystallinisch. Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 22—23°; Siedep.: 285,5—286,5° (ADOR, RILLIET). Siedep.: 289—291° (WEILER). Leicht löslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von rauchender Schwefelsäure nur langsam gelöst unter Bildung einer Sulfonsäure. Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Methylanthracen. Wird von Chromsäuregemisch zu Dimethylbenzophenon, Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ und endlich zu Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oxydirt.

Dichlorditolylmethan $C_{15}H_{14}Cl_2 = CH_2(C_6H_4.CH_2Cl)_2$. *D.* Man vermischt 10 g Benzylchlorid und 3 g Methylal, bei 0°, mit 25 g Vitriolöl (WEILER). — Blättchen (aus Chloroform + Holzgeist). Schmelzp.: 106—108°. Destillirt unzersetzt. Aeufserst löslich in $CHCl_3$, leicht in Holzgeist und Aceton.

Dibromditolylmethan $C_{15}H_{14}Br_2$. *D.* Durch Behandeln von Ditolylmethan mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur (WEILER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von alkoholischer Kalilauge beim Kochen nicht angegriffen.

Dinitroditolylmethan $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$. *D.* Durch Auflösen von Ditolylmethan in kalter, rauchender Salpetersäure (WEILER). — Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in absol. Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Aether.

4. ***Benzyl-p-Tolylmethan, 4-Methophenyläthanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Benzyl-p-Tolylketon $C_{15}H_{14}O$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160—170° (MANN, *B.* 14, 1646). — Oel, das allmählich blätterig erstarrt und dann bei 27° schmilzt. Siedep.: 286°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

5. ***Dimethyldiphenylmethan, Phenyldimethylmethanphenyl*** $(CH_3)_2.C(C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von $CH_3.CCl_2.CH_3$ (SILVA, *Bl.* 34, 674) oder von 2-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ (SILVA, *Bl.* 35, 289) auf Benzol, in Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Flüssig. Siedep.: 281—282°.

6. ***Benzyl-m-Xylol, 1,3-Dimethophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und m-Xylol mit Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 5, 799) oder mit feinvertheiltem Kupfer (ZINCKE, *B.* 9, 1761). — Flüssig. Siedep.: 295—296° (i. D.). Giebt, bei der Oxydation, Benzoylisophtalsäure $C_{13}H_{10}O_5$.

Derselbe (?) Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen von a Dimethylbenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit HJ und Phosphor (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1682).

7. ***Benzyl-p-Xylol, 1,4-Dimethophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylchlorid, p-Xylol und Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 5, 799). — Siedep.: 293,5 bis 294,5°.

8. ***Aethylbenzylbenzol, Aethophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 5 Thln. Aethylbenzol mit 7 Thln. Benzylchlorid und Zinkstaub (WALKER, *B.* 5, 686). Beim Erhitzen von p-Aethylbenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_2H_5$ mit HJ und Phosphor (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1682). — Flüssig. Siedep.: 294—295° (i. D.); spec. Gew. = 0,985 bei 18,9°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$.

9. ***αβ-Diphenylpropan, Phenylmethyläthanphenyl*** $CH_3.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *D.* Durch Behandeln von Propylenchlorid mit Benzol und Chloraluminium, oder aus Allylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (SILVA, *J.* 1879, 379). Bei tropfenweisem Versetzen einer gekühlten Lösung von (40 g) Styrol in (500 g) Toluol mit Vitriolöl (KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT, *B.* 23, 3274). — Flüssig. .Siedep.: 277—279°; spec. Gew. = 0,9956 bei 0°; = 0,9205 bei 100° (S.). Siedep.: 291—293° (kor.) (KR., SP.). Liefert, beim Durchleiten durch ein dunkelroth glühendes Rohr, nur sehr wenig Anthracen.

10. ***αγ-Diphenylpropan, Phenylpropanphenyl*** $CH_2(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Trichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ (oder Tribromhydrin), Benzol und $AlCl_3$ (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2935). — Siedep.: 290—300°.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{18}$.

1. ***s-Benzyltolyläthan, Methophenylpropanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln des rohen Theeröl-Xylols mit Vitriolöl (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3169). $C_6H_5.CH:CH_2 + C_6H_4(CH_3)_2 = C_{16}H_{18}$. — Flüssig. Siedep.: 293—294°; spec. Gew. = 0,987 bei 15°. Zerfällt, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, in CH_4, H und Methylanthracen.

Bromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.C_6H_5$ s. Diphenyläthylen.

2. ***p_2-Ditolyläthan (Dimethylphenyläthan, 4-Methophenylmethylmethan-4-Methophenyl)*** $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von Paraldehyd mit Toluol und viel überschüssiger Schwefelsäure bei 0° (O. FISCHER, *B.* 7, 1193). Beim Glühen von α-Ditolylpropionsäure $C_{17}H_{18}O_2$ mit Kalk (HAISS, *B.* 15, 1476). Entsteht, neben Tetramethylanthracenhydrür und p-Methyläthylbenzol, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 315). — Aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, das bei —20° nicht erstarrt. Siedep.: 295—298° (F.); 294—295°; 153—156° bei 11 mm; spec. Gew. = 0,974 bei 20°/4° (A.). Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Anthracen. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden Dimethylphenylketon $(C_6H_4.CH_3)_2.CO$ und Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ gebildet.

Ditolylchloräthan $C_{16}H_{17}Cl = CH_2Cl.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ und Toluol mit Vitriolöl (HEPP, *B.* 7, 1413). — Wird von alkoholischem Kali in HCl und Ditolyläthylen $C_{16}H_{16}$ zerlegt.

Ditolyltrichloräthan $C_{16}H_{15}Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch Versetzen eines Gemisches von Chloral und Toluol mit Vitriolöl (O. FISCHER, *B.* 7, 1191). — Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 89°. Löslich in 2 Thln. Aether und in 40 Thln. Alkohol (FISCHER); 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 4,69 Thle. und bei Siedehitze 45,16 Thle. ELBS, *J. pr.* [2] 47, 77). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Ditolyldichloräthylen $C_{16}H_{14}Cl_2$. Wird von Zink und Ammoniak zu p-Dimethylstilben reducirt. Wird von Chromsäuregemisch in eine Säure $C_{16}H_{13}Cl_3O_2$ übergeführt.

Dibromditolyltrichloräthan $C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von $C_{16}H_{15}Cl_3$ in CS_2 mit Brom (FISCHER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°.

Dinitroditolyltrichloräthan $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Ditolyltrichloräthan mit rauchender Salpetersäure (FISCHER). — Kurze, gelbliche, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 121—122°.

Beim Erwärmen eines Gemenges von 3 Thln. Aethylenbromid, 15 Thln. Toluol und 1 Thl. Chloraluminium entsteht ein bei 297—300° siedendes Ditolyläthan, das flüssig ist und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure und Terephtalsäure liefert (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 1, 487).

3. ***s-Diphenylbutan, Phenylbutanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 250° von Diphenylbutylen $C_6H_5.CH:CH.C_2H_4.C_6H_5$ mit Jod-

wasserstoffsäure und rothem Phosphor (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2858). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

s-Diphenyldibrombutan $C_{16}H_{16}Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylbutylen und Brom, beide gelöst in Eisessig (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2858). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°.

4. ***Diphenylbutan, Phenylpropylmethanphenyl*** $C_3H_7.CH(C_6H_5)_2$. **Diphenyltrichlorbutan** $C_{16}H_{15}Cl_3 = C_3H_4Cl_3.CH(C_6H_5)_2$. *D.* Man giebt zu 4 Thln. Benzol und 5 Thln. Butyrchloralhydrat das dreifache Volumen eines Gemisches aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, lässt einen Tag stehen und fällt dann mit Wasser (HEPP, *B.* 7, 1420). — Lange, monokline Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzpunkt: 80°. 1 Thl. löst sich bei 25° in 2 Thln. Aether und in 48 Thln. absol. Alkohols. Leicht löslich in heifsem Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Benzol.

Dinitrodiphenyltrichlorbutan $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$. *D.* Durch Eintragen von Diphenyltrichlorbutan in rauchende Salpetersäure (HEPP). — Kleine, gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in CS_2 und in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diphenyltrichlorbutandisulfonsäure $C_{16}H_{13}Cl_3(SO_3H)_2$. *D.* Beim Erwärmen von $C_{16}H_{15}Cl_3$ mit rauchender Schwefelsäure (HEPP). — $Ba.C_{16}H_{13}Cl_3S_2O_6$. Unkrystallinisch. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt.

5. ***Xylolstyrol*** (*αβ-Phenyltoluylpropan, Phenylmethyläthan-2-Methophenyl*) $CH_3.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Xylol, Styrol und Vitriolöl, wie das m-Derivat (KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT, *B.* 23, 3272). — Oel. Siedep.: 316 bis 317° (kor.).

6. ***m-Xylolstyrol*** $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Schütteln, eines Gemisches aus (500 g) m-Xylol und (30 g) Styrol in (30g) Vitriolöl (KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT, *B.* 23, 3271). — Schwach fluorescirendes Oel. Siedep.: 311—312° (kor.); 240° bei 110 mm; spec. Gew. = 0,987 bei 15°. Mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Geht, beim Durchleiten durch ein dunkelroth glühendes Rohr, inMethylanthracen über.

7. ***p-Xylolstyrol*** $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Xylol, Styrol und Vitriolöl, wie das m-Xylolderivat (KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT, *B.* 23, 3272). — Oel. Siedep.: 316—317° (kor.).

8. ***Diäthylbiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_3(C_2H_5)_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von Aethylen (oder C_2H_5Cl, C_2H_5Br) in ein Gemisch aus Biphenyl und $AlCl_3$ (ADAM, *A. ch.* [6] 15, 252). — Bleibt bei —21° flüssig. Siedep.: 304—310°; spec. Gew. = 0,999 bei 0°.

9. ***Dixylyl, Bidimethophenyl*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Brom-(m?)-Xylol mit Natrium (FITTIG, *A.* 147, 38). — Flüssig. Siedep.: 290—295°.

Dasselbe (?) m-(?)Dixylyl entsteht beim Schütteln und Erwärmen im Wasserbade von 1 Vol. käuflichem Xylol mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Vitriolöl (OLIVERI, *G.* 12, 158). — Flüssig. Siedep.: 293—297°. Riecht nach Copaivabalsam. Fluorescirt. Wird von Chromsäuregemisch gröfstentheils verbrannt. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, eine amorphe Säure $C_{16}H_{16}O_2$ (Xylyltoluylsäure?).

10. ***Di-p-Xylyl*** $[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Destillation von Quecksilber-p-Xylyl $Hg[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). — Lange, baumförmig verzweigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

11. ***Dimethylbibenzyl, Methophenyläthanmethophenyl*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Xylylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Natrium (VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Dickes Oel. Siedep.: 296°.

Dibromdimethylbibenzyl $(CH_3.C_6H_4.CHBr)_2$. Siehe Dimethylstilbenbromid $C_{16}H_{16}.Br_2$.

12. ***p-Aethylbibenzyl, Aethophenyläthanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Aethyldesoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$ mit HJ und Phosphor auf 190—200° (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Flüssig. Siedep.: 293—295°. Fluorescirt bläulich.

13. ***Dimethyldiphenyläthan, Phenyl-1,2-Dimethyläthanphenyl*** $\begin{matrix}CH_3.CH.C_6H_5\\CH_3.\dot{C}H.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 142) oder mit Natrium (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1127). — Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 123,5°.

14. ***Methyläthyldiphenylmethan, Phenylmethyläthylmethanphenyl*** $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln des Pinakolins $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1990). — Tafeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: 127,5—128,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Identisch mit Dimethyldiphenyläthan (?).

15. ***Kohlenwasserstoff*** $C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.C_2H_5$ (?). *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Phenylbromäthyl und Aethylbenzol mit Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 494). — Giebt bei der Oxydation hauptsächlich p-Benzoylbenzoësäure und daneben Terephtalsäure, Benzoësäure, CO_2 und ein Keton $C_6H_5.CO.C_9H_{11}$ (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 811).

16. ***Dibenzyläthan*** (?) $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 10 Thln. Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit 10—12 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 2,5 Thln. rothem Phosphor auf 160—180° (GRAEBE, *B.* 7, 1627). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 300°.

17. ***Benzylmesitylen, 1,3,5-Trimethophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1—2 g $AlCl_3$ in ein, auf 100° erhitztes, Gemisch von 20 g Benzylchlorid und 120 g Mesitylen (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 177). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 36—37°. Siedep.: 300—303°. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen Phenanthren, Anthracen, α- und β-(Hauptprodukt) Dimethylanthracen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) und Phosphor auf 180°, in Toluol und Mesitylen. Wird von Chromsäure zu Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ oxydirt.

Trinitrobenzylmesitylen $C_{16}H_{15}N_3O_6 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$ (?). *B.* Man trägt allmählich 15 g Benzylmesitylen in 45 ccm eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein und lässt die Lösung stehen (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 182). Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach einander mit verd. HNO_3, Wasser, sehr verdünnter Kalilauge und Alkohol gewaschen. — Gelbliche, schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Distyroldibromid $C_{16}H_{16}Br_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Distyrol mit (1 Mol.) Brom, beide gelöst in CS_2 (LIEBERMANN, *B.* 22, 2256). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 238°.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$.

1. ***Benzylcymol, 1-Metho-4-Methoäthophenylmethanphenyl*** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Cymol mit Zink (MAZZARA, *J.* 1878, 402; WEBER, *J.* 1878, 402). — Flüssig. Siedep.: 296—297° (M.); 308° (W.). Spec. Gew. = 0,98701 bei 0° (M.); = 0,9685 bei 15° (W.). Giebt bei der Oxydation Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$.

Disulfonsäure $C_{17}H_{18}(SO_3H)_2$. *B.* Beim Auflösen von Benzylcymol in rauchender Schwefelsäure (MAZZARA).

2. ***Benzylduryl, 1,2,4,5-Tetramethophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H(CH_3)_4$. *B.* Bei 9stündigem Erhitzen von 5 Thln. Durylbenzol $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_4$ mit 6 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1,2 Thln. Phosphor auf 200—240° (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *A. ch.* [6] 1, 516). Man erhitzt das Produkte im CO_2-Strome auf 160°, wobei eine Beimengung wegsublimirt. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60,5°; Siedepunkt: 310°.

3. ***Benzylduryl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H(CH_3)_4$. *B.* Bei 11stündigem Erhitzen von (10 g) Durol mit (7 g) Benzylchlorid, (50 g) CS_2 und nur wenig $AlCl_3$ (BEAUREPAIRE, *Bl.* 50, 678). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 145°. Siedep.: 325—327°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig, schwer in Alkohol.

4. ***Pseudocumolstyrol (αβ-Phenylxylylpropan, Dimethophenyl-2-Methyläthanphenyl)*** $CH_3.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_3.(CH_3)_2$. *B.* Aus a-Trimethylbenzol, Styrol und Vitriolöl (KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT, *B.* 23, 3273). — Oel. Siedep.: 324° (kor.). Geht, beim Durchleiten durch ein dunkelrothglühendes Rohr, in Dimethylanthracen über.

7. Konlenwasserstoffe $C_{18}H_{22}$.

1. ***m-Dixylyläthan, Dimethophenylmethylmethandimethophenyl*** $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CH.CH_3$. *B.* Entsteht, neben s-Dimethyläthylbenzol, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in m-Xylol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 326). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 323—325°; 169—172° bei 11 mm; spec. Gew. = 0,966 bei 20°/4°. Fluorescirt blau.

Dixylylchloräthan $C_{18}H_{21}Cl = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CH.CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dichloräther mit (m- oder p-) Xylol und Schwefelsäure (HEPP, *B.* 7, 1416). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Tetramethylstilben $C_{18}H_{20}$.

m-Dixylyltrichloräthan $C_{18}H_{19}Cl_3 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2CH.CCl_3$. *B.* Aus m-Xylol, Chloralhydrat und Vitriolöl (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 300; 47, 47). — Körner. Schmelzp.: 106°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 12,16 Thle., bei Siedehitze 19,03 Thle. (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 77). Wird von Zink und Ammoniak zu m-Tetramethylstilben reducirt. Mit alkoholischem Kali entsteht m-Dixylyldichloräthylen.

p-Dixylyltrichloräthan $C_{18}H_{19}Cl_3 = (C_8H_9)_2.CH.CCl_3$. *B.* Aus p-Xylol, Chloralhydrat und Vitriolöl (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 300; 47, 47). — Nadeln. Schmelzp.: 87°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 9,73 Thle., bei Siedehitze 9,92 Thle. (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 77). Mit alkoholischem Kali entsteht p-Dixylyldichloräthylen.

2. ***Aethophenylmethylmethanäthophenyl*** $(C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_3$. **Chlorderivat** $C_{18}H_{21}Cl = (C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$. *B.* Aus Dichloräther, Aethylbenzol und Schwefelsäure (HEPP, *B.* 7, 1414). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Diäthylstilben $C_{18}H_{20}$.

8. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{24}$.

1. ***Diphenylheptan (Hexyldiphenylmethan)*** $C_6H_{13}.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Man trägt allmählich 8 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 200 g Benzol und 50 g Heptylidenchlorid (aus Oenanthol und PCl_5) ein, lässt 2 Tage stehen und erwärmt dann 3 Stunden lang auf 30° (AUGER, *Bl.* 47, 49). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 14°. Siedep.: 190—192° bei 13 mm.

Dinitrodiphenylheptan $C_{19}H_{22}N_2O_4 = C_6H_{13}.CH(C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Durch Nitriren von Diphenylheptan in der Kälte (AUGER). — Schweres Oel.

2. ***Dimesitylmethan*** $[(CH_3)_3.C_6H_2]_2.CH_2$. *D.* Man vermischt 1 Thl. Methylenacetat mit 1 Thl. Mesitylen, 10 Thln. Eisessig und einem abgekühlten Gemisch von 10 Thln. Eisessig und dem gleichen Volumen Vitriolöl (BAEYER, *B.* 5, 1098). — Monokline Prismen (aus Aether). Erweicht vor dem Schmelzen und schmilzt bei 130°.

3. ***Kohlenwasserstoff*** $(CH_3)_2.C[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (?). *B.* Beim Eintragen von 100 ccm Vitriolöl + 50 ccm rauch. Schwefelsäure in ein abgekühltes Gemisch aus 100 ccm Allylalkohol und 1 l Xylol (KRÄMER, SPILKER, *B.* 24, 2749). — Zähflüssig.

4. ***Tetrahydroreten*** s. Reten.

9. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{26}$.

1. ***Bicuminyl*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln des Chlorides 1,4-$C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ (aus Cuminalkohol) mit Natrium (CANNIZZARO, ROSSI, *A.* 121, 251). — Breite, dünne Blätter. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und CS_2.

Dichlorbicuminyl $C_{20}H_{24}Cl_2 = [(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CHCl—]_2$. *B.* Aus Hydrocuminoïn und PCl_5 (RAAB, *B.* 10, 54). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185°.

2. ***α-Dipseudocumoläthan*** $[(CH_3)_3C_6H_2]_2CH.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Hexamethylstilben u. A. beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dipseudocumyltrichloräthan mit Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 51). — Krystallkrusten (aus Ligroïn).

Dipseudocumyltrichloräthan $C_{20}H_{23}Cl_3 = [(CH_3)_3.C_6H_2]_2CH.CCl_3$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 250 g Pseudocumol und 170 g Chloralhydrat allmählich mit 600 bis 800 ccm Vitriolöl (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 48). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 0,328 Thle., bei Siedehitze 4,04 Thle. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Benzol.

Brom-s-Dipseudocumyläthan $C_{20}H_{25}Br = (CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.CHBr.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Entsteht, neben Hexamethylstilbendibromid u. A., beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 11 g Hexamethylstilben in CS_2 mit 2 ccm Brom, gelöst in 20 ccm CS_2, an der Sonne (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 52). Man behandelt das Produkt mit Aceton, wobei Hexamethylstilbendibromid ungelöst bleibt. — Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Alkohol. Löslich in Aceton.

Hexamethylstilbendibromid $C_{20}H_{24}Br_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.CHBr.CHBr.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Siehe Brom-s-Dipseudocumyläthan (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 52). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 238—243°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Hexamethylstilben.

Bromhexamethylstilbendibromid $C_{20}H_{23}Br_3 = (CH_3)_3.C_6HBr.CHBr.CHBr.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Findet sich unter den Bromirungsprodukten des Hexamethylstilbens (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 53). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 250°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

10. Dimethyldicumylmethan $C_{21}H_{28} = (CH_3)_2.C[C_6H_2(CH_3)_3]_2$ (?). *B.* Entsteht, neben einem polymeren Harze $(C_{21}H_{28})_3$, beim Eintragen eines Gemisches aus 100 ccm reinem Vitriolöl und 50 ccm rauch. Schwefelsäure in ein abgekühltes Gemisch aus 100 ccm Allylalkohol und 1000 ccm Pseudocumol (KRÄMER, SPILKER, *B.* 24, 2788). — Sehr dickflüssig. Siedet oberhalb 300°.

11. Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30} = (C_2H_5)_2.CH.C_6H_4.C_6H_4.CH(C_2H_5)_2$ (?). *B.* Entsteht, neben Diäthylphenylmethan $C_{11}H_{16}$, bei der Einwirkung von Benzylidenchlorid auf Zinkäthyl (verdünnt mit Benzol) (DAFERT, *M.* 4, 618). — Blassgelbes Oel. Siedet oberhalb 360°.

12. Benzylpentaäthylbenzol $C_{23}H_{32} = C_6H_5.CH_2.C_6(C_2H_5)_5$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen auf 100° von 30 g Pentaäthylbenzol mit 12 g Benzylchlorid und etwas $AlCl_3$ (FOURNIER, *Bl.* [3] 7, 654). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Siedet oberhalb 360°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 18° 0,9 Thle.

13. Caroten $C_{26}H_{38}$. *V.* In der Möhre (ARNAUD, *Bl.* 46, 487). — *D.* Man presst die zerriebenen Möhren aus und fällt die Flüssigkeit durch Bleizucker. Der im Vakuum getrocknete Niederschlag wird mit CS_2 behandelt, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Ligroïn gewaschen, dann in CS_2 gelöst und durch viel absol. Alkohol gefällt. — Rhombische Tafeln (aus kaltem Benzol) von blauer Oberflächenfarbe, die im durchfallenden Lichte roth sind. Oxydirt sich an der Luft. Liefert mit Jod eine Verbindung $C_{26}H_{38}J_2$.

E. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} durch Ausscheidung von 2 Atomen Wasserstoff aus der Seitenkette.

$C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$	$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$
Bibenzyl	Stilben.

Diese Lostrennung von H_2 geschieht schon beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} auf Dunkelrothgluth. Noch leichter erfolgt die Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} aus den Haloïdsubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} mit Haloïden in der Seitenkette. $(C_6H_5)_2.CH.CH_2Cl = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + HCl$. Man behandelt zu diesem Zwecke die Substitutionsprodukte $C_nH_{2n-15}Cl$ mit alkoholischem Kali oder unterwirft sie der Destillation, oder man kocht die Chlorderivate $(C_nH_{2n-7})_2CH.CCl_3$ mit Alkohol und Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 44). $(C_6H_5)_2CH.CCl_3 + H_4 = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + 3HCl$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen ferner durch Reduktion von Ketonen mit Zinkstaub: $(C_6H_5)_2.CO + H_4 = (C_6H_5)_2.CH_2 + H_2O$ und durch Wasserstoffaddition an wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. $C_{14}H_{10} + H_2 = C_{14}H_{12}$. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen auch bei der Destillation der Zimmtsäureester der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ an der Luft (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). $C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + CO_2$.

Stilben und Isopropylstilben entstehen durch Erhitzen eines Gemenges von α-Toluylsäure und Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumacetat auf 250°.

$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} sind meist fest, unzersetzt flüchtig und nehmen direkt 2 Atome Brom u. s. w. auf. Oxydationsmittel wirken in der Weise ein, dass die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in der Seitenkette gesprengt wird. Es lagert sich Sauerstoff an, und man erhält Ketone oder Säuren.

$$(C_6H_5)_2.C:CH_2 + O_3 = (C_6H_5)_2.\overset{O}{\overline{C.CH_2}} + O_2 = (C_6H_5)_2CO + CH_2O_2.$$

$$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.\overset{O}{\overline{CH.CH}}.C_6H_5 + O_2 = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CO_2H.$$

$$(C_6H_4)_2.CH_2 + O_2 = (C_6H_4)_2.CO + H_2O.$$

I. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_8$.

1. ***Acenaphtylen, Aethinnaphten*** $C_{10}H_6\langle{CH \atop CH}$. *B.* Beim Ueberleiten von Acenaphten $C_{10}H_6.C_2H_4$ über rothglühendes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 753). — *D.* Man bringt in den hinteren Theil einer 70—80 ccm langen Verbrennungsröhre 5—6 g Acenaphten, füllt die Röhre mit PbO und erhitzt den vorderen Theil der Röhre nur ziemlich schwach (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1092). — Grofse goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 92—93°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 265—275°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird von Chromsäuregemisch zu Naphtalsäure $C_{12}H_8O_4$ oxydirt.

Pikrat $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 201—202° (B., D.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dibromid $C_{10}H_6(CHBr)_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Acenaphtylen (BLUMENTHAL). — Nadeln. Schmelzp.: 121—123°. Wird von Chromsäuregemisch zu Naphtalsäure oxydirt. Liefert, beim Kochen mit Kaliumacetat, das Monoacetat des Acenaphtylenglykols $C_{12}H_{10}O_2$. Mit festem Natriumäthylat entsteht Acenaphtylen, während mit Alkohol und etwas Natrium Acenaphten gebildet wird (EWAN, COHEN, *Soc.* 55, 580). Zersetzt sich, schon beim Kochen mit Alkohol, in HBr und

Bromacenaphtylen $C_{12}H_7Br = C_{10}H_6.C_2HBr$. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Acenaphten. Brom wirkt substituirend ein (BL.). — Pikrat $C_{12}H_7Br.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln.

Dibromacenaphtylen $C_{12}H_6Br_2 = C_{10}H_5Br.C_2HBr$. *B.* Beim Behandeln von Bromacenaphtylen mit Brom (BLUMENTHAL). — Orangerothe Blätter. Giebt bei der Oxydation Bromnaphtalsäure (?).

2. ***α-Naphtylacetylen*** $C_{10}H_7.C:CH$. *B.* Aus α-$C_{10}H_7.CCl:CH_2$ und höchst konc., alkoholischem Kali (LEROY, *Bl.* [3] 6, 386). Durch Erhitzen von Dichloräthylnaphtalin $C_{10}H_7.C_2H_3Cl_2$ mit konc., alkoholischem Kali auf 110° (L., *Bl.* [3] 7, 648). — Flüssig. Siedep.: 143—144° bei 25 mm; spec. Gew. = 1,057. Wird von Schwefelsäure in Methyl-α-Naphtylketon übergeführt. — $Ag.C_{12}H_7$. Niederschlag, aus $C_{12}H_8$ und ammoniakalischem $AgNO_3$. — $Ag.C_{12}H_7 + AgNO_3$. Hellgelber Niederschlag, aus $C_{12}H_8$ und alkoholischem $AgNO_3$.

3. ***β-Naphtylacetylen*** $C_{10}H_7.C:CH$. *B.* Analog dem α-Derivat (LEROY, *Bl.* [3] 7, 648). — Schmelzp.: 36°. — $Ag.C_{12}H_7$. Farbloser Niederschlag.

4. ***Petrocin*** $(C_{12}H_8)x$ (?). *V.* Findet sich in den zuletzt übergehenden Antheilen des amerikanischen Petroleums (PRUNIER, *A. ch.* [5] 17, 43). — *D.* Siehe Carbopetrocen $C_{24}H_8$. — Krystallpulver. Schmelzp.: 101—102°. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Pikrat $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. *D.* Durch Vermischen der beiden Komponenten in ätherischer Lösung (PR.). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 96—98°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{10}$.

1. ***Fluoren (o-Diphenylenmethan, 2,2¹-Methylenbiphenyl)*** ${C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle CH_2$ (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 479; FITTIG, SCHMITZ, *A.* 193, 134). *V.* Im Steinkohlentheer (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 12, 222). — *B.* Bei der Destillation von Diphenylketon ${C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle CO$ über Zinkstaub (FITTIG, *B.* 6, 187) oder beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). Beim Durchleiten von Diphenylmethan durch ein glühendes Rohr (GRAEBE, *A.* 174, 194). Bei der Destillation von Phenanthrenchinon über CaO (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 44). Beim Erhiten von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 846). Beim Glühen von Fluorendicarbonsäure mit Kalk (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 162). Beim Eintröpfeln von 10 Thln. CH_2Cl_2 in ein Gemisch aus 15 Thln. Biphenyl und 1 Thl. $AlCl_3$ (ADAM, *A. ch.* [6] 15, 253). — *D.* Die vom rohen Naphtalin und Anthracen abgegossenen Theeröle werden fraktionnirt und zunächst zwischen 290—340° und dann zwischen 300—320° aufgefangen. Diesen Antheil bringt man in ein Kältegemisch, saugt das Fluoren ab und destillirt es wiederholt. Es wird dann wiederholt aus Benzolalkohol und endlich aus Eisessig umkrystallisirt. Oder man löst es in Aether, fügt Pikrinsäure hinzu und zerlegt das auskrystallisirte pikrinsaure Fluoren durch NH_3 (BARBIER). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°; Siedep.: 293—295° (i. D.) (F.; SCH.). Dampfdichte = 5,77 (KNECHT, *B.* 10, 2074). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in

heifsem, in Aether, CS_2 und Benzol, mäfsig löslich in kaltem Chloroform. Beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure entsteht nur Diphenylenketon. BARBIER erhielt, bei der Oxydation seines Fluorens, aufser Diphenylenketon, noch ein Chinon $C_{13}H_8O_2$. Möglicherweise ist daher das Steinkohlentheerfluoren verschieden von jenem aus Diphenylenketon, oder wahrscheinlicher, BARBIER hatte ein Gemenge von o-Diphenylenmethan und einem isomeren Körper unter Händen. — Fluoren, über mäfsig erhitztes Bleioxyd destillirt, liefert die Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{14}$ und $C_{26}H_{16}$ (DORP. HARPE, *B.* 8, 1048). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 250—260° wird das Hydrür $C_{13}H_{22}$ gebildet (LIEBERMANN, SPIEGEL). Bei Anwendung von 40 Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) erhält man bei 275° hauptsächlich den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{28}$ (?) (Siedep.: 240°), neben wenig C_6H_{14} und C_7H_{16} (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 7, 510). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, ein Dioxybiphenyl $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$ (Schmelzp.: 98°).

Nachweis von Fluoren im Phenanthren und Anthracen. Man oxydirt mit Chromsäuregemisch, wie bei der Darstellung von Phenanthrenchinon, destillirt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und krystallisirt das mit Wasserdampf Uebergegangene langsam aus Alkohol. Es scheiden sich dann, neben unoxydirten Kohlenwasserstoffen, kompakte Krystalle von Diphenylenketon aus (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1216).

Fluorenpikrylchlorid $C_{13}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 69—70° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Pikrinsaures Fluoren $C_{13}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *D.* Durch Lösen der Bestandtheile in Aether (BARBIER). — Rothbraune Prismen. Schmelzp.: 79—80° (FITTIG, SCHMITZ). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

Fluorenperhydrür $C_{13}H_{22}$. *B.* Bei 12—16stündigem Erhitzen auf 250—260° von (1 Thl.) Fluoren mit (5—6 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und ($1\frac{1}{4}$ Thl.) rothem Phosphor (LIEBERMANN, SPIEGEL, *B.* 22, 781). — Flüssig. Siedep.: 230°.

Nach GUYE (*Bl.* [3] 4, 266) entstehen, beim Erhitzen auf 250—260° von 1,2 Thln. Fluoren mit 1 Thl. rothem Phosphor und 3 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7), die **Hydrüre** $C_{13}H_{18}$ (flüssig, Siedep.: 272—275°) und $C_{13}H_{20}$ (bleibt bei —15° flüssig, erstarrt bei —73°; Siedep.: 254—256°).

p-Dichlorfluoren $C_{13}H_8Cl_2 = (C_6H_3Cl)_2.CH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Fluoren (oder γ-Methylendiphenylen (?); Schmelzp.: 118°, aus Steinkohlentheer) in $CHCl_3$ (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 170). — Tafeln. Schmelzp.: 128°. Sublimirt unzersetzt. Wird von Chromsäure zu Dichlordiphenylenketon oxydirt. Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, Lösung von Dichlorfluoren in CCl_4 entsteht die krystallisirte Verbindung $C_{13}H_5Cl_7$. Dieselbe liefert, mit alkoholischem Kali, einen rothen, bei 110° schmelzenden Körper (Pentachlorfluoren?).

Trichlorfluoren $C_{13}H_7Cl_3$. *B.* Bei längerem Einleiten von Chlor in eine Lösung von Fluoren in CS_2 (HOLM, *B.* 16, 1082). — Blättchen. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Bromfluoren $C_{13}H_9Br = \begin{matrix} C_6H_3Br \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine stark gekühlte Lösung von Fluoren (γ-Methylendiphenylen?) in $CHCl_3$ (HODGKINSON, MATTHEWS). Wird von beigemengtem Dibromfluoren durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol (von 90°) befreit. — Nadeln. Schmelzp.: 101—102°. Aeufserst löslich in kaltem Chloroform. Geht bei der Oxydation in Bromdiphenylenketon über.

Dibromfluoren $C_{13}H_8Br_2$. a. ***α-Dibromfluoren*** $(C_6H_3Br)_2.CH_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Fluoren in CS_2. — Blättchen oder monokline Tafeln. Schmelzp.: 166—167° (BARBIER). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Biphenyl und bei der Oxydation mit CrO_3 Dibromdiphenylenketon.

b. ***β-Dibromfluoren.*** Entsteht neben der α-Modifikation (FITTIG, SCHMITZ). — Schmelzp.: 162—163°. Krystallisirt auch monoklin, wie α-Dibromfluoren, aber in einem anderen Axenverhältniss (ARZRUNI, LEHMANN, *J.* 1877, 416).

α-$C_{13}H_8Br_2$	a : b : c = 1,1670 : 1 : 1,0650	β = 77°52′
β-$C_{13}H_8Br_2$	a : b : c = 0,5625 : 1 : 0,6974	β = 78°21′

α- und β-Dibromfluoren gehen beim Erwärmen unter ihren Schmelzpunkt, oder auch beim Abkühlen nach dem Schmelzen, in γ-Dibromfluoren über. Dieses löst sich leicht in Benzol und wandelt sich dabei zum Theil in α-, zum Theil δ-Dibromfluoren um, während ein anderer Theil γ-$C_{13}H_8Br_2$ unverändert bleibt. δ-Dibromfluoren verwandelt sich, in trockenem Zustande, beim Erwärmen, sehr bald in γ-$C_{13}H_8Br_2$ (LEHMANN).

Tribromfluoren $C_{13}H_7Br_3 = C_{12}H_6Br_2.CHBr$. *D.* Man versetzt eine Lösung von

Fluoren in CS_2 mit (3 Mol.) Brom (BARBIER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. In CS_2 und Benzol etwas schwerer löslich als α-Dibromfluoren. Unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäure, β-Dibromdiphenylenketon.

Bromfluorendibromid $C_{13}H_9Br_3$. *D.* Man leitet mit Bromdampf gesättigte Luft in eine kalt gehaltene Lösung von Fluoren in CS_2 (BARBIER). — Hellgelbe, sehr glänzende, lange Nadeln. Löslich in Benzol. Entwickelt bei 150° HBr, ohne zu schmelzen. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, sofort in HBr und α-Dibromfluoren.

p-Nitrofluoren $C_{13}H_9NO_2 = \begin{matrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2$. *D.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von Fluoren in Eisessig mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), kocht auf und krystallisirt die ausgeschiedenen Nadeln (aus Alkohol) um (STRASBURGER, *B.* 17, 107; vgl. BARBIER). — Nadeln. Schmelzp.: 154° (ST.). Liefert mit CrO_3 und Eisessig p-Nitrodiphenylenketon (Schmelzp.: 217—218°).

Dinitrofluoren $C_{13}H_8N_2O_4 = (1)\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(4)\\C_6H_3(NO_2)(4)\end{matrix}\!\!>CH_2(2)$. *D.* Man trägt Fluoren in ein Gemisch gleicher Volume rauchender Salpetersäure und Eisessig ein (BARBIER). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 199—201° (FITTIG, SCHMITZ). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Schmilzt, nach BARTH und GOLDSCHMIEDT (*B.* 11, 849), unter stürmischer Zersetzung, bei 255—260°. Giebt, bei der Oxydation, Dinitrodiphenylenketon $[C_6H_3(NO_2)]_2.CO$.

Fluorensulfonsäure $C_{13}H_9.SO_3H$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) SO_3HCl in eine gut gekühlte Lösung von Fluoren (γ-Methylendiphenylen?) in $CHCl_3$ (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 166). — Sehr leicht in Wasser lösliches Gummi. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, zwei isomere Verbindungen $C_{12}H_{10}O_3$ [Trioxydiphenyle (?) $OH.C_6H_4.C_6H_3(OH)_2$], bei 180° und bei 205° schmelzend. — Das Kaliumsalz bildet mikroskopische Krystalle, die sich in warmem Wasser etwas weniger lösen als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + 6H_2O$.

a-Dibromfluorensulfonsäure $C_{13}H_7Br_2.SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Dibromfluoren (Dibrom-γ-Methylendiphenylen?) in $CHCl_3$ mit (1 Mol.) SO_3HCl (HODGKINSON, MATTHEWS). — Krystalle. Schmelzp.: 142°. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Krystalle.

2. ***γ-Methylenbiphenyl, γ-Methylendiphenylen*** $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2$. *V.* Im Steinkohlentheere (?) (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 164). — *B.* Entsteht, neben der δ-Modifikation, beim Durchleiten eines äquivalenten Gemisches von Benzol und Toluol durch ein dunkelrothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr (CARNELLEY, *Soc.* 37, 708). — Schmale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°; Siedep.: 295°. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol oder heifsem Eisessig; die Lösungen haben eine schwache blaue Fluorescenz. Leicht löslich in Aether. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon.

Pikrat $C_{13}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blutrothe Nadeln. Schmelzp.: 79—81°.

Dibrommethylenbiphenyl $C_{13}H_8Br_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes (C.). — Krystallisirt, aus Aether, in Nadeln oder Oktaëdern; die Nadeln wandeln sich allmählich in Oktaëder um. Schmelzp.: 162°. Sehr wenig löslich in Alkohol oder Aether.

3. ***δ-(p)-Methylenbiphenyl*** $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Siehe γ-Methylenbiphenyl (CARNELLEY). Wird von den Beimengungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, da es in Alkohol viel weniger löslich ist als jene. CARNELLEY hält diesen Kohlenwasserstoff für identisch mit jenem, der bei der Destillation von Diphenylcarbinol mit Bernsteinsäure entsteht. Nach ZAGUMENNY ist Letzterer aber Tetraphenyläthan $(C_{13}H_{11})_2$. — Schmale Tafeln. Schmelzp.: 205°; Siedep.: 320°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon.

4. ***Sequoien.*** *V.* In den Nadeln des californischen Riesenbaumes (Sequoia gigantea Torr.) (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 13, 1656). — *D.* Die Nadeln werden mit Wasser destillirt, das erste Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand aus wässeriger Essigsäure umkrystallisirt. In dem später überdestillirenden Wasser sind flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten. — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 105°. Siedepunkt: 290—300°. Fluorescirt schwach bläulich. Geruchlos (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 14, 2203). Unlöslich in kaltem Vitriolöl; löst sich darin beim Erwärmen. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein krystallisirtes Nitroderivat. Mit CrO_3 (+ Essigsäure entsteht, neben anderen Körpern, ein bei 170° schmelzender Körper $C_{13}H_{10}O_2$ (?), der sich sehr schwer in Benzol löst und daraus in feinen Prismen krystallisirt; er löst sich nicht in Alkalien.

5. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{13}H_{10}$ aus Phtalsäure und aus Benzpinakolin. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Benzophenon u. s. w., bei der Destillation von phtalsaurem Calcium und ist in dem oberhalb 360° siedenden Antheile des Destillates enthalten (MILLER, Ж. 11, 260). Bei längerem Erhitzen von α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ mit Natronkalk auf 350—380° (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1397). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 243—244°. Sehr wenig löslich in Aether, Alkohol, kaltem Eisessig und Ligroïn; ziemlich leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. — Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Ist vielleicht identisch mit Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{12}$.

1. ***Stilben (Toluylen, Phenyläthenphenyl)*** $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Benzylidensulfid $C_6H_5.CHS$ (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 616), von Benzylsulfid oder Benzyldisulfid (MAERKER, *A.* 136, 91). Beim Destilliren von Bittermandelöl über Natrium (WILLIAMS, *Z.* 1867, 432). Beim Erhitzen eines Gemenges von Bittermandelöl und α-Toluylsäure mit Natriumacetat auf 250° (MICHAEL, *Am.* 1, 313). $C_7H_6O + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{14}H_{12} + CO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Natrium (LIMPRICHT, *A.* 139, 318). Beim Kochen von Benzylidenchlorid mit Alkohol und Zinkstaub (LIPPMANN, HAWLICZEK, *J.* 1877, 405). Aus Bibenzyl beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr: $2C_{14}H_{14} = C_{14}H_{12} + 2C_7H_8$ (Toluol) (DREHER, OTTO, *A.* 154, 177) oder beim Behandeln mit trockenem Chlor oder Brom in der Wärme (KADE, *J. pr.* [2] 19, 465). Bei der trockenen Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* 151, 134). Beim Erhitzen von Benzoïn mit Zinkstaub (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 80). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Behandeln von Benzoïn mit Zinkstaub und Essigsäure (von 50%) (BLANK, *A.* 248, 7). Benzalazin $C_{14}H_{12}N_2$ zerfällt, beim Kochen, glatt in Stilben und Stickstoff (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 45). Beim Erhitzen von Chlorbenzyldesoxybenzoïn $C_6H_5.CH(CO.C_6H_5).CHCl.C_6H_5$ auf 190—200° (KNÖVENAGEL, *B.* 26, 448). Beim Ueberleiten der Dämpfe von Toluol über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 754). Bei längerem Kochen von Toluol mit PCl_3 (LANGE, *B.* 8, 502). Beim Glühen von Diphenyltrichloräthan $(C_6H_5)_2.CH.CCl_3$ mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 990). Bei der Reduktion von Diphenyltrichloräthan, in alkoholischer Lösung, mit Zinkstaub und Ammoniak (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 299). Beim Erhitzen von Tolan $C_{14}H_{10}$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170—180° (BARBIER, *J.* 1874, 421). Bei der Destillation von α-toluylsaurem Blei mit Schwefel (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 390). Bei der Destillation von Zimmtsäurephenylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). Bei der langsamen Destillation von Fumarsäurediphenylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1948). $C_4H_2O_4(C_6H_5)_2 = C_{14}H_{12} + 2CO_2$. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Behandeln der Ketone $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$ und $C_6H_5.CO.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (ERRERA, *G.* 16, 316). Entsteht, neben Benzylamin und etwas Benzonitril, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ mit Zinkstaub und HCl (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 55). Beim Versetzen eines Gemisches von Methylbenzylketon und Benzaldehyd mit Vitriolöl (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1073). — *D.* Man lässt Toluol (alle 10 Sekunden ein Tropfen) auf Bleioxyd tropfen, das in eisernen Röhren auf Dunkelrothgluth erhitzt wird (LORENZ, *B.* 7, 1096; 8, 1455). Man erhitzt 15 Thle. Benzaldehyd mit 1 Thl. Schwefelblumen 36 Stunden lang, im Rohr, auf 180° (BARBAGLIA, MARQUARDT, *G.* 21, 202). $4C_7H_6O = C_{14}H_{12} + 2C_6H_5.CO_2H$. — Man erhitzt β-Benzthioaldehyd $C_6H_5.CHS$ mit 8—12 Thln. reducirten Kupferfeilpulvers (KLINGER, *B.* 10, 1878). — Man destillirt rohes Benzylsulfid, so lange noch, bei nicht zu starker Hitze, flüchtige Produkte übergehen. Im Rückstande hinterbleiben Thionessal und Tolallylsulfür (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 333; FORST, *A.* 178, 373). — Grofse, monokline Tafeln (VOM RATH, *B.* 5, 624). Schmelzp.: 124° (MICHAELIS, LANGE, *B.* 8, 1314). Siedep.: 306—307° (i. D.) (GRAEBE, *A.* 167, 158). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei $t° = 0,97075 + 0,0_3477.(t-119,2) - 0,0_62059.(t-119,2)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Mol. Verbrennungswärme = 1765,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 412; vgl. BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 451; OSSIPOW, *Ph. Ch.* 2, 647). 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 1,13 Thle. bei Siedehitze 7,77 Thle. (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 79). Leicht löslich in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, in Toluol und Phenanthren (GRAEBE, *B.* 6, 126). Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Bittermandelöl und Benzoësäure. Wird von $KMnO_4$ in der Kälte sofort oxydirt. Geht, beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150°, in Bibenzyl über. Stilben verbindet sich direkt mit Brom; giefst man Brom in eine Lösung von Stilben, in (wasserhaltigem?) Aether, so entstehen, neben Stilbenbromid, Bromstilben und Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2$ (s. Benzil) (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 250° entsteht Tetraphenylthiophen.

Pikrylchlorid-Stilben $C_{14}H_{12}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 70—71° (LIEBERMANN, *B.* 8, 378).

Chlorstilben $C_{14}H_{11}Cl = C_6H_5.CCl:CH.C_6H_5$. a. Flüssiges. *B.* Beim Behandeln von Stilbenchlorid mit alkoholischem Kali (LAURENT). Beim Behandeln von Desoxybenzoïn mit PCl_5 (ZININ, *A.* 149, 375). — Unzersetzt flüchtiges Oel. Geht, beim Erhitzen, in die feste Modifikation über. Wird von Natriumamalgam in Stilben übergeführt; giebt mit alkoholischem Kali Tolan.

b. Festes Chlorstilben. *B.* Beim Kochen von flüssigem Chlorstilben (SUDBOROUGH, *B.* 25, 2237). — Schmelzp.: 54°.

Dichlorstilben $C_{14}H_{10}Cl_2$. a. ***oo-Dichlorstilben*** $C_6H_4Cl.CH:CH.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von oo-Dichlorstilbendichlorid mit Kupferpulver auf 105° oder von 25 g o-Chlorbenzylidenchlorid mit 35 g Kupferpulver und 35 g Sand auf 105° (GILL, *B.* 26, 651). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Siedet gegen 220°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird von Natrium bei 190° nicht verändert.

b. ***Dichlorstilben.*** *D.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in geschmolzenes Bibenzyl (KADE). — Seideglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether.

Dichlorstilben $C_{14}H_{10}Cl_2$. Siehe Tolan $C_{14}H_{10}$.

Trichlorstilben $C_{14}H_9Cl_3$. a. ***o-Dichlordiphenylchloräthylen*** $C_6H_4Cl.CH:CCl.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von oo-Dichlorstilbendichlorid mit alkoholischem Kali auf 100° (GILL, *B.* 26, 652). — Schüppchen (aus Aether). Schmelzp.: 66°.

b. ***Trichlorstilben.*** Siehe Tolan $C_{14}H_{10}$.

1¹-Bromstilben $C_{14}H_{11}Br = C_6H_5.CBr:CH.C_6H_5$. *D.* Bei der Destillation von Stilbenbromid oder beim Behandeln desselben mit alkoholischem Kali; wird auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von Stilbenbromid erhalten (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 340). Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine 40—50° warme wässerige Lösung von α-phenylzimmtsaurem Natrium (MÜLLER, *B.* 26, 664). — Säulen. Schmelzp.: 25° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 72). Wird von Natriumamalgam in Stilben übergeführt. Liefert, beim Erhitzen mit Silberacetat, das Acetat $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)$, mit alkoholischem Kali: Tolan $C_{14}H_{10}$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 180°: Desoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$.

Dibromstilben $C_{14}H_{10}Br_2$. Siehe Tolan $C_{14}H_{10}$.

Dijodstilben $C_{14}H_{10}J_2$. Siehe Tolan $C_{14}H_{10}$.

p-Dinitrosostilben $C_{14}H_{10}N_2O_2 = [C_6H_4(NO).CH—]_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Vermischen von 1 Thl. p-Nitrotoluol mit 10 Thln. Aetznatronlösung (1 Thl. NaOH, 4 Thle. Methylalkohol) (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 2232). — Orangegelbe Warzen (aus Aethylbenzoat). Schmelzp.: 263°. Unlöslich in Xylol. Löslich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Wird von Sn + HCl zu Diaminostilben reducirt.

Stilbendinitrür $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von NO_2 in eine Lösung von 1 Thl. Stilben in 5 Thln. Benzol (GABRIEL, *B.* 18, 2438). — Glasglänzende, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung gegen 300°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Eisessig.

Dinitrostilben $C_{14}H_{10}N_2O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH=]_2$. a. ***Trans-o-Dinitrostilben.*** *B.* Entsteht, neben geringen Mengen von Cis-o-Dinitrostilben, beim Versetzen einer Lösung von (17 g) o-Nitrobenzylchlorid in (50 g) Alkohol (von 98%) mit einer Lösung von (5,6 g) Kali in (56 g) Alkohol (BISCHOFF, *B.* 21, 2072). Man trennt die beiden isomeren Dinitrostilbene durch öfteres Auskochen mit kleinen Mengen Eisessig, wobei Trans-o-Dinitrostilben ungelöst bleibt. — Hellgelbe, lange Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 196°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leichter in heifsem Benzol und CS_2. Wird von alkoholischem Schwefelammonium nur zu Nitroaminostilben reducirt.

b. ***Cis-o-Dinitrostilben.*** *B.* Siehe Trans-dinitrostilben. — Kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 126° (BISCHOFF). Liefert ein bei 215° schmelzendes Bromid.

c. ***p-Dinitrostilben.*** *B.* Bei allmählichem Versetzen einer kalten Lösung von (50 g) p-Nitrobenzylchlorid in (150 g) Alkohol (von 98%) mit einer Lösung von (17,5 g) KOH in (15 g) Wasser und (60 g) Alkohol entstehen zwei p-Dinitrostilbene (WALDEN, KERNBAUM, *B.* 23, 1959; STRAKOSCH, *B.* 6, 328; ELBS, BAUER, *J. pr.* [2] 34, 344). $2C_6H_4(NO_2).CH_2Cl = [C_6H_4(NO_2).CH]_2 + 2HCl$. Aceton löst das β-Derivat leichter. Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von NaOH (gelöst in Holzgeist) auf p-Nitrotoluol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 2232).

a. α-Derivat. Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 280—285° (W., K.).

b. β-Derivat. Schmelzp.: 210—216° (W., K.). Schwerer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leichter in $CHCl_3$, Aceton und Benzol als das α-Derivat.

Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_2$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz von je 7 g rauchender Salpetersäure zu einer stark gekühlten Lösung von je 1 g Stilben in 26 g Aether (LORENZ, *B.* 7, 1097). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 170° oder mit Salzsäure auf 150°, in Benzoësäure, Nitrobenzol, Stickoxyd und eine in Nadeln krystallisirende stickstofffreie Substanz (LORENZ, BLUMENTHAL, *B.* 8, 1050).

Kocht man die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_2$ mit Alkohol, so löst sie sich schliefslich auf, und aus der Lösung krystallisiren gelbe, seideglänzende Nadeln einer Verbindung $C_{28}H_{22}N_3O_4$ (?). Dieselbe schmilzt bei 57—73° (je nachdem die Zersetzung durch Kochen mit Holzgeist, Weingeist, Propyl- und Isobutylalkohol bewirkt wurde). Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether.

2-Dichlor-4-Dinitrostilben $C_{14}H_8Cl_2N_2O_4 = [C_6H_3Cl(NO_2).CH=]_2$. *B.* Entsteht, neben 4-Hydrazo-2-Dichlorstilben, beim Kochen einer alkoholischen Lösung gleicher Mol. von 2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid und KOH (WITT, *B.* 25, 79). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 294°. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Aceton, Ligroïn und Benzol, etwas löslich in heifsem Eisessig; sehr leicht in heifsem Nitrobenzol.

Stilbendisulfonsäure $C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$. *D.* Durch Auflösen von Stilben in Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 335). — Syrup. Die Salze sind alle leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{14}H_{10}S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkohol als amorpher Niederschlag ausgefällt.

4-Dinitrosostilben-2-Disulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8 = SO_3H.C_6H_3(NO).CH:CH.C_6H_3(NO).SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. 4-nitrotoluol-2-sulfonsaurem Natrium in 5 Thle. einer 80° warmen Natronlauge (von 17° B.) (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 2233). — Wird von Chromsäuregemisch zu Dinitrostilbendisulfonsäure oxydirt. — $Na_2.C_{14}H_8N_2S_2O_8$ (bei 110°). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.Ā (bei 110°). Orangegelber Niederschlag.

4-Dinitrostilben-2-Disulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10} = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. *B.* Beim Kochen von p-dinitrosostilbendisulfonsaurem Natrium mit Chromsäuregemisch (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 2234). — $K_2.C_{14}H_8N_2S_2O_{10}$ (bei 140°). Röthlichgelbes Pulver.

2. ***α-Diphenyläthylen, Phenylmethylenmethanphenyl*** $(C_6H_5)_2.C:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Diphenylchloräthan $(C_6H_5)_2.CH.CH_2Cl$ mit alkoholischer Kalilauge (HEPP, *B.* 7, 1409). Entsteht, neben einem oberhalb 350° siedenden Körper, beim Behandeln eines Gemenges von 1,1-Dibromäthylen und Benzol mit Chloraluminium (DEMOLE, *B.* 12, 2245). Aus $CHBr:CBr_2$, Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 159, 336). — Erstarrt in fester Kohlensäure. Lange, prismatische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 40° (A.). Siedepunkt: 277° (H.); 152° bei 14 mm; 162° bei 15 mm (A.). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Reduktionsprodukt. Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom; die Additionsprodukte sind aber sehr unbeständig und zerfallen leicht in Haloïdsäure und Substitutionsprodukte des Diphenyläthylens.

Dichlordiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Cl_2$. a. ***Diphenyldichloräthylen*** $(C_6H_5)_2.C:CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Diphenyläthylen und Destilliren des Produktes $(C_{14}H_{12}.Cl_2)$ (HEPP). Bei der trockenen Destillation oder beim Kochen von Diphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilösung (BAEYER, *B.* 6, 223). Findet sich unter den Einwirkungsprodukten von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Benzol, Chloral und CS_2, darauf folgendes Behandeln mit Wasser und Destillation der gebildeten Körper (BILTZ, *B.* 26, 1955). — Grofse, sehr flache, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Siedep.: 316,5° (i. D.) (REDSKO, *Ж.* 21, 424); 336° (kor.) (BILTZ). Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, weniger in Benzol (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 987). 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 11,91 Thle., bei Siedehitze 19,87 Thle. (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 78). Beim Erhitzen mit rauchender HJ (und Phosphor) auf 170—210° entstehen Dibenzyl und Diphenyläthan. Liefert, mit rauch. HNO_3, ein Dinitroderivat, sowie α-Dinitrobenzophenon (LANGE, ZUFALL, *A.* 271, 3).

b. ***Dichlordiphenyläthylen*** $(C_6H_4Cl)_2.C:CH_2$. *D.* Bei der Destillation von Dichlordiphenyläthylchlorid $(C_6H_4Cl)_2.CH.CH_2Cl$ (HEPP, *B.* 7, 1419). — Flüssig. Siedep.: 280—285°. Schwer oxydirbar. Verbindet sich langsam mit Brom.

Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4 = (C_6H_4Cl)_2.C:CCl_2$. *D.* Durch längeres Kochen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *B.* 7, 1181). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°.

Diphenylbromäthylen $C_{14}H_{11}Br = (C_6H_5)_2.C:CHBr$. *D.* Eine Lösung von Diphenyläthylen in CS_2 absorbirt 1 Mol. Brom; die Lösung entwickelt sehr bald HBr und hält dann Diphenylbromäthylen (HEPP). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 50°. Siedet ober-

halb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Aceton. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Chromsäuregemisch äufserst schwer angegriffen.

Diphenyldibromäthylen $C_{14}H_{10}Br_2 = (C_6H_5)_2.C:CBr_2$. *D.* Durch Kochen von Diphenyltribromäthan mit alkoholischem Kali (GOLDSCHMIEDT). — Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 83°. Siedet unter schwacher Zersetzung oberhalb 300°. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether, weniger leicht in Alkohol und Benzol. Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht mit Brom.

Dibromdiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2.C:CCl_2$. *D.* Durch Kochen von Dibromdiphenyltrichloräthan $(C_6H_4Br)_2.CH.CCl_3$ mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *B.* 7, 1180). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Nitrodiphenyläthylen $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_4(NO_2).C(C_6H_5):CH_2$. *B.* Beim Behandeln von Nitromethyldiphenylcarbinol $CH_3.C(OH).(C_6H_5)(C_6H_4.NO_2)$ mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, ROMIG, *B.* 18, 664). — Gelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 86°.

p-Dinitrodiphenyl-a-Dichloräthylen $C_{14}H_8Cl_2N_2O_4 = (C_6H_4.NO_2)_2C:CCl_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. $(C_6H_5)_2.C:CCl_2$ in 12 Thle. eiskalte, rauchende Salpetersäure (LANGE, ZUFALL, *A.* 271, 2). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 72°.

Polydiphenyläthylen (?) $(C_{14}H_{12})_x$. *B.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, neben Diphenyläthylen, beim Kochen von Diphenylchloräthan mit alkoholischer Kalilauge (HEPP, *B.* 7, 1412). — Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 190°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom.

3. ***Phenylenbenzylidenmethan*** $\begin{matrix}C_6H_4.CH_2\\ \vdots \quad \vdots\\ C_6H_4.CH_2\end{matrix}$ (?). *B.* Man trägt allmählich 100 g Benzoylhyperoxyd in 250 g auf 100° erhitztes Toluol ein und erhitzt noch 3 Stunden lang auf 100° (LIPPMANN, *M.* 7, 524). $2C_7H_8 + 2(C_7H_5O)_2O_2 = C_{14}H_{12} + 2(C_7H_5O)_2O + 2H_2O$. Man destillirt das Toluol ab, kocht den Rückstand mit Natronlauge und schüttelt, nach dem Erkalten, mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand einige Tage lang mit Wasser destillirt. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand wiederholt über Natrium. — Flüssig. Siedep.: 258—262°; spec. Gew. = 1,0032 bei 18°. Dampfdichte = 6,0 (ber. = 6,2). Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure und eine Säure, die bei 250° nicht schmilzt.

4. ***Anthracendihydrür*** $C_{14}H_{12} = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Anthracen mit HJ oder beim Behandeln einer alkoholischen Anthracenlösung mit Natriumamalgam (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 265). Lässt sich am leichtesten darstellen durch einstündiges Kochen von 20 g Anthrachinon mit 80 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 6 g weifsem Phosphor (TOPF, LIEBERMANN, *A.* 212, 5). — Grofse, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5° (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 3076). Siedep.: 313° (GRAEBE). Sublimirt in Nadeln. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt, durch ein glühendes Rohr geleitet, in Anthracen und Wasserstoff. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Das feste Anthracenhydrür fluorescirt nicht, die Lösungen besitzen aber eine blaue Fluorescenz. Wird von Chromsäuregemisch zu Anthrachinon oxydirt. Mit trockenem Brom entsteht Dibromanthracen. Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure entweicht SO_2, während zugleich Anthracen regenerirt wird. Eine Anthracenhydrürsulfonsäure kann auf indirektem Wege erhalten werden. Liefert mit koncentrirter Salpetersäure Hydroanthracennitrit und dann Dinitroanthron. Beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 200° wird Anthracen regenerirt (BEHLA, *B.* 20, 708). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Hydroanthracennitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C(NO_2)_2}\rangle C_6H_4$. *D.* In die rasch zum Erkalten gebrachte Lösung von 20 g Anthracendihydrür in 60 g kochendem Eisessig giefst man, unter Abkühlung, ein Gemisch von 20 g farbloser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 20 g Eisessig. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Eisessig, dann mit wenig Alkohol gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und in möglichst wenig Benzol von höchstens 40° gelöst und durch Ligroïn gefällt (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 467). — Kleine, wasserklare, rosettenartig gruppirte Krystalle. Schmilzt unter stürmischer Entwickelung von Stickoxyd bei 125°. Isomer mit Untersalpetersäureanthracen (s. d.). Löst sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge gröfstentheils, mit tief gelbrother Farbe, dabei Nitrosonitroanthron und Nitrosooxanthranol liefernd. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Anthracendihydrürsulfonsäure $C_{14}H_{11}.SO_3H$. *D.* Man kocht einige Stunden lang 3 Thle. anthrachinonsulfonsaures Natrium mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew.

= 1,75) und 1 Thl. Phosphor. Beim Koncentriren der Lösung krystallisirt das Natriumsalz der Anthracendihydrürsulfonsäure. Man reinigt es durch Lösen in Wasser, Fällen mit NaCl oder Na_2SO_4 und Umkrystallisiren aus 5 Thln. kochenden Wassers (LIEBERMANN, *A.* 212, 45). Entsteht auch beim Behandeln des Chlorids der Anthrachinonsulfonsäure mit Natriumamalgam und Wasser (HOUL, *B.* 13, 693). — Die Säure giebt, beim Schmelzen mit Kali, Anthracen und Anthracendihydrür. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine Anthracendisulfonsäure. — $Na.C_{14}H_{11}SO_3 + H_2O$. Zolllange, asbestartige Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Löslich in verdünnter, siedender Natronlauge (Unterschied und Trennung von anthracensulfonsaurem Natrium) (HOUL). — Das Calciumsalz $Ca.\bar{A}_2$ (bei 180°) und Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2$ (bei 180°) sind schwer lösliche Niederschläge.

4. Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$.

1. ***Phenyl-p-Tolyläthylen (p-Methylstilben, 4-Methophenyläthenphenyl)*** $C_6H_5.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benzyl-p-Tolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) (MANN, *B.* 14, 1646). Bei der Destillation von Zimmtsäure-p-Kresylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1946). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 117° (M.); 120° (A.). Siedet unzersetzt. Nicht leicht löslich in Alkohol, aber sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Liefert mit Brom ein bei 186—187° schmelzendes Bromid.

2. ***Phenylmethyläthenphenyl*** $C_6H_5.C(CH_3):CH.C_6H_5$. **Methylchlorstilben** $C_{15}H_{13}Cl$ $= C_6H_5.C(CH_3):CCl.C_6H_5$. a. Flüssige Modifikation. *B.* Aus Methyldesoxybenzoïn und PCl_5 (SUDBOROUGH, *B.* 25, 2237). — Oel. Siedep.: 316° (kor.). Geht, beim Kochen, in die feste Form über.

b. Feste Modifikation. *B.* Beim Kochen der flüssigen Modifikation (SUDBOROUGH). — Schmelzp.: 117—118°. Siedep.: 311° (kor.).

5. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{16}$.

1. ***Ditolyläthylen, Methophenylmethylenmethanmethophenyl*** $(CH_3.C_6H_4)_2.C:CH_2$. *B.* Beim Behandeln von Ditolylchloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali (HEPP, *B.* 7, 1413). — Siedep.: 304—305°. Wird von Chromsäuregemisch in Ditolylketon $CO(C_6H_4\,CH_3)_2$ (Schmelzp.: 94°) übergeführt. Absorbirt 1 Mol. Brom; das gebildete Additionsprodukt zerfällt aber sofort in HBr und Ditolylbromäthylen.

Ditolyldichloräthylen $C_{16}H_{14}Cl_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.C:CCl_2$. *B.* Beim Kochen von Ditolyltrichloräthan mit alkoholischem Kali (O. FISCHER, *B.* 7, 1191). — Lange, sehr glänzende Nadeln. Schmelzp.: 92°. Löslich in 2 Thln. Aether (FISCHER). 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 5,43 Thle., bei Siedehitze 33,37 Thle. (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 78). Liefert mit rauchender HNO_3 Dinitroditolylketon. Wird von Chromsäure zu p-Toluyl-p-Benzoësäure oxydirt (LANGE, ZUFALL, *A.* 271, 9).

2. ***Diphenylbutylen (Phenylcinnamenyläthan, Phenyl-1-Butenphenyl)*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von α-Phenyl-β-Cinnamenylakrylsäurenitril $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CN$ mit Natrium (und absolutem Alkohol) (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2857). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 39°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Jodwasserstoffsäure erzeugt s-Diphenylbutan; HNO_3 erzeugt ein bei 191° schmelzendes Tetranitroderivat (?).

Bromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:CH.C_6H_5$. Siehe Diphenyldiäthylen.

3. ***p_2-Dimethylstilben*** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von Ditolylchloräthan für sich oder von Ditolyltrichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$ mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, HEPP, *B.* 6, 1504). Bei längerem Kochen einer alkoholischen Lösung von Ditolyltrichloräthan mit Zinkstaub und Ammoniak (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 299; ELBS, *J. pr.* [2] 47, 46). Bei langsamem Destilliren von Fumarsäurep-Dikresylester (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1948). $C_4H_2O_4(C_7H_7)_2 = C_{16}H_{16} + 2CO_2$. — Blättchen. Schmilzt bei 176—177° (G., H.), 179° (A., W.), unter vorherigem Erweichen. Destillirt bei 304 bis 305°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 0,76 Thle., bei Siedehitze 1,28 Thle. (ELBS). Leicht löslich in CS_2 und Aether, aber weniger als Stilben. Giebt, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure p-Toluylsäure, und mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure.

Bromid $C_{16}H_{16}.Br_2$. Wird durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Dimethylstilben in CS_2 erhalten (G., H.). — Sehr kleine glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 207—208° (G., H.); 203° (ANSCHÜTZ). Bräunt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, etwas mehr in CS_2, ziemlich leicht in

kochendem Xylol. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in HBr und Ditolylacetylen.

4. ***Aethylstilben, Aethophenyläthenphenyl*** $C_6H_5.CH:CH.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Alkohols $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.C_2H_5$ mit verdünnter H_2SO_4 (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Blättchen. Schmelzp.: 89—90°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol.

5. ***Phenyläthyläthenphenyl*** $C_6H_5.C(C_2H_5):CH.C_6H_5$. Aethylchlorstilben $C_{16}H_{15}Cl = C_6H_5.C(C_2H_5):CCl.C_6H_5$. *B.* Aus Aetbyldesoxybenzoïn und PCl_5 (SUDBOROUGH, *B.* 25, 2237). — Flüssig.

6. ***Bixylylen*** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_3.CH_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_3.C_6H_3.CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erwärmen von m-Xylol mit Benzoylhyperoxyd (LIPPMANN, *M.* 7, 526). Man verfährt wie bei der Darstellung von Phenylenbenzylidenmethan. — Flüssig. Siedep.: 260—270°; spec. Gew. = 0,9984 bei 22°. Dampfdichte = 7,1.

7. ***9,10-Dimethylanthracenhydrür (Diphenylendiäthyliden)*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH(CH_3) \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben a-Diphenyläthan, beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Aethylidenchlorid (oder Aethylidenbromid) mit $AlCl_3$, in der Kälte (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 305). Man trocknet das Produkt auf Thonplatten, krystallisirt es mehrmals aus Alkohol um und fällt es aus sehr koncentrirter Lösung in Benzol durch Alkohol. Durch Behandeln eines Gemisches von (3 Thln.) 1¹-Chloräthylbenzol $C_6H_5.CHCl.CH_3$ und (2 Thln.) Benzol mit (3 Thln.) $AlCl_3$ (SCHRAMM, *B.* 26, 1707). Entsteht, neben Aethylbenzol und a-Diphenyläthan, beim Einleiten von Vinylbromid in ein Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 331). Nach HANRIOT und GILBERT (*J.* 1884, 561) entsteht bei letzterer Reaktion kein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, sondern Styrol, $C_6H_5.C_2H_4Br$ und $C_6H_4(C_2H_4Br)_2$. — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 181—181,5°. Sublimirt leicht in hellgelben, breiten Nadeln. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, in heifsem Alkohol und in kochendem Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 350°. Liefert mit CrO_3 (und Eisessig) Anthrachinon und CO_2. Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Anthracen über. — Pikrat $C_{16}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Fällt beim Vermischen der koncentrirten Benzollösungen der Komponenten in dunkelrothen Nadeln nieder. Schmilzt unter Zersetzung bei 172—174°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Ziemlich leicht löslich in CS_2 und Benzol.

Dibromdimethylanthracenhydrür $C_{16}H_{14}Br_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CBr(CH_3) \\ CBr(CH_3) \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Eisessiglösung von Dimethylanthracenhydrür (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 309). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Toluol). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in siedendem Toluol, fast gar nicht in kaltem. Liefert bei der Oxydation Anthrachinon.

8. ***9,9-Dimethylanthracen-9,10-dihydrür*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei 3½stündigem Erhitzen auf 140—150° von (2 g) Dimethylanthron $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ C(CH_3)_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit (1 g) rothem Phosphor und (16 g) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (HALLGARTEN, *B.* 21, 2508). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 56°.

9. ***9-Aethylanthracenhydrür*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH(C_2H_5) \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Aethyloxanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ C(C_2H_5)OH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit 3 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (2 Thln.) rothem Phosphor (LIEBERMANN, *A.* 212, 78). — Zähes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 320—323° (kor.); spec. Gew. = 1,049 bei 18°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Fluorescirt stark blau. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Anthracen und bei anhaltender Oxydation mit rauchender Salpetersäure Anthrachinon. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht erst Aethyloxanthranol und dann Anthrachinon. Salpetersäure erzeugt Aethylanthrahydrürnitrit und Aethylnitroanthron.

Aethylanthrahydrürnitrit $C_{16}H_{13}N_3O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(C_2H_5)(NO_2) \\ C(NO_2)_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *D.* Die Lösung von 1 Thl. Aethylanthracenhydrür in 3 Vol. Eisessig wird allmählich und unter Abkühlung mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) versetzt, die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und wie Hydroanthracennitrit (S. 258) gereinigt (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 473). — Grofse Krystalle. Schmilzt unter Gasentwickelung

bei 130°. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig unter Bildung von Anthrachinon, Aethyloxanthranol, NO und Stickstoff. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol auf 120°, Aethylnitrosoanthron und bei 140° Aethyloxanthranol (s. Oxyketone). Wird von verdünnter Natronlauge nicht verändert.

Aethylnitrosoanthron $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{C(C_2H_5)(NO) \atop CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. Aethylanthrahydrürnitrit mit 6 Thln. Alkohol auf 120° (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 135°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Alkalien.

Aethylnitroanthron $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_4\langle{C(C_2H_5)(NO_2) \atop CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Findet sich in Mutterlauge von der Darstellung des Aethylanthrahydrürnitrits. Man fällt dieselbe mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (L., L.). — Krystalle. Schmelzp.: 102°. Verhält sich gegen Natronlauge und Alkohol (bei 140°) wie Aethylanthrahydrürnitrit.

10. ***Pyrenhexahydrür.*** Siehe Pyren $C_{16}H_{10}$.

11. ***Distyrol.*** Siehe S. 165.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{18}$.

1. ***Retenfluoren*** (Strukturformel: $CH_3.C$, C, CH_2, C, CH; CH⟨ ⟩C, C⟨ ⟩CH; CH, $C.CH(CH_3)_2$, CH, CH). *B.* Beim Glühen von Retenketon $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(CH_3).C_3H_7}$ mit Zinkstaub (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 142) oder beim Erhitzen dieses Ketons mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° (B., H.). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5—97°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Fluorescirt violett im geschmolzenen Zustande und in alkoholischer Lösung. Wird von CrO_3 und Eisessig fast völlig verbrannt. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) ein Dinitroderivat.

Dinitroretenfluoren $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_{16}H_{14}(NO_2)_2.CH_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Retenfluoren in wenig heifsem Eisessig mit etwas Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43), kocht einige Minuten und fällt die Lösung mit Wasser (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 145). — Strohgelbe verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Wird unterhalb 200° schwarz und schmilzt gegen 245°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

2. ***Isopropylstilben*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Cuminaldehyd und α-Toluylsäure mit $^1/_3$ des Gewichtes an Natriumacetat auf 250° (MICHAEL, *Am.* 1, 314). $C_3H_7.C_6H_4.CHO + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{17}H_{18} + CO_2 + H_2O$. — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, mäfsig in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Nimmt direkt Brom auf.

3. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{17}H_{18}$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 130° von Anhydroacetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2$ (s. Benzil) mit rauch. Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 423). — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 47°. Siedet nicht unzersetzt bei 305°. Nimmt direkt kein Brom auf.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{20}$.

1. ***Tetramethyl-m-Stilben*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von m-Dixylchloräthan $([CH_3]_2.C_6H_3)_2CH.CH_2Cl$ (erhalten aus m-Xylol, Dichloräther und Schwefelsäure) (HEPP, *B.* 7, 1416). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von m-Dixylyltrichloräthan $(C_8H_9)_2.CH.CCl_3$ mit Zinkstaub und Ammoniak (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 300; 47, 46). — Glänzende Krystallsplitter (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in Aether und CS_2. Giebt, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. Verbindet sich direkt mit Brom.

m-Dixylyldichloräthylen $C_{18}H_{18}Cl_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2:C.CCl_2$. *B.* Beim Kochen von m-Dixylyltrichloräthan $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2CH.CCl_3$ mit alkoholischem Kali (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 300; 47, 47). — Körner. Schmelzp.: 112°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 6,52 Thle., bei Siedehitze 8,64 Thle.

2. ***Tetramethyl-p-Stilben*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von p-Dixylchloräthan (erhalten aus p-Xylol, Dichloräther und H_2SO_4) (HEPP). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von p-Dixylyltrichloräthan $(C_8H_9)_2CH.CCl_3$ mit Zinkstaub und etwas NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 47). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Destillirt unzersetzt. In Lösungsmitteln weniger löslich als Tetramethyl-m-Stilben. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 0,13 Thle., bei Siedehitze 0,77 Thle. (ELBS).

p-Dixylyldichloräthylen $C_{18}H_{18}Cl_2 = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2C:CCl_2$. *B.* Aus p-Dixylyltrichloräthan und alkoholischem Kali (ELBS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] 39, 300; 47, 47). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. 100 Thle. Alkohol lösen in der Kälte 8,93, bei Siedehitze 8,71 Thle.

3. ***p-Diäthylstilben*** $C_2H_5.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von Bis-Aethylphenylchloräthan $(C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$ (erhalten aus Aethylbenzol, Dichloräther und H_2SO_4) (HEPP, *B.* 7, 1414). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 und Aether. Giebt, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Terephtalsäure.

4. ***Isobutylanthracenhydrür*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH[CH_2.CH(CH_3)_2]\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *D.* Durch Kochen von Isobutyloxanthranol mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor, wie bei Aethylanthracenhydrür (LIEBERMANN, *A.* 212, 79). — Dickflüssiges, stark fluorescirendes Oel. Siedet nur im Vakuum unzersetzt. Giebt beim Ueberleiten über glühenden Bimsstein Anthracen. Wird von CrO_3 und Essigsäure, in der Kälte, zu Isobutyloxanthranol und beim Kochen quantitativ zu Anthrachinon oxydirt.

5. ***Methronol (Dimethylphenyltetrahydronaphtalin)*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5).CH.CH_3\\CH_2\quad\quad CH.CH_3\end{matrix}\right.$ *B.* Bei 16—20stündigem Kochen von 10 g Phenylmethakrylsäure mit 60 ccm Wasser und 40 ccm Vitriolöl (H. ERDMANN, *A.* 227, 249). $2C_{10}H_{10}O_2 = C_{18}H_{20} + 2CO_2$. Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, verdunstet sie dann und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 322—323°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ und daneben CO_2, Essigsäure, Benzoësäure und Anthrachinon. Bei der Einwirkung von Brom entweicht sofort HBr.

6. ***9,9-Diäthylanthracen-9,10-dihydrür*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\C(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 180—200° von 1 Thl. Diäthylanthron $C_{18}H_{18}O$ (s. Ketone $C_nH_{2n-18}O$) mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und ½ Thl. rothem Phosphor (GOLDMANN, *B.* 21, 1182). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 48—50°. Leicht löslich in Aether und Ligroïn; zerfliefst in CS_2 und Benzol. Wird von CrO_3 und Eisessig, schon in der Kälte, glatt zu Diäthylanthron oxydirt.

7. ***s-Tetramethylanthracenhydrür*** $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Entsteht, neben a-Ditolyläthan und p-Methyläthylbenzol, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 317). — Trimetrische (HINTZE, *A.* 235, 317) Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 171—171,5°. Leicht löslich in Benzol. Schwer löslich in Eisessig, fast gar nicht in Alkohol Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Dimethylanthracen (Schmelzp.: 243°). Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Dimethylanthrachinon (Schmelzp.: 236°) oxydirt.

Pikrat $C_{18}H_{20}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe, glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 165°.

Dibromtetramethylanthracenhydrür $C_{18}H_{18}Br_2 = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CBr(CH_3)\\CBr(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethylanthracenhydrür mit Brom (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 321). — Kleine, gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in siedendem Toluol. Liefert, bei der Oxydation, ein Dimethylanthrachinon.

8. 9-Isoamylanthracen-9,10-dihydrür $C_{19}H_{22} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH(C_5H_{11})\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von Isoamyloxanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(C_5H_{11})(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (LIEBERMANN, *A.* 212, 79). — Oel. Siedet unter Zersetzung und Rückbildung von Anthracen gegen 350°; siedet unzersetzt bei 291—292° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,031 bei 18°. Verhält sich ganz wie Aethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$.

9. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{24}$.

1. ***9, 9-Dipropylanthracen-9, 10-dihydrür*** $C_6H_4\langle{C(C_3H_7)_2 \atop CH_2}\rangle C_6H_4$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 140—170° von Dipropylanthron $C_6H_4\langle{CO \atop C(C_3H_7)_2}\rangle C_6H_4$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (HALLGARTEN, *B.* 22, 1070). — Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 46—47°. Löslich in Alkohol u. s. w.

2. ***Diisopropylanthracendihydrür*** $C_3H_7.C_6H_3\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C_6H_3.C_3H_7$. *B.* Beim Kochen von p-Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ für sich, oder leichter unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ (ERRERA, *G.* 14, 280). — Schmutziggelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 90°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen sind roth und fluoresciren grün.

Dinitrodiisopropylanthracendihydrür $C_{20}H_{22}(NO_2)_2$. *B.* Beim Auflösen von Diisopropylanthracendihydrür in abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (ERRERA, *G.* 14, 282). — Amorph. Löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Alkohol und Aether.

3. ***Dipseudocumyläthylen*** $[(CH_3)_3.C_6H_2]_2.C:CH_2$. Dipseudocumyldichloräthylen $C_{20}H_{22}Cl_2 = [(CH_3)_3.C_6H_2]_2.C:CCl_2$. Beim Kochen von Dipseudocumyltrichloräthan mit alkoholischem Kali (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 48). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 0,51 Thle., bei Siedehitze 11,56 Thle. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Dipseudocumyldichloräthylendisulfonsäure $C_{20}H_{22}Cl_2S_2O_6 = CCl_2:C[C_6H(CH_3)_3.SO_3H]_2$. *B.* Beim Stehen von Dipseudocumyldichloräthylen mit rauchender Schwefelsäure (von 20%) (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 49). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $KMnO_4$ oxydirt zu Dipseudocumylketondisulfonsäure. — $Mg.C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_6 + 6H_2O$. Grofse Würfel. — $Ba.C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_6 + 4^1/_2(?)H_2O$.

4. ***Hexamethylstilben*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Entsteht, neben Dipseudocumyläthan, beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dipseudocumyltrichloräthan $[(CH_3)_3.C_6H_2]_2CH.CCl_3$ mit Zinkstaub und etwas NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 51). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 9,13 Thle., bei Siedehitze 1,81 Thle. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Fluorescirt violett. Mit Brom, gelöst in CS_2, entstehen Hexamethylstilbenbromid und ω-Brom-s-Dipseudocumyläthan $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.CHBr.C_6H_2(CH_3)_3$.

Pikrat $C_{20}H_{24} + 2C_6H_3N_3O_7 + C_6H_6$. Granatähnliche Krystalle. (aus Benzol). Schmelzp.: 123° (ELBS).

10. Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$. *B.* Bei der Destillation von Cholsäure mit Zinkstaub wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_{24}H_{32}$ erhalten, das bei 215—325° überdestillirt (DESTREM, *Bl.* 33, 317).

F. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18}.

Entzieht man den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-16} zwei Atome Wasserstoff, so erhält man entweder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Derivate des Acetylens, oder die eine Seitenkette schliefst sich wieder zu einem Benzolring, und man erhält dem Naphtalin ähnliche Kohlenwasserstoffe.

$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ Stilben	$C_6H_5.C:C.C_6H_5$ Tolan.
$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ Benzyltoluol	$C_6H_4\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_4$ Anthracen.

Die Bildung von Tolan aus Stilben erfolgt wie jene von Acetylen aus Aethylen, d. h. man behandelt das Stilbenbromid mit alkoholischem Kali:

$$C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5 = C_6H_5.C:C.C_6H_5 + 2HBr.$$

Das gebildete Tolan besitzt natürlich das Vermögen, direkt 4 Atome Brom aufzunehmen. Die Umwandlung von Benzyltoluol in Anthracen oder von Bibenzyl in Phenanthren wird durch starkes Erhitzen bewirkt, wie denn die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18} überhaupt vorzugsweise in höherer Temperatur (bei der trockenen Destillation von Steinkohlen, harzreichem Holz u. s. w.) entstehen.

Das Zusammenwachsen der drei Benzolringe kann in der Weise erfolgen, dass der dritte Ring sich an die zwei äufsersten Kohlenstoffatome des zweiten Ringes anschliefst oder an zwei dem ersten Benzolringe näher gelagerte. Dem ersten Falle entspricht das Anthracen, dem zweiten das Phenanthren.

CH CH CH / CH C C CH / CH C C CH / CH CH CH
Anthracen.

CH—CH / CH C C CH / CH C C CH / CH CH CH CH
Phenanthren.

Die Konstitution der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ (Anthracen und Phenanthren) ist im Folgenden ausführlich erörtert. Sehr auffallend unterscheiden sich dieselben durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxydationsmittel. Während das Phenanthren leicht eine Monosulfonsäure liefert und ebenso ein Mononitroderivat, das durch Reduktion in eine Aminoverbindung übergeht, giebt Anthracen mit H_2SO_4 sofort eine Disulfonsäure. Mit Salpetersäure entsteht kein Mononitroderivat, sondern das Anthracen wird sofort oxydirt. Phenanthren liefert mit Chlor und Brom zunächst wenig beständige Additionsprodukte, die aber leicht in Haloïdsäure und Substitutionsprodukte zerfallen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Anthracen werden zunächst die beiden Wasserstoffatome im mittleren Benzolring ersetzt. Die entstandenen Substitutionsprodukte verlieren bei der Oxydation das Haloïd und geben Anthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_4$. Auch bei der Oxydation, sowohl von Anthracen, wie von Phenanthren, werden zunächst die Wasserstoffatome des mittleren Benzolringes angegriffen. Aus Anthracen entsteht das Diketon Anthrachinon und aus Phenanthren zunächst ein Chinon $\begin{matrix}C_6H_4\\ \cdot\\ C_6H_4\end{matrix}>C_2O_2$ und dann Diphensäure $HCO_2.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$.

o-Ketonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ liefern, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen und dessen Homologe (GRESLY, *A.* 234, 238). $C_6H_5.CO[1]C_6H_4.CO_2H[2] + H_6 = C_{14}H_{10} + 3H_2O$.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und CH_2Cl_2 mit $AlCl_3$ entstehen Anthracen und homologe Kohlenwasserstoffe (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 11, 263).

Die Homologen des Anthracens von der Formel $C_6H_4(C_2H.C_nH_{2n+1}).C_6H_4$ entstehen beim Kochen der Alkylhydroanthranole $C_nH_{2n-17}(OH)$ mit Alkohol und Pikrinsäure oder etwas Salzsäure. Von CrO_3 und Essigsäure wird Isoamylanthracen zu Isoamyloxanthranol $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_5H_{11})(OH)\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$ oxydirt.

I. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$.

1. ***Anthracen***, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ CH\end{matrix}>C_6H_4$ = [Strukturformel: CH CH CH / CH(6) C(5) (10) C(4) CH(3) / I II III / CH(7) C(8) (9) C(1) CH(2) / CH CH CH] Prismenformel des Anthracens: WEGSCHEIDER, *M.* 1, 918. — *Literatur:* AUERBACH. Das Anthracen. 2. Aufl. Braunschweig, 1880. — *B.* Bei der trockenen Destillation organischer Verbindungen, daher im Steinkohlentheer (DUMAS, LAURENT, *A.* 5, 10). Beim Durchleiten der Dämpfe von Carbüren C_nH_{2n} (kaukasisches Petroleum) (LETNY, *B.* 10, 412; 11, 1210), von Braunkohlentheer (LIEBERMANN, BURG, *B.* 11, 723), Fichtenholztheer (ATTERBERG, *B.* 11, 1222), Terpentinöl (SCHULTZ, *B.* 7, 113) durch eine glühende Röhre; beim Durchleiten von Toluol, Benzol mit Aethylen oder Styrol mit Aethylen durch eine glühende Röhre (BERTHELOT, *A.* 142, 254). Aus o-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 754), oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (DORP, *A.* 169, 216). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° und Destilliren des Produktes (LIMPRICHT, *A.* 139, 308). Hierbei entsteht zunächst ein Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$ (= $2C_6H_5.CH_2Cl-HCl$), welches bei der Destillation in Benzyltoluol und hochsiedende Kohlenwasserstoffe zerfällt. Diese Kohlenwasserstoffe zersetzen sich bei der Destillation in Anthracen und Toluol (ZINCKE, *B.* 7, 278). Entsteht, neben Toluol, beim Behandeln

von Benzylchlorid mit Aluminiumchlorid (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 726), namentlich in Gegenwart von viel Benzol (SCHRAMM, *B.* 26, 1706). Beim Erhitzen von o-Brombenzylbromid mit Natrium entsteht ein Gemenge von Anthracen und Anthracenhydrür (JACKSON, WHITE, *B.* 12, 1965; *Am.* 2, 391). Bei der Destillation von Benzylphenol mit P_2O_5 (PATERNÒ, FILETI, *B.* 6, 1202). $2C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH = C_{14}H_{10} + C_6H_6 + C_6H_5(OH) + H_2O$. Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Aethylbenzyläther (HENZOLD, *J. pr.* [2] 27, 519). $2C_2H_5O.CH_2.C_6H_5 + P_2O_5 = C_{14}H_{10} + H_3PO_4 + 2C_2H_4 + H_3PO_3$. Entsteht, neben Toluol und Diphenylmethan, beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Methylenchlorid mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 11, 264). Entsteht in kleiner Menge, neben Bibenzyl, beim Eintragen von $AlBr_3$ (oder $AlCl_3$) in ein Gemisch aus Acetylendibromid CHBr:CHBr und Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 156). Entsteht, neben C_6H_5Br und a-Triphenyläthan, aus Acetylentetrabromid, Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 165). Aus $1^1,1^2$-Dibromäthylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$, gelöst in Benzol, und $AlCl_3$ (SCHRAMM, *Privatmitth.*). Beim Erhitzen mit Zinkstaub von: Alizarin, Purpurin (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 297), oder o-Phenyltolylketon (BEHR, DORP, *B.* 7, 17). Beim Glühen von o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 238). — *D.* Die bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergehenden schweren Oele werden für sich destillirt. Sobald das Destillat beim Erkalten zu erstarren anfängt, wird es besonders aufgefangen. Man erhält ein gelbgrünes „Schmierfett", das man destillirt und dann bei 340 bis oberhalb 360° getrennt auffängt. Dieser Antheil wird wiederum erhitzt und alles unter 350° Siedende abdestillirt. Den Retortenrückstand krystallisirt man wiederholt aus kochendem Xylol um und presst jedesmal das beim Erkalten auskrystallisirende Anthracen ab. Dann wird aus Alkohol umkrystallisirt und schliefslich bei möglichst niedriger Temperatur sublimirt (BERTHELOT, *Bl.* 8, 232). — Darstellung im Grofsen: KOPP, *J.* 1878, 1187. — Um den hartnäckig anhängenden gelben Farbstoff zu entfernen, kann man auch das Anthracen in Benzol lösen und an die Sonne stellen. Die ausgeschiedenen Krystalle liefern, nach dem Schmelzen, vollkommen weifses Anthracen (FRITZSCHE, *J.* 1868, 404). — Durch Waschen mit Ligroïn, CS_2, nach ZEIDLER (*A.* 191, 288) am besten mit Essigäther, können dem Rohanthracen die Beimengungen entzogen werden. Das mit Essigäther gewaschene Produkt wird mit Eisessig behandelt, wobei ein sehr schwer löslicher Antheil zurückbleibt, und reines Anthracen aus der Lösung krystallisirt (ZEIDLER, *J.* 1875, 403). Man krystallisire das Rohanthracen aus Pyridin, Chinolin oder Anilin um oder aus Gemischen dieser Körper und leichtem Theeröle C_nH_{2n-6} (*J.* 1887, 2567). — Zur raschen Gewinnung reinen Anthracens stellt man aus (reinem) Anthrachinon Dihydroanthranol $C_{14}H_{11}(OH)$ dar und zerlegt dies durch Kochen mit Wasser u. s. w. (PERGER, *J. pr.* [2] 23, 146). — WARTHA (*B.* 3, 548) erhielt beim Erhitzen von Anthracen mit Schwefel ein sehr reines Präparat.

Bestandtheile des Rohanthracens: ZEIDLER, *A.* 191, 285.

Blättchen oder monokline Tafeln (KOKSCHAROW, *J.* 1867, 601). Besitzt nur im vollkommen reinen Zustande eine violette Fluorescenz; die kleinste Menge von beigemengtem gelben Chrysogen hebt die Fluorescenz auf. Wandelt sich beim Stehen in einer Benzollösung, an der Sonne, in Paraanthracen um. Schmelzp.: 200,6° (LANDOLT, *Ph. Ch.* 4, 371). Siedet bei 351° (SCHWEITZER, *A.* 264, 195). Verbrennungswärme für 1 g = 9,247 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 296); 9,5856 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 444). Von Oxydationsmitteln (CrO_3) wird Anthracen in Anthrachinon übergeführt. Mit PbO_2 und Essigsäure entsteht β-Oxanthranol $C_{14}H_8(OH)_2$. Chlor und Brom lagern sich erst an das Anthracen direkt an und bilden dann Substitutionsprodukte. Jodderivate des Anthracens sind nicht bekannt; beim Behandeln von Anthracen mit Jod und Quecksilberoxyd entsteht Anthrachinon (ZEIDLER, *J.* 1875, 403). Auch die Darstellung von Nitroderivaten gelingt nicht; die Salpetersäure wirkt oxydirend und erzeugt Anthrachinon. N_2O_3, in eine essigsaure Anthracenlösung geleitet, erzeugt Salpetersäureanthracen und mit NO_2 entsteht Untersalpetersäureanthracen. Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch aus rauch. HNO_3 und Nitrobenzol entsteht Nitrosonitroanthron $C_{14}H_8N_2O_4$ und auch Nitrosoanthron $C_{14}H_9NO_2$. Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch aus rauch. HNO_3, Alkohol und Nitrobenzol entsteht Anthracenäthylnitrat $C_{14}H_{10}.C_2H_5NO_3$. Ebenso entsteht mit Isobutylalkohol und HNO_3 Anthracenisobutylnitrat; trägt man aber das Anthracen sehr langsam in das Gemisch von Isobutylalkohol und HNO_3 ein, so bildet sich Nitroanthron $C_{14}H_9NO_3$. Beim Kochen von Anthracen mit mäfsig starker Salpetersäure wird Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reaktiv) gebildet. Von Natriumamalgam wird Anthracen in Anthracendihydrür $C_{14}H_{12}$ übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Anthracendihydrür und dann Anthracenhexahydrür, bei 250° Perhydroanthracen $C_{14}H_{24}$. Erhitzt man Anthracen mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 280°, so erhält man Toluol, neben wenig Anthracendihydrür. In

koncentrirter Schwefelsäure löst sich Anthracen unter Bildung von Disulfonsäuren. $COCl_2$ erzeugt bei 200° das Chlorid der α-Anthracencarbonsäure $C_6H_4.C_2H(CO_2H).C_6H_4$. Oberhalb 200° entstehen, durch weitere Einwirkung von $COCl_2$, Chloranthracencarbonsäure und Dichloranthracen (Schmelzp.: 209°). Anthracen verbindet sich mit α-Dinitrothiophen (s. d.).

Löslichkeit des Anthracens. Es lösen bei 15° 100 Thle.:

Alkohol (spec. Gew. = 0,800)	— 0,591 Thl.	Schwefelkohlenstoff	1,478 Thle. Anthracen
„ „ „ = 0,830)	— 0,491 „	Eisessig	0,444 „ „
„ „ „ = 0,840)	— 0,561 „	Benzol	1,661 „ „
Aether	1,175 „	Ligroïn	0,394 „ „
Chloroform	1,736 „		

(Versmann, *J.* 1874, 423.)

Bei 19,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 1,8 Thle., 100 Thle. Alkohol 1,9 Thle. Anthracen (Lobry, *Ph. Ch.* 10, 784).

100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16°	. . .	0,076 Thle.
„ „ „ „ „ „ Siedehitze	.	0,83 „
100 Thle. Toluol lösen bei 16,5°	. . .	0,92 Thle.
„ „ „ „ „ Siedehitze	.	12,94 „

(Bechi, *B.* 12, 1978).

Fluorescenz der Anthracenderivate. Diejenigen Derivate fluoresciren, in welchen die Gruppe $\left\langle{CM \atop CM}\right\rangle$ vorkommt, wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet. Derivate mit der Gruppe $\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle$ oder mit $C_6H_5 < {C(CH) \atop CO} >$ fluoresciren nicht (Liebermann, *B.* 13, 913).

Absorptionsspektrum der Anthracenlösungen: Hartley, *Soc.* 39, 162.

Erkennung des Anthracens. Man stellt Anthrachinon dar (siehe quantitative Bestimmung), erhitzt dasselbe mit rauchender Schwefelsäure und schmilzt das Baryumsalz der Anthrachinondisulfonsäure mit Kali. Hierdurch wird Alizarin gebildet (Liebermann, Chojnacki, *A.* 162, 326). — Charakteristisch für das Anthracen sind seine Verbindungen mit Pikrinsäure und mit Dinitroanthrachinon (s. dieses).

Quantitative Bestimmung. 1 g Rohanthracen wird im Kölbchen, am Kühler, mit 45 ccm Eisessig aufgekocht und dann tropfenweise, innerhalb zweier Stunden, und unter fortwährendem Kochen, eine Lösung von 15 g CrO_3 in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser zugesetzt. Ist alle Chromsäure eingetragen, so kocht man noch 2 Stunden lang, lässt 12 Stunden stehen, gießt 400 ccm Wasser hinzu, lässt 3 Stunden stehen und filtrirt das Anthrachinon ab. Dasselbe wird erst mit reinem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem und zuletzt mit reinem, heißem, Wasser gewaschen. Nun spritzt man das Anthrachinon in eine kleine Schale, trocknet es bei 100° und digerirt es zehn Minuten lang mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure (von 68° Baumé) bei 100°. Die Lösung wird in eine flache Schale gestellt und bleibt, behufs Wasseranziehung, 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen. Dann gießt man 200 ccm kaltes Wasser hinzu, filtrirt das Anthrachinon ab, wäscht es wieder mit reinem, dann mit kalihaltigem und schließlich wieder mit reinem Wasser, spritzt es in eine Schale, trocknet bei 100° und wägt. Nach dem Wägen wird das Anthrachinon durch Erhitzen verflüchtigt und die Asche zurückgewogen. 1 Mol. Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ entspricht 1 Mol. Anthracen (Meister, Lucius, Brüning, *Fr.* 16, 61).

Bestimmung des Anthracens im Steinkohlentheer: Nicol, *Fr.* 14, 318.

Konstitution des Anthracens. Die drei Kohlenwasserstoffe Benzol C_6H_6, Naphtalin $C_{10}H_8$ und Anthracen $C_{14}H_{12}$ unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um nC_4H_2. Da nun das dem Benzol analoge Naphtalin als eine Aneinanderlagerung von zwei aromatischen Kernen (Sechsecken) erscheint, so ist die einfachste Annahme, sich das Anthracen als eine Vereinigung von drei Sechsecken zu denken. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Anthracen, in der That, eine große Uebereinstimmung mit dem Benzol und namentlich mit dem Naphtalin. — Das Zusammenwachsen der drei Sechsecke kann symmetrisch (Anthracen) und unsymmetrisch (Phenanthren) erfolgen. Dass im Anthracen die Lagerung der Kohlenstoffatome eine symmetrische ist, d. h. dass die die beiden Sechsecke zusammenhaltenden, zwei Kohlenstoffatome in der o-Stellung zu jedem Sechsecke sich befinden, folgt aus der Bildungsweise des Anthracens und namentlich des Anthrachinons.

o-Benzyltoluol geht, in der Hitze, unter Wasserstoffverlust in Anthracen über:

Hierbei verliert das Sechseck a ein Atom Wasserstoff bei 1 und ein Atom Wasserstoff aus der Verbindungsgruppe CH_2; das Sechseck b verliert zwei Wasserstoffatome aus der Seitenkette CH_3.

Aus 2 Mol. o-Brombenzylbromid führt die Elimination aller Bromatome und zweier Wasserstoffatome zum Anthracen:

Aus Bromphtalsäureanhydrid kann man, durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium, Brombenzoylbenzoësäure darstellen:

In der Bromphtalsäure und also in der Brombenzoylbenzoësäure befinden sich natürlich die Gruppen CO und CO_2H in der o-Stellung zu einander. Erhitzt man die Brombenzoylbenzoësäure mit Vitriolöl auf 180°, so entsteht Bromanthrachinon $C_{14}H_7BrO_2$, und es ist nun zu beweisen, dass das austretende Molekül Wasser gebildet wird aus dem Hydroxyl der Carboxylgruppe in a und dem Wasserstoffatome 1 in b.

Das erhaltene Bromanthrachinon giebt, beim Erhitzen mit Aetzkali, (Erythro-) Oxyanthrachinon und dieses, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure (Pechmann, *B.* 12, 2126).

Bromanthrachinon Oxyanthrachinon.

Bei der Oxydation von Oxyanthrachinon wird das Sechseck a zerstört, denn im entgegengesetzten Falle müsste, bei der Oxydation, Oxyphtalsäure gebildet werden. Damit ist aber bewiesen, dass im Oxyanthrachinon beide CO-Gruppen in der o-Stellung, im Sechseck b, enthalten sind. Da nun Anthrachinon durch Auswechselung seines Sauerstoffes gegen 2 Atome Wasserstoff (durch Glühen mit Zinkstaub) in Anthracen übergeführt werden kann, so ergiebt sich aus der Konstitution des Anthrachinons auch jene des Anthracens.

Paraanthracen $C_{28}H_{20} = (C_{14}H_{10})_2$. *D.* Man stellt eine kaltgesättigte Lösung von Anthracen an die Sonne und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzol (Fritzsche, *Z.* 1867, 290). Man wendet zum Lösen des Anthracens am besten Xylol an; die Bildung von Paraanthracen erfolgt auch in Gegenwart von Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, **nicht** aber von CS_2 oder Aethylenbromid (Linebarger, *Am.* 14, 599). — Kleine prismatische Krystalle. Schmilzt bei 244° (Graebe, Liebermann), bei 272—274° (Elbs, *J. pr.* [2] 44, 467) und geht dabei in gewöhnliches Anthracen über. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Viel beständiger als Anthracen. Wird von Brom

(bei 100°) und von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich leicht in rauchender Salpetersäure und wandelt sich, beim Erwärmen damit, in Anthracen und Anthrachinon um. Auch beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure wird allmählich Anthrachinon gebildet. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 248).

Additionsprodukte des Anthracens. Pikrinsaures Anthracen $C_{14}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *D.* Man trägt Anthracen in eine bei 30—40° gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung ein (BERTHELOT, *Bl.* 7, 34). — Rubinrothe, sehr glänzende Nadeln. Schmelzp.: 138° (GRAEBE). Wird durch viel Alkohol in seine Bestandtheile zerlegt. Leicht löslich in Benzol.

Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$. *D.* Man erhitzt 3 Thle. Anthracendihydrür mit 1 Thl. amorphem Phosphor und 15 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 10—12 Stunden lang auf 200—220° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 273). — Blättchen. Schmelzp.: 63°; Siedep.: 290°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, durch eine glühende Röhre geleitet, in Anthracen und Wasserstoff. Ist gegen Salpetersäure viel beständiger als Anthracendihydrür.

Perhydroanthracen $C_{14}H_{24}$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 250° von (1½ g) Anthracen mit (1½ g) rothem Phosphor und (8 g) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (LUCAS, *B.* 21, 2510). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°; Siedep.: 270°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich. Wird von Brom kaum angegriffen. Wird von CrO_3 vollständig oxydirt.

Anthracenchlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$. *D.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von Anthracen in CS_2 (PERKIN, *Bl.* 27, 465). — Nadeln (aus Benzol). Wenig löslich in Benzol, CS_2, Alkohol, Aether. Sehr unbeständig; verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur HCl und geht in Chloranthracen über (ANDERSON, *A.* 122, 306).

Anthracenbromid $C_{14}H_{10}Br_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Anthracen in CS_2 (PERKIN, *Bl.* 27, 464). — Kleine farblose, glänzende Krystalle. Wenig löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Zerfällt sehr leicht in HBr und Bromanthracen.

Salpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}.HNO_3$. *D.* Man leitet in eine 20° warme, übersättigte Lösung von Anthracen in Eisessig, längere Zeit und in raschem Strome, salpetrige Säure ein, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol um (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1585). — Nadeln oder Prismen. Schmilzt unter Entwickelung salpetriger Dämpfe bei 125°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Ziemlich leicht zersetzlich. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in Nitrosoanthron und Nitrosohydranthron.

Anthracenmethylnitrat $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OCH_3)\\CH(NO_2)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Analog dem Anthracenäthylnitrat (PERKIN, *Soc.* 59, 648). Entsteht auch durch Vermischen von Anthracen mit Aceton und HNO_3 (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* 61, 871). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 183°, dabei Anthrachinon erzeugend. Schwer löslich in Alkohol.

Anthracenäthylnitrat $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OC_2H_5)\\CH(NO_2)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Beim Eintragen von fein gepulvertem Anthracen in ein Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), 2 Vol. Nitrobenzol und 3 Vol. Alkohol (PERKIN). Die rasch abgesogene Lösung wird abgekühlt. Entsteht auch aus Anthracen, Aether, HNO_3 (und Benzol) (P., M., *Soc.* 61, 872). — Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 160° und erzeugt, höher erhitzt, Anthrachinon. Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol und $CHCl_3$. Zersetzt sich langsam, beim Kochen mit Lösungsmitteln, unter Bildung von Anthrachinon. Wird von einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Nitrobenzol in Nitrosonitroanthron umgewandelt. Beim Erhitzen mit NH_3 oder mit organischen Basen, mit Na_2S und auch mit schwefelsäurehaltigem Eisessig entsteht Nitrosoanthron. Beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge entsteht Pseudonitrosoanthron. Beim Kochen mit HJ (spec. Gew. = 1,96) entstehen C_2H_5J und Anthracendihydrür.

Anthracenpropylnitrat $C_{14}H_{10}.C_3H_7.NO_3$. *D.* Man trägt feingepulvertes Anthracen ein in ein Gemisch aus 3 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5 und vorher mit Harnstoffnitrat gekocht) und 7 ccm Propylalkohol ein (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* 61, 866). Man erwärmt gelinde und versetzt die filtrirte Lösung mit dem gleichen Vol. Holzgeist. — Prismen. Schmelzp.: 92°. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu Anthrachinon oxydirt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Nitrosoanthron.

Anthracenisobutylnitrat $C_{14}H_{10}.C_4H_9.NO_3$. Monokline (MARSHALL, *Soc.* 61, 867) Prismen (aus CS_2). Schmilzt bei 121° unter Zersetzung (P., M., *Soc.* 61, 867).

Anthracenbenzylnitrat $C_{14}H_{10}.C_6H_5.CH_2(NO_3)$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138° (P., M., *Soc.* 61, 871). Schwer löslich in Alkohol.

Untersalpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}.N_2O_4$. *D.* Man leitet NO_2 in ein Gemenge von 1 Thl. Anthracen und 4 Thln. Eisessig bei 10—15° und krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus Toluol um (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1585). Nach LEEDS (*B.* 14, 484) entsteht bei dieser Reaktion, fast quantitativ, Anthrachinon. — Kleine Blätter. Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in siedendem Benzol. Liefert, beim Erwärmen mit Alkalien oder beim Kochen mit alkoholischer Anilinlösung, Nitrosoanthron.

Nitrosoanthron $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CH(NO)}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von Salpetersäure- oder Untersalpetersäureanthracen mit Alkali (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1586; GIMBEL, *B.* 20, 974). $C_{14}H_{10}.HNO_3 = C_{14}H_9NO_2 + H_2O$. — $C_{14}H_{10}.N_2O_4 = C_{14}H_9NO_2 + HNO_2$. Scheidet sich auch beim Stehen der essigsauren Mutterlauge von der Darstellung des Salpetersäureanthracens aus (L., L.; vgl. PERKIN, *Soc.* 59, 639). Beim Erhitzen von Nitrosonitroanthron oder Anthracenäthylnitrat mit alkoholischem Na_2S (PERKIN). Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Mäfsig löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol und CS_2, leicht in Eisessig. Beim Eintragen von Nitrosoanthron in ein Gemisch aus Nitrobenzol und rauchender Salpetersäure entsteht Nitrosonitroanthron. — Unlöslich in Alkalien. Sehr beständig. Liefert, bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure), Anthrachinon. Geht durch Reduktion mit Zinn und Essigsäure in Nitrosohydranthron über; setzt man der Essigsäure etwas rauchende Salzsäure zu, so erfolgt Bildung von Anthracen und Anthracendihydrür. Beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 180° entstehen Mono- und Dichloranthracen. Mit koncentrirter HBr entsteht bei 260° α-Dibromanthracen. Dieser Körper entsteht auch beim Erhitzen von Nitrosoanthron mit Brom (und CS_2) auf 75°. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin.

Pseudonitrosoanthron $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{C(OH) \atop C(NO)}\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben wenig Nitrosoanthranol, beim Eintragen von Anthracenäthylnitrat (oder Anthracenmethylnitrat) in eine verdünnte kochende Lösung von Kali und Alkohol (PERKIN, *Soc.* 59, 644). $C_{14}H_{10}.C_2H_5NO_3 = C_{14}H_9NO_2 + C_2H_5.OH$. Man fällt mit verdünnter HCl, kocht den (mit Wasser gewaschenen) Niederschlag mit sehr verdünnter Kalilauge und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 224°, dabei Anthrachinon erzeugend. Mäfsig löslich in Alkohol, wenig in Benzol. Leicht löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe. CrO_3 oxydirt zu Anthrachinon. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 153—154° schmelzendes Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_8NO_2.C_2H_3O$, das in Nadeln krystallisirt und sich mäfsig leicht in Alkohol und Eisessig löst (P.).

Nitrosohydranthron $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{CH(OH) \atop CH(NO)}\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Nitrosoanthron, beim Behandeln von Salpetersäureanthracen mit Alkalien; beim Erhitzen von Nitrosoanthron mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Zinn und Essigsäure. Scheidet sich beim Stehen der essigsauren Mutterlaugen von der Darstellung des Salpetersäureanthracens aus (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1587). — Fleischfarbener Niederschlag. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Giebt, bei der Oxydation Anthrachinon. — $Na.C_{14}H_{10}NO_2$. Lange, gelbe Nadeln. Schwer löslich in koncentrirter Natronlauge.

Nitroanthron $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CH(NO_2)}\rangle C_6H_4$. *B.* Bei sehr langsamem Eintragen von Anthracen in ein Gemisch aus Isobutylalkohol und HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* 61, 868). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 140°, unter Zerfall in Anthrachinon und salpetriger Säure. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das isomere Nitroanthrol, neben etwas Anthrachinon.

Nitroanthrol $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{C(OH) \atop C(NO_2)}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim kurzen Kochen von Nitroanthron mit alkoholischem Kali (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* 61, 869). Man fällt die mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung mit verdünnter HCl und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus CS_2 umkrystallisirt. — Nadeln. Schmilzt bei 148°, unter Bildung von Anthrachinon. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Anthrachinon.

Nitrosonitroanthron $C_{14}H_8N_2O_4 = C_6H_4\langle{CO \atop C(N_2O_3)}\rangle C_6H_4$. *B.* Ist das in Alkali unlösliche Spaltungsprodukt des Hydroanthracennitrits durch verdünnte, kochende Kalilauge (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 470). Entsteht auch beim Eintragen von Anthracen, Nitrosoanthron oder Anthracenäthylnitrat in ein abgekühltes Gemisch aus 2 Thln. Nitrobenzol

(oder Pyridin) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, *Soc.* 59, 637). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 263° (L., L.); 288—290° (P.). Sublimirbar. Mäfsig löslich in heifsem Anilin oder Nitrobenzol, schwer in heifsem Alkohol und Eisessig. Schwerer löslich in Benzol als Anthrachinon. Liefert mit $H_2S_2O_7$ oder mit CrO_3 (und Essigsäure) Anthrachinon. Wird von alkoholischem Na_2S zu Nitrosoanthron $C_{14}H_9NO_2$ reducirt. Bei der Reduktion mit Sn und HCl entstehen NH_3, Anthrachinon und Anthranol.

Dinitroanthron $C_{14}H_8N_2O_5$. *B.* Scheidet sich aus der Mutterlauge von der Darstellung des Hydroanthracennitrits, bei längerem Stehen, aus (LIEBERMANN, LANDSHOEF, *B.* 14, 472). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 116°. Unlöslich in Alkalien.

Nitrosooxanthranol $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(OH)(NO)}\rangle C_6H_4$ (?) (s. Oxyketone). *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von siedender, verdünnter Kalilauge auf Hydroanthracennitrit und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 471). — Rothgelbe Flocken. Sehr unbeständig; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig. Ist in alkalischer Lösung viel beständiger. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Substitutionsprodukte des Anthracens. **Chloranthracen** $C_{14}H_9Cl$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (PERKIN, *Bl.* 27, 465). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol. Giebt mit Pikrinsäure eine in scharlachrothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Dichloranthracen $C_{14}H_8Cl_2$. a. ***1,2-Dichloranthracen*** $C_6H_2Cl_2.C_2H_2.C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von *α*-Tetrachloranthrachinon mit 3—4 Thln. Zinkstaub und überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade (KIRCHER, *A.* 238, 347). Man zieht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus und kocht die alkoholische Lösung mit etwas Eisessig. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 255°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Ziemlich reichlich löslich in heifsem Alkohol, viel weniger in kaltem $CHCl_3$; reichlich in Essigsäure und Essigäther. Giebt mit CrO_3 *α*-Dichloranthrachinon.

b. ***β-Dichloranthracen.*** *B.* Durch längeres Stehen von Chloranthracen in einer Chloratmosphäre, bei gewöhnlicher Temperatur (LAURENT, *A.* 34, 294); beim Behandeln von Anthracen mit Chlor bei 100° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 282). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 209° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 137). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit alkoholichem Kali unverändert. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt.

Dichloranthracendichlorid $C_{14}H_8Cl_2.Cl_2 = C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CCl_2}\rangle C_6H_4$. *D.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Anthracen entsteht zunächst Dichloranthracen und dann $C_{14}H_8Cl_4$ (SCHWARZER, *B.* 10, 377). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 149 bis 150°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen auf 170°, in HCl und Trichloranthracen. Liefert, beim Behandeln mit Vitriolöl, beim Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr nur Anthrachinon.

Dichloranthracentetrachloride $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. a. ***α-Tetrachlorid.*** *D.* Durch anhaltendes Behandeln von Anthracen mit Chlor erst in der Kälte und dann bei 230° (DIEHL, *B.* 11, 174; HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 108). Entsteht auch aus *β*-Dichloranthracen und Chlor (H.). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Benzol). Schmilzt bei 187° unter Entwickelung von HCl. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und *α*-Tretrachloranthracen.

b. ***β-Tetrachlorid.*** *B.* Beim Erhitzen von Nitrosoanthron mit PCl_5 auf 180° (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1588). — Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 205—207°. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und *β*-Tetrachloranthracen.

Trichloranthracen $C_{14}H_7Cl_3$. *D.* Durch Behandeln von Dichloranthracendichlorid mit alkoholischem Kali (SCHWARZER, *B.* 10, 378). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Die alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Wird von kochender Salpetersäure äufserst langsam angegriffen.

Durch Erhitzen von Anthrachinon mit PCl_5 erhielten GRAEBE und LIEBERMANN (*A.* 160, 126) ein Trichloranthracen, das in gelben Nadeln krystallisirte, unzersetzt sublimirte und sich schwer in Alkohol und Aether, aber leicht in Benzol löste.

Tetrachloranthracen $C_{14}H_6Cl_4$. a. ***α-Tetrachloranthracen.*** *B.* Durch Behandeln von *α*-Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 283). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220° (GR., L.); 164° (HAMMERSCHLAG,

B. 19, 1108). Wenig löslich in Alkohol, etwas reichlicher in heißem Benzol, kaum in kaltem. Wird von Salpetersäure zu Dichloranthrachinon oxydirt.

b. ***β-Tetrachloranthracen.*** *B.* Durch Kochen von β-Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1589). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig. Giebt, beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure, ein krystallisirtes Dichloranthrachinon.

c. ***1,2,3,4-Tetrachloranthracen*** $C_6H_4.C_2H_2.C_6Cl_4$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen von 1 g o-Benzoyltetrachlorbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$ mit ½ g rothem Phosphor und 4½ ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 215—220° (KIRCHER, *A.* 238, 346). — Wird aus der Lösung in $CHCl_3$, durch Alkohol, in feinen Nädelchen gefällt. Schmelzp.: 148—149°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas in heißem Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu α-Tetrachloranthrachinon oxydirt.

Hexachloranthracen $C_{14}H_4Cl_6$. *D.* Man behandelt Anthracen mit Chlor, in Gegenwart von Antimonchlorid (BOLAS, *J.* 1873, 392; DIEHL, *B.* 11, 175). — Sublimirt in langen, gelben Nadeln. Schmilzt unzersetzt bei 320—330° (D.). Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, kaltem Benzol, leichter löslich in heißem Benzol und $CHCl_3$, am leichtesten in CS_2 und Nitrobenzol. Wird von Salpetersäure und alkoholischem Kali nicht angegriffen. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Tetrachloranthrachinon.

Heptachloranthracen $C_{14}H_3Cl_7$. *D.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_6Cl_2.Cl_4$ mit $SbCl_5$ auf 260° (DIEHL, *B.* 11, 176). — Sublimirt in kleinen, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 350°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; ziemlich löslich in heißem Toluol oder $CHCl_3$, leichter in Nitrobenzol und Ligroïn. Wird von rauchender Salpetersäure sehr schwer angegriffen.

Oktochloranthracen $C_{14}H_2Cl_8$. *D.* Durch Erhitzen von gechlortem Anthracen mit $SbCl_5$ auf 275—280° (DIEHL, *B.* 11, 177). — Sublimirt in federartigen Krystallen. Schmilzt nicht bei 350°. Löst sich etwas in Nitrobenzol, CS_2 und Ligroïn.

Beim Erhitzen der gechlorten Anthracene mit $SbCl_5$ auf 280—300° werden nur Perchlorbenzol und CCl_4 erhalten (RUOFF, *B.* 9, 1488).

Bromanthracen $C_{14}H_9Br$. *D.* Durch Erwärmen des Bromides $C_{14}H_{10}Br_2$ (PERKIN, *Bl.* 27, 464). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Löslich in Benzol, CS_2 und Eisessig, weniger in Alkohol. Giebt mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung.

Dibromanthracen $C_{14}H_8Br_2$. a. ***9,10-Dibromanthracen*** $C_6H_4.C_2Br_2.C_6H_4$. *B.* Durch Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine Lösung von Anthracen in CS_2 (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 275). Bei der Einwirkung von Brom auf Triphenylmethan (KÖLLIKER, *A.* 228, 255). — Goldgelbe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 221°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, leichter in heißem. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, im Rohr, Anthracen, neben Aldehyd und Essigsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt; von rauch. Salpetersäure in Nitro-, resp. Dinitroanthrachinon.

b. ***Isodibromanthracen.*** *D.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° (MILLER, *A.* 182, 367). — Glänzende, goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol. Giebt bei der Oxydation Dibromanthrachinon.

Dibromanthracenbromid $C_{14}H_8Br_2.Br_4$. *D.* Durch Behandeln von freiem Anthracen mit Brom (ANDERSON, *A.* 122, 304) oder besser durch Behandeln von Dibromanthracen mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN). — Dicke, farblose Tafeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Benzol, reichlicher in kochendem Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen, in Brom, HBr und Tribromanthracen und beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HBr und Tetrabromanthracen.

Tribromanthracen $C_{14}H_7Br_3$. *D.* Durch Erhitzen von Dibromanthracenbromid auf 200° (GRAEBE, LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Verbindet sich direkt mit Brom. Giebt bei der Oxydation Bromanthrachinon. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Bromanthrachinon u. a. Körper (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979).

Tetrabromanthracen $C_{14}H_6Br_4$. *D.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_8Br_2.Br_4$ mit alkoholischem Kali (ANDERSON). — Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 254° (GRAEBE, LIEBERMANN). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leichter in kochendem Xylol. Giebt, bei der Oxydation, Dibromanthrachinon; mit rauchender Salpetersäure entsteht Bromnitroanthrachinon.

Tetrabromanthracenbromid $C_{14}H_6Br_4.Br_4$. *D.* Tetrabromanthracen absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1212). — Prismen (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 212°; zersetzt sich beim Erwärmen in Brom, HBr und Pentabromanthracen. Schwer löslich in Lösungsmitteln, am leichtesten in CS_2, der davon 1% aufnimmt. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Hexabromanthracen zerlegt. Liefert, beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, Tetrabromdinitroanthrachinon.

Pentabromanthracen $C_{14}H_5Br_5$. *D.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_6Br_4.Br_4$ auf 230° (HAMMERSCHLAG). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und CS_2.

Hexabromanthracen $C_{14}H_4Br_6$. a. ***α-Hexabromanthracen.*** *D.* Durch Erhitzen von Dibromanthracen mit Brom und Jod (DIEHL, *B.* 11, 178). — Sublimirt in hellgelben Flocken. Schmelzp.: 310—320°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, löslich in heifsem Benzol und $CHCl_3$. Wird von Oxydationsmitteln leicht zu Tetrabromanthrachinon (Schmelzp.: 295—300°) oxydirt.

b. ***Isohexabromanthracen.*** *B.* Beim Behandeln von $C_{14}H_6Br_4.Br_4$ mit alkoholischem Kali (HAMMERSCHLAG). — Goldgelbe Nadeln (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmilzt nicht bei 370°. Sublimirbar. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Giebt bei der Oxydation ein Tetrabromanthrachinon, das noch nicht bei 370° schmilzt.

Heptabromanthracen $C_{14}H_3Br_7$. *D.* Durch Erhitzen von Dibromanthracen mit Brom und Jod, im Rohr, auf 200° (DIEHL). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmilzt nicht bei 350°. Wenig löslich in Lösungsmitteln, mit Ausnahme von $CHCl_3$ und CS_2. Sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel.

Oktobromanthracen $C_{14}H_2Br_8$. *D.* Durch achttägiges Erhitzen von Heptabromanthracen mit Brom und Jod oberhalb 360° (DIEHL). — Sublimirt in dunkelgelben Nadeln. Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln. Kochendes Nitrobenzol oder Anilin nehmen sehr wenig auf.

Dichloranthracentetrabromid $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$. *D.* Man setzt β-Dichloranthracen längere Zeit Bromdämpfen aus (SCHWARZER, *B.* 10, 376). — Atlasglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166° (SCH.); 178° (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1106). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt bei 190° in Brom, HBr und Dichlorbromanthracen und beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Dichlordibromanthracen.

Dichlorbromanthracen $C_{14}H_7Cl_2Br$. *D.* Durch Erhitzen von Dichloranthracentetrabromid auf 180—190° (SCHWARZER, *B.* 10, 376). — Kleine, grünlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Dichlordibromanthracen $C_{14}H_6Cl_2Br_2$. *D.* Aus $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$ und alkoholischem Kali (SCHWARZER). — Kleine gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 251—252°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

Dichlordibromanthracentetrabromid $C_{14}H_6Cl_2Br_2.Br_4$. *B.* Aus Dichlordibromanthracen und Bromdämpfen (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1107). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Lösungsmitteln.

Dichlortetrabromanthracen $C_{14}H_4Cl_2Br_4$. *B.* Aus Dichlordibromanthracentetrabromid und alkoholischem Kali (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1107). — Goldgelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 380°. Sehr schwer löslich. Wird von CrO_3 zu Tetrabromanthrachinon oxydirt.

Anthracensulfonsäuren. Die Anthracensulfonsäuren gehen, beim Kochen mit roher Salpetersäure, in Anthrachinonsulfonsäuren über (LIEBERMANN, *B.* 12, 1288).

Anthracensulfonsäure $C_{14}H_9.SO_3H$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von anthrachinonsulfonsaurem Natrium $C_{14}H_7O_2(SO_3Na)$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und weifsem Phosphor (LIEBERMANN, *A.* 212, 48) oder bei längerem Kochen mit Natriumamalgam und Wasser (BISCHOF, LIEBERMANN, *B.* 13, 47) entsteht anthracensulfonsaures Natrium. — *D.* Man erwärmt im Wasserbade 1 Thl. anthrachinonsulfonsaures Natrium mit 1½ Thln. Zinkstaub und 7 Thln. Ammoniak, bis die zuerst eintretende Rothfärbung verschwunden ist. Beim Erkalten krystallisirt das schwer lösliche Natriumsalz der Anthracensulfonsäure in Blättchen (LIEBERMANN, *A.* 212, 57). Den Zinkstaub kocht man mit Soda aus, da er schwer lösliches anthracensulfonsaures Zink enthält (L., B., *B.* 15, 852). — Die Salze sind schwer löslich oder unlöslich. Beim Schmelzen der Säure mit Kali wird Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ gebildet.

Salze: LIEBERMANN. — $Na.C_{14}H_9SO_3 + 4H_2O$. Kleine, glitzernde Schuppen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in wässerigem Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl oder Na_2SO_4 gefällt. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer, glitzernder Niederschlag. Kochend gefällt, ist das Salz unlöslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Beim Fällen

einer kochenden Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker fällt ein unlösliches, basisches Salz aus. Die Mutterlauge scheidet Blätter des neutralen Salzes ab.

GRAEBE und LIEBERMANN (*B.* 1, 187) erhielten, beim Erwärmen von Anthracen mit wenig Vitriolöl auf 100°, eine Anthracensulfonsäure, deren Bleisalz in gelblichweissen Säulen krystallisirte.

Nach LINCKE (*J. pr.* [2] 11, 223) entstehen beim Erwärmen, von 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100°, zwei isomere Anthracensulfonsäuren, welche sich durch Darstellung der Bleisalze trennen lassen: erst krystallisirt das Salz der β-Säure. Beim Schmelzen mit Kali geben beide Monosulfonsäuren zwei isomere Anthrole $C_{14}H_9(OH)$.

Die ***α-Anthracensulfonsäure*** entsteht in viel gröfserer Menge; ihre Salze sind leichter löslich als jene der β-Säure. — Die freie Säure krystallisirt in Tafeln oder Säulen und löst sich in heifsem Wasser nicht viel reichlicher als in kaltem. — Das Natriumsalz bildet mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Plättchen. — $Ba(C_{14}H_9SO_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe Blättchen, sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

β-Anthracensulfonsäure krystallisirt in langen, hellgelben Säulen. — Das Natriumsalz bildet lange, gelbliche Säulen und löst sich schwer in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Glänzende Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Säulen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

LIEBERMANN (*B.* 12, 592) fand die Versuche LINCKE's nicht bestätigt. Er erhielt stets nur Disulfonsäuren des Anthracens.

Anthracendisulfonsäuren $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. Beim Erwärmen von Anthracen mit Vitriolöl entstehen 2 isomere Disulfonsäuren. In niederer Temperatur entsteht wesentlich α-Säure, welche in Chrysazin (Dioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_4$ übergeführt werden kann, in höherer Temperatur entsteht mehr β-Säure, die sich in Anthrarufin $C_{14}H_8O_4$ überführen lässt.

a. ***α-Säure.*** *D.* Man erhitzt 100 g Anthracen mit 300 g Vitriolöl 1 Stunde lang auf 60°, verdünnt mit Wasser, neutralisirt die filtrirte Lösung mit $PbCO_3$ und führt die Bleisalze in Natriumsalze über. Das Salz der α-Säure ist in Wasser, und besonders in Sodalösung, viel schwerer lösllich als das Salz der β-Säure (LIEBERMANN, *B.* 12, 183; vgl. *B.* 11, 1613). — Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kali wird α-Dioxyanthracen (Chrysazol) gebildet. — $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 4H_2O$. Citronengelbe Nadeln oder trikline Säulen. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Gelbliche, silberglänzende Schuppen. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Wird in Nadeln gefällt. Fast unlöslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Fällt in schwerlöslichen Nadeln aus. — Das Bleisalz ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich.

b. ***β-Säure.*** *D.* Man erhitzt 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100°, bis etwa die Hälfte des Anthracens in Lösung gegangen ist, und verfährt dann wie bei der Darstellung der α-Säure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1613). — Krystallinische Flocken, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Dioxyanthrachinon. — $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 3H_2O$. Ledergelbe, sehr kleine Blättchen (LIEBERMANN, *B.* 12, 184). Sehr leicht löslich in Wasser; die verdünnten Lösungen fluoresciren stark blau. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Niederschlag, in Wasser viel löslicher als das Calciumsalz der α-Säure (L.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser.

c. ***Flavanthracendisulfonsäure.*** *D.* Man kocht (käufliches) rohes α-anthrachinondisulfonsaures Natrium mit Zinkstaub und NH_3, bis die Lösung gelb oder braungelb geworden ist. Beim Erkalten scheidet sich anthracenmonosulfonsaures Natrium aus und dann das Disulfonsäuresalz (SCHÜLER, *B.* 15, 1807). — Liefert, beim Schmelzen mit Kali, erst Anthrolsulfonsäure $C_{14}H_8(OH)(SO_3H)$ und dann Flavol $C_{14}H_8(OH)_2$. — $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6$ (bei 130°). Gelblichgraue Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser; die verdünnte Lösung fluorescirt intensiv blauviolett. — $Ba.\bar{A}$ (bei 130°). Farbloser Niederschlag aus einem Krystallpulver bestehend.

Dichloranthracendisulfonsäure $C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$. *D.* Man erwärmt 1 Thl. β-Dichloranthracen mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (PERKIN, *A.* 158, 320). — Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung, durch wenig Salz- oder Schwefelsäure, ausgefällt. Die verdünnten Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau. Geht durch Oxydationsmittel in Anthrachinondisulfonsäure über; ebenso beim Erhitzen mit Vitriolöl (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3, 637). — $Na_2.C_{14}H_6Cl_2S_2O_6$ (bei 150°). Kleine, orangerothe Krystalle; leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}$. Gelbe Krusten, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Kanariengelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. (Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser.)

Dibromanthracendisulfonsäure $C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$. *D.* Aus Dibromanthracen und rauchender Schwefelsäure (PERKIN). — Giebt, bei der Oxydation, Anthrachinondisulfonsäure. — $Ba.C_{14}H_6Br_2S_2O_6$. Blassgelber Niederschlag, unlöslich in kochendem Wasser und in verdünnter Salzsäure.

2. ***Phenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ \vdots \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$ =

```
              CH    CH
          CH 7 8 C 9  10 CH
              I    II
          CH 6      C       CH
              5 C      1
            CH   C  III
              CH 4   2 CH
                   3
                  CH
```

(FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 361; GRAEBE, *A.* 167, 131; HAYDUCK, *A.* 167, 177). Prismenformel des Phenanthrens: WEGSCHEIDER, *M.* 1, 916. — *B.* Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (daher im Steinkohlentheer); beim Durchleiten von Toluol (GRAEBE, *B.* 7, 48), von Stilben oder Bibenzyl (GRAEBE), oder eines Gemenges von Biphenyl und Aethylen (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 532) durch ein glühendes Rohr. Bei der Einwirkung von Natrium auf o-Brombenzylbromid (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 391). Beim Durchleiten der Dämpfe von Cumaron und Benzol durch ein rothglühendes Rohr (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 85). $C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ \dot{C}H \end{matrix}\rangle O + C_6H_6 = C_{14}H_{10} + H_2O$. Eine namhafte Menge (45%) Phenanthren findet sich, neben nur 0,1% Anthracen, im Stuppfett (siehe Idryl $C_{15}H_{10}$). — *D.* Man unterwirft hochsiedendes Steinkohlentheeröl einer wiederholten fraktionnirten Destillation und fängt zunächst zwischen 320—350° (OSTERMAYER, *B.* 7, 1090) und dann zwischen 339—342° (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1159) auf. Das Produkt wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Wendet man viel Alkohol an, so bestehen die ersten Krystallisationen fast nur aus Anthracen, während alles Phenanthren gelöst bleibt. Da Chromsäuregemisch auf Anthracen leichter einwirkt als auf Phenanthren, so lässt sich Phenanthren auch durch Behandeln mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure reinigen (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 35). Man kann auch das Phenanthren in Xylol lösen, zur Lösung $1^1/_2$ Thl. Pikrinsäure geben und das ausgeschiedene Pikrat durch NH_3 zerlegen (GRAEBE). Die Lösung von 3 Thln. rohem Phenanthren in 5 Thln. warmem Toluol wird auf 10° abgekühlt; beim Erkalten krystallisirt das meiste Anthracen aus. Das Filtrat wird abdestillirt und der Rückstand noch einmal, in gleicher Weise, mit Toluol behandelt. Das nun noch gelöst bleibende Phenanthren wird aus Alkohol (von 70%) umkrystallisirt (WENSE, *B.* 19, 761). — Monokline (NEGRI, *G.* 23 [2] 377) Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°; Siedep.: 340° (i. D.) (GRAEBE). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei $t^0 = 1,06305 - 0,0_35.(t - 100,5)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Sublimirt schon bei niedriger Temperatur. Mol.-Verbrennungswärme = 1699,0 Cal. bei konst. Vol., also ebenso grofs wie jene des Anthracens (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 446). Löslich in 48—50 Thln. Alkohol (von 95%) bei 13—14° (GRAEBE). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Thle. und bei Siedehitze 10,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 33,02 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). In jedem Verhältniss löslich in kochendem Toluol; leicht löslich in kaltem Aether, CS_2, Eisessig. Die Lösungen besitzen eine schwache blaue Fluorescenz. Von Oxydationsmitteln wird Phenanthren in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ übergeführt. (Wird von $KMnO_4$ in der Kälte nicht angegriffen.) Natriumamalgam ist ohne Einwirkung; beim Erhitzen mit Natrium und Fuselöl oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird ein Tetrahydrür $C_{14}H_{14}$ gebildet. Bei 250° entsteht mit HJ (und Phosphor) das Perhydrür $C_{14}H_{24}$. Chlor und Brom liefern unbeständige Additionsprodukte, die sehr leicht in Haloïdsäuren und Substitutionsprodukte zerfallen. In Vitriolöl löst sich Phenanthren unter Bildung einer Monosulfonsäure. Salpetersäure erzeugt Nitrophenanthren (Unterschied von Anthracen).

Absorptionsspektrum der Phenanthrenlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 164.

Nachweis von Phenanthren. Man behandelt die Substanz mit CrO_3 und Eisessig, wäscht das ausgeschiedene Phenanthrenchinon (s. dieses) mit Soda und erwärmt es dann mit einer Lösung von $NaHSO_3$. Das Chinon löst sich und kann aus der Lösung durch HCl oder H_2SO_4 gefällt werden (GRAEBE). — Um Anthracen und Phenanthren zu trennen, behandelt man das Gemenge mit Alkohol von 80—85%, wobei hauptsächlich Phenanthren aufgenommen wird, und kocht die filtrirte Lösung einige Zeit lang mit einer äquivalenten Menge Salpetersäure. Beim Erkalten scheiden sich zunächst Anthracen, Anthrachinon und Dinitroanthrachinon ab und zuletzt erst Phenanthren (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 256).

Konstitution des Phenanthrens. Phenanthren wird durch Oxydationsmittel erst in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ und dann in Diphensäure $\begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ \vdots \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$ übergeführt. Diese Säure zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Biphenyl. Bei der Oxydation von Dinitrophenanthrenchinon entsteht Dinitrodiphensäure, welche man durch Reduktion in Diaminodiphensäure umwandeln kann. Dieselbe Diaminodiphensäure lässt sich aus m-Nitrobenzoësäure darstellen, indem man diese erst in Azoxybenzoësäure und letztere Säure dann (durch Zinn und Salzsäure) in Diaminodiphensäure überführt. Diaminodiphensäure zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, das bekanntlich ein p-Derivat des Biphenyls ist. Weil nun Diaminodiphensäure aus m-Nitrobenzoësäure entsteht, kann ihr nur folgende Konstitution zukommen:

NH_2 ⟨ a ⟩ ⟨ b ⟩ NH_2 NH_2 ⟨ ⟩ ⟨ ⟩ NH_2

CO_2H CO_2H

Diaminodiphensäure   Benzidin

Damit ist aber bewiesen, dass die zwei Kohlenstoffatome, welche das mittlere Sechseck im Phenanthren bilden, im Sechseck a und b die o-Stellung einnehmen (SCHULTZ, *A.* 196, 1). Hiermit stimmt die Thatsache vollständig überein, dass bei der Oxydation von Phenanthrensulfonsäure oder von Phenanthrenchinon Phtalsäure erhalten wird (JAPP, ANSCHÜTZ, *B.* 11, 211).

Additionsprodukte des Phenanthrens. Chlor-2,4-Dinitrobenzol-Phenanthren $C_6H_3Cl(NO_2)_2.C_{14}H_{10}$ (?). Lange, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 44°. (Anthracen verbindet sich nicht mit Chlor-2,4-Dinitrobenzol) (WILLGERODT, *B.* 11, 604).

Chlortrinitrobenzol-Phenanthren $C_6H_2(NO_2)_3Cl.C_{14}H_{10}$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 88° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Pikrinsaures Phenanthren $C_6H_3(NO_2)_3O.C_{14}H_{10}$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143° (FITTIG, OSTERMAYER; HAYDUCK); 145° (kor.) (GRAEBE). Löslich in 36—38 Thln. Alkohol (von 95%) bei 15° (GRAEBE); viel weniger löslich in pikrinsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol.

Phenanthrentetrahydrür $C_{14}H_{14}$. *B.* Man erbitzt je 6 g Phenanthren mit 7 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1½ g rothem Phosphor 6—8 Stunden lang auf 210—240° (GRAEBE, *A.* 167, 154). Beim Kochen einer Lösung von Phenanthren in Fuselöl mit Natrium (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 3076). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 0° (GRAEBE, *B.* 8, 1056). Siedep.: 310° (i. D.); spec. Gew. = 1,067 bei 10,2°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem, sehr leicht in Benzol, CS_2, Aether. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) Phenanthrenchinon.

Erhitzt man Phenanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor über 240°, so entsteht ein unter 300° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Phenanthrenoktohydrür $C_{14}H_{18}$ (GRAEBE).

Phenanthrenperhydrür $C_{14}H_{24}$. *B.* Bei 12—16stündigem Erhitzen auf 250—260° von (1 Thl.) Phenanthren mit (5—6 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (1¼ Thln.) rothem Phosphor (LIEBERMANN, SPIEGEL, *B.* 22, 779). — Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: —3°. Siedep.: 270—275°. Spec. Gew. = 0,933 bei 20°. Wird von rauchender Schwefelsäure, von Salpetersäure oder Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Chromsäure (und Eisessig) wirkt, beim Kochen, schwierig ein. Bei der Destillation über Zinkstaub entstehen etwas Phenanthren und Anthracen.

Chlorderivate des Phenanthrens: ZETTER, *B.* 11, 165.

Chlorphenanthren $C_{14}H_9Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Phenanthren. Daneben entstehen Dichlorphenanthren und Dichlorphenanthrentetrachlorid. — Oelig. Mit Alkohol u. s. w. mischbar.

Dichlorphenanthren $C_{14}H_8Cl_2$. Halbzähe Flocken. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig u. s. w.

Dichlorphenanthrentetrachlorid $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. Lange Spiefse. Schmelzp..: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischer Kalilauge, in HCl und Tetrachlorphenanthren.

Tetrachlorphenanthren $C_{14}H_6Cl_4$. *D.* Man übergiefst Phenanthren tropfenweise mit (4 Mol.) $SbCl_5$. — Kurze, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Sublimirt, unter geringer Verkohlung, in dünnen Spiefsen. Leicht löslich in Aether und Benzol, etwas schwerer in Eisessig, kaum in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Hexachlorphenanthren $C_{14}H_4Cl_6$. *D.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit (6 Mol.) $SbCl_5$ im Rohr auf 120—140°. — Sublimirt in federbartartigen Nadeln. Schmelzpunkt: 249—250°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in siedendem Eisessig.

Oktochlorphenanthren $C_{14}H_2Cl_8$. *D.* Durch Erhitzen von freiem oder gechlortem Phenanthren mit $SbCl_5$ im Rohr auf 180—200°. — Undeutliche Körner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 270—280°. Kaum löslich in Alkohol und Aether, löslich in heifsem Eisessig, leicht in Benzol. Liefert beim Erhitzen mit $SbCl_5$ oberhalb 200° Perchlorbenzol. Beim Erhitzen mit $SbCl_5$ oberhalb 270° tritt völlige Spaltung in C_6Cl_6 und CCl_4 ein (Ruoff, *B.* 9, 1490), ohne dass gleichzeitig Perchlorbiphenyl gebildet wird (Merz, Weith, *B.* 12, 677).

Bromderivate des Phenanthrens: Zetter, *B.* 11, 169.

Bromid $C_{14}H_{10}.Br_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenanthren in CS_2 (Hayduck; Fittig, Ostermayer). — Flache Prismen (aus CS_2). Sehr unbeständig. Schmilzt und zersetzt sich bei 98°. Zerfällt beim Erhitzen für sich, oder mit Wasser im Rohr, oder beim Behandeln mit Silberacetat und Essigsäure, in HBr und Bromphenanthren. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder alkoholischem Cyankalium (Anschütz, *B.* 11, 1219) wird Phenanthren regenerirt.

Bromphenanthren $C_{14}H_9Br = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ | \quad\ \ \| \\ C_6H_4.CBr \end{matrix}$. *D.* Durch Erwärmen des Bromides $C_{14}H_{10}Br_2$ auf 100° (Hayduck, *A.* 167, 181). — Dünne Prismen. Schmelzp.: 63°. Sublimirt unzersetzt. Destillirt unzersetzt oberhalb 360° (Anschütz, *B.* 11, 1218). Leicht löslich in Eisessig und CS_2. Wird von alkoholischem Kali bei 170° nicht angegriffen. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) Phenanthrenchinon. Wird von Natriumamalgam in Phenanthren umgewandelt.

Dibromphenanthren $C_{14}H_8Br_2$. *D.* Beim Eintragen von (4 Mol.) Brom in eine kaltgehaltene, ätherische Lösung von Phenanthren scheiden sich Nadeln von α-$C_{14}H_8Br_2$ aus (Zetter, *B.* 11, 170). Das Filtrat davon giebt, beim Einengen, Tafeln von β-$C_{14}H_8Br_2$, während unkrystallisirbare Verbindungen, darunter wahrscheinlich Monobromphenanthren, ungelöst bleiben.

a. ***α-Dibromphenanthren.*** Lange Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—148°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert.

b. ***β-Dibromphenanthren.*** Tafeln. Schmelzp.: 158°. Nicht sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert.

Durch Bromiren von, in CS_2 gelöstem, Phenanthren erhielt Hayduck eine kleine Menge von (γ-?) Dibromphenanthren, das bei 202° schmolz, in heifsem Alkohol sich wenig löste und aus Eisessig als Krystallpulver ausfiel. Es war löslich in CS_2, aber unlöslich in Aether.

Tribromphenanthren $C_{14}H_7Br_3$. *D.* Durch Erhitzen von Dibromphenanthren mit Brom (Hayduck, *A.* 167, 183). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 126°.

Tetrabromphenanthren $C_{14}H_6Br_4$. *D.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit (4 Mol.) Brom im Rohr auf 200—210° (Z., *B.* 11, 171). — Undeutliche Krystallkörner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 183—185°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in heifsem Eisessig und in Benzol.

Hexabromphenanthren $C_{14}H_4Br_6$. *D.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit Brom und (1 Mol.) Jod auf 280° (Zetter). — Undeutliche Krystalle (aus Lösungsmitteln). Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Eisessig oder Benzol.

Heptabromphenanthren $C_{14}H_3Br_7$. *D.* Durch 50—60 stündiges Erhitzen von Phenanthren mit Brom und Jod auf 360° (Zetter). — Sublimirt in kleinen, gelblichen Nadeln. Krystallisirt aus Lösungsmitteln in undeutlichen Körnern. Schmilzt oberhalb 270°. Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit Brom oberhalb 400° unverändert.

Nitrophenanthren $C_{14}H_9(NO_2)$. Beim Behandeln von Phenanthren mit Salpetersäure entstehen drei isomere Mononitrophenanthrene (G. Schmidt, *B.* 12, 1154). — *D.* Man mischt 1 Thl. Phenanthren mit 3½ Thln. grobem Sand und giebt dann 8 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu. Nach 3—4 tägigem Stehen bei 10° wäscht man das Produkt mit Wasser und Sodalösung und kocht es dann 3—4 mal mit Alkohol (von 90%) aus. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich die drei Nitrophenanthrene aus, in gröfster Menge das α-Derivat.

a. *α-Nitrophenanthren.* Strohgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 73—75°. Beibt im unreinen Zustande lange Zeit flüssig. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Nitrophenanthrenchinon.

b. *β-Nitrophenanthren.* Aehnelt dem α-Derivat, löst sich nur etwas weniger in Aether. Schmelzp.: 126—127°. Wird von Reduktionsmitteln viel schwerer angegriffen als α-$C_{14}H_9(NO_2)$. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) orangegelbe, flache Nadeln, die bei 260—266° schmelzen.

c. *γ-Nitrophenanthren* ist, nächst dem α-Derivat, ein Hauptbestandtheil des rohen Mononitrophenanthrens. — Kleine, glänzende Blättchen (aus (Essigsäure). Schmelzp.: 170 bis 171°. In Alkohol und Aether etwas schwerer löslich als α- und β-Nitrophenanthren. Wird leicht reducirt. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, orangegelbe, lange Nadeln, die bei 263° unter Zersetzung schmelzen.

Dinitrophenanthren $C_{10}H_8N_2O_4 = C_{14}H_8(NO_2)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Phenanthren mit koncentrirter Salpetersäure auf 100° (GRAEBE). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 150—160°.

Bromnitrophenanthren $C_{14}H_8Br(NO_2)$. *D.* Durch Erwärmen einer Lösung von Bromphenanthren in Eisessig mit Salpetersäure (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1218). — Gelbe, feine Prismen. Sublimirt in langen Spiefsen. Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslich in CS_2 und Aether.

Phenanthrensulfonsäure $C_{14}H_9.SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Phenanthren in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren; die Salze der α-Säure sind weniger löslich als jene der β-Säure (JAPP, *Soc.* 37, 83).

a. *α-Sulfonsäure. D.* Gleiche Gewichtstheile Phenanthren und Vitriolöl werden längere Zeit auf 100° erwärmt (GRAEBE, *A.* 167, 152). — Krystallmasse. In heifsem Wasser löslicher als in kaltem; Säuren verringern die Löslichkeit in Wasser. Bei der Giebt, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Phtalsäure (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 213). — $Ca(C_{14}H_9SO_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Tafeln, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, etwas weniger in kaltem; löslich in Alkohol (GRAEBE). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 160°). Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle, löslich in Alkohol, reichlich löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in heifsem (GR.).

b. *β-Sulfonsäure* $C_{12}H_8\langle{C.SO_3H \atop CH}$. Das Natriumsalz giebt, bei der Destillation mit gelbem Blutlaugensalz, das Nitril der β-Phenanthrencarbonsäure (JAPP).

c. *Phenanthrensulfonsäure.* Durch dreistündiges Erhitzen von 3 Thln. Phenanthren mit 2 Thln. Vitriolöl auf 170° haben MORTON und GEYER (*Am. Chem.* 2, 203) eine Phenanthrensulfonsäure dargestellt, die sie als β-Säure bezeichnen. Sie krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und giebt, beim Schmelzen mit Kali, ein krystallisirtes Phenanthrol $C_{14}H_9(OH)$ (?). Ihre Salze sind viel weniger löslich als jene von GRAEBE's α-Säure. — $K.C_{14}H_9SO_3$. Glänzende Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Schuppen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krusten.

Phenanthrendisulfonsäure $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. *D.* Man erwärmt 1 Thl. Phenanthren mit 4 Thln. $H_2S_2O_7$ ¼—½ Stunde lang auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $PbCO_3$ (E. FISCHER, *B.* 13, 314). — Braungelber, sehr sauer und bitter schmeckender Syrup. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. — $K_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 3H_2O$ (?). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.\bar{A}$. Pulver.

Bromphenanthrensulfonsäure $C_{14}H_8Br.SO_3H$. *D.* Durch Erwärmen gleicher Theile Bromphenanthren und Vitriolöl auf 100° (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1179). Beim Sättigen des Produktes mit K_2CO_3 scheidet sich das Kaliumsalz ab, während ein isomeres, leicht lösliches Salz in Lösung bleibt. — $K.C_{14}H_8BrSO_3$. Kleine Nadeln, schwer löslich in H_2O. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nädelchen.

3. *Synanthren (Phosen). V.* Im Rohanthracen (ZEIDLER, *A.* 191, 297). — *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und $CHCl_3$ mit $AlCl_3$ (?) (HÖNIG, BERGER, *M.* 3, 668). — *D.* Das Rohanthracen wird mit Essigäther erschöpft, die Lösung des Essigäthers abdestillirt und der Rückstand erst mit Alkohol (von 40°) und dann mit Benzol kalt extrahirt. Die Benzollösung wird abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Eisessig gewaschen und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Gelblichweifse Blätter. Schmelzp.: 189—195°. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, Anthrachinon. Verbindet sich direkt mit Brom zu einem sehr unbeständigen Dibromid $C_{14}H_{10}Br_2$.

Dibromsynanthren $C_{14}H_8Br_2$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 175° (ZEIDLER). Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol; in Benzol bedeutend mehr als Dibromanthracen.

FRITZSCHE (*J.* 1868, 404) isolirte aus Rohanthracen einen bei 193° schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ Phosen. Derselbe war in Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich als Anthracen. Aus einer Benzollösung von Phosen schied sich, an der Sonne, Paraphosen aus, das beim Schmelzen wieder in Phosen überging. Die Verbindung des Phosens mit Dinitroanthrachinon war im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt (die Anthracenverbindung ist rothviolett). ZEIDLER hält das Synanthren für identisch mit Phosen. Nach BARBIER (*A. ch.* [5] 7, 526) ist das Phosen nur ein Gemenge von Anthracen und Phenanthren. Vermischt man die Lösung dieser beiden Karbüre mit Dinitroanthrachinon, so erhält man die von FRITZSCHE beobachteten braunen Krystalle.

4. ***Isoanthracen.*** *B.* Beim Durchleiten des Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{20}$ (aus Toluol und Benzylchlorid erhalten) durch eine glühende Röhre; bei der Destillation der Diketone $C_{21}H_{16}O_2$, welche man durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes erhält (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1156). — Kleine, glänzende, gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 133—134,5°. Sublimirt schwer. In Lösungsmitteln viel löslicher als Anthracen. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein bei 211—212° schmelzendes Chinon $C_{14}H_8O_2$.

5. ***Tolan*** $C_6H_5.C:C.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Stilbenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$ mit alkoholischem Kali (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 347). Wird leicht erhalten durch Kochen von Stilbenchlorid mit alkoholischem Kali (FITTIG, *A.* 168, 74). — Große Krystalle (aus Aether); Blättchen oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Destillirt unzersetzt. Molek. Verbrennungswärme = 1738,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 412). Sehr leicht löslich in Aether und heißem Weingeist, weniger in kaltem Weingeist. Verkohlt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, indem gleichzeitig etwas Benzol (BARBIER, *J.* 1876, 366), aber kein Phenanthren (GRAEBE, *A.* 174, 199) gebildet wird. Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180°, Stilben (BARBIER). Wird in methylalkoholischer Lösung durch Natrium zu Stilben, in äthylalkoholischer Lösung zu Bibenzyl reducirt. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht auch Stilben. Beim Sättigen einer Lösung von Tolan in $CHCl_3$ mit Chlor entsteht Tolantetrachlorid. Beim Erwärmen von Tolan mit Vitriolöl und darauffolgendes Kochen mit Wasser entsteht Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1974).

oo-Dichlortolan $C_{14}H_8Cl_2 = C_6H_4Cl.C:C.C_6H_4Cl$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von oo-Dichlorstilbendichlorid oder von Bis-o-Chlorphenylchloräthylen $C_6H_4Cl.CH:CCl.C_6H_4Cl$ mit sehr koncentrirtem alkoholischen Kali auf 100° (GILL, *B.* 26, 652). Beim Erhitzen von α- oder β-oo-Dichlortolandichlorid mit Zinkstaub auf 200° (FOX, *B.* 26, 655). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Liefert, beim Sättigen mit Chlor, α- und β-Dichlortolandichlorid.

Tolandichloride $C_{14}H_{10}Cl_2$. a. ***α-Tolandichlorid*** $\begin{matrix}C_6H_5.CCl\\ \parallel\\ C_6H_5.CCl\end{matrix}$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Tolan (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1973). Entsteht, neben β-Tolandichlorid, beim Erhitzen von Stilben mit PCl_5 auf 180° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379) und durch Reduktion des Tolantetrachlorids mit Zink (ZININ, *B.* 4, 289) oder mit Eisessig und Eisenpulver (LACHOWICZ, *B.* 17, 1165). α- und β-Tolandichlorid entstehen beim Erwärmen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Kupferpulver (HANHART, *B.* 15, 899; vgl. ONUFROWICZ, *B.* 17, 835). Beim Erhitzen von β-Tolandichlorid (s. d.). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (LIEBERMANN, HOMEYER). Siedep.: 183° bei 18 mm (BLANK, *A.* 248, 19). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 24,4° 0,71 Thle. (EILOART, *Am.* 12, 237). Die Löslichkeit wird durch beigemengtes β-Dichlorid erheblich vermindert. Leicht löslich in Aether. Geht durch Erhitzen theilweise in β-Tolandichlorid über. Giebt mit alkoholischem Kali bei 180° Tolan; ebenso beim Behandeln mit Natriumamalgam. Silberacetat wirkt bei 200° nicht ein. Nimmt, in ätherischer Lösung, kein Brom auf.

b. ***β-Tolanchlorid*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.Cl\\ \parallel\\ Cl.C.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Siehe α-Tolandichlorid. Bei der Reduktion von Tolantetrachlorid mit Zink und Alkohol entstehen 2,2 Thle. β-Tolandichlorid auf 1 Thl. α-Chlorid (ZININ). Die Menge des β-Chlorides nimmt zu mit steigender Temperatur; beim Kochen von Tolantetrachlorid mit Zinkstaub und Fuselöl entsteht mehr β-Chlorid, als beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol (BLANK, *A.* 248, 27). Wird, neben α-Chlorid, beim Erhitzen von Stilben mit PCl_5 auf 180° gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). α- und β-Tolandichlorid können durch Destillation theilweise in einander umgewandelt

werden (LIMPRICHT, SCHWANERT). Je länger oder je höher (von 177° bis auf 350°) man erhitzt, um so mehr (bis zu 68%) α-Dichlorid wandelt sich β-Dichlorid um, während unter denselben Verhältnissen nur bis zu 32% β-Dichlorid in α-Dichlorid übergehen (EILOART, *Am.* 12, 239). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 63°. Siedep.: 178° bei 18 mm (BLANK, *A.* 248, 19). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 24,4° 10,51 Thle. (EILOART, *Am.* 12, 237). Verhält sich gegen alkoholisches Kali, Silberacetat u. s. w. wie α-Dichlorid. Wird von Zinkstaub (und Alkohol) viel langsamer angegriffen als das α-Tolandichlorid. Beide Tolanchloride werden, beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam, nur sehr langsam in Tolan übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° liefern sie Bibenzyl. Verbindet sich mit Tolantetrachlorid, schon beim Kochen mit Alkohol, zu Ditolanhexachlorid $C_{28}H_{20}Cl_6$ (Unterschied von α-Tolandichlorid, das sich erst bei 180° mit dem Tolantetrachlorid verbindet) (BLANK, *A.* 248, 32).

Konstitution. Die Konstitution des α-Tolandichlorides ergiebt sich aus der Bildung aus Tolan und Chlor. Dann kommt dem β-Tolandichloride eine axialsymmetrische Lagerung zu. Dies ergiebt sich auch aus der Bildung des β-Dichlorides aus Tolantetrachlorid. Letzterem kommen die Formeln

$$\begin{array}{c}Cl\\ C_6H_5.\dot{C}.Cl\\ Cl.\dot{C}.Cl\\ C_6H_5\end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c}Cl\\ C_6H_5.\dot{C}.Cl\\ Cl.\dot{C}.C_6H_5\\ Cl\end{array}$$

als die am meisten begünstigten zu. Diese beiden Formeln enthalten zwei Chloratome an korrespondirenden Stellen, und durch Herausnahme derselben (durch Wasserstoff) entsteht das β-Dichlorid. Da nun aber gleichzeitig eine gewisse, mit steigender Temperatur wachsende Anzahl von Molekülen der weniger bevorzugten Konfiguration

$$\begin{array}{c}Cl\\ C_6H_5.\dot{C}.Cl\\ C_6H_5.\dot{C}.Cl\\ Cl\end{array}$$

zugegen sein wird, so entsteht aus dem Tolantetrachlorid auch eine kleine Menge α-Tolandichlorid (WISLICENUS, *Räumliche Anordnung der Atome*, S. 24).

Chlortolanchlorid $C_{14}H_9Cl_3$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Modifikationen beim Behandeln von Tolan mit PCl_5 (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379). — Gelbliche Nadeln; Schmelzp.: 137—145°; weifse, glasglänzende Prismen; Schmelzp.: 150°.

oo-Dichlortolandichlorid $C_{14}H_8Cl_4 = C_6H_4Cl.CCl:CCl.C_6H_4Cl$. *B.* Entsteht, in zwei isomeren Formen, beim Sättigen einer Lösung von oo-Dichlortolan in $CHCl_3$ mit Chlor oder bei eintägigem Kochen einer Lösung von 40 o-Chlorbenzotrichlorid in 60 g Benzol mit 30 g Kupferpulver (FOX, *B.* 26, 653). Aus der Lösung des Produktes in Ligroïn krystallisirt zuerst das α-Derivat.

a. ***α-Derivat*** $\begin{array}{c}C_6H_4Cl.C.Cl\\ C_6H_4Cl.\ddot{C}.Cl\end{array}$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 172°. Siedep.: 354°; 209° bei 18 mm. 100 Thle. Ligroïn lösen 0,3546 Thle. Substanz. Geht, bei der Destillation an der Luft zum Theil in das β-Derivat über. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht oo-Dichlortolan.

b. ***β-Derivat*** $\begin{array}{c}C_6H_4Cl.C.Cl\\ Cl.\ddot{C}.C_6H_4Cl\end{array}$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 129°. Siedet bei 353—356°, dabei zum Theil in das α-Derivat übergehend. 100 Thle. Ligroïn lösen 1,9881 Thle. Substanz. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht oo-Dichlortolan.

Tolantetrachlorid (Tetrachlorbibenzyl) $C_{14}H_{10}Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CCl_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ mit überschüssigem Phosphorchlorid (ZININ, *Z.* 1868, 718). Wurde gelegentlich einer Darstellung von Benzotrichlorid, durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, erhalten (offenbar weil etwas Schwefelsäure, aus der Trockenflasche, in das Toluol überspritzte) (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1971). Beim Erwärmen eines Gemenges von 1 Thl. Benzotrichlorid und 2 Thln. Benzol mit 3 Thln. Kupferpulver (HANHART, *B.* 15, 901) oder von Benzotrichlorid mit gleich viel Kupferpulver auf 100° (ONUFROWICZ, *B.* 17, 833). Beim Sättigen einer Lösung von Tolan in $CHCl_3$ mit Chlor (REDSKO, *Ж.* 21, 426). — Diamantglänzende, rhombische Pyramiden (aus Toluol), die bei 100° porzellanartig weifs werden. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in kochendem Benzol, wenig löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird von Wasser, Alkohol und Essigsäure erst bei 200° energisch angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° oder mit Vitriolöl auf 165° entsteht Bibenzyl, neben etwas Benzoësäure. Beim Behandeln mit Alkohol und Natriumamalgam wird Tolan regenerirt und daneben wenig Stilben und Bibenzyl gebildet. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub erhält man Ditolanhexachlorid $C_{28}H_{20}Cl_6$ (s. u.), α- und β-Tolandichlorid und beim Glühen

mit Zinkstaub Stilben. Liefert, beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 160°, Tolandichlorid. Wird von Jodwasserstoffsäure in Bibenzyl, übergeführt.

Ditolanhexachlorid $C_{28}H_{20}Cl_6 = C_6H_5 . CCl_2 . CCl(C_6H_5) . CCl(C_6H_5) . CCl_2 . C_6H_5 = C_{14}H_{10}Cl_4 + C_{14}H_{10}Cl_2$. *B.* Entsteht, neben α- und β-Tolandichlorid, beim Behandeln von Tolantetrachlorid mit ungenügend viel Zinkstaub und Alkohol oder bei nur kurzer Einwirkung des Zinkstaubes auf verdünntere Lösung des Tetrachlorids (Blank, *A.* 248, 28). Beim Kochen von Tolantetrachlorid mit β-Tolandichlorid und Alkohol; beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes α- und β-Tolandichlorid (Blank). Entsteht auch (?) beim Erhitzen von Tolan mit PCl_5 auf 150° (Limpricht, Schwanert, *B.* 4, 379). — Warzen (aus Benzol). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von α- und β-Tolandichlorid.

Tolandibromid $C_{14}H_{10}Br_2 = (C_6H_5.CBr)_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Tolanlösung entstehen zwei Bromide, und zwar das α-Bromid in überwiegender Menge (Limpricht, Schwanert, *B.* 4, 379).

a. ***α-Dibromid*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.Br \\ \ddot{} \\ C_6H_5.\ddot{C}.Br \end{matrix}$. Schüppchen oder kleine flache Nadeln. Schmelzp.: 200—205° (Limpricht, Schwanert, *A.* 145, 348). Schwer löslich in Aether und heifsem Weingeist.

b. ***β-Dibromid*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.Br \\ \ddot{} \\ Br\ddot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$. Lange, spröde Nadeln. Schmelzp.: 64°.

Bei mehrstündigem Erhitzen der einen Modifikation mit Wasser auf 170—180° wird immer eine bedeutende Menge der anderen gebildet. Anhaltend mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfallen beide Bromide in Tolan, Benzil und HBr. Mit Natriumamalgam oder mit alkoholischem Kali geben beide Bromide Tolan. Aus Tolandibromid, Benzol und $AlCl_3$ entsteht Tetraphenyläthan.

Beim Erhitzen der Tolanbromide mit Silberacetat und Eisessig auf 120° erhält man, neben Benzil und Tolan, bei 107° schmelzende Krystalle $C_{14}H_{10}Br(C_2H_3O_2)$; lässt man die Temperatur auf 140—150° steigen, so bilden sich nur Tolan und Benzil.

Tolandijodid $C_{14}H_{10}J_2 = (C_6H_5.CJ)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Tolan mit (festem) Jod (E. Fischer, *A.* 211, 233). — Rosa gefärbte Blättchen (aus $CHCl_3$). Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in heifsem Chloroform. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali auf 100°, glatt in Tolan und Jod.

p-Dinitrotolan $C_{14}H_8N_2O_4 = [C_6H_4(NO_2).C]_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Dinitrostilbenbromid $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.C_6H_4(NO_2)$ mit Natronkalk auf 180° (Elbs, Bauer, *J. pr.* [2] 34, 346). — Krystallpulver (aus Aether). Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 288°. Reichlich löslich in Aether.

Tolansulfid $C_{14}H_{10}S$. Siehe Tetraphenylthiophen.

Tolansulfonsäure. Tolan löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, die, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure und Phenol liefert (Limpricht, Schwanert, *B.* 4, 380). — Das Calcium- und Baryumsalz der Säure sind amorph und äufserst leicht löslich in Wasser.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{12}$.

1. ***1-(α)-Methylanthracen*** $C_{14}H_9.CH_3$ = [Strukturformel: Anthracengerüst mit Ringen I, II, III; Stellungen 1–10; oben CH CH CH, links CH (6), CH (7), rechts CH (3), CH (2), unten CH CH C.CH₃ (in Stellung 1)]. *B.* Beim Glühen von 1-Methyl-4-Oxyanthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$ mit Zinkstaub (Birukow, *B.* 20, 2070). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200°. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach blau. Wird von CrO_3 zu 1-Methylanthrachinon oxydirt. — Das Pikrat bildet rothe Nadeln.

Hexahydrür $C_{15}H_{18}$. *B.* Beim Erhitzen des Anhydrides der o-Benzophenondicarbonsäure $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (von 50 %) und (6 At.) rothem Phosphor auf 190—200° (Graebe, Juillard, *A.* 242, 256). — Blättchen. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, mit CrO_3 (und Eisessig), 1-Methylanthrachinon (Schmelzp.: 152—154°).

2. ***1-(β)-Methylanthracen*** $C_{14}H_9(CH_3)$. *V.* Im hochsiedenden Steinkohlentheeröl (Japp, Schultz, *B.* 10, 1049). — *B.* Beim Durchleiten von Dimethylphenylmethan $C_{15}H_{16}$ (Weiler, *B.* 7, 1185), Ditolyläthan $C_{16}H_{18}$ (Fischer, *B.* 7, 1195) oder von Terpentinöl

(SCHULTZ, *B.* 10, 117) durch eine glühende Röhre. Beim Erhitzen von Emodin oder Chrysophansäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 163), von Abietinsäure (Colophonium) oder Benzoëharz (CIAMICIAN, *B.* 11, 273), von Chrysarobin (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 34) und von Methylchinizarin (NIETZKI, *B.* 10, 2013) mit Zinkstaub. Bei 12stündigem Kochen von Phenyl-p-Xylylketon (ELBS, LARSEN, *B.* 17, 2848; *J. pr.* [2] 35, 474). $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2 = C_{15}H_{12} + H_2O$. Beim Kochen von Phenyl-m-Xylylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CH_3)_2$ (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 3). — *D.* Man entfernt aus Rohphenanthren das beigemengte Anthracen durch Behandeln mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, destillirt die rückständige Masse und scheidet, durch Krystallisation des Destillates aus Alkohol, das meiste Phenanthren ab (SCHULTZ, JAPP). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199 bis 200°. Sublimirt oberhalb 100° in großen Blättern, die, wenn sie ganz weiß sind, eine blaue Fluorescenz zeigen. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aceton und Ligroïn. Geht, beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, in Anthrachinoncarbonsäure über (charakteristisch). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 2-Methylanthracen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Methylanthrachinon. — Liefert mit Pikrinsäure eine in langen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die durch Wasser und Alkohol zerlegt wird.

Dibrommethylanthracen $C_{15}H_{10}Br_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Methylanthracen in CS_2. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 156° (FISCHER); 138—140° (LIEBERMANN, SEIDLER).

Tetrabrommethylanthracen $C_{15}H_8Br_4$. *D.* Aus Dibrommethylanthracen und Brom (LIEBERMANN, SEIDLER). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Giebt, beim Kochen mit Salpetersäure, Dibrommethylanthrachinon.

Ein bei 200° schmelzendes ***Methylanthracen*** entsteht beim Durchleiten von s-Benzyltolyläthan $C_6H_5.CH_2.C_2H_4.C_6H_4.CH_3$ durch ein glühendes Rohr (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3171).

3. ***Isomethylanthracen.*** *B.* Beim Kochen von Isomethylanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak und Zerlegen des gebildeten Reduktionsproduktes durch Kochen mit Xylol (BÖRNSTEIN, *B.* 15, 1821). Beim Glühen von p-Toluylphtaloylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 238). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, wesentlich γ-Anthrachinoncarbonsäure und daneben Anthrachinon und Methylanthrachinon.

Dibromisomethylanthracen $C_{15}H_{10}Br_2$. Goldgelbe, kleine Nadeln. Schmelzp.: 148° (BÖRNSTEIN).

4. ***Methanthren.*** *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$ mit 20—25 Thln. Zinkstaub (OUDEMANS, *J. pr.* [2] 9, 416). Das Destillat wird in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und die ausgeschiedenen Krystallkörner sublimirt. — Farblose, violett fluorescirende Krystalle. Schmelzp.: 117°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, weniger in kaltem, sehr leicht in CS_2 und Eisessig. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Methanthrenchinon $C_{15}H_{10}O_2$.

Pikrinsaures Methanthren $C_{15}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine orangerothe Krystallnadeln. Schmelzp.: 117° (O.). Wird durch viel Alkohol zersetzt.

5. ***Idrylhydrür.*** Siehe Idryl $C_{16}H_{10}$.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{14}$.

1. ***Dimethylanthracen.*** a. Aus ***Toluol.*** *B.* Aus Toluol, Benzylchlorid und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 482). Beim Behandeln eines Gemisches aus 3 Thln. Toluol, 3 Thln. CS_2 und 1 Thl. Chloroform mit 2 Thln. $AlCl_3$ (ELBS, WITTICH, *B.* 18, 348). Vgl. Tetratolyläthylen $C_{30}H_{28}$. Aus Toluol, CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 11, 266). — Schmelzp.: 215—216° (E., W.); 231—232° (FR., CR.). Liefert mit CrO_3 und Essigsäure ein bei 161—162° schmelzendes Chinon.

Dasselbe (?) ***α-Dimethylanthracen*** entsteht, neben anderen Produkten, beim Durchleiten von Benzylmesitylen $C_{16}H_{18}$ durch eine glühende Röhre (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 187). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 218—219°. Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Aether und Ligroïn, leicht in heißem Benzol. In Toluol weniger löslich als Anthracen und Phenanthren. Liefert mit CrO_3 ein bei 170° schmelzendes Dimethylanthrachinon. — Die Verbindung mit β-Dinitroanthrachinon bildet grüne Tafeln.

2. ***2,3-Dimethylanthracen*** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Dimethylanthrachinons mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, EURICH, *J. pr.* [2] 41, 5). — Blaugrün fluorescirende Blättchen. Schmelzp.: 246°. Leicht löslich in Benzol.

3. ***2,4-(β)-Dimethylanthracen*** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2H_2.C_6H_4$. Beim Durchleiten von Benzylmesitylen durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr entsteht hauptsächlich ein bei 71° schmelzendes Dimethylanthracen, neben dem bei 218° schmelzenden α-Dimethylanthracen (s. oben) (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 187). Man krystallisirt das Rohprodukt aus Toluol um, um α-Dimethylanthracen u. s. w. möglichst zu entfernen, verdunstet die Mutterlaugen, löst den Rückstand ln kochendem Alkohol und fügt überschüssige Pikrinsäure hinzu. Es fällt zunächst das am wenigsten lösliche Pikrat des β-Dimethylanthracens aus. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Aeufserst löslich in Benzol und Toluol, weniger in Alkohol und Essigsäure. Liefert mit CrO_3 ein bei 157—158° schmelzendes Dimethylanthrachinon. — Die Verbindung mit β-Dinitroanthrachinon bildet grofse, graue Tafeln.

Dasselbe (?) ***Dimethylanthracen*** entsteht beim Glühen von m-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 238). — Blättchen. Schmelzp.: 202—203°.

4. Aus ***Xylol.*** *B.* Beim Erhitzen von m-(?)-1¹-Chlorxylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Wasser auf 210—220° und Destilliren des Produktes (DORP, *A.* 169, 210). — Dem Anthracen sehr ähnliche, grofse Blätter. Schmelzp.: 200°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure entstehen zwei Körper, von denen der eine [Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2$ (?)] in Essigsäure leicht löslich ist, bei 153° schmilzt und in Blättchen sublimirt; der andere ist in Eisessig schwer löslich und sublimirt in Nadeln.

Dibromdimethylanthracen $C_{16}H_{12}Br_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Dimethylanthracen in CS_2 (DORP). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Aether, Benzol und absolutem Alkohol. Liefert, beim Glühen mit Kalk, wieder Dimethylanthracen.

5. Aus ***Steinkohlentheeröl.*** *B.* Wurde aus hochsiedendem Theeröl gelegentlich der Darstellung von Carbazol erhalten (ZINCKE, WACHENDORFF, *B.* 10, 1481). Entsteht, neben Ditolylmethan und m- und p-Xylol, beim Behandeln eines Gemenges von Toluol und Methylenchlorid mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 41, 323) und beim Behandeln von 1¹-Chlorxylol mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 41, 326). Beim Behandeln eines Gemenges von Tolnol und Acetylentetrabromid mit $AlCl_3$; entsteht auch in kleiner Menge beim Kochen von Toluol mit $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, IMMENDORFF, *B.* 17, 2816; *A.* 235, 172). — Gelbliche, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 224—225°. Sublimirt wie Anthracen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol oder Eisessig. Giebt, beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2$, Methylanthrachinoncarbonsäure, Anthrachinondicarbonsäure und zuletzt sogar etwas Anthrachinon. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

6. Aus ***Tetramethylanthracenhydrür.*** *B.* Beim Glühen von Tetramethylanthracenhydrür $C_{18}H_{20}$ mit Zinkstaub (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 319). — Grünlichgelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 243—244°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Dimethylanthrachinon (Schmelzp.: 236°) oxydirt.

7. ***Dimethylanthracen*** (welches?) entsteht beim Durchleiten von Pseudocumolstyrol $C_{17}H_{20}$ durch ein dunkelrothglühendes Rohr (KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT, *B.* 23, 3273). — Schmelzp.: 238° (kor.). Sublimirt unzersetzt.

8. ***Dimethyltolan*** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C \\ CH_3.C_6H_4.C \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylstilbenbromid $(CH_3.C_6H_4.CHBr)_2$ mit alkoholischem Kali auf 140° (GOLDSCHMIDT, HEPP, *B.* 6, 1505). — Lange Nadeln (aus Alkohol), silberglänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 136°.

9. ***Aethylanthracen*** $C_6H_4.C_2H(C_2H_5).C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von Aethylhydranthranol $C_6H_4.C_2H_2(C_2H_5,OH)C_6H_4$ mit Alkohol und etwas Salzsäure oder Pikrinsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 109). — Kugelförmig gruppirte, grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. — Das Pikrat bildet bei 120° schmelzende Krystalle.

10. ***Kohlenwasserstoff aus Acetophenon.*** *B.* Beim Erhitzen von Acetophenonpinakon $\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_3 \\ C_6H_5.C(OH).CH_3 \end{matrix}$ mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 13, 644). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 49—49,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

11. ***Atronol*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH \\ C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* α- und β-Isatropasäure $C_{18}H_{16}O_4$ zerfallen bei sehr langsamer Destillation fast glatt in Atronol, H_2O, CO und CO_2 (FITTIG, *A.* 206, 47).

— Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 325—326° (i. D.). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, o-Benzoylbenzoësäure.

Sulfonsäure $C_{16}H_{13}.SO_3H$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Erwärmen von 1 Vol. Atronol mit 2—3 Vol. Vitriolöl auf 50°. Gleichzeitig entsteht ein festes, in Wasser unlösliches Polyatronol (FITTIG). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—131°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in siedendem.

12. ***Diphensuccinden*** $\begin{matrix} C_6H_4.CH.CH_2 \\ CH_2.CH.C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 170—180° von je 1 g Diphensuccindon $\begin{matrix} C_6H_4.CH.CO \\ CO.CH.C_6H_4 \end{matrix}$ mit 10 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 0,2 g rothem Phosphor (ROSER, *A.* 247, 156). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

13. ***Diphenyldiäthylen, Phenyl-1,3-Butadiënphenyl*** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylcinnamenylakrylsäure $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$ (REBUFFAT, *G.* 15, 107; 20, 154). — Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°; Siedep.: 250°. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Dibromid $C_{16}H_{14}Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.C_2H_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmilzt bei 147 bis 148° unter Zersetzung (REBUFFAT).

Tetrabromid $C_{16}H_{14}Br_4 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.C_6H_5$. Schuppen (aus Aether). Schmilzt unter Schwärzung bei 230° (REBUFFAT).

1,4-Diphenyltetrajod-1,3-Butadiën (**Diphenyldiacetylentetrajodid**) $C_{16}H_{10}J_4 = C_6H_5.CJ:CJ:CJ:CJ.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyldiacetylen, gelöst in CS_2 und Jod (PERATONER, *G.* 22 [2] 91). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 144°.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{16}$.

1. ***1,4,6-Trimethylanthracen*** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2H_2.C_6H_3(CH_3)$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von Di-p-Xylylketon $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2CO$ (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 482). — Blaugrün fluorescirende Blättchen. Schmelzp.: 227°. Sublimirt schon unter 100°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol. Liefert, mit CrO_3 und Eisessig, Trimethylanthrachinon.

2. ***1,3,6-Trimethylanthracen*** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2H_2.C_6H_3(CH_3)$. *B.* Man erhitzt Di-m-Xylylketon anhaltend zum Sieden (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 142). — Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether und Eisessig, noch leichter in CS_2, Aceton und Benzol.

9,10-(γ)-Dibromtrimethylanthracen $C_{17}H_{14}Br_2 = (CH_3)_2.C_6H_2.C_2Br_2.C_6H_3.CH_3$. Gelbe Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 142° (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 143).

3. ***1,2,4-Trimethylanthracen*** $(CH_3)_3.C_6H(CH)_2.C_6H_4$. *B.* Beim Glühen von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 239). Beim Glühen von Trimethylanthragallol $(CH_3)_3C_6H.(CO)_2.C_6H(OH)_3$ mit Zinkstaub (WENDE, *B.* 20, 868). — Schmelzp.: 243°.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{18}$.

1. ***Isobutylanthracen*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C[CH_2.CH(CH_3)_2] \\ CH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Isobutylhydranthranol $C_{18}H_{19}(OH)$ mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 107). — Fluorescirende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 57°. — Bildet mit Pikrinsäure eine in langen, braunrothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

2. ***Tetramethylanthracen.*** *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Toluol und Trimethylbenzol, aus Acetylentetrabromid, m-Xylol und $AlCl_3$ bei 115—125° (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 174). — Schmilzt gegen 280° unter Bräunung.

Aus m-Xylol, CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ erhielten FRIEDEL und CRAFTS (*A. ch.* [6] 11, 268) ein bei 162—163° schmelzendes ***Tetramethylanthracen***, das, bei der Oxydation, ein bei 206° schmelzendes Chinon $C_{18}H_{16}O_2$ lieferte.

Ein anderer ***Kohlenwasserstoff*** $C_{18}H_{18}$ entsteht aus Pseudocumol, CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS). Derselbe schmilzt bei 290°, ist unlöslich in Ligroïn und schwer löslich in kaltem $CHCl_3$. Er liefert ein **Dibromderivat** $C_{18}H_{16}Br_2$. Von CrO_3 wird er in ein

Chinon $C_{18}H_{16}O_2$ umgewandelt, das (aus Eisessig) in Nadeln krystallisirt, bei 325° schmilzt, sublimirbar ist und sich sehr wenig in Alkohol löst.

Ebenso entsteht aus o-Xylol, Acetylentetrabromid und $AlCl_3$ ein oberhalb 280° schmelzendes und mit p-Xylol ein gegen 280° schmelzendes ***Tetramethylanthracen*** (A.).

3. ***Reten (8-Methyl-5-Methoäthylphenanthren)***

```
                    CH
                  /2  \
             CH 1      3 CH
                C        4 CH
          CH      \    C
            10      \  |
          CH 9        C
               C    /   5 C.CH(CH3)2
              |    
     CH3.C 8        6 CH
              \ 7 /
               CH
```

(Wahlforss, *Z.* 1869, 73; Ekstrand, *A.* 185, 75; Bamberger, Hooker, *A.* 229, 102). *V.* Im Theer von harzreichem Holze (Nadelhölzern) (Fehling, *A.* 106, 388; Fritzsche, *J.* 1858, 440). Findet sich als Begleiter des Fichtelits in einem Torflager bei Redwitz (Bayern); im Erdharze von Kiefernstämmen in einem Braunkohlenlager bei Uznach (Schweiz) (sogen. Scheererit); im Erdharze von Fichtenstämmen aus Torfmooren bei Holtegaard (Dänemark) (sog. Phylloretin) (Fritzsche, *J.* 1860, 476). — *D.* Der Holztheer wird destillirt und die beim Erkalten erstarrenden Antheile besonders aufgefangen. Man presst sie ab, wäscht mit Aether und krystallisirt sie wiederholt aus Weingeist um (Ekstrand). — Große, glimmerähnliche Blättchen. Schmelzp.: 98,5°. Siedep.: 390° (Berthelot, *Bl.* 8, 389). Spec. Gew. = 1,13 bei 16°, nach dem Schmelzen und Erstarren = 1,08 (E.). Mol.-Verbrennungswärme = 2321,7 bei konst. Vol. (Berthelot, Recoura, *A. ch.* [6] 13, 298. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei Siedehitze 69 Thle. und bei gewöhnlicher Temperatur 3 Thle. Reten (E.). Leicht löslich in heißem Aether, CS_2, Ligroïn, Benzol, sehr leicht in kochendem Eisessig. Destillirt unzersetzt über erhitztes Bleioxyd. Wird es mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht viel Anthracen (Berthelot, *Bl.* 7, 231). Wird von Natriumamalgam und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,68) auf 200° nicht verändert. Beim Kochen mit Natrium und Fuselöl entsteht Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$. Mit HJ (und Phosphor) entsteht bei 260° Retendodekahydrür $C_{18}H_{30}$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$, Essigsäure und Phtalsäure, — mit CrO_3 und Essigsäure entsteht ebenfalls hauptsächlich Retenchinon und daneben 2 Säuren $C_{16}H_{16}O_3$ und $C_{18}H_{18}O_2$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung und durch Schmelzen mit Kali nicht verändert. Chlor und Brom wirken leicht substituirend ein. Mit Schwefelsäure entsteht eine Disulfonsäure, mit rauch. Schwefelsäure eine Trisulfonsäure.

Pikrinsaures Reten $C_{18}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *D.* Durch Kochen einer alkoholischen Retenlösung mit überschüssiger Pikrinsäure (Fritzsche, *J.* 1858, 440). — Orangegelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 123—124° (Ekstrand). Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. — Aus der Lösung in Benzol krystallisirt eine Verbindung $C_{18}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O.C_6H_6$, welche an der Luft bald das Benzol verliert (Fritzsche).

Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Reten in Fuselöl mit Natrium (Bamberger, Lodter, *B.* 20, 3076). — Zähflüssiges Oel. Siedep.: 280° bei 50 mm.

Retendodekahydrür (Dehydrofichtelit) $C_{18}H_{30}$. *B.* Bei 12—16stündigem Erhitzen auf 250—260° von (1 Thl.) Reten mit (5—6 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (1¼ Thln.) rothem Phosphor (Liebermann, Spiegel, *B.* 22, 780). Beim Erhitzen von (25 g) Fichtelit $C_{18}H_{32}$ mit (27 g) Jod auf 150° und zuletzt auf 200° (Bamberger, Strasser, *B.* 22, 3365). — Bläulich fluorescirendes Oel. Siedep.: 336° (L., Sp.); 344—348° (i. D.) bei 714 mm; 224—225° (i. D.) bei 38 mm (B., Str.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig. Wird von Brom und rauchender Salpetersäure, schon in der Kälte, von Chromsäure (und Eisessig) erst beim Kochen angegriffen.

Chlorreten $C_{18}H_{17}Cl$. Trockenes Reten absorbirt Chlorgas offenbar unter Bildung eines Chlorides $C_{18}H_{18}.Cl_2$, das aber sehr leicht in HCl und Chlorreten zerfällt. Letzteres krystallisirt und löst sich sehr schwer in Weingeist (Ekstrand).

Dibromreten $C_{18}H_{16}Br_2$. *D.* Man übergießt Reten mit Wasser und fügt nach und nach (2 Mol.) Brom hinzu. Das Produkt wird mit alkoholischem Kali gekocht und nach

einander mit Wasser, Alkohol und Aether erhitzt (EKSTRAND). — Farblose Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 180°. Fast unlöslich in Aether und Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Ligroïn, sehr leicht in CS_2.

Dibromretentetrabromid $C_{18}H_{16}Br_6$. *D.* Durch Erhitzen von Reten mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° (EKSTRAND). — Gelbe, zähe Masse; löslich in Aether. Liefert beim Erhitzen glasiges Tetrabromreten.

Tetrabromreten $C_{18}H_{14}Br_4$. *D.* Durch Erhitzen von Reten mit überschüssigem Brom an der Luft auf 100° (EKSTRAND). — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 210—212°. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Eisessig, leichter in siedendem Benzol und CS_2.

Ein isomeres (?) amorphes Tetrabromreten entsteht beim Erhitzen von Dibromretentetrabromid mit alkoholischem Kali.

Retendisulfonsäure $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 10H_2O$. *D.* Man trägt Reten in ein kaltes Gemisch gleicher Volume gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure ein, so lange es sich noch löst. Nach 2—3 Wochen haben sich Krystalle der Verbindung $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 5H_2SO_4$ ausgeschieden, die man durch Wasser und $BaCO_3$ zerlegt (EKSTRAND; vgl. FRITZSCHE, *J.* 1860, 476). — Kleine Nadeln. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich in 2—3 Thln. kaltem Wasser, sehr leicht auch in Alkohol, aber nicht in Aether. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Schwefelsäure gefällt. Schwärzt sich bei 195°.

Verbindung $C_{18}H_{18}S_2O_6 . 5H_2SO_4$. Lange, äufserst feine, haarähnlich gebogene Nadeln. — $Na_2.C_{18}H_{16}S_2O_6 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). Löslich in 2—3 Thln. Wasser bei 10—15°. — $K_2.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). Kleine, seideglänzende Nadeln. Löslich in 5—6 Thln. Wasser. — $Mg.\bar{A} + 2H_2O$ (bei 100°). Löslich in 25—26 Thln. Wasser bei 10—15°. — $Ca.\bar{A} + 8H_2O$. Hält bei 100° noch $1^1/_2H_2O$. Löslich in 20—21 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Löslich in 24—25 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen. Hält bei 100° noch $1H_2O$. Löst sich sehr langsam in 60—61 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Krystalle. Löslich in 54—55 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A} + 5H_2O$. Blassgrüne, lange feine Nadeln. Hält bei 100° noch $1^1/_2H_2O$. Löslich in 3—4 Thln. Wasser.

Chlorid $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$. *D.* Aus dem Kaliumsalz mit PCl_5 (EKSTRAND, *A.* 185, 91). — Kleine, sternförmig gruppirte, prismatische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Aether. Wird von Wasser erst bei 160° (im Rohr) in HCl und Retendisulfonsäure zerlegt. Nicht unzersetzt flüchtig.

Retentrisulfonsäure $C_{18}H_{15}(HSO_3)_3$. *D.* Durch Erwärmen von Reten mit rauchender Schwefelsäure auf 100° (EKSTRAND). — Kleine prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Wird, aus der wässerigen Lösung, nicht durch H_2SO_4 gefällt. — $Ba_3(C_{18}H_{15}S_3O_9)_2 + 18H_2O$. Haarfeine Nadeln oder lange Prismen. Die Nadeln lösen sich in 15—16 Thln. Wasser, die Prismen in 11—12 Thln. Wasser von 10—15°. Hält bei 100° noch $3H_2O$. — $Pb_3.\bar{A}_2 + 18H_2O$. Haarfeine Nadeln; etwas löslicher als das Baryumsalz. Hält bei 100° noch $3H_2O$.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{20}$.

1. ***9-Isoamylanthracen*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C[CH_2.CH.CH(CH_3)_2]\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Isoamylhydranthranol $C_{19}H_{21}(OH)$ mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 104). — Lange, farblose bis meergrüne Nadeln. Schmelzp.: 59°. Zerfliefst in Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem; die Lösungen fluoresciren bläulich. Löst sich in Vitriolöl mit grüner, beim Erwärmen mit rother Farbe. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Isoamyloxanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_5H_{11})(OH)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ oxydirt. Chlor, in eine Chloroformlösung von Isamylanthracen geleitet, erzeugt ein Monochlorderivat. Beim Chloriren einer Lösung in CS_2 wurde Isoamyloxanthranolchlorid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_5H_{11})Cl\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ erhalten.

Pikrat $C_{19}H_{20}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwach braunrothe, aus Nadeln bestehende Kugeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (L.).

10-Chlorisoamylanthracen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_5H_{11})\\CCl\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *D.* Man leitet in eine Lösung von Isoamylanthracen in (30 Thln.) $CHCl_3$ etwas mehr als 1 Mol. Chlor (LIEBERMANN). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Die Lösungen fluoresciren blau. — Liefert ein in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat, das bei 108° schmilzt.

Bromisoamylanthracen $C_{19}H_{19}Br$. *D.* Man trägt Brom in eine Lösung von Isoamylanthracen in 20—30 Thln CS_2 (LIEBERMANN). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 76°. — Das Pikrat bildet bei 110° schmelzende, orangegelbe Nadeln.

2. ***Hexamethylanthracen*** $C_{20}H_{22}$. *B.* Entsteht, neben anderen Kohlenwasserstoffen, beim Erwärmen von Pseudocumol mit CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 11, 272). — Schmelzp.: 220°. — Das Pikrat bildet dunkelbraune Nadeln, die bei 203° schmelzen.

7. Dodekahydrotriphenylbenzol $C_{24}H_{30}$. *B.* Bei 16stündigem Erhitzen auf 270 bis 280° von Triphenylbenzol mit HJ und rothem Phosphor (MELLIN, *B.* 23, 2534). — Leicht schmelzbarer Krystallbrei. CrO_3 (und Eisessig) erzeugt Benzoësäure.

G. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20}.

Nach demselben Verfahren wie man die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen kann, nämlich durch Behandeln eines Gemisches von Kohlenwasserstoff und dessen Haloïdsubstitutionsprodukt mit Zinkstaub, ebenso können die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} dargestellt werden durch Vereinigung von Naphtalin mit einem Derivat der Reihe C_nH_{2n-6}. — $C_{10}H_8 + C_6H_5.CH_2Cl = C_{10}H_7.CH_2.C_6H_5 + HCl$.

Auch durch Reduktion von Ketonen $C_nH_{2n-22}O$ können Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} gebildet werden. $C_6H_5.CO.C_{10}H_7 + H_4 = C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7 + H_2O$. — Die übrigen Glieder dieser Reihe sind meist bei Reaktionen in höherer Temperatur erhalten worden.

I. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{10}$.

1. ***Fluoranthen (Idryl)*** $\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\!\!>\!CH$ = [Strukturformel: CH, CH, CH, CH, C, C, C, CH, C, CH, CH, CH, CH, C, CH]. *V.* Im Steinkohlentheer (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 142). Im „Stupp", einer in Idria bei der Destillation von Quecksilbererzen, unter Luftabschluss, gewonnenen Masse, die sich in den Kondensationskammern absetzt (GOLDSCHMIEDT, *B.* 10, 2022). Der Stupp wird mechanisch vom beigemengten Quecksilber befreit und dann destillirt, wodurch der Rest an Quecksilber gewonnen wird, und daneben das „Stuppfett" überdestillirt. Dieses enthält 45% Phenanthren, 20% Pyren, 12% Idryl, 3% Naphtalin, 0,5% Biphenyl, 0,3% Biphenylenoxyd, je 0,1% Chrysen und Anthracen, je 0,003% Acenaphten, Methylnaphtalin, Aethylnaphtalin und Chinolin (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 1). — *D.* Rohphenanthren wird im luftverdünnten Raume fraktionnirt und das unter einem Druck von 60 mm bei 240 bis 250° Siedende besonders aufgefangen (FITTIG, LIPPMANN, *A.* 200, 3). Das Destillat wird in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wodurch das meiste Pyren ausfällt. Den Niederschlag krystallisirt man wiederholt aus Alkohol um. Die alkoholischen Filtrate werden gesammelt und koncentrirt, um möglichst alles Pyren abzuscheiden. Dann versetzt man sie mit NH_3, krystallisirt den freien Kohlenwasserstoff aus Alkohol um und wiederholt nöthigenfalls die Behandlung mit Pikrinsäure (FITTIG, GEBHARD). — Die durch Alkohol aus dem „Stupp" ausziehbaren Kohlenwasserstoffe behandelt man mit Alkohol, wodurch etwas Anthracen und Chrysen zurückbleiben. Die gelösten Kohlenwasserstoffe liefern bei der Destillation erst Phenanthren und dann ein Gemenge von Pyren und Idryl (GOLDSCHMIEDT). — Lange dünne Nadeln (aus Alkohol); aus stark verdünnten Lösungen werden grofse, monokline Tafeln erhalten (GROTH, *J.* 1881, 373). Schmelzp.: 109—110°. Siedep.: 250—251° bei 60 mm; 217° bei 30 mm (F., L.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether, CS_2, Eisessig. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, erst ein Chinon $C_{15}H_8O_2$ und dann eine Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$. Löst sich in warmer koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Brom und Salpetersäure wirken substituirend ein. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Idryldihydrür und beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 250° Idryloktohydrür.

Pikrat $C_{15}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *D.* Durch Auflösen gleicher Gewichtstheile Idryl und Pikrinsäure in heifsem Alkohol. — Lange, röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 182—183° (FITTIG, GEBHARD). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Lässt sich ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisiren.

Idryldihydrür $C_{15}H_{12}$. *B.* Bei längerem Behandeln einer alkoholischen Idryllösung mit Natriumamalgam; beim Erhitzen von Idryl mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 225). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 76°.

Pikrat $C_{15}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe oder rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (G.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Idryloktohydrür $C_{15}H_{18}$. *D.* Durch Erhitzen von Idryl mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 250° (GOLDSCHMIEDT). — Flüssig. Siedep.: 309—311°. Bildet mit Pikrinsäure eine unbeständige, krystallisirte Verbindung.

Trichloridryl $C_{15}H_7Cl_3$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Idryl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 222). — Kleine Nadeln. Fast unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff oder Xylol.

Dibromidryl $C_{15}H_8Br_2$. *D.* Durch Versetzen einer kalten Lösung von Idryl in CS_2 mit Brom (FITTIG, GEBHARD). — Gelblichgrüne, glänzende Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 204—205°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in kaltem Schwefelkohlenstoff, mäfsig löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff.

Tribromidryl $C_{15}H_7Br_3$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Idryl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 223). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 345°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln.

Trinitroidryl $C_{15}H_7(NO_2)_3$. *D.* Durch Eintragen von Idryl in rauchende Salpetersäure (FITTIG, GEBHARD). — Glänzende gelbe Nadeln (aus heifser Salpetersäure). Schmilzt nicht bei 300°. Selbst bei Siedehitze sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig; ziemlich leicht löslich in heifser, koncentrirter Salpetersäure.

Idryldisulfonsäure $C_{15}H_8(HSO_3)_2$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Idryl mit 2 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 227). — Braungelber Syrup; zersetzt sich bei 100°. Das Kaliumsalz liefert, beim Glühen mit Cyankalium, das Nitril $C_{15}H_9.CN$ und beim Erhitzen für sich einen in Kalilauge unlöslichen Körper $C_{30}H_{20}O_3$, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 246° schmilzt. — $K_2.C_{15}H_8S_2O_6 + H_2O$. Löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Krystallinische Krusten, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cd.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

Idrialin $C_{80}H_{54}O_2$. *V.* Im Idrialit, dem Quecksilbererz von Idria (DUMAS, *A.* 5, 16; SCHRÖTTER, *A.* 24, 336; LAURENT, *A. ch.* [2] 63, 143; BÖDEKER, *A.* 52, 100; GOLDSCHMIEDT, *J.* 1879, 366). — *D.* Man destillirt Idrialit oder kocht ihn mit Xylol aus und krystallisirt das Idrialin aus Xylol um (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 1579). — Glänzende Blättchen. Destillirt unzersetzt in einem Strome eines indifferenten Gases. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Terpentinöl, sehr leicht in CS_2. Giebt kein Acetylderivat. Liefert mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure. Giebt mit CrO_3: $C_{80}H_{46}O_{10}$ und daneben Palmitin- und Stearinsäure; einmal entstand auch ein Körper $C_{80}H_{46}O_9$ (G.).

Bromidrialin $C_{80}H_{42}Br_{12}O_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Idrialin (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1879, 366). — Rothgelbes Pulver, leicht löslich in heifsem Chloroform oder Benzol.

Bromidrialin $C_{80}H_{36}Br_{18}O_2$. *D.* Durch Zusammenreiben von Idrialin mit Brom und Wasser (GOLDSCHMIEDT). — Gelb. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Nitroderivate. Durch Kochen von Idrialin mit koncentrirter HNO_3 entsteht $C_{80}H_{43}(NO_2)_{11}O_2$. — Gelbes Pulver, löslich in $CHCl_3$ und Benzol, kaum in Alkohol. Rauchende Salpetersäure erzeugt $C_{80}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$ — gelbe Flocken, etwas löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig (GOLDSCHMIEDT).

Oxyidrialin $C_{80}H_{46}O_{10}$. *D.* Durch Kochen von Idrialin mit CrO_3 und Eisessig (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 1580). — Roth, undeutlich krystallinisch. Löst sich mit intensiv violetter Farbe in Vitriolöl. Geht, beim Glühen mit Zinkstaub, in Idrialin über. Liefert, bei der Destillation im Wasserstoffstrome, Stearinsäure.

2. ***Succisteren*** $C_{15}H_{10} = (C_3H_2)x$. *B.* Findet sich in den zuletzt übergehenden Destillationsprodukten des Bernsteins, gemengt mit Chrysen (PELLETIER, WALTER, *A. ch.* [3] 9, 96). Wird vom Chrysen durch Behandeln mit Aether und Alkohol, die vorzugsweise

Succisteren lösen, getrennt. — Weifse, platte Nadeln. Schmelzp.: 160°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr wenig in Aether.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$.

1. ***α-Phenylnaphtalin*** $C_6H_5.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben wenig β-Phenylnaphtalin, bei allmählichem Eintragen von festem Diazobenzolchlorid in geschmolzenes und mit $AlCl_3$ versetztes Naphtalin (MÖHLAU, BERGER, *B.* 26, 1198). Man erwärmt das Produkt mit $SnCl_2 + HCl$ und schüttelt mit Benzol. Die Benzollösung wäscht man mit Wasser, fraktionnirt sie dann im Vakuum und trennt die beiden überdestillirten Phenylnaphtaline durch Absaugen im Kältegemisch. — Flüssig. Siedep.: 324—325°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Fluorescirt schwach blau. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entsteht o-Benzoylbenzoësäure.

2. ***β-Phenylnaphtalin*** $C_6H_5.C_{10}H_7$. *B.* Siehe α-Phenylnaphtalin (MÖHLAU, BERGER, *B.* 26, 1198). Beim Ueberleiten eines Gemenges von Brombenzol und überschüssigem Naphtalin über glühenden Natronkalk (SMITH, *B.* 12, 2050). Das Destillat hält daneben Diphenyl und Isodinaphtyl. Beim Erhitzen von Chrysensäure mit (10 Thln.) Kalkhydrat bei 40—50 mm (BAMBERGER, CHATTAWAY, *B.* 26, 1748). Beim Erhitzen von Chrysochinon mit Natronkalk (GRAEBE, *B.* 6, 66; SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 285), im Vakuum (BAMBERGER, CHATTAWAY). — *D.* Man lässt ein Gemisch aus gleichen Theilen Brombenzol und Naphtalin in eine mit Bimsstein gefüllte Röhre tropfen, die auf Hellrothgluth erhitzt ist (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* 39, 547). Das Destillat wird fraktionnirt und das Phenylnaphtalin in kochendem, verdünntem Weingeist aufgenommen, wobei Isobinaphtyl zurückbleibt. Man lässt ein Gemisch aus α-$C_{10}H_7Cl$, überschüssigem Benzol und $AlCl_3$ 12 Stunden stehen und erhitzt dann auf dem Wasserbade, so lange HCl entweicht (CHATTAWAY, *Soc.* 63, 1188). — Blättchen. Schmelzp.: 102—102,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Besitzt eine blaue Fluorescenz (SMITH, *B.* 12, 1397.) Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, Eisessig und Benzol.

3. ***β-Phenylnaphtalin*** (?). *B.* Beim Erhitzen von Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ mit verdünnter H_2SO_4 auf 200° (ERLENMEYER, *B.* 13, 304; MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1078). Bei kurzem Kochen von Phenylglykol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ mit verdünnter Schwefelsäure (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 1404). $2C_8H_{10}O_2 = C_{16}H_{12} + 4H_2O$. Beim Behandeln von α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist (ZINCKE, BREUER, *B.* 11, 1402; *A.* 226, 48). — *D.* Man löst je 5 g Phenylglykol in 10 g H_2O, mischt, ohne abzukühlen, 80 g H_2SO_4 mit 33 g H_2O und giefst die heifse Säure in die Lösung des Glykols. Das Gemisch wird einige Minuten lang gekocht, dann in Wasser gegossen und der gebildete Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrsytallisirt (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 24). — Feine, glänzende, sehr leichte Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—101,5°. Siedet unzersetzt bei 345—346° (i. D.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Chromsäuregemisch wirkt langsam ein und liefert Benzoësäure; mit Chromsäure und Essigsäure wird aber leicht ein Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ erhalten. Brom wirkt substituirend.

4. ***Kohlenwasserstoff aus Carminsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$ und des bei der Darstellung von Ruficoccin als Nebenprodukt entstehenden Körpers $C_{32}H_{20}O_{13}$ mit Zinkstaub (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 112). Beim Glühen von Carminsäure oder Coccinin mit Zinkstaub (H. FÜRTH, *B.* 16, 2169). — Farblose Blättchen. Sublimirt wie Anthracen. Schmelzp.: 183—188°. In Aether, Alkohol und Benzol viel leichter löslich als Anthracen. Giebt, beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, ein Chinon, das in hellgelben Nadeln sublimirt und bei 250° schmilzt. — Pikrat bildet undeutliche, orangefarbene Krystalle.

Derselbe (?) ***Kohlenwasserstoff*** entsteht beim Einleiten von CH_3Cl in ein geschmolzenes Gemenge von (130 g) Naphtalin und (26 g) $AlCl_3$ (BISCHOFF, *B.* 23, 1905).

5. ***Pseudophenanthren.*** *V.* Im Rohanthracen (ZEIDLER, *A.* 191, 295). — *D.* Das Rohanthracen wird mit Essigäther erschöpft, die filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand erst mit kaltem Alkohol (von 40°) gewaschen und dann mit kaltem Benzol ausgezogen. Die Benzollösung versetzt man portionsweise mit einer heifs gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol. Die zuerst ausfallenden Krystallisationen werden mit NH_3 zerlegt, der Kohlenwasserstoff in Alkohol gelöst und kalt mit Pikrinsäure gefällt. Das jetzt sich ausscheidende Pikrat zerlegt man mit NH_3. — Glänzende, grofse, nicht fluorescirende Blätter. Schmelzp.: 115°. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, ein gelbes Chinon, das bei 170° schmilzt, sehr schlecht sublimirt und in Alkohol und

besonders in Benzol, schon in der Kälte, sehr löslich ist. — Das Pikrat bildet hellrothe Nadeln und schmilzt bei 147°.

6. ***m-Dimethylanthracylen.*** *B.* Beim Behandeln von 1,3-Dimethylanthrachinon mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 15). — Blättchen. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Liefert mit Brom (und CS_2) ein bei 175° schmelzendes Bromid $C_{10}H_{10}Br_2$, das in gelben Prismen krystallisirt. — Pikrat $C_{16}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe Krystallmasse. Schmelzp.: 135°.

7. ***p-Dimethylanthracylen.*** *B.* Beim Behandeln von 1,4-Dimethylanthrachinon mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 28). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. — Pikrat $C_{16}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 129°.

8. ***Atronylen.*** **Atronylensulfonsäure** $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. *B.* Beim Erhitzen von α- oder β-Isatropasäure oder von Isatronsäure $C_{17}H_{14}O_2$ mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 90° (FITTIG, *A.* 206, 60). Man gießt das Produkt in Wasser, löst den entstandenen Niederschlag in verdünnter Sodalösung und gießt die Lösung in verdünnte Salzsäure. — Große wasserhelle Prismen (aus 50procentiger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 258°. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die wässerigen Lösungen der Salze halten sich nur im Dunkeln, am Sonnenlichte scheiden sie rasch amorphes

Atronylsulfon $C_{18}H_{10}SO_2$ ab, das aus Alkohol in glänzenden, kleinen Nadeln krystallisirt, bei 193° schmilzt und sich sehr wenig in Wasser und schwer in kaltem Alkohol löst (FITTIG).

3. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{14}$.

1. ***α-Benzylnaphtalin (Phenylmethannapthyl*** $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$ (MIQUEL, *Bl.* 26, 2). *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Naphtalin mit Zinkstaub (FROTÉ, *J.* 1873, 390). Beim Destilliren von Phenyl-α-Naphtylcarbinol $C_6H_5.CH(OH)C_{10}H_7$ oder von Phenyl Di-α-Naphtylcarbinol $(C_{10}H_7)_2.CH(OH).C_6H_5$ mit Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 504). Entsteht, neben dem Keton $C_{34}H_{24}O$, beim Behandeln von Phenyl-α-Naphtylketon mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ELBS). — *D.* Man übergießt ein Gemisch von 20 Thln Zinkstaub und 140 Thln. Naphtalin mit 100 Thln. Benzylchlorid, befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen und destillirt das erhaltene Oel. Was über 310° übergeht wird abgepresst, wiederum destillirt und das bei 340—350° Siedende für sich gesammelt, abgepresst und aus Aetheralkohol umkrystallisirt (MIQUEL). Man erhitzt 1½ Stunden lang auf 125° 200 g Naphtalin mit 100 g Benzylchlorid und 50 g geschmolzenem und gepulvertem $ZnCl_2$, gießt die flüssige Masse ab und destillirt sie (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 326). — Tafeln (aus Alkohol), monokline (?) Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 59°; Siedep.: 350°; spec. Gew. = 1,165° bei 0° (R.). Löslich in 60 Thln. Alkohol bei 15° (R.). Löslich in 30 Thln. kochendem Alkohol, in 2 Thln. kaltem Aether oder CS_2 (M.). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3, α-Phenylnaphtylketon. — Giebt mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 100—101° schmilzt und sich bei 15° in 19 Thln. Alkohol (von 92%) löst (R.).

Brombenzylnaphtalin $C_{17}H_{13}Br$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von $C_{17}H_{14}$ in CS_2 (MIQUEL). — Syrupförmig.

Trinitrobenzylnaphtalin $C_{17}H_{11}(NO_2)_3$. *D.* Durch Eintragen von $C_{17}H_{14}$ in kalte, rauchende Salpetersäure (MIQUEL). — Amorph.

Sulfonsäure $C_{17}H_{13}(SO_3H)$. *D.* Durch Erwärmen von $C_{17}H_{14}$ mit einem Gemisch gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf 140° (MIQUEL). — Nicht krystallisirbar. Die Salze sind sehr leicht löslich. — $K.C_{17}H_{13}SO_3 + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Etwas löslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein durchsichtiges Gummi.

2. ***β-Benzylnaphtalin*** $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 2 Thln. Naphtalin und 1 Thl. Benzylchlorid eine Stunde lang auf 160° und trägt $AlCl_3$ in sehr kleinen Antheilen ein (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 326). Man fällt mit Wasser, destillirt den Niederschlag und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um. — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 35,5°. Siedep.: 350°; spec. Gew. = 1,176 bei 0°. Löslich bei 15° in 44 Thln. gewöhnlichen Alkohols. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und heißem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3, β-Phenylnaphtylketon und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure. — Das Pikrat krystallisirt (aus Alkohol) in goldgelben Nadeln. Schmelzp.: 93°. Löst sich bei 15° in 23 Thln. Alkohol (von 92%) (ROUX).

3. ***Trimethylanthracylen*** $C_6H_4<\begin{matrix}C - CH_2 \\ CH - C_6H(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen von (5 g) 1,2,4-Trimethylanthrachinon und (30 g) Zinkstaub mit (200 ccm) koncentrirtem Ammoniak und (5 ccm) einer Lösung von basischem Kupfercarbonat in NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 124). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64°. — Pikrat $C_{17}H_{14}.C_6H_3N_3O_7$. Dunkelrothe, schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 134°.

Dibromtrimethylanthracylen $C_{17}H_{12}Br_2$. Weingelbe Prismen (aus CS_2) (ELBS). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 105°. Schwer löslich in Alkohol. Verliert leicht HBr.

4. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$.

Phenyläthanaphtyl, Benzylnaphtylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylnaphtylketon $C_6H_5.CH_2.CO.C_{10}H_7$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1078). — Geht, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, in Chrysen $C_{18}H_{12}$ über.

5. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{19}H_{14}O$ (aus Isoamyloxanthranol und H_2SO_4 entstanden, s. Ketone $C_nH_{2n-18}O$) mit Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist (LIEBERMANN, *A.* 212, 99). — Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Benzol. Giebt beim Nitriren, in eisessigsaurer Lösung, ein Produkt $C_{19}H_{16}N_2O_5$.

H. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} entstehen durch zweimalige Einführung des Radikals C_nH_{2n-7} in das Molekül der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} oder durch dreimalige Einführung dieses Radikals in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Aufserdem gehört hierher der ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_4(C_6H_5)_2$, welcher direkt 8 Atome Brom aufzunehmen im Stande ist.

Die Einführung der Radikale C_nH_{2n-7} in das Molekül des Benzols und seiner Homologen erfolgt ähnlich wie bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}. Behandelt man z. B. ein Gemenge von Dibrombenzol und Brombenzol mit Natrium, so erhält man Diphenylbenzol:

$$C_6H_4Br_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = C_6H_4(C_6H_5)_2 + 4NaBr.$$

Oder man lässt Zinkstaub auf ein Gemisch der Haloïdderivate $C_nH_{2n-7}Cl$ (mit dem Haloïd in der Seitenkette) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} einwirken:

$$C_6H_6 + 2C_6H_5.CH_2.Cl = C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Ebenso wirkt Zinkstaub auf ein Gemenge des Haloïdderivates $C_nH_{2n-7}Cl$ und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-14}:

$$C_6H_5.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_5 + HCl.$$

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} mit tertiärem Wasserstoff $CH(C_nH_{2n-7})_3$ erhält man, wenn man P_2O_5 auf das Gemenge eines sekundären Alkohols $(C_nH_{2n-7})_2.CH(OH)$ und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} einwirken lässt.

$$(C_6H_5)_2.CH(OH) + C_6H_6 = (C_6H_5)_3.CH + H_2O.$$
$$(C_6H_5)_2.CH(OH) + C_6H_5.CH_3 = CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Sie entstehen ferner: 1. bei der Wechselwirkung zwischen aromatischen Quecksilberverbindungen $Hg(C_nH_{2n-7})_2$ und Haloïdderivaten $C_nH_{2n-7}.CHCl_2$:

$$Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5.CHCl_2 = (C_6H_5)_3.CH + HgCl_2$$

2. Beim Behandeln eines Gemenges von Chloroform und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit Chloraluminium. $CHCl_3 + 3C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl$.

3. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und $ZnCl_2$ auf 250° (GRIEPENTROG, *A.* 242, 329). $C_6H_5.CHO + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Nitroderivate dieser Kohlenwasserstoffe entstehen durch Behandeln eines Gemisches von Nitrobenzaldehyd und Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} mit Vitriolöl (TSCHACHER, *B.* 19, 2463).

Die Kohlenwasserstoffe von der angedeuteten Konstitution sind fest und sieden unzersetzt bei hoher Temperatur. Sie verbinden sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation (mit CrO_3) werden zunächst die vorhandenen (nicht aromatischen) Seitenketten

angegriffen. Aus dem Kohlenwasserstoff $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ entsteht also zunächst das Keton $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_5$. Aus Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ wird erst das Diketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.C_6H_5$ gebildet, das, bei weiterer Oxydation, eine Phenylgruppe verliert und in Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ übergeht. Sind keine nicht aromatische Seitenketten vorhanden, so verbrennt jeder Benzolrest zu Carboxyl. Das p-Diphenylbenzol $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$ liefert, bei der Oxydation, zunächst Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ und dann Terephtalsäure $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} mit tertiärem Wasserstoff gleichen im Allgemeinen ganz den übrigen, oben erwähnten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-22}, unterscheiden sich aber von diesen sehr auffallend dadurch, dass, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, sich zunächst ein Sauerstoffatom mit dem tertiärem Wasserstoff verbindet und dadurch einen tertiären Alkohol erzeugt. $(C_6H_5)_3.CH + O = (C_6H_5)_3.C(OH)$. So leicht erfolgt diese Sauerstoffanlagerung, dass z. B. Triphenylbenzol nicht blos von Chromsäure, sondern sogar von Bromwasser, in Triphenylcarbinol umgewandelt wird. Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass Chlor und Brom zunächst nicht den Wasserstoff der aromatischen Gruppen verdrängen, sondern tertiären Wasserstoff. $(C_6H_5)_3.CH + Br_2 = (C_6H_5)_3.CBr + HBr$. Die erhaltenen Substitutionsprodukte zeichnen sich nun durch eine grofse Unbeständigkeit aus: sie enthalten eben das Haloïd nicht im aromatischen Kerne. Erhitzt man sie, für sich, zum Kochen, so zerfallen sie in Haloïdwasserstoffsäure und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-24}. Beim Kochen mit Wasser tauschen sie langsam, beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig rasch, das Haloïd gegen Hydroxyl aus. $(C_6H_5)_3.CBr + H_2O = HBr + (C_6H_5)_3.CH(OH)$. — Enthält ein solcher Kohlenwasserstoff (mit tertiärem Wasserstoff) noch andere (nicht aromatische) Seitenketten, so unterliegen diese der normalen, weiteren Oxydation. Daher liefert z. B. Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$ bei der Oxydation zunächst das tertiäre Carbinol $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CH_3$ und dann die Säure $(C_6H_5)_2.C(OH)C_6H_4.CO_2H$.

Gegen koncentrirte Salpetersäure und Vitriolöl verhalten sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} wie Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe überhaupt, d. h. sie geben Nitroderivate und Sulfonsäuren, mit NO_2, resp. SO_3H im Kern.

I. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{10}$.

1. ***Diphenyldiacetylen (Biphenylacetenyl)*** $C_6H_5.C:C.C:C.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der Kupferverbindung von Phenylacetylen $C_6H_5.C:CH$ mit alkoholischem Ammoniak und Luft (Glaser, *A.* 154, 159). $2C_8H_6 + O = C_{16}H_{10} + H_2O$. — *D.* Man trägt (1 Mol.) der Kupferverbindung des Phenylacetylens in eine kaltgesättigte, mit (1 Mol.) Kali versetzte, Lösung von (1 Mol.) rothem Blutlaugensalz ein und lässt 24 Stunden stehen, bis ein körniger, grünbrauner Niederschlag entstanden ist. Dieser wird gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt (Baeyer, Landsberg, *B.* 15, 57). — Lange Nadeln (aus 50 procentigem Alkohol). Schmelzp.: 88° (Hollemann, *B.* 20, 3081). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Vitriolöl, in gelinder Wärme, verkohlt. Absorbirt direkt 8 Atome Brom. Bewirkt in ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung keine Fällung. — Pikrat $C_{16}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, glasglänzende, rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°.

o-Nitrodiphenyldiacetylen $C_{16}H_9NO_2 = C_6H_4(NO_2).C:C.C:C.C_6H_5$. *D.* Man löst o-Nitrophenylacetylen und (1 Mol.) Phenylacetylen in Alkohol, fällt die Lösung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und behandelt den Niederschlag mit Kali und rothem Blutlaugensalz wie bei der Darstellung von Diphenyldiacetylen. Den erhaltenen Niederschlag zieht man mit $CHCl_3$ aus und erhält, beim Verdunsten des Chloroforms, erst etwas Dinitrodiphenyldiacetylen und dann Nitrodiphenyldiacetylen (Baeyer, Landsberg, *B.* 15, 58). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 145° zusammen und schmilzt bei 154—155°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung eine rothe, amorphe Masse (Phenylacetylenisatogen $C_6H_4\langle{C \atop N}\rangle$ O— C:C.C$_6$H$_5$?), aus der sich kein Indigo oder eine verwandte Substanz darstellen lässt.

o-Dinitrodiphenyldiacetylen $C_{16}H_8N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).C:C.C:C.C_6H_4(NO_2)$. *D.* Man übergiefst die feuchte Kupferverbindung von 1 Thl. o-Nitrophenylacetylen mit einer Lösung von 2,25 Thln. rothem Blutlaugensalz und 0,38 Thln. KOH in 9 Thln. Wasser, lässt 24 Stunden stehen und extrahirt den getrockneten Niederschlag mit $CHCl_3$ (Baeyer, *B.* 15, 51). — Goldgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 212°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, löslich in $CHCl_3$ und Nitrobenzol. Wird von Schwefelammonium oder Alkalidisulfiten, selbst

beim Kochen, nicht angegriffen. Wird von Vitriolöl in das isomere Diisatogen umgewandelt. Mit Eisenvitriol und Vitriolöl tritt Reduktion zu Indoïn ein.

Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$. *B.* Man rührt fein vertheiltes Dinitrodiphenyldiacetylen mit Vitriolöl an, lässt rauchende Schwefelsäure zutropfen, bis alles gelöst ist, und giefst die Lösung vorsichtig in kalt gehaltenen Alkohol (BAEYER). — Rothe Nädelchen. Unlöslöslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in $CHCl_3$, leichter in heifsem Nitrobenzol. Wird von Schwefelammonium, schon in der Kälte, quantitativ in Indigo übergeführt. Ebenso wirken Zinkstaub und Alkali oder Essigsäure, Traubenzucker und Natron. Löst sich in kaltem Barytwasser; die Lösung scheidet bald etwas Indigblau ab, während die Lösung o-Azobenzoësäure enthält. Löst sich in Soda unter Bildung von o-Azobenzoësäure. Wird von Eisenvitriol und koncentrirter Schwefelsäure in Indoïn verwandelt. Verbindet sich mit Ammoniumdisulfit; kocht man längere Zeit mit Ammoniumdisulfitlösung, so entsteht ein Körper, der, beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3, Indigblau liefert.

2. ***Pyren (Phenylennaphtalin)***

CH
CH CH
C C
C
CH CH
CH CH
C
C C
CH CH
CH

. *V.* Findet sich, neben Chrysen $C_{18}H_{12}$, in den letzten Antheilen, welche bei der Destillation des Steinkohlentheers bis zur Coaksbildung übergehen (GRAEBE, *A.* 158, 285). Im Stuppfett (s. Idryl $C_{15}H_{10}$). — *D.* Das feste Rohprodukt wird mit CS_2 behandelt, welches Pyren aufnimmt und das Chrysen zurücklässt. Man verdunstet den Schwefelkohlenstoff, löst den Rückstand in Alkohol und versetzt die kalte Lösung mit einer kalten, alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das ausgefällte Pikrat zerlegt man mit NH_3 und krystallisirt den Kohlenwasserstoff wiederholt um. Darstellung aus Stuppfett: BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 161. — Monokline Tafeln (HINTZ, *B.* 10, 2143; BRUGNATELLI, *A.* 240, 164). Schmelzp.: 148—149° (H.). Siedet unzersetzt weit oberhalb 360°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 1,37 Thle. und bei Siedehitze 3,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 16,54 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr leicht löslich in CS_2 und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$ und Pyrensäure $C_{15}H_8O_5$. Beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$ bis auf 360° entstehen CCl_4, $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$ (s. u.).

Konstitution des Pyrens: BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 158.

Pikrinsaures Pyren (charakteristisch) $C_{16}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, glänzende, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (HINTZ). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in CS_2 und Aether, sehr leicht in Benzol. Kann ohne Zersetzung mit wässerigem Alkohol gekocht werden.

Pyrenhexahydrür $C_{16}H_{16}$. *D.* Durch Erhitzen von Pyren mit viel Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas Phosphor auf 200° (GRAEBE). — Säulen oder Nadeln. Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol. Verwandelt sich, beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, wieder in Pyren. Die alkoholische Lösung wird von Pikrinsäure nicht gefällt.

Chlorpyren $C_{16}H_9Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyren in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 238). — Feine, flache, lange, glänzende, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol; leicht in Alkohol und Essigäther, in warmem Ligroïn oder Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit veilchenblauer Fluorescenz. — Pikrat $C_{16}H_9Cl.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 177—178°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, beim Erkalten krystallisirt aber freies Chlorpyren aus.

Dichlorpyren $C_{16}H_8Cl_2$. Entsteht in zwei Modifikationen beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyren in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER).

a. *α-Derivat.* Schwefelgelbe, flache, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 154—156°. Sehr löslich in CS_2, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, Essigäther und heifsem Eisessig, schwer in Alkohol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau, alle anderen grün. Löst

sich, bei starkem Erhitzen, in Vitriolöl mit veilchenblauer Fluorescenz. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Pyren. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

b. *β-Derivat.* Schmelzp.: 194—196°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in $CHCl_3$.

Trichlorpyren $C_{16}H_7Cl_3$. *B.* Wie Chlorpyren (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER). — Dünne, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 256—257°. Leicht löslich in heifsem Xylol, ziemlich leicht in CS_2 und Benzol, ziemlich schwer in $CHCl_3$, Fuselöl und Ligroïn, schwer in Aether, Essigäther und Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in viel Vitriolöl, beim Erwärmen, mit veilchenblauer Fluorescenz.

Tetrachlorpyren $C_{16}H_6Cl_4$. *B.* Wie Chlorpyren (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER). — Lange, feine, blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Leicht löslich in heifsem Xylol, ziemlich schwer in heifsem Fuselöl, schwer in CS_2, heifsem Essigäther, Eisessig und $CHCl_3$, in kaltem Benzol, sehr schwer in Ligroïn, heifsem Alkohol, Aether, kaltem Eisessig und $CHCl_3$, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Essigäther. Liefert, beim Glühen mit Kalk, wenig Pyren.

Verbindung $C_{15}Cl_{10}$. *B.* Beim Erhitzen von Pyren mit viel $SbCl_5$ zuletzt bis auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2880). Man behandelt das Produkt mit HCl, um das Antimon zu entfernen, und kocht dann mit Benzol aus, wobei die Verbindung $C_{15}Cl_{10}$ ungelöst bleibt, die Verbindung $C_{14}Cl_{10}$ aber in Lösung geht. — Längliche Blättchen oder viereckige Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{14}Cl_{10}$. *B.* Siehe die Verbindung $C_{15}Cl_{10}$ (MERZ, WEITH). — Viereckige Täfelchen (aus Ligroïn). Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich reichlich löslich in siedendem Benzol.

Dibrompyrenbromid $C_{16}H_8Br_4$. *D.* Man setzt Pyren, unter einer Glocke, Bromdämpfen aus (GRAEBE). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol; ziemlich reichlich löslich in Nitrobenzol und Anilin.

Tribrompyren $C_{16}H_7Br_3$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Pyren in CS_2 (GR.). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und CS_2, wenig löslich in siedendem Benzol, leicht in heifsem Nitrobenzol und Anilin.

Nitropyren $C_{16}H_9(NO_2)$. *D.* Man erwärmt Pyren mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und Wasser (GRÄBE). — Man übergiefst eine koncentrirte wässerige Lösung von Kaliumnitrit mit einer ätherischen Pyrenlösung und giefst langsam sehr verdünnte Schwefelsäure nach. Nach eintägigem Stehen wird die Aetherschicht abdestillirt und der Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Alkohol und Chloroform erwärmt. Hierbei bleibt etwas Dinitropyren ungelöst; das in Lösung gegangene Nitropyren wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 580). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149,5—150,5° (HINTZ). Wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heifsem, leicht in Aether und Benzol.

Dinitropyren $C_{16}H_8(NO_2)_2$. *D.* Durch Kochen von Pyren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (GRAEBE). — Feine gelbe Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich bei 200° und zersetzt sich langsam bei weiterem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, Benzol, reichlicher in Eisessig.

Tetranitropyren $C_{16}H_6(NO_2)_4$. *D.* Durch längeres Kochen von Dinitropyren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GRÄBE). — Glänzende gelbe Blättchen oder breite Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt etwas oberhalb 300°. Kaum löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol und kaltem Eisessig, wenig in siedendem Eisessig.

Pyrensulfonsäure $C_{16}H_9.SO_3H$. *B.* Beim Schmelzen von Pyrendisulfonsäure mit Kali (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 249). Die Schmelze färbt sich bald roth; man erhitzt dann noch 5 Minuten lang und trägt hierauf das Produkt in verdünnte H_2SO_4 ein. Hierbei scheidet sich das Kaliumsalz der Pyrensulfonsäure aus. — $K.C_{16}H_9SO_3 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Weingeist). Schwer löslich in absolutem Alkohol. Verliert im Exsiccator $^1/_2H_2O$.

Pyrendisulfonsäure $C_{16}H_8(SO_3H)_2$. *D.* Man erwärmt 10 g Pyren mit 5 ccm Vitriolöl auf dem Wasserbade und giebt dann noch zweimal je $2^1/_2$ ccm H_2SO_4 hinzu. Löst sich eine Probe des Gemisches klar in Wasser, so verdünnt man das Ganze mit Wasser, neutralisirt die filtrirte Lösung mit $PbCO_3$ und zerlegt das auskrystallisirte Bleisalz durch H_2S (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER). — Teigige Masse. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, zunächst Pyrenmonosulfonsäure und dann komplicirte Produkte. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit gelbem Blutlaugensalz erhält man die Nitrile der Pyrencarbonsäure $C_{17}H_{10}O_2$ und Pyrendicarbonsäure $C_{18}H_{10}O_4$. — $K_2.C_{16}H_8S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Hellgelbes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. Verliert

im Exsiccator oder bei 100° $2H_2O$. — Ca.Ā + $2H_2O$. Gelbes Pulver. Verliert, über Schwefelsäure, $1H_2O$. — Ba.Ā + $3^1/_2H_2O$. Schwefelgelbe Häute.

2. Chrysofluoren $C_{17}H_{12} = C_{16}H_{10}:CH_2$.

B. Beim Erhitzen von Chrysoketon $C_{16}H_{10}$.CO mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* 18, 1934). — Silberglänzende Tafeln. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{14}$.

1. ***p-Diphenylbenzol*** $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von p-Dibrombenzol für sich, oder besser mit C_6H_5Br gemengt, mit Natrium (RIESE, *A.* 164, 168). Bei der Zersetzung von Benzolkalium C_6H_5K mit Aethylbromid oder mit Wasser (ABELJANZ, *B.* 9, 11). Entsteht, neben Isodiphenylbenzol, beim Durchleiten von Benzol (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 174, 230) oder eines Gemenges von Benzol und Toluol (CARNELLEY, *Soc.* 37, 712) durch eine glühende Röhre. Entsteht, neben Isodiphenylbenzol und Chlorbenzol, beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in ein Gemenge aus Biphenyl und $AlCl_3$ (MÖHLAU, BERGER, *B.* 26, 1998). Beim Schmelzen von Phenol mit Kali erhielten BARTH u. SCHREDER (*B.* 11, 1338), neben Diphenol $C_{12}H_{10}O_2$, einen nicht flüchtigen Körper, der beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylbenzol lieferte. — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 205°. Siedep.: 383° (CRAFTS); 404—427° (CARNELLEY); 250° bei 45 mm (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 124). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und siedendem Alkohol, leichter in Aether, CS_2, Ligroïn, leicht in siedendem Benzol; die Lösung in Benzol fluorescirt blau. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, p-Phenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_2$ und dann Terephtalsäure. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Perchlordiphenylbenzol $C_{18}Cl_{14}$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylbenzol mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2884). — Krystallkörner (aus Nitrobenzol). Sublimirt beim Erhitzen unter Luftabschluss. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas leichter in Benzol, leicht in kochendem Nitrobenzol.

Dinitro-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{12}(NO_2)_2$. *D.* Durch Nitriren von p-$C_{18}H_{12}$ in essigsaurer Lösung (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 125). — Lange, monokline Nadeln (aus Nitrobenzol) (FOCK, *J.* 1881, 400). Schmelzp.: 277°. Schwer löslich, in siedendem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in Nitrobenzol.

Trinitro-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$. *D.* Durch Behandeln von p-$C_{18}H_{12}$ direkt mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 127). — Feine, hellgelbe, rhombische Nadeln (aus Eisessig) (FOCK, *J.* 1881, 400). Schmelzp.: 195°. Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht angegriffen. Liefert mit Zinn und Salzsäure eine krystallisirte B a s e, die bei 169,5° schmilzt.

2. ***Iso-(o-?)Diphenylbenzol.*** *B.* Entsteht, neben Biphenyl und p-Diphenylbenzol, beim Durchleiten von Benzol durch ein glühendes, eisernes Rohr (SCHULTZ, *A.* 174, 233; 203, 129). Das Rohprodukt wird destillirt und das über 360° Siedende mit Aether oder heifsem Alkohol behandelt. Hierdurch geht Isodiphenylbenzol in Lösung. Die Lösungen werden abdestillirt und der Rückstand mit verdünntem, heifsem Alkohol ausgezogen; beim Erkalten krystallisirt Isodiphenylbenzol. Aus $C_6H_5.N_2Cl$, Biphenyl und $AlCl_3$ (s. p-Diphenylbenzol (MÖHLAU, BERGER, *B.* 26, 1999). — Lange, sternförmig gruppirte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°; Siedep.: 363°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Benzoësäure und etwas m-Diphenylcarbonsäure (?). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Trinitroisodiphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$. *D.* Durch Erwärmen von Isodiphenylbenzol mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 130). — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Leicht loslich in heifsem Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht angegriffen. Giebt mit Zinn und Salzsäure eine bei 288° schmelzende Base.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{16}$.

1. ***Triphenylmethan*** $CH(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid C_6H_5.$CHCl_2$ mit Quecksilberphenyl auf 150° (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 907). Entsteht, in kleiner Menge, auch beim Behandeln eines Gemenges von Benzylidenchlorid und Benzol mit Zinkstaub (BÖTTINGER, *B.* 12, 976). Viel mehr Triphenylmethan wird gebildet durch Erwärmen von 200 g $C_6H_5.CHCl_2$ mit 1000 g Benzol und 25 g $AlCl_3$ (LINEBARGER, *Am.* 13, 557). Beim Kochen von β-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ (s. d.) mit alkoholischer Kalilauge. Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ und Benzol mit P_2O_5 auf

140° (HEMILIAN, *B.* 7, 1204). Beim Behandeln eines Gemenges von 2 Thln. Chloroform und 11 Thln. Benzol mit 2 Thln. Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 489); ebenso aus Methylenchlorid (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1526) oder aus Benzotrichlorid, Benzol und $AlCl_3$ (MAGATTI, *B.* 12, 1468; H. SCHWARZ). Auch beim Behandeln eines Gemenges von Chlorkohlenstoff CCl_4 und Benzol mit Chloraluminium entsteht wesentlich Triphenylmethan (FISCHER, *A.* 194, 254). Entsteht, neben a Diphenyläthylen, aus Tribromäthylen, Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 337). Entsteht, neben s-Tetraphenyläthan, aus Stilbenbromid, Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 208). Entsteht, neben einem flüssigen, oberhalb 360° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ (?), bei 6—8stündigem Erhitzen auf 250—270° von 100 g Benzaldehyd mit 147 g Benzol und 100 g $ZnCl_2$ (GRIEPENTROG, *A.* 242, 329). — *D.* Zu einem völlig trocknen Gemisch aus 1000 g Benzol und 200 g $CHCl_3$ setzt man, in acht Portionen, 100 g $AlCl_3$ (aus Al und Salzsäuregas bereitet), innerhalb 30—40 Minuten, hinzu. Man lässt noch 1 Stunde lang sieden, schüttelt dann mit Wasser und destillirt die abgehobene Benzolschicht (BILTZ, *B.* 26, 1961; vgl. E. und O. FISCHER, *A.* 194, 252; H. SCHWARZ, *B.* 14, 1516; FRIEDEL, CRAFTS; ALLEN und KÖLLIKER, *A.* 227, 107). — Glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). Krystallisirt in drei Modifikationen (LEHMANN, *J.* 1880, 376); die stabile und die labile Form krystallisiren rhombisch (GROTH, *J.* 1881, 360). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 358—359° bei 754 mm (CRAFTS, *J.* 1878, 67). Absorptionsspektrum HARTLEY, *Soc.* 51, 162. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Eisessig. 100 Thle. Benzol lösen bei 4° 4,06 Thle.; bei 13° 5,51; bei 19,4°, 7,24; bei 37,5° 10,48; bei 44,6° 22,64; bei 55° 40,51; bei 71° 140; bei 76,2° 319,67 Thle. (LINEBARGER, *Am.* 15, 46). Löslichkeit in $CHCl_3$, CS_2 und C_6H_{14}: ETARD, *Bl.* [3] 9, 86. Krystallisirt unverändert aus Toluol, aber aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6. Krystallisirt aus Tiophen mit 1 Mol. C_4H_4S (LIEBERMANN, *B.* 26, 853). Vitriolöl wirkt kaum ein: mit rauchender Schwefelsäure wird leicht eine Sulfonsäure erhalten. Beim Behandeln mit Brom und Wasser oder beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird Triphenylcarbinol gebildet. Mit Chromsäuregemisch entsteht daneben viel Benzophenon. Beim Erhitzen mit Kalium entsteht eine Verbindung $CK(C_6H_5)_3$ [und etwas $C_6H_4K.CH(C_6H_5)_2$ (?)]; dieselbe hinterlässt bei 300° den Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$; sie absorbirt CO_2 unter Bildung von Triphenylessigsäure. Mit Benzylchlorid liefert die Kaliumverbindung den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ und mit Benzoylchlorid das Keton $C_6H_5.CO.C_6H_3:C(C_6H_5)_2$ (HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] 1, 775). Triphenylmethan verharzt und liefert etwas Benzol, wenn man es 10 Minuten lang mit $^1/_3$ Thl. $AlCl_3$ auf 120° erhitzt. Erwärmt man es 10 Stunden lang mit $7^1/_2$ Thln. Benzol und 1 Thl. $AlCl_3$ auf 70°, so wird (über $^1/_3$ Thl.) Diphenylmethan gebildet. Aus Triphenylmethan, $CHCl_3$ und $AlCl_3$ entsteht Phenylanthracen. Beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$ auf 150—360° entstehen CCl_4 und C_6Cl_6 (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2876). Mit Brom entsteht Triphenylbrommethan und etwas Dibromanthracen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,02) und etwas rothem Phosphor auf 280°, in Benzol und Toluol (GOLENKIN, *Æ.* 19, 170).

Nachweis von Triphenylmethan. Man löst den Kohlenwasserstoff in kalter, rauchender Salpetersäure, fällt mit Wasser, behandelt den Niederschlag mit Zinkstaub und Eisessig und fällt die saure Lösung mit NH_3. Den Niederschlag (p-Leukanilin) erhitzt man mit einigen Tropfen Salzsäure vorsichtig auf einem Platinblech. Es bildet sich Fuchsin (p-Rosanilin). (Bestätigung durch das Absorptionsspektrum) (FISCHER).

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{16}.C_6H_6$. Grofse wasserhelle, hexagonal-rhomboëdrische (HINTZE, *A.* 235, 209) Krystalle, die an der Luft bald verwittern. Schmelzp.: 76° (KEKULÉ, FRANCHIMONT).

Triphenylchlormethan (**Triphenylcarbinolchlorid**) $C_{19}H_{15}Cl = (C_6H_5)_3.CCl$. *B.* Aus Triphenylcarbinol und PCl_5 (HEMILIAN, *B.* 7, 1207). Entsteht, neben Triphenylmethan, aus CCl_4, Benzol und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 502). — *D.* Man behandelt Triphenylcarbinol mit PCl_5, gießt das Produkt in das fünf- bis sechsfache Volumen Ligroïn, verdampft die filtrirte Lösung auf ein möglichst kleines Volumen und bringt sie dann in Eiswasser. Das ausgeschiedene Chlorid wird abgesogen und abgepresst (FISCHER). — Krystalle. Schmelzp.: 105—115°. Zerfällt beim Erhitzen oberhalb 250° in HCl, Triphenylmethan und Phenylendiphenylmethan $C_{19}H_{14}$. Wird von kaltem Wasser langsam, von kochendem sofort in HCl und Triphenylcarbinol gespalten. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Triphenylcarbinoläthyläther. Geht, beim Behandeln mit Zinkäthyl, glatt in Triphenylmethan über.

Triphenylbrommethan $C_{19}H_{15}Br = (C_6H_5)_3CBr$. *B.* Aus Triphenylmethan und Brom, gelöst in CS_2, an der Sonne (H. SCHWARZ, *B*, 14, 1520). — *D.* Man tröpfelt 1 Mol. Brom in, auf 130° erhitztes, Triphenylmethan ein, erhitzt zuletzt auf 150°, stellt das Produkt über Natronkalk und krystallisirt es aus CS_2 um (ALLEN, KÖLLIKER, *A.* 227, 110). —

Hellgelbe, hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (aus CS_2) (HINTZE, *J.* 1884, 462). Schmelzp.: 152°. Fängt bei 200° an, HBr zu entwickeln; zerfällt bei stärkerem Erhitzen in HBr und Phenylendiphenylmethan. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkalien nur langsam zersetzt. Zerfällt beim Kochen mit Eisessig und darauf folgendes Versetzen mit Wasser quantitativ in HBr und Triphenylcarbinol. Liefert mit Ammoniak Triphenylaminomethan $(C_6H_5)_3.C.NH_2$; mit KCN entsteht das Nitril $(C_6H_5)_3.C.CN$, mit Rhodankalium die Verbindung $(C_6H_5)_3.C.SCN$. Verhalten des Triphenylbrommethans: ELBS, *B.* 17, 700.

Bei einem Versuche, wobei Brom im Dunkeln auf Triphenylmethan einwirkte, erhielt SCHWARZ wenig eines in braunen Täfelchen krystallisirenden Bromids $C_{19}H_{12}Br_4$ oder $C_{19}H_{16}Br_4$ (?).

Nitrotriphenylmethan $C_{19}H_{15}NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_5)_2$. a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Bei 24stündigem Stehen von m-Nitrobenzaldehyd mit Benzol und Vitriolöl (TSCHACHER, *B.* 21, 188). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90°.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Beim Stehen eines Gemisches aus (5 g) p-Nitrobenzaldehyd (20 g) Benzol und (20 g) Vitriolöl (BAEYER, LÖHR, *B.* 23, 1622). Man krystallisirt das Rohprodukt aus Ligroïn um. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

p-**Trinitrotriphenylmethan** $C_{19}H_{13}N_3O_6 = CH(C_6H_4.NO_2)_3$ *D.* Durch allmähliches Eintragen von $C_{19}H_{16}$ in gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit kleinen Mengen Eisessig aus (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 254). — Kleine, schuppige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 203° (HEMILIAN), 206—207° (FISCHER). Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig, Benzol und Aether. Löst sich in alkoholischer Kalilauge mit intensiver violettblauer Farbe (RICHTER, *B.* 26, 2476). Giebt, bei der Reduktion, p-Leukanilin $C_{16}H_{13}(NH_2)_3$. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Trinitrotriphenylcarbinol oxydirt.

Triphenylmethantrisulfonsäure $C_{19}H_{13}(SO_3H)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Triphenylmethan mit rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 908). — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit KOH wird ein krystallisirtes Phenol gebildet (HEMILIAN, *B.* 7, 1205). — $Ba_3(C_{19}H_{13}S_3O_9)_2 + 8H_2O$. Feine Nadeln; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

2. ***p Benzyldiphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Isobenzyldiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Biphenyl und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 433). — *D.* Man versetzt eine auf 100° erwärmte Lösung von 5 Thln. Biphenyl in 4 Thln. Benzylchlorid mit Zinkstaub und destillirt, sobald die Entwickelung von HCl nachgelassen hat. Was unter 310° übergeht, dient zu neuen Operationen; vom Rückstande destillirt man die Hälfte ab. Aus dem Destillate scheidet sich beim Stehen p-Benzyldiphenyl ab, das man abpresst und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das vom p-Benzyldiphenyl abfiltrirte Oel wird im luftverdünnten Raume destillirt und ebenso die im Destillate, nach einigem Stehen, ausgeschiedenen Krystalle. — Blättchen. Schmelzp.: 85°. Siedep.: 285—286° (bei 100 mm). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig, Phenylbenzophenon. (Chromsäuregemisch wirkt nicht ein.) Löst sich nicht in kaltem Vitriolöl; beim Erwärmen entweicht SO_2, und das Vitriolöl färbt sich intensiv blauroth. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

3. ***Isobenzyldiphenyl (o-Benzyldiphenyl?)*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Siehe p-Benzyldiphenyl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 440). — Scheidet sich aus heifsen Lösungen ölig aus; bei langsamem Verdunsten entstehen monokline Nadeln. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 283—287° (bei 110 mm). In Lösungsmitteln leichter löslich als p-Benzyldiphenyl. Wird von gewöhnlichem Chromsäuregemisch nicht angegriffen; mit CrO_3 und Eisessig tritt totale Verbrennung ein. Verhält sich gegen Pikrinsäure und Vitriolöl wie das p-Derivat, nur ist die Lösung in Vitriolöl braunroth.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{18}$.

1. ***Diphenyl-o-Tolylmethan*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Leukanilin mit salpetriger Säure und Alkohol (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 282). — *D.* 100 g Leukanilin werden in 500 g Vitriolöl gelöst und die Lösung in Portionen von je 40 g, nach Zusatz von 5 ccm Wasser, in der Kälte mit salpetriger Säure gesättigt. Die überschüssige salpetrige Säure wird durch Luft abgeblasen und die Lösung dann in je 250 g siedenden Alkohols allmählich eingetragen. Alle Flüssigkeiten werden hierauf durch höchst koncentrirte Kalilauge genau neutralisirt, die Lösungen auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, destillirt den Rückstand und krystallisirt das Destillat aus Holzgeist um. — Prismen, zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Schmelzp.: 59—59,5°. Siedep.: 353—354,7° bei 774 mm (Luft-

thermometer) (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 342). Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist. Geht, beim Behandeln mit CrO_3 und Eisessig in Diphenyltolylcarbinol über. Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, neben anderen Produkten, ein Trinitroderivat, aus dem, durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, Leukanilin und aus diesem gewöhnliches Rosanilin dargestellt werden kann.

2. ***m-Methyltriphenylmethan*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Glühen von m-Methyltriphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit Barythydrat (HEMILIAN, *B.* 16, 2368). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Destillirt unzersetzt über 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Die verdünnten Lösungen fluoresciren stark bläulich. Strahlt, beim Zerreiben im Dunkeln, ein intensives blaues Licht aus. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäure, Triphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{16}O_3$. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

3. ***p-Diphenyltolylmethan*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ und Toluol (HEMILIAN, *B.* 7, 1209) oder von p-Phenyltolylcarbinol $C_6H_5.CH(C_6H_4.CH_3).OH$ und Benzol (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 263) mit P_2O_5. — Feine Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 71° (F.); destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Ligroïn. Giebt, bei der Oxydation, erst ein Carbinol $C_{20}H_{18}O$ und dann eine Säure $C_{20}H_{16}O_3$.

4. ***Dibenzylbenzol*** $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol entstehen, neben Diphenylmethan, zwei isomere Dibenzylbenzole, und zwar die α-Modifikation in gröfserer Menge (ZINCKE, *B.* 6, 119). Beim Behandeln eines Gemenges von Methylal und Benzol mit Vitriolöl entstehen dieselben Produkte: Diphenylmethan, β- und viel α-Dibenzylbenzol (BAEYER, *B.* 6, 221; ZINCKE, *B.* 9, 31).

α-Dibenzylbenzol. *D.* Man behandelt das Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe mit Aether, worin sich β-$C_{20}H_{18}$ leichter löst, und dann mit Alkohol, worin α-$C_{20}H_{18}$ weniger löslich ist (ZINCKE). — Flache, starkglänzende Blättchen. Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, wenig löslich in Aether. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3, α-Dibenzoylbenzol $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_4$ und etwas α-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

β-Dibenzylbenzol. Lange, schmale, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Viel leichter löslich als α-$C_{20}H_{18}$. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3, β-Dibenzoylbenzol und etwas β-Benzoylbenzoësäure. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Ein Gemenge von α- und β-Dibenzylbenzol krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, glänzenden Spiefsen, die konstant bei 83—84° schmelzen.

Tetrachlordibenzylbenzol $C_{20}H_{14}Cl_4 = (C_6H_5.CCl_2)_2.C_6H_4$. Siehe Dibenzylbenzol (Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$).

m-Dinitrodibenzylbenzol $C_{20}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von m-Nitrodiphenylmethan und m-Nitrobenzylalkohol mit Vitriolöl (BECKER, *B.* 15, 2091). — Krystalle. Schmelzp.: 165°.

p-Dinitrodibenzylbenzol $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Nitrodiphenylmethan, beim Schütteln von 1 Thl. p-Nitrobenzylalkohol mit 20 Thln. reinem Benzol und 10 Thln. H_2SO_4 (BASLER, *B.* 16, 2716). — *D.* Siehe p-Nitrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}(NO_2)$. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in heifsem Eisessig, ziemlich leicht in Benzol.

5. ***s-Triphenyläthan*** $(C_6H_5).CH_2.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_4H_8Cl_2O$ [oder Diphenylchloräthan $CH_2Cl.CH(C_6H_5)_2$] und Benzol mit $AlCl_3$ (WAAS, *B.* 15, 1128). — Flüssig. Siedet oberhalb 360°. Fluorescirt violett. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Dasselbe ***Triphenyläthan*** entsteht, neben Diphenylmethan, aus Benzylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (DELACRE, *Privatmitth.*). — Nadeln. Siedep.: 396—400°. Schwer löslich in Alkohol.

Triphenylchloräthan $C_{20}H_{17}Cl = CHCl(C_6H_5).CH(C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Chloral und Benzol (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 272). — Hexagonale Nadeln. Schmelzp.: 84°.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$.

1. ***Dibenzyltoluol*** $CH_3.C_6H_3(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, wahrscheinlich in zwei oder mehr isomeren Modifikationen, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzyltoluol

aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1154). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 392—396°; 280—285° bei 30—40 mm; spec. Gew. = 1,049. Fluorescirt. Spaltet sich, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, in Toluol, Wasserstoff, Anthracen und Isoanthracen. Liefert, bei der Oxydation, Diketone $C_{21}H_{16}O_2$, zwei isomere Säuren $C_{21}H_{14}O_4$, eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, CO_2, Essigsäure und Benzoësäure. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

2. ***Phenylditolylmethan*** $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenyltolylpinakolin $(CH_3.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit Natronkalk auf 300° (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 70). $C_{28}H_{24}O + NaOH = C_{21}H_{20} + C_7H_5O_2.Na$ (Benzoësäure). — Kleine Prismen oder warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger leicht in Ligroïn, kaltem Alkohol und Eisessig.

Dasselbe (?) ***Phenylditolylmethan*** entsteht bei 6—8stündigem Erhitzen auf 300 bis 360° von 100 g Benzaldehyd mit 167 g Toluol und 100 g $ZnCl_2$ (GRIEPENTROG, *A.* 242, 332). — Flüssig. Siedep.: 300—360°.

Phenyldijodditolylmethan $C_{21}H_{18}J_2 = C_6H_5.CH(C_6H_3J.CH_3)_2$ (CH:J:CH_3 = 1:2:5) *B.* Aus dem entsprechenden Phenyldiaminoditolylmethan $C_6H_5.CH[C_6H_3(NH_2).CH_3]_2$ (Schmelzp.: 186°) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (ULLMANN, *J. pr.* [2] 35, 262). — Schwach bräunlichrothe, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

m-Nitrophenylditolylmethan $C_{21}H_{19}NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Toluol und Vitriolöl (TSCHACHER, *B.* 21, 189). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85°.

3. ***1,2,3-Triphenylpropan*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus 1,2,3-Trichlorpropan (oder 1,2,3-Tribrompropan), Benzol und $AlCl_3$ (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2935). — Gelbes Oel. Siedet oberhalb 340° nicht unzersetzt.

4. ***Diphenyl-o-Xylylmethan*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ (CH:CH_3:CH_3 = 1:3:4). *B.* Beim Kochen von Benzhydrol mit o-Xylol und P_2O_5 (HEMILIAN, *B.* 9, 3070). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68,5°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Triphenylcarbinoldicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_5$, Benzophenon u. a. Körper.

5. ***Diphenyl-m-Xylylmethan*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ (CH:CH:CH_3:1:2:4). *B.* Durch Kochen von Benzhydrol mit m-Xylol und P_2O_5 (HEMILIAN, *B.* 19, 3061). — Krystallisirt aus einem Gemisch aus 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Aether in grofsen, sechsseitigen Prismen. Bleibt lange flüssig. Schmelzp.: 61,5°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, die Anhydride $C_{21}H_{16}O_2$ und $C_{21}H_{14}O_4$ der Säuren $C_{21}H_{18}O_3$ und $C_{21}H_{16}O_5$.

6. ***Diphenyl-p-Xylylmethan*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 4stündigem Kochen eines Gemenges von Benzhydrol, überschüssigem p-Xylol und P_2O_5 (HEMILIAN, *B.* 16, 2360). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Mit Chromsäuregemisch entstehen das Anhydrid der Methyltriphenylcarbinol-o-Carbonsäure $C_{21}H_{18}O_3$, Methyltriphenyl-m-Carbonsäure und das Anhydrid der Säure $C_{21}H_{16}O_5$.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{22}$.

1. ***Dixylylbenzol*** $C_6H_4(CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln eines Gemenges von 1¹-Chlor-p-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Benzol mit $AlCl_3$ (SENFF, *A.* 220, 234). — Flüssig. Siedep.: 392—396°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

2. ***Tritolylmethan*** $CH(C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Aus Triaminotritolylcarbinol (dargestellt durch Oxydation eines Gemisches von 1 Mol. (a)-m-Xylidin und 2 Mol. o-Toluidin) wie Triphenylmethan aus Pararosanilin (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 353). — Krystalle. Schmelzp.: 73°. Siedep.: 376—377,3° bei 767 mm.

Dasselbe ***Tritolylmethan*** (?) entsteht, neben Ditolylmethan und Dimethylanthracen, beim Behandeln eines Gemisches aus Chloroform, CS_2 und Toluol mit $AlCl_3$ (ELBS, WITTICH, *B.* 18, 347).

8. Kohlenwasserstoffe $C_{23}H_{24}$.

1. ***Phenyl-Di-p-Xylylmethan*** $C_6H_5.CH[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phenyl-p-Xylylcarbinol, p-Xylol und P_2O_5 (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 476). Aus Di-p-Xylylcarbinol, Benzol

und P_2O_5 (ELBS). Beim Erhitzen des Pinakolins $C_6H_5.CO.C[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ mit Natronkalk auf 320° (ELBS). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92,5°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich, mit blauer Fluorescenz, in Alkohol, Aether u. s. w.

2. ***Dibenzylmesitylen*** $(CH_3)_3.C_6H(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von 0,5—0,7 g $AlCl_3$ in ein, auf 155° erhitztes, Gemisch von 20 g Benzylmesitylen und 60 g Benzylchlorid (LOUÏSE, *A. ch.* [6] 6, 197). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Siedep.: 355° bei 12 mm. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Scheidet sich, aus der Lösung in Alkohol und Benzol, in benzolhaltigen Krystallen aus.

9. Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{28}$.

1. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{25}H_{28}$ ***aus Aldehyd.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Ditolyläthan, beim Behandeln eines Gemenges von Paraldehyd und Toluol mit Vitriolöl (O. FISCHER, *B.* 7, 1194). — Flüssig. Siedep.: 350—360°.

2. ***Tri-p-Xylylmethan*** $CH[C_6H_3(CH_3)_2]_3$. *B.* Aus p-Dixylylcarbinol, p-Xylol und P_2O_5 (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 484). — Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Mäſsig löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

3. ***Phenyl-p-Xylyl-p-Cymylmethan*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(C_6H_5).C_6H_3(CH_3,C_3H_7)$. *B.* Beim Kochen von 30 g Phenylcymylcarbinol (durch Behandeln von Phenylcymylketon mit Zinkstaub und Kalilauge bereitet) mit 30 g p-Xylol und 20 g P_2O_5 (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 498). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 360°.

I. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-24}.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$.

1. ***Chrysen*** $\begin{matrix} C_{10}H_4.CH \\ \vert \quad\ \ \Vert \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$ (LIEBERMANN, *A.* 158, 299; E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 270). *V.* In den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers und des Theers aus Fetten und Oelen (LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 136; WILLIAMS, *J.* 1855, 633); im Braunkohlentheer (ADLER, *B.* 12, 1891). — *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation des Bernsteins (PELLETIER, WALTER, *A.* 48, 345). Beim Durchleiten der Dämpfe von Benzylnaphtylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$ durch eine glühende Röhre (BUNGENER, GRAEBE, *B.* 12, 1079). Beim Durchleiten der Dämpfe von Cumaron und Naphtalin durch ein rothglühendes Rohr (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 84). $C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ \Vert \\ CH \end{matrix}\rangle O + C_{10}H_8 = C_{18}H_{12} + H_2O$. Ebenso aus Inden C_9H_8 (SPILKER, *B.* 26, 1544). — *D.* Die zuletzt übergehenden Antheile des Steinkohlentheers bestehen aus Pyren und Chrysen, die man durch Waschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff trennt. Das Chrysen bleibt ungelöst und wird durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt. Um den hartnäckig anhängenden gelben Farbstoff zu entfernen, kocht man das Chrysen mit Alkohol und etwas Salpetersäure, wodurch der Farbstoff zerstört wird (LIEBERMANN). — SCHMIDT stellte durch Erhitzen von chrysenhaltigem Anthracen mit Alkohol und Salpetersäure das schwer lösliche Dinitroanthrachinonchrysen dar und zerlegte dann dieses mit Zinn und Salzsäure. Das Chrysen wurde, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, sofort farblos erhalten. — Schuppen oder rhombische, flache Oktaëder (aus Benzol oder Eisessig). Besitzt eine intensiv rothviolette Fluorescenz. Schmelzp.: 250°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 0,097 Thle. und bei Siedehitze 0,17 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 0,24 Thle. und bei 100° 5,39 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr wenig löslich in kaltem Aether, CS_2, Eisessig; ziemlich löslich in kochendem Benzol oder Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$ oxydirt. Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Bei der Einwirkung von überschüssigem $SbCl_5$, zuletzt bis auf 360° entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2881). Mit Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Natriumamalgam ist ohne Wirkung; auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° findet keine Reduktion statt, bei 260° entsteht jedoch Chrysenhexadekahydrür $C_{18}H_{28}$ und Chrysenoktodekahydrür $C_{18}H_{30}$. Charakteristisch für Chrysen sind seine Verbindungen mit Pikrinsäure und besonders mit Dinitroanthrachinon (s. d.).

P i k r a t $C_{18}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *D.* Durch Vermischen der Benzollösungen von Chrysen und Pikrinsäure (S.). — Lange, rothe Nadeln (GALLETLY, *J.* 1864, 532). Wird durch Alkohol in seine Komponenten zerlegt, ist aber bei Gegenwart von alkoholischer Pikrinsäure beständig (L.).

Chrysenhexadekahydrür $C_{18}H_{28}$. *B.* Bei 16stündigem Erhitzen auf 250—260° von 1 Thl. Chrysen mit 5 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,7) und (1 Thl.) rothem Phosphor (LIEBERMANN, SPIEGEL, *B.* 22, 135). Man löst das Produkt in heifsem, verd. Alkohol; beim Erkalten krystallisirt das Oktohydrür aus. Das Filtrat wird verdunstet, der Rückstand stark abgekühlt und auf Thonplatten gestrichen. Die Thonplatten werden vom Niederschlage befreit und mit Aether ausgezogen. — Dickflüssig. Siedet gegen 360°. Wird von Brom oder kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) nicht verändert.

Chrysenoktodekahydrür (Chrysenperhydrür) $C_{18}H_{30}$. *B.* Siehe Chrysenhexadekahydrür (LIEBERMANN, SPIEGEL, *B.* 22, 135). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°; Siedep.: 353°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Brom und HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) nicht angegriffen. Mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht kein Chrysochinon.

Dichlorchrysen $C_{18}H_{10}Cl_2$. *D.* Beim Ueberleiten von Chlor über Chrysen bei 100° (SCHMIDT). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 267°. Sublimirt in Nadeln. Kaum löslich in kochendem Alkohol, CS_2, Aether. Wird von alkoholischer Kalilauge nur beim Erhitzen im Rohr angegriffen.

Trichlorchrysen $C_{18}H_9Cl_3$. *D.* Durch Ueberleiten von Chlor über Chrysen bei 160—170° (SCHMIDT). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich nur in siedendem Benzol in erheblicher Menge.

Dekachlorchrysen $C_{18}H_2Cl_{10}$. *B.* Entsteht, neben Dichlorchrysochinon, beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 158, 313). — Gelbrothes Harz; sehr schwer löslich.

Dibromchrysen $C_{18}H_{10}Br_2$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Chrysen in CS_2 mit Brom (SCHMIDT). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 273°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Chrysochinon. Alkoholisches Kali scheidet erst bei 170—180° Bromkalium ab und erzeugt zugleich Chrysen. Auch beim Glühen mit Kalk wird Chrysen regenerirt.

Bei der direkten Einwirkung von Brom auf Chrysen scheinen Tetra- und Pentabromchrysen zu entstehen (S.).

Nitrochrysen $C_{18}H_{11}.NO_2$. *D.* Man erwärmt möglichst fein vertheiltes Chrysen (10 g) mit 100 g Eisessig und 4,5 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,415) einige Stunden auf dem Wasserbade (BAMBERGER, BURGDORF, *B.* 23, 2444; vgl. SCHMIDT; LIEBERMANN; ABEGG, *B.* 23, 792). — Chromrothe, dicke, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 209° (L.). Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Eisessig, leicht in heifsem Nitrobenzol.

Dinitrochrysen $C_{18}H_{10}(NO_2)_2$. *D.* Man erhitzt fein zertheiltes Chrysen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), sublimirt das Produkt und krystallisirt das Sublimat aus Benzol um (SCHMIDT). — Feine gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig löslich in siedendem Eisessig.

Tetranitrochrysen $C_{18}H_8(NO_2)_4$. *D.* Durch Auflösen von Chrysen in rauchender Salpetersäure (L.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; wenig löslich in siedendem Eisessig. Nicht sublimirbar; verpufft heftig bei starkem Erhitzen.

Tribromdinitrochrysen $C_{18}H_7Br_3(NO_2)_2$. *D.* Durch Uebergiefsen von Tetranitrochrysen mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1894). — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, schwerer in Benzol und Aether.

2. ***Isochrysen (Triphenylen).*** *B.* Entsteht, als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Biphenyl durch Behandeln von Brombenzol mit Natrium (SCHULTZ, *A.* 174, 229). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Aus den Nebenprodukten von der Darstellung des Biphenyls, durch Zerlegen von Benzoldampf in der Hitze, isolirten SCHMIDT und SCHULTZ (*A.* 203, 135) bei 196° schmelzendes ***Triphenylen.*** Dasselbe gab mit Pikrinsäure eine orangegelbe Verbindung.

3. ***Naphtanthracen*** $C_{10}H_6\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von Naphtanthrachinon $C_{10}H_6\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ mit Zinkstaub und Ammoniak (ELBS, *B.* 19, 2211). Ist die Lösung farblos geworden, so giefst man sie ab, kocht den Rückstand mit Alkohol aus und versetzt die alkoholische Lösung mit Eisessig. — Sägenartig ausgezackte Blätter (aus Alkohol und Eisessig). Schmelzp.: 141°. Fluorescirt intensiv gelbgrün. Sublimirt in Blättchen.

Pikrat $C_{18}H_{12}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 133° (ELBS). Unzersetzt löslich in Benzol. Wird durch Alkohol zersetzt.

4. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{18}H_{12}$ im ***Braunkohlentheer.*** *D.* Die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers werden mit Benzol und Pikrinsäure versetzt und das ausgefällte Pikrat durch NH_3 zerlegt. Es resultirt ein Oel, das, in CS_2 gelöst und anhaltend mit Chlor oder Brom behandelt, krystallisirte Verbindungen $C_{18}H_8Cl_4$, resp. $C_{18}H_8Br_4$ liefert. Diese erhitzt man mit Zinkstaub und erhält dadurch die Stammsubstanz (?) $C_{18}H_{12}$ (BURG, *B.* 9, 1207). — Blätter, grüngelb fluorescirend. Schmelzp.: 122°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure entsteht ein rothbrauner, amorpher Körper $C_{10}H_6O_2$ (?), der sich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig löst. Brom, in die Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffes eingetragen, erzeugt ein (aus kochendem Benzol) in kleinen Nadeln krystallisirendes Tribromderivat $C_{18}H_9Br_3$. Beim Bromiren des direkten Produktes aus Theeröl entsteht aber ein Tetrabromderivat, und es ist daher zweifelhaft, ob der aus dem Produkt $C_{18}H_8Br_4$ erhaltene Kohlenwasserstoff im Braunkohlentheer enthalten ist. — Die Derivate $C_{18}H_8Cl_4$ und $C_{18}H_8Br_4$ lösen sich nur in siedendem Xylol und krystallisiren daraus in kleinen Nadeln.

5. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{18}H_{12}$ (?). *B.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, bei Behandeln eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Naphtalin mit Chloraluminium (ADOR, CRAFTS, *Bl.* 34, 532). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 181—186°. Nicht sublimirbar und nicht destillirbar. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

6. ***Truxen*** $\begin{matrix} C_6H_4.C:C.CH_2 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}:\dot{C}.C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Aus Hydrindon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 100° oder mit Jodwasserstoffsäure auf 230° oder beim Destilliren über Zinkstaub (HAUSMANN, *B.* 22, 2022). Aus Dichlorinden $C_9H_6Cl_2$ mit Jodwasserstoffsäure bei 200° (H.). Bei zweistündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. Truxon mit 6—7 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 1 Thl. rothem Phosphor (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 786). Beim Erhitzen von Hydrozimmtsäure (KIPPING, *B.* 26 [2] 607), Phenylpropiolsäure (KIPPING, *Proceed. chem. soc.* Nr. 112) oder Hydrindon (K., *Proceed.* Nr. 117 u. 128) mit P_2O_5. — Tafeln (aus siedendem Xylol). Schmilzt nicht bei 360°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in kochendem Xylol. Löslich in kochendem $CHCl_3$, Anilin und Nitrobenzol. Wird von kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) nicht verändert. Mit Chromsäuregemisch entsteht ein tiefgelbes, unlösliches Chinon $C_{18}H_{10}O_2$.

Dibromtruxen $C_{18}H_{10}Br_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Xylol). Schmilzt nicht bei 300° (KIPPING).

2. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{14}$.

1. ***Biphenylenphenylmethan*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Triphenylmethan, beim Erhitzen von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3.CCl$ über 200° (HEMILIAN, *B.* 7, 1208; E. und O. FISCHER, *A.* 194, 256). Beim Erhitzen von 10 Thln. Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH(OH)$ mit 12 Thln. P_2O_5 und Benzol auf 140—150° (HEMILIAN, *B.* 11, 202, 837). Bei der Destillation von Hydrofluoransäure $C_{20}H_{14}O_3$ mit Baryt oder Natronkalk oder von 20 g Fluoran $C_{20}H_{12}O_3$ mit 120 g Natronkalk und 129 g Zinkstaub (R. MEYER u. A., *B.* 25, 2121, 3586). Entsteht auch in sehr kleiner Menge bei der Destillation von benzoësaurem Kalk (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 910) oder phtalsaurem Kalk (MILLER, *Ж.* 11, 259); etwas mehr wird bei der Destillation von Baryumbenzoat erhalten (BEHR, *B.* 5, 971). — *D.* Man destillirt Bromtriphenylmethan $(C_6H_5)_3CBr$ (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1522). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Eisessig und Benzol. Liefert, beim Behandeln mit Chromsäuremischung, o-Benzoylbenzoësäure. Wird von Natriumamalgam, und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220°, nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Dibrombiphenylenphenylmethan $C_{19}H_{12}Br_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine heifse, eisessigsaure Lösung von $C_{19}H_{14}$ (BEHR). — Federförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 181—182°.

Tribrombiphenylenphenylmethan $C_{19}H_{11}Br_3$. *D.* Durch direktes Bromiren von $C_{19}H_{14}$ (BEHR). — Glänzende Körner. Schmelzp.: 167—171°.

2. ***Phenylendiphenylmethan*** $C_6H_4:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylmethan mit Kalium auf 300° (HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] 1, 775). — Schmelzp.: 148,5°.

Liefert, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch, Benzophenon und Benzoësäure. Liefert ein bei 187° schmelzendes Bromid $C_{19}H_{14}Br_2$.

Bromderivat $C_{19}H_{13}Br$. Schmelzp.: 110° (HANRIOT, SAINT-PIERRE).

Dinitroderivat $C_{19}H_{12}(NO_2)_2$. *B.* Beim Auflösen des Kohlenwasserstoffes in rauch. Salpetersäure (HANRIOT, SAINT-PIERRE). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung gegen 240°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Identisch mit Biphenylenphenylmethan (?).

3. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$.

1. ***Biphenylentolylmethan*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Fluorenalkohol $(C_{12}H_8)CH(OH)$ mit Toluol und P_2O_5 auf 140° (HEMILIAN, *B.* 11, 203). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 128°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

2. ***Benzylfluoren*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 443). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°.

3. ***Phenylanthracenhydrür.*** Siehe Phenylanthracen $C_{20}H_{14}$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{18}$.

1. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{21}H_{18}$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine kochende, alkoholische Lösung des Ketons $C_{21}H_{16}O$ (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 687). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—92°; Siedep.: 270° bei 30 mm.

2. ***Dihydrobenzylanthracen*** $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(CH_2.C_6H_5)\\ CH_2\end{matrix}\!>\!C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylanthracen, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam (BACH, *B.* 23, 2530). Auch aus Benzyloxanthranol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (B.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Die Lösung in Vitriolöl ist dunkelgrün.

3. ***Benzylstilben*** $C_7H_7.C(C_6H_5){:}CH.C_6H_5$. **Benzylchlorstilben** $C_{21}H_{17}Cl = C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5){:}CCl.C_6H_5$. *B.* Aus Benzyldesoxybenzoïn und PCl_5 (SUDBOROUGH, *B.* 25, 2237). — Krystalle. Schmelzp.: 80°.

K. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-26}.

I. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{14}$.

1. ***Phenylanthracen*** $C_6H_5.C_{14}H_9$. *B.* Beim Glühen von Phenylanthrol $C_{20}H_{13}(OH)$ mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* 202, 61). Entsteht auch in sehr geringer Menge beim Glühen von Diphenylphtalid und von Triphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$ mit Zinkstaub (BAEYER). Entsteht, neben Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Chloroform und Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 495). Beim Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 50 g Triphenylmethan und 600 g $CHCl_3$ (LINEBARGER, *Am.* 13, 554). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153° (B.). Siedep.: 417° (F., CR.). Leicht löslich, in der Wärme, in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz. Giebt, beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig, Phenyloxanthranol $CO\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!C(C_6H_5).OH$. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Giebt mit Pikrinsäure eine rothe, krystallisirte Verbindung.

Dihydrür $C_{20}H_{16}$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylanthracen oder von Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 150 bis 170° (BAEYER). — Krystalle. Schmelzp.: 120—120,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Phenyloxanthranol oxydirt. Giebt mit Pikrinsäure eine bräunlichrothe, krystallisirte Verbindung. Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, einen krystallisirten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ oder $C_{20}H_{20}$, der bei 86—88° schmilzt.

2. ***αα-Binaphtyl*** $(C_{10}H_7)_2$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen einer Benzollösung von α-Bromnaphtalin mit Natrium; entsteht, neben Phtalsäure, einer Säure $C_{30}H_{14}O_4$ u. a. Körpern, beim Kochen von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure

(F. LOSSEN, *A.* 144, 77). Entsteht, neben zwei isomeren Binaphtylen, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin mit $SbCl_3$ (oder $SnCl_4$) durch ein glühendes Rohr (SMITH, *B.* 10, 1272, 1603; *Soc.* 35, 225). Beim Glühen von Binaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$ mit Zinkstaub (KORN, *B.* 17, 3020). Beim Destilliren von β-Dinaphtol mit 10—15 Thln. Zinkstaub (WALDER, *B.* 15, 2170). — *D.* Man kocht Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure, die mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, verdünnt dann mit Wasser und kocht den filtrirten Niederschlag wiederholt mit Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand destillirt. Was über 360° übergeht, wird gesondert aufgefangen und wiederholt aus Alkohol und Ligroïn (unter Zusatz von Thierkohle) umkrystallisirt (SMITH, *Soc.* 35, 225). Aus β-Dinaphtol und Zinkstaub (s. o.). Man destillirt das Ueberdestillirte nochmals im Vakuum und krystallisirt das Produkt aus Eisessig um. — Rhomboidale Tafeln. Schmelzp.: 154°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, leicht in CS_2 und Benzol.

Pikrat $C_{20}H_{14}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothbraune Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 145° (WALDER, *B.* 15, 2171). Zersetzt sich an der Luft.

Hexachlorbinaphtyl $C_{20}H_8Cl_6$. *D.* Durch anhaltendes Durchleiten von Chlor durch eine Lösung von Binaphtyl in CS_2 (LOSSEN) — Gelbes Harzpulver. Wird von Natriumamalgam in Binaphtyl zurückverwandelt.

Dibrombinaphtyl $C_{20}H_{12}Br_2$. Lange, dünne, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 215° (LOSSEN). Unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter in Aether, leicht in Benzol, äufserst leicht in CS_2. Sehr beständig.

Hexabrombinaphtyl $C_{20}H_8Br_6$. Gelbes Harz. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol (LOSSEN).

Nitrobinaphtyl $C_{20}H_{13}.NO_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Binaphtyl in 150 ccm Eisessig mit 20 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (JULIUS, *B.* 19, 2550). — Broncegelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether.

Dinitrobinaphtyl $C_{20}H_{12}(NO_2)_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g αα-Binaphtyl in 150 ccm Eisessig mit 80 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) und erwärmt auf 60° (JULIUS, *B.* 19, 2550). — Hellgelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 280°. Sehr schwer löslich in kochendem Benzol oder Eisessig, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Tetranitrobinaphtyl $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$. *D.* Durch Eintragen von Binaphtyl in rauch. Salpetersäure (LOSSEN). — Orangegelbes, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol.

3. ***αβ-Binaphtyl*** $(C_{10}H_7)_2$. *B.* Entsteht, neben ββ-Binaphtyl, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SnCl_4$ durch eine rothglühende Röhre (SMITH, *J.* 1877, 392). Das Produkt wird mit kaltem Ligroïn ausgezogen und die beiden in Lösung gegangenen Modifikationen des Binaphtyls durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Ligroïn getrennt. — Kleine, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 76° (SMITH, *Soc.* 35, 227); 79—80° (WEGSCHEIDER, *B.* 23, 3199). In Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich als ββ-Binaphtyl. Leicht löslich in Ligroïn.

Pikrat $C_{20}H_{14}.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 155—156° (WEGSCHEIDER, *B.* 23, 3199).

4. ***ββ-Binaphtyl (Isobinaphtyl)*** $(C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Durchleiten von Naphtalindämpfen durch ein rothglühendes Rohr (SMITH, *J.* 1870, 568); entsteht, neben αα- und αβ-Binaphtyl, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ durch ein glühendes Rohr (SMITH, *B.* 10, 1272, 1603). Beim Eintropfen einer Lösung von Naphtalin in $CHCl_3$ oder CCl_4 in eine glühende Röhre; beim Ueberleiten eines Gemisches von Naphtalin und Bromnaphtalin über glühenden Natronkalk (SMITH, *Soc.* 35, 229). — Schwach blau fluorescirende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in kochendem Benzol, leicht in CS_2. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit verdünnter Salpetersäure (bei 160°), Phtalsäure; mit CrO_3 und Eisessig entsteht Isobinaphtylchinon $C_{20}H_{10}O_4$ (STAUB, SMITH, *Soc.* 47, 104).

Pikrat $C_{20}H_{14}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 184—185° (FERKO, *B.* 20, 662).

Tetrachlorbinaphtyl $C_{20}H_{10}Cl_4$. Amorph, leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol (SMITH, POYNTING, *J.* 1874, 446).

Durch anhaltendes Erhitzen mit $SbCl_5$, zuletzt bis auf 350°, zerfällt Isobinaphtyl in Perchlorbenzol und Perchloräthan, ohne dabei Perchlorbiphenyl zu liefern (SMITH, *B.* 12, 2131).

Heptabrombinaphtyl $C_{20}H_7Br_7$. Gleicht dem Tetrachlorbinaphtyl (SMITH, POYNTING).

Tetranitrobinaphtyl $C_{20}H_{10}N_4O_8 = C_{20}H_{10}(NO_2)_4$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Isobinaphtyl in 12 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (STAUB, SMITH, *Soc.* 47, 105). Man erwärmt schliefslich, giefst dann die Lösung in viel Wasser und löst den Niederschlag in absolutem Alkohol. — Braungelbes, amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 150°. Wenig löslich in Lösungsmitteln.

Isobinaphtylsulfonsäuren $C_{20}H_{14}SO_3 = C_{10}H_7.C_{10}H_6.SO_3H$. a. ***α-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der β-Säure, beim Erhitzen von Isobinaphtyl mit überschüssigem Vitriolöl auf 140—150°. Man bindet das Säuregemenge an Baryt und erhält, beim Eindampfen, zunächst Krystalle des β-Salzes (SMITH, *J.* 1877, 391). — Kleine, gelbliche Schuppen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, wenig in Alkohol.

b. ***β-Säure.*** *D.* Man erhitzt 4 Thle. Isobinaphtyl mit 2 Thln. Vitriolöl auf 180 bis 190° (SMITH). — Gleicht der α-Säure, ist aber weniger löslich, ebenso ihre Salze.

Dieselbe (?) Säure entsteht bei 5—6stündigem Erhitzen von 15 g Isobinaphtyl mit 3 g Vitriolöl auf 200° (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* 39, 551). — $Ca(C_{20}H_{13}SO_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und nicht leicht in heifsem. Unlöslich in Alkohol, Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (?). Gleicht im Ansehen und Löslichkeit dem Calciumsalz.

Isobinaphtyldisulfonsäuren $C_{20}H_{12}(SO_3H)_2$. Bei 5—6stündigem Erhitzen von 10 g Isobinaphtyl mit 7 g Vitriolöl auf 180—200° entstehen zwei Disulfonsäuren, die sich durch die ungleiche Löslichkeit der Baryum- (und Blei-)Salze trennen lassen (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* 39, 553).

a. ***α-Säure.*** $Ba.C_{20}H_{12}S_2O_6 + xH_2O$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + xH_2O$. Hellgelbes Krystallpulver.

b. ***β-Säure.*** Das Baryumsalz ist ein feines Krystallpulver; schwer löslich in Wasser.

Isobinaphtyltetrasulfonsäure $C_{20}H_{10}(SO_3H)_4$. *D.* Wie die Disulfonsäure, aber mit Anwendung von rauchender Schwefelsäure (SMITH, TAKAMATSU). — $Pb_2.C_{20}H_{10}S_4O_{12} + 6H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{16}$.

1. ***α-Dinaphtylmethan*** $(C_{10}H_7)_2.CH_2$. *D.* In eine kaltgehaltene Lösung von 5 Thln. Naphtalin und 1 Thl. Methylal in 20 Thln. Chloroform giefst man allmählich 10 Thle. Vitriolöl. Man lässt, unter häufigem Schütteln, 12 Stunden lang stehen, giebt dann 30 Thle. Wasser hinzu und destillirt das Chloroform ab. Den Rückstand filtrirt man, kocht den Niederschlag mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand. Das über 300° Siedende wird für sich aufgefangen und aus Alkohol umkrystallisirt (GRABOWSKI, *B.* 7, 1605). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Löslich in 15 Thln. siedendem und 120 Thln. kaltem Alkohol; sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Chromsäuregemisch sehr schwer angegriffen.

Pikrat $C_{21}H_{16}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Vermischen der heifsen Lösungen beider Komponenten, in Chloroform, in rothgelben Prismen erhalten (GR.). — Schmelzp.: 142—143°.

Dibromdinaphtylmethan $C_{21}H_{14}Br_2$. *D.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffes mit Brom (GR.). — Kurze Nadeln (aus Alkohol-Benzol). Schmelzpunkt: 193°. Siedet unter geringer Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, viel leichter in $CHCl_3$, Aether, Benzol. Wird von alkoholischem Kal nicht verändert.

Tetranitrodinaphtylmethan $[C_{10}H_5(NO_2)_2]_2.CH_2$. *D.* Durch Auflösen von 1 Thl. Dinaphtylmethan in 10 Thln. rauchender Salpetersäure (GR.). — Scheidet sich, aus der salpetersauren Lösung, in rhombischen Blättchen ab. Zersetzt sich bei 260—270°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; ziemlich leicht löslich in Anilin.

2. ***β-Dinaphtylmethan*** $(C_{10}H_7)_2.CH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons der Naphtoësäure $(C_{10}H_7)_2.CO$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° (M. RICHTER, *B.* 13, 1728). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Dibromdinaphtylmethan $C_{21}H_{14}Br_2$. Schmelzp.: 164° (R.).

Tetranitrodinaphtylmethan $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$. Schmelzp.: 150—160° (R.).

3. ***β-Dinaphtylmethan*** $CH_2(C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methylen-di-β-Naphtylenoxyd $CH_2\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle O$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,9) auf 180° (CLAUS,

RUPPEL, *J. pr.* [2] 41, 53). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether.

4. ***Benzylphenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C_6H_3.CH \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenanthren und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 444). Das Produkt wird destillirt, das Destillat abgepresst, mit Alkohol extrahirt und dann aus Benzol umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp: 155—156°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, Phenanthrenchinon und Benzoësäure.

5. ***Methylphenylanthracen*** $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix} C(C_6H_5) \\ CH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Glühen von Methylphenylanthranol $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix} C(C_6H_5) \\ C(OH) \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* 16, 2367). Man löst das Destillat in heifsem Eisessig, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Gelbe, spiefsartige, stark glänzende Krystalldrusen. Schmelzpunkt: 119°. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt stark grünblau. Wird von CrO_3 + Eisessig glatt in Methylphenyloxanthranol umgewandelt.

6. ***γ-Benzylanthracen*** $C_{14}H_9.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei $1^1/_4$stündigem Erhitzen am Kühler von (1 Thl.) Benzyloxanthranol mit (7 Thln.) Jodwasserstoffsäure und (0,5—1 Thl.) rothem Phosphor (BACH, *B.* 23, 1570). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Die Lösungen fluoresciren bläulich. Die grüne Lösung in Vitriolöl fluorescirt roth.

Brombenzylanthracen $C_{21}H_{15}Br$. *B.* Aus Benzylanthracen, gelöst in CS_2 und Brom (BACH, *B.* 23, 1570). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Die Lösung in Benzol fluorescirt bläulich.

Benzylanthracensulfonsäure $C_{21}H_{15}.SO_3H$. — $Ba(C_{21}H_{15}SO_3)_2$. Nädelchen (BACH, *B.* 23, 1571). Die Lösung fluorescirt blauviolett.

7. ***Phtalacen.*** *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalacencarbonsäureester mit 7 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor auf 170—175° (GABRIEL, *B.* 17, 1390). $C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5 + 9HJ = C_{21}H_{16} + C_2H_5.J + CO_2 + 2H_2O + J_8$. — Lange Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°. Mäfsig löslich in heifsem Eisessig und noch schwieriger in heifsem Alkohol. Wird von CrO_3 + Eisessig zu Phtalacenoxyd $C_{21}H_{14}O$ oxydirt, das, durch Erhitzen mit Natronkalk, in die Säure $C_{21}H_{16}O_2$ übergeht.

Bromphtalacen $C_{21}H_{15}Br$. *B.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen gleicher Gewichtstheile Phtalacen und Brom (GABRIEL, *B.* 17, 1397). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 184—184,5°. Wird von CrO_3 zu Bromphtalacenoxyd oxydirt.

Dinitrophtalacen $C_{21}H_{14}N_2O_4 = C_{21}H_{14}(NO_2)_2$. *D.* Man trägt allmählich 1 Thl. Phtalacen in ein kalt gehaltenes Gemisch aus 20 Thln. rauchender Salpetersäure und 20 Thln. Eisessig ein, lässt einige Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Nitrobenzol um (GABRIEL, *B.* 17, 1398). — Kleine, bräunlichgelbe Nadeln. Sintert unter Bräunung gegen 270—280° zusammen und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Phtalacenoxyd $C_{21}H_{14}O$. *B.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von 2 Thln. Phtalacen mit 1,5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ (GABRIEL, *B.* 17, 1397). — Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 211—214°. Liefert mit Hydroxylamin Oximinophtalacen. Geht, beim Erhitzen mit Natronkalk, in Phtalacensäure $C_{21}H_{16}O_2$ über.

Bromphtalacenoxyd $C_{21}H_{13}BrO$. *B.* Beim Eintragen von 0,85 g $K_2Cr_2O_7$ in eine heifse Lösung von 1,2 g Bromphtalacen in 60—80 ccm Eisessig (GABRIEL, *B.* 17, 1398). — Gelbe, platte Nadeln. Schmilzt gegen 200°.

Oximinophtalacen $C_{21}H_{15}NO$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalacenoxyd mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure auf 150—160° (GABRIEL, *B.* 17, 1398). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 265—266°.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{18}$.

1. ***1,1-α-Dinaphtyläthan*** $(C_{10}H_7)_2.CH.CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Di-α-Naphtyltrichloräthan mit Alkohol und Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 59). — Blättchen. Schmelzp.:

136°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 1,30 Thle., bei Siedehitze 2,04 Thle. In Lösungsmitteln viel leichter löslich als α-Dinaphtostilben. Die Lösungen fluoresciren violett.

α-Dinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{15}Cl_3 = (C_{10}H_7)_2.CH.CCl_3$ entsteht in zwei isomeren Modifikationen beim Zusammenmischen von 3 Thln. Chloral mit 6 Thln. Chloroform, 8 Thln. Naphtalin und 6 Thln. Schwefelsäure. Man setzt später noch 6 Thle. rauchende Schwefelsäure hinzu, gieſst dann in 15—20 Thle. Wasser, destillirt das Chloroform ab und kocht den unlöslichen Niederschlag mit 10—15 Thln. Alkohol aus. Den Rückstand kocht man mit dem gleichen Gewicht Benzol und erhält, beim Erkalten, Krystalle von α-Dinaphtyltrichloräthan (GRABOWSKI, *B.* 11, 298).

α-Dinaphtyltrichloräthan. *D.*: ELBS, *J. pr.* [2] 47, 55. — Glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem und in Aether, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Anilin. Zerfällt, bei der Destillation oder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in HCl und Dinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{14}Cl_2$. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen. Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Naphtalin, Dinaphtylacetylen $C_{22}H_{14}$ und Dinaphtylanthrylen $C_{22}H_{12}$.

β-Dinaphtyltrichloräthan konnte bis jetzt nicht frei von der α-Form erhalten werden. Es ist in Alkohol bedeutend löslicher als Letzteres. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Dinaphtyldichloräthylen.

α-Dibromdinaphtyläthan $C_{22}H_{16}Br_2$. *B.* Aus α-Dinaphtyläthan und Brom, gelöst in CS_2, an der Sonne (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 59). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 215°. Schwer löslich.

Tetranitrodinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{11}(NO_2)_4Cl_3$. *D.* Durch Auflösen von 1 Thl. α-$C_{22}H_{15}Cl_3$ in 10 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure (GRABOWSKI). — Krystallpulver. Schmelzp.: 258°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

2. ***1,2-α-Dinaphtyläthan*** $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$. *B.* Beim abwechselnden Eintragen von Zinkstaub und HCl in eine 30—45° warme, alkoholische Lösung von α-Thionaphtoësäureamid $C_{10}H_7.CS.NH_2$ (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 54). Man versetzt das Produkt mit überschüssiger Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand destillirt, wobei zuerst Naphtobenzylamin $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$ übergeht. — Glänzende, grüngelbe, sechsseitige Tafeln (aus alkoholhaltigem Benzol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether. Löst sich schwer in Alkohol; die Lösung fluorescirt grünblau.

α-Dinaphtostilbenbromid $C_{22}H_{16}Br_2 = C_{10}H_7.CHBr.CHBr.C_{10}H_7$. *B.* Beim Versetzen, an der Sonne, einer Lösung von 10,5 g α-Dinaphtostilben in CS_2 mit 2 ccm Brom, gelöst in 30 ccm CS_2 (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 58). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 211°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn, sehr schwer löslich in Aether und CS_2, leicht in Benzol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht α-Dinaphtostilben.

3. ***1,2-β-Dinaphtyläthan*** $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben β-$C_{10}H_7.CH_2.NH_2$, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-Thionaphtoësäureamid mit Zinkstaub und HCl (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 55). — Silberweiſse, perlmutterglänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 253°. Schwer löslich, selbst in kochendem Alkohol oder Aether, leichter in kochendem $CHCl_3$ oder Benzol. Die Lösungen fluoresciren blauviolett.

4. Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24} = C_6H_5.CH[CH:C(CH_3).C_6H_5]_2$.

B. Aus α-Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ und überschüssigem, koncentrirtem, alkoholischem Kali bei 205° (DELACRE, *Privatmitth.*). Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ (Schmelzp.: 95.5°) und Natriumamalgam (D.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°.

L. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-28}.

I. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{16}$.

1. ***1,1-Dinaphtyläthylen*** $(C_{10}H_7)_2C:CH_2$. a. α-Dinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{14}Cl_2 = (C_{10}H_7)_2.C:CCl_2$. *B.* Bei der Destillation von α-Dinaphtyltrichloräthan mit 1/5 Thln. CaO (GRABOWSKI, *B.* 11, 299). Das Rohprodukt wird in möglichst wenig heiſsem Benzol gelöst, das beim Erkalten auskrystallisirende β-$C_{22}H_{14}Cl_2$ abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 149—150°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem, sehr leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$.

Tetranitrodinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. *D.* Durch Auflösen von α-$C_{22}H_{14}Cl_2$ in rauchender Salpetersäure (GR.). — Schmelzp.: 213—214°.

b. **β-Dinaphtyldichloräthylen** $C_{22}H_{14}Cl_2$. *D.* Durch Destillation von β-Dinaphtyltrichloräthan (GRABOWSKI). — Kurze prismatische Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 219°. Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in Benzol.

Tetranitrodinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. *D.* Durch Nitriren von β-$C_{22}H_{14}Cl_2$ (GR.). — Schmelzp: 292—293°.

2. ***α-Dinaphtostilben*** $C_{10}H_7.CH:CH.C_{10}H_7$. *B.* Bei 15—18stündigem Kochen von 1,1-α-Dinaphtyltrichloräthan $(C_{10}H_7)_2.CH.CCl_3$ mit Alkohol und Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 56). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 161°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 0,26 Thle., bei Siedehitze 0,67 Thle. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Eisessig und Aether. Die Lösungen fluoresciren violett. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht α-Naphtoësäure. — Pikrat $C_{22}H_{16} + 3C_6H_3N_3O_7$. Braunrothe Nadeln (aus Aether).

2. Diphenylnaphtylmethan $C_{23}H_{18} = (C_6H_5)_2.CH.C_{10}H_7$. *D.* Durch 4—5stündiges Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit 15 Thln. Naphtalin und 15 Thln. P_2O_5 auf 140—145° (LEHNE, *B.* 13, 358). — Krystallisirt, je nach dem Lösungsmittel, in zwei Modifikationen, die bei 134 und bei 149° schmelzen und sich in einander überführen lassen. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether und Eisessig, sehr leicht in Benzol. Sublimirt unzersetzt.

3. Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22} = \begin{matrix} CH_2.C(C_6H_5):CH \\ CH_2.C(C_6H_5):CH \end{matrix} > CH.C_6H_5$. *B.* Aus α-Dypnopinakolin und überschüssigem, koncentrirtem, alkoholischem Kali bei 180° (DELACRE, *Privatmitth.*). $C_{32}H_{26}O + H_2O = C_{25}H_{22} + C_6H_5.CO_2H$. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95,5°. Siedet unzersetzt.

M. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-30}.

I. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{14}$.

1. ***Dinaphtylacetylen*** $C_{10}H_7.C:C.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1,1-α-Dinaphtyltrichloräthan mit Zinkstaub oder besser mit (10 Thln.) Natronkalk (GRABOWSKI, *B.* 11, 301). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Destillirt (unzersetzt?) oberhalb 360°. Löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Picen*** $\begin{matrix} \beta\text{-}C_{10}H_6.CH \\ \beta\text{-}C_{10}H_6.CH \end{matrix}$. *B.* In den pechartigen Rückständen von der Destillation des Braunkohlentheers und des Petroleums. Geht als letztes Produkt über bei der Destillation dieser Rückstände bis zur Trockne und wird aus dem Destillat, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Cumol, dargestellt (BURG, *B.* 13, 1834; GRAEBE, WALTER, *B.* 14, 175; BOYEN, *J.* 1889, 744). Siehe Benzerythren (s. unten). Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Naphtalin und Aethylenbromid (LESPICAU, *Bl.* [3] 6, 238). — Grofse, farblose, blau fluorescirende Blätter. Schmelzp.: 350°; 364° (kor.) (BAMBERGER, CHATTAWAY, *B.* 26, 1751). Siedep.: 518—520° (G., W.). Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.; wenig löslich in kochendem Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in kochendem Cumol. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Liefert, beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure, ein Chinon $C_{22}H_{12}O_2$. Wird von HJ (und Phosphor) bei 250° in die Hydrüre $C_{22}H_{34}$ und besonders $C_{22}H_{36}$ übergeführt.

Piceneikosihydrür $C_{22}H_{34}$. *B.* Entsteht, neben beträchtlich mehr Picenperhydrür, bei 12—16stündigem Erhitzen auf 250—260° von (1 Thl.) Picen mit (5—6 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (1¼ Thle.) rothem Phosphor (LIEBERMANN, SPIEGEL, *B.* 22, 780). — Flüssig. Siedet oberhalb 360°.

Picenperhydrür $C_{22}H_{36}$. *B.* Siehe Piceneikosihydrür (LIEBERMANN, SPIEGEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Siedet oberhalb 360°.

Dibrompicen $C_{22}H_{12}Br_2$. *D.* Durch Eintragen von, in $CHCl_3$ gelöstem, Brom in, mit $CHCl_3$ übergossenes, Picen (BURG). — Feine Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 294 bis 296°. Unlöslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig; leicht löslich in kochendem Xylol. Wird von rauchender Salpetersäure sehr schwer angegriffen. Liefert, beim Erhitzen mit Kalk, Picen.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{18}$.

1. ***s-Triphenylbenzol*** $C_6H_3(C_6H_5)_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Acetophenon (BERTHOLD, ENGLER, *B.* 7, 1123). $3CH_3.CO.C_6H_5 = C_{24}H_{18} + 3H_2O$. Beim Erwärmen von 1[1]-Chlorstyrol $C_6H_5.CCl:CH_2$ mit Salzsäuregas (BÉHAL, *Bl.* 50, 637). Beim Erhitzen von $\alpha\beta$-Dijodzimmtsäure mit verdünnter HCl auf 120° (PERATONER, *G.* 22 [2] 77). — Rhombische Tafeln (aus Aether; vgl. ARZRUNI, *J.* 1877, 393). Schmelzp.: 169—170°. Spec. Gew. = 1,2055 (SCHRÖDER, *B.* 14, 2516). Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in wässerigem Alkohol, Aether und CS_2, leicht in Benzol. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Benzoësäure oxydirt (MELLIN, *B.* 23, 2534). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen die Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{30}$ und $C_{24}H_{38}$.

Perchlortriphenylbenzol $C_{24}Cl_{18}$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylbenzol mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2883). — Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen unter Luftabschluss. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in siedendem Nitrobenzol.

Bromtriphenylbenzol $C_{24}H_{17}Br$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von $C_{24}H_{18}$ in CS_2 (B., E.). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°.

Trinitrotriphenylbenzol $C_{24}H_{15}(NO_2)_3$. *D.* Durch Behandeln von $C_{24}H_{18}$ mit rauchender Salpetersäure (B., E.). — Sublimirt in gelben Blättchen.

Tetranitrotriphenylbenzol $C_{24}H_{14}N_4O_8 = C_{24}H_{14}(NO_2)_4$. *B.* Beim Behandeln von Triphenylbenzol, gelöst in Eisessig, mit Salpetersäure entstehen zwei isomere Tetranitrotriphenylbenzole, von denen nur das β-Derivat in kaltem Eisessig löslich ist.

a. α-Derivat. Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 370° (M.). Unlöslich in Alkohol, äufserst schwer löslich in siedendem Eisessig und Fuselöl.

b. β-Derivat. Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 108° (MELLIN). Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Triphenylbenzoldisulfonsäure $C_{24}H_{18}S_2O_6 = C_{24}H_{16}(SO_3H)_2$. *B.* Aus Triphenylbenzol und Pyroschwefelsäure bei 100° (MELLIN, *B.* 23, 2536). — $Ba.C_{24}H_{16}S_2O_6$ (bei 130°). Kleine Täfelchen.

2. ***Benzerythren*** $C_{24}H_{18}$ (?). *B.* Entsteht, neben Diphenyl u. s. w., beim Durchleiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 134). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 307—308°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig und in kaltem Benzol. Löst sich mit grüner Farbe in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure.

Vielleicht identisch mit Picen $C_{22}H_{14}$ (s. oben).

3. Bis-Phenylphenylenmethan $C_{25}H_{20} = (C_6H_5.C_6H_4)_2CH_2$.

D. Man löst 15 g Biphenyl in 250 g Eisessig, giebt 5 g Methylal und dann wenig einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Eisessig und Schwefelsäure hinzu. Nach 24stündigem Stehen wird, innerhalb eines Tages, ein Gemisch aus 100 g Eisessig und 100 g Vitriolöl zugesetzt und nach 12 Stunden noch 200 g Vitriolöl (WEILER, *B.* 7, 1188). $2(C_6H_5.C_6H_5) + CH_2O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH_2 + H_2O$. Aus CH_2Cl_2, Biphenyl und $AlCl_3$, in Gegenwart von CS_2, bei 45° (ADAM, *A. ch.* [6] 19, 254). — Kleine, monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 162°. Siedep.: 360° (A.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer in absolutem Alkohol. Löst sich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Diphenylophenylketon $C_{25}H_{10}O$. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{22}$.

1. ***1,1,2,2-(α)-Tetraphenyläthan*** $(C_6H_5)_2.CH.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2.CO$ mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 310). Bei 6—8stündigem Erhitzen von Benzpinakon $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ oder dessen Aether $(C_{13}H_{11})_2O$ (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 431) mit Zink und Salzsäure (ZAGUMENNY, *A.* 184, 176). Bei wiederholtem Destilliren von Diphenylcarbinol mit Bernsteinsäure (LINNEMANN, *A.* 133, 24; ZAGUMENNY). Beim Behandeln von β-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 67). Beim Kochen von Dithiobenzpinakon $C_{26}H_{22}S_2$ (aus Benzophenon und alkoholischem Schwefelammonium) mit Alkohol und Kupferpulver (ENGLER, *B.* 11, 926). Beim Behandeln von Diphenylchlormethan $(C_6H_5)_2.CHCl$ mit Natrium (ENGLER) oder beim Destilliren desselben für sich (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 220). Aus 1,2,2,2-Tetrabromäthan $CH_2Br.CBr_3$ mit Benzol und Aluminiumchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 196). Beim Versetzen einer

Benzollösung von Stilbenbromid oder Bromstyrolbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr_2$, Acetylentetrabromid, Tolandibromid $C_6H_5.CBr:CBr.C_6H_5$, Tribromäthylbenzol $C_6H_5.CHBr.CHBr_2$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 201) oder Chloral (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 272) mit $AlCl_3$. Beim Behandeln einer Benzollösung von Tetraphenyläthylen $C_2(C_6H_5)_4$ mit Alkohol und Natrium (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 223). — *D.* Man trägt allmählich 60 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1000 g Benzol, 300 g CS_2 und 60 g Chloral und zerlegt das Produkt durch Wasser (BILTZ, *B.* 26, 1953). — Grofse trimetrische Nadeln (aus $CHCl_3$). Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. Benzol. Schmelzp.: 209° (ZAGUMENNY). Siedep.: 358—362°; 379—383° (kor.) (BILTZ). Spec. Gew. = 1,182°) (SCHRÖDER, *B.* 14, 2516). Löslich in 7 Thln. siedendem Benzol, in 21 Thln. siedender Essigsäure und in 126 Thln. kochendem Weingeist (von 95 %) (Z.). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, zwei Mol. Benzophenon. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Verbindung mit Benzol $C_{26}H_{22} + C_6H_6$. Krystallisirt, aus der Lösung von Tetraphenyläthan in Benzol, in monoklinen Tafeln (HINTZE, *A.* 235, 212), die an der Luft verwittern (ZAGUMENNY).

Tetranitrotetraphenyläthan $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$. *D.* Beim Nitriren von $C_{26}H_{22}$ in der Kälte (ENGLER). — Kleine Nädelchen (aus Anilin).

Tetrasulfonsäure $C_{26}H_{18}(HSO_3)_4$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Tetraphenyläthan mit 8 Thln. Vitriolöl (ENGLER). — Krystallisirt aus Alkohol. Zerfliefst an der Luft. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, ein Phenol $C_{26}H_{18}(OH)_4$. — $Ba_2.C_{26}H_{18}S_4O_{12}$ (bei 110°). Krystallinisch, in Wasser leicht löslich.

2. ***Dibenzylbiphenyl*** $C_{12}H_8(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diketons $C_{12}H_8(CO.C_6H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160—180° (WOLF, *B.* 14, 2032). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

3. ***Triphenylbenzylmethan*** $(C_6H_5)_3.C.CH_2.C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht, neben einem isomeren Kohlenwasserstoff, beim allmählichen Eintragen von Benzylchlorid in, mit Benzol übergossenes Kaliumtriphenylmethan (HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] 1, 778). — Schmelzp.: 140°. Ziemlich löslich in Benzol, wenig in Alkohol.

Bromderivat $C_{26}H_{21}Br$. Schmelzp.: 177° (H., S.).

5. Tri-p-Tolylbenzol $C_{27}H_{24} = C_6H_3(C_6H_4.CH_3)_3$.

B. Bei mehrwöchentlichem Einleiten von Salzsäuregas in Methyl-p-Tolylketon (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 405). — Nadeln (aus $CHCl_3$) oder Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 171°. Kaum löslich in kaltem Alkohol. Verdünnte Salpetersäure oxydirt bei 160—180° zu Benzoltribenzoësäure.

Tribromtri-p-Tolylbenzol $C_{27}H_{21}Br_3 = C_6Br_3(C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Tri-p-Tolylbenzol in CS_2 mit (3 Mol.) Brom (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 406). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in CS_2.

Trinitrotri-p-Tolylbenzol $C_{27}H_{21}N_3O_6 = (NO_2)_3C_6(C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Bei ½ stündigem Stehen einer gekühlten Lösung von (1 Thl.) Tri-p-Tolylbenzol in (4 Thln.) rauchender Salpetersäure (CLAUS). — Mikroskopische Würfel (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 160°.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{28}H_{26}$.

1. ***a-Dimethyltetraphenyläthan*** $(CH_3)_2.C(C_6H_5).C(C_6H_5)_3$. *B.* Bei dreitägigem Kochen einer Lösung von Tetrachlorisobutan $(CH_3)_2CCl.CCl_3$ in Benzol mit $AlCl_3$ (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 524). — Oel. Siedep.: 272°.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).C_6H_4.CH_3$ (?). *B.* Bei der Reduktion der β-Pinakolins $C_{28}H_{24}O$ (aus p-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_7H_7$ dargestellt) durch Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor bei 210—220° (THÖRNER, *A.* 189, 118). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—213,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Toluol, sehr wenig in kaltem Alkohol und Aether; ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Eisessig.

3. ***1,2,3,4-Tetraphenylbutan, s-Diphenyldibenzyläthan*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. **Ditolanhexachlorid** $C_{28}H_{20}Cl_6 = C_6H_5.CCl_2.CCl(C_6H_5).CCl(C_6H_5).CCl_2.C_6H_5$. Siehe S. 272.

N. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-32}.

1. Dinaphtylanthrylen $C_{22}H_{12}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. β-Dinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{15}Cl_3$ mit 15 Thln. Zinkoxyd bis zur dunkeln Rothgluth (GRABOWSKI, *B.* 11, 302). Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisiren aus Benzol und Sublimation. — Krystallblätter. Schmelzp.: 270°.

Pikrat $C_{22}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Auflösen beider Komponenten (in Chloroform) in Krystallen erhalten.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{20}$.

1. ***Tetraphenyläthylen*** $(C_6H_5)_2.C:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit fein zertheiltem Silber (BEHR, *B.* 3, 752; 5, 277). Bei 10stündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Diphenylmethan und Schwefel auf 240—250° (ZIEGLER, *B.* 21, 780). $2CH_2(C_6H_5)_2 + S = C_{26}H_{20} + 2H_2S$. Bei der Destillation von Diphenylbrommethan (BOISSIEU, *Bl.* 49, 681). Entsteht, neben viel Triphenylmethan, beim Behandeln eines Gemenges von Chloroform und Benzol mit $AlCl_3$ (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1526). $2CHCl_3 + 4C_6H_6 = C_{26}H_{20} + 6HCl$. Entsteht, neben Tetraphenyläthan, beim Erhitzen von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 310). Der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ (S. 247) ist vielleicht Tetraphenyläthylen. — Spiefsige Krystalle (aus Benzol). Trikline Krystalle (HINTZE, *A.* 235, 222). Schmelzp.: 221° (B.; ST.). Siedep.: 415—425° (DELACRE, *Privatmitth.*). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Benzol. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, erst α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ und dann Benzophenon. Mit $KMnO_4$ (und Essigsäure) entsteht β-Benzpinakolin. Mit Brom entsteht $C_{26}H_{15}Br_5$ (?).

Tetrasulfonsäure. *D.* Durch Erhitzen von $C_{26}H_{20}$ mit Vitriolöl (BEHR, *B.* 5, 278). — Giebt, beim Schmelzen mit Kali, das Phenol $C_{26}H_{16}(OH)_4$. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nicht.

2. ***Dihydrodiphenylanthracen*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Triphenylmethan, beim Erwärmen von 1000 g Benzol mit 200 g $1^1,1^1$-Dichlortoluol $C_6H_5.CHCl_2$ und 25 g $AlCl_3$ (LINEBARGER, *Am.* 13, 557). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 164,2°; Siedep.: 437°.

Diphenylanthracenbromid $C_{26}H_{18}Br_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CBr(C_6H_5)\\CBr(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 5 g Dihydrodiphenylanthracen, gelöst in 200 g $CHCl_3$, mit 4 g Brom (LINEBARGER). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 127° unter Zersetzung.

3. Dibenzylanthracenhydrür $C_{28}H_{24} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\C(CH_2.C_6H_5)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei der Reduktion von Dibenzylanthron $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(CH_2.C_6H_5)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ durch Jodwasserstoff und Phosphor (HALLGARTEN, *B.* 21, 2509). — Feine Krystalle. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol und Benzol.

4. Tetratolyläthylen $C_{30}H_{28} = (CH_3.C_6H_4)_2.C:C(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Toluol, Chloroform und $AlCl_3$ (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1528). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 215°.

Ist Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ (?).

5. Tetraxyläthylen $C_{34}H_{36} = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.C:C[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Xylol, $CHCl_3$ und $AlCl_3$ (SCHWARZ). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 244—245°.

O. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-34}.

1. α-Dinaphtyldiacetylen $C_{24}H_{14} = C_{10}H_7.C:C.C:C.C_{10}H_7$. *B.* Beim Schütteln der Kupferverbindung des α-Naphtylacetylens $C_{10}H_7.C:CH$ mit alkoholischem NH_3 (und Luft) (LEROY, *Bl.* [3] 7, 644). — Schmelzp.: 171°. Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Pikrat $C_{24}H_{14}.C_6H_3N_3O_7$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 180°.

2. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ siehe Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$.

3. Phenyl-Di-α-Naphtylmethan $C_{27}H_{20} = C_6H_5.CH(C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-Di-α-Naphtylcarbinol mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 507). Beim Glühen des Ketons $(C_{10}H_7)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit Zinkstaub (ELBS). — Pulver. Schmilzt gegen 180°.

4. Dianthryltetrahydrür $C_{28}H_{22}$ siehe Dianthryl $C_{28}H_{18}$.

P. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-36}.

1. Dibiphenylenäthen $C_{26}H_{16} = \begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C:C\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben $C_{26}H_{14}$, beim Ueberleiten von Fluoren $C_{13}H_{10}$ über mäfsig erhitztes Bleioxyd (HARPE, VAN DORP, *B.* 8, 1049). Man behandelt das Gemenge mit Benzol + Alkohol, wobei zunächst $C_{26}H_{14}$ auskrystallisirt. Der gelöst bleibende Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$ wird aus Eisessig umkrystallisirt. Aus Fluoren, beim Erhitzen mit Brom (Chlor oder Schwefel) auf 240—300° (GRAEBE, *B.* 25, 3146). — Intensiv gelblichrothe Nadeln. Grofse, rothe, rhombische Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 383). Schmelzp.: 187—188° (kor.) (GR.). Bei der Oxydation entsteht Biphenylenketon. Siedet oberhalb 360°. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Fluoren.

Pikrat $C_{26}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Leicht zersetzbar.

Hydrür $C_{26}H_{18}$. *B.* Beim Behandeln einer siedenden alkoholischen Lösung von $C_{26}H_{16}$ mit Natriumamalgam (HARPE, DORP). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 241—242°.

2. Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{28}$. *B.* Entsteht, neben p-Diphenylbenzol u. s. w., beim Durchleiten eines äquivalenten Gemenges von Benzol und Toluol durch eine rothglühende, eiserne Röhre (CARNELLEY, *Soc.* 37, 713). — Wurde nicht völlig rein erhalten. In Alkohol leichter löslich als p-Diphenylbenzol. Siedep.: 404—427°. Giebt mit CrO_3 ein Chinon $C_{32}H_{26}O_2$.

Q. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-38}.

1. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{14}$. *B.* Entsteht, neben $C_{26}H_{16}$ (s. d.), beim Ueberleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd (HARPE, DORP, *B.* 8, 1049). — Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 270°.

2. Bianthranyl (Bianthryl) $C_{28}H_{18} = C_6H_4\!<\!\!\begin{matrix}C\\ CH\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4.C_6H_4\!<\!\!\begin{matrix}C\\ CH\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Anthrapinakon mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (K. SCHULZE, *B.* 18, 3035). $CH_2\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2 = C_{28}H_{18} + 2H_2O$. Bei einstündigem Kochen von (je 10 g) Anthrachinon mit (40 g) Sn und Eisessig, unter Zusatz von rauch. Salzsäure (LIEBERMANN, GIMBEL, *B.* 20, 1855). Der gebildete Niederschlag wird aus Toluol umkrystallisirt. — Blättchen. Schmelzp.: 300°. Liefert, mit Phosphor und HJ, bei 200°, Anthracendihydrür $C_{14}H_{12}$ (SACHSE, *B.* 21, 2512). Beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht Bianthryltetrahydrür $C_{28}H_{22}$.

Bianthryltetrahydrür $C_{28}H_{22}$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von (2 g) Bianthryl mit (150 g) Natriumamalgam (mit 4% Na) und Alkohol (SACHSE, *B.* 21, 2512). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 248—249°. Sublimirbar. Leicht löslich in heifsem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Liefert, mit Brom, Dibromanthracen.

Dichlorbianthryl $C_{28}H_{16}Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dinitrobianthryl mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) auf 180° (SACHSE, *B.* 21, 2513). — Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 300°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren blau.

Dichlorbianthryloktochlorid $C_{28}H_{16}Cl_{10} = C_{28}H_{16}Cl_2.Cl_8$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von (1 Thl.) Bianthryl in 30 Thln. $CHCl_3$ (SACHSE, *B.* 21, 1183). Man verdunstet das Chloroform an der Luft, löst den Rückstand in Aether + Ligroïn, filtrirt von unlöslichem Dichloranthracentetrachlorid ab und fällt das Filtrat durch Ligroïn. — Mikroskopische Täfelchen. Zersetzt sich gegen 80°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Verliert

beim Aufbewahren langsam Salzsäure. Geht, durch Kochen mit alkoholischem Kali, in Hexachlordianthrol über.

Hexachlorbianthryl $C_{28}H_{12}Cl_6$. *B.* Bei 1—2stündigem Kochen von Dichlorbianthryloktochlorid mit alkoholischem Kali (SACHSE, *B.* 21, 1183). — Grüngelbe, mikroskopische Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 308—310°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig.

Dibrombianthryl $C_{28}H_{16}Br_2$. *B.* Aus Bianthryl, gelöst in CS_2, und (2 Mol.) Brom (LIEBERMANN, GIMBEL, *B.* 20, 1855). Man kocht das Produkt mit Eisessig aus und krystallisirt es aus Toluol um. Entsteht auch beim Eintröpfeln von Brom (verdünnt mit Eisessig) in eine siedende eisessigsaure Lösung von Dinitrobianthryl (SACHSE, *B.* 21, 2513). — Honiggelbe Säulen. Schmilzt überhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

Dibrombianthrylokobromid $C_{28}H_{16}Br_{10} = C_{28}H_{16}Br_2.Br_8$. *B.* Aus Bianthryl und Brom (SACHSE, *B.* 21, 1184). Man löst, nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms und Auswaschen mit Ligroïn, in Benzol, filtrirt und fällt aus dem Filtrat, durch wenig Ligroïn, Harz, dann durch überschüssiges Ligroïn das Dibrombianthryloktobromid. — Mikroskopische Blättchen. Schmilzt bei 156—160° unter Abspaltung von Brom. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Aether, schwer in Alkohol und Eisessig.

Dinitrobianthryl $C_{28}H_{16}(NO_2)_2$. *B.* 1 Thl. Bianthryl, suspendirt in 5 Thln. Eisessig, wird allmählich mit 2 Thln. einer Mischung aus 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 1 Vol. Eisessig vermischt (GIMBEL, *B.* 20, 2433). Man erwärmt schliefslich einige Minuten lang gelinde, löst den mit wenig kaltem Eisessig gewaschenen Niederschlag in Benzol und fällt durch Ligroïn. — Schwefelgelbe, kleine Nadeln oder Säulen. Schmilzt bei 337° unter Zersetzung. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Erhitzen auf 180°, mit HCl Dichlorbianthryl. Mit Brom entsteht Dibrombianthryl. Wird von CrO_3 und Eisessig glatt zu Anthrachinon oxydirt.

3. Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{22} = \begin{matrix} C_6H_5.C \\ \vdots \\ C_6H_5.C \end{matrix} \!\!>\! CH.CH \!<\!\! \begin{matrix} C.C_6H_5 \\ \vdots \\ C.C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Dibenzylmethan, bei 3stündigem Erhitzen auf 265° von Dibenzylcarbinol mit CH_3J (BOGDANOWSKY, *B.* 25, 1273). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 268—269°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in siedendem $CHCl_3$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{32}H_{26}$.

1. ***α-Dypnopinalkolen*** $\begin{matrix} CH_2.C(C_6H_5):CH.C.C_6H_5 \\ \vdots \\ CH_2.C(C_6H_5):CH.C.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Dypnopinalkohol $C_{32}H_{28}O$ und Acetylchlorid (DELACRE, *Privatmitth.*). Bei mehrtägigem Kochen von 2 Thln. Dypnon $CH_3.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$ mit 1 Thl. Zinkäthyl und Aether (D.). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95,5—96°. Zersetzt sich, bei der Destillation, unter Abscheidung von 1,3,5-Triphenylbenzol.

2. ***Pentaphenyläthan*** $(C_6H_5)_3.C.CH(C_6H_5)_2$.

Pentaphenylchloräthan $C_{32}H_{25}Cl = (C_6H_5)_5.C_2Cl$. *B.* Beim Behandeln eines, in Aether gelösten, Gemisches von Benzol und CCl_4 mit Natrium (GUARESCHI, *J.* 1877, 403). — Schmelzp.: 120—125°. Siedet oberhalb 340°.

R. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-40}.

1. Carbopetrocen $C_{24}H_8$ (?). *V.* Findet sich in den zuletzt überdestillirenden Antheilen des amerikanischen Petroleums, wenn die Destillation bis zur Coaksbildung fortgesetzt wird. Das hierbei übergehende grünliche, feste Produkt — **Petrocen** genannt — ist ein komplexes Gemenge (PRUNIER, *A. ch.* [5] 17, 28).

Untersuchung des Petrocens (PRUNIER). Das Petrocen wird mit Alkohol (von 94%) ausgekocht und die Lösungen heifs filtrirt. Hierdurch werden Paraffine und etwas Anthracen ausgezogen. Das in heifsem Alkohol Unlösliche bildet ²/₃ des Rohproduktes; kalter Aether entzieht ihm Pyren, Fluoranthen und Anthracen. Wird das Ungelöste nun mit CS_2 (oder $CHCl_3$) behandelt, und zwar erst in der Kälte und dann in der Wärme, so werden Chrysen, Chrysochinon u. a. Körper ausgezogen. Was nun ungelöst zurück bleibt, wird mit Benzol ausgekocht, worin es sich fast vollständig löst. Aus der Benzollösung krystallisiren, beim Erkalten und Koncentriren, gelbe, hochschmelzende Kohlenwasserstoffe, die man entfernt. Die Benzollösung hinterlässt, bei weiterem Eindampfen, eine dickliche Flüssigkeit, welche man mit dem 5—6fachen Volumen Alkohol schüttelt. Es

entsteht hierdurch ein fester Niederschlag, den man in sehr viel kochendem Ligroïn (Siedep.: 100°) löst. Was beim Erkalten auskrystallisirt, ist ein Gemenge von Petrocin $C_{12}H_8$ (?) mit dem Kohlenwasserstoffe C_7H_4 (?). Kochender Eisessig löst aus diesem Gemenge den kleineren Antheil, das Petrocin (S. 244), und hinterlässt den Kohlenwasserstoff C_7H_4.

Bestandtheile des Petrocens: SADTLER, CARTER, *Am.* 1, 30.

Kohlenwasserstoff C_7H_4 (?). Krystallkörner oder Pulver. Schmelzp.: 119°; spec. Gew. = 1,096 bei 15°. Unlöslich in kochendem Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und CS_2 und in heifsem Ligroïn. Wird von Chromsäure äufserst schwer angegriffen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Carbopetrocen $C_{24}H_8$. *D.* Das Rohpetrocen wird destillirt und die am höchsten siedenden Antheile mit Lösungsmitteln behandelt. Die Antheile mit dem höchsten Schmelzpunkt (200—240°) bilden das rohe Carbopetrocen (PRUNIER). Das Produkt wird zunächst durch Auskochen mit Alkohol von Anthracen befreit, dann mit kaltem Ligroïn und hierauf mit Aether gewaschen, bis letzterer sich nur blassgelb färbt. Nun wird wieder mit Alkohol (von 95%) und dann mit Chloroform ausgekocht. Das Unlösliche giebt jetzt an kochenden Alkohol Carbopetrocen ab. — Blättchen oder sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in CS_2 und in heifsem Ligroïn oder Benzol, schwer löslich in heifsem Chloroform, leichter in Eisessig. Besitzt eine blauviolette Fluorescenz, welche verschwindet, wenn die Lösungen dem Lichte ausgesetzt werden. Chromsäure wirkt leicht ein und erzeugt einen ziegelrothen, in Benzol löslichen Körper. Verbindet sich leicht und in mehreren Verhältnissen mit Pikrinsäure.

Pikrate. $C_{24}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. *D.* Durch Auflösen der Komponenten in Chloroform. — Kleine, orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 185°. — $C_{24}H_8.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 135°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Bestandtheile der bei der Destillation von amerikanischem Petroleum hinterbleibenden Coaks: PRUNIER, VARENNE, *Bl.* 33, 567. Durch CS_2 haben P. und V. aus diesen Coaks einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_2$ (?) isolirt (*J.* 1880, 435).

2. Dypnopinakolen $C_{32}H_{24} = \frac{CH.C(C_6H_5):CH.C.C_6H_5}{\ddot{C}H.C(C_6H_5):CH.\ddot{C}.C_6H_5}$. *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 2,35 g *α*- oder *β*-Dypnopinakolin mit 75 g alkoholischer Salzsäure, im Rohr, auf 100° (DELACRE). – Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—200,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

S. Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-54}.

o-Kohlenwasserstoff $C_{50}H_{46} = C_6H_4[C(CH_2.C_6H_5)_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalsäureanhydrid mit Benzylchlorid und Zinkstaub (KÖTHE, *A.* 248, 68). — Amorph. Schmelzpunkt: 72—73°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Alkohol, löslich in Aether und Benzol.

T. Kohlenwasserstoffe von unbekannter Zusammensetzung.

I. Chrysogen. *V.* Im Rohanthracen (FRITZSCHE, *Z.* 1866, 139). — *D.* Das Rohanthracen wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, dann mit Aether gewaschen und wieder aus Benzol umkrystallisirt. — Verwachsene, orangefarbene Tafeln (aus Benzol oder Essigsäure). Schmelzp.: 280—290°. Löslich in 2500 Thln. kaltem und in 500 Thln. kochendem Benzol; in 2000 Thln. kochendem Eisessig und in 10 000 Thln. kalter Essigsäure, noch weniger löslich in Aether und Alkohol. — Hält, nach Abzug von 2,3% Asche, C = 94,3—95,0; H = 4,7—5,7%. Chrysogen, in kleinen Mengen farblosen Kohlenwasserstoffen zugesetzt, färbt diese stark gelb. Die Lösungen des Chrysogens werden an der Sonne gebleicht. Das entfärbte Chrysogen wird beim Schmelzen wieder orangegelb. — Giebt mit Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reagenz) eine in feinen, olivenfarbenen, goldglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung.

2. Ein **Kohlenwasserstoff** $(C_4H_3)_x$ findet sich in den letzten Antheilen der Destillationsprodukte des Petroleums von Sagara (Japan) (DIVERS, NAKAMURA, *Soc.* 47, 925). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 280—285°. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Alkohol, Ligroïn. Mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht zunächst ein orangerothes Chinon. Brom entwickelt HBr. - Das Pikrat ist rothbraun, krystallinisch und zersetzt sich beim Waschen mit Wasser oder Alkohol.

V. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Der Eintritt der NH_2-Gruppe an die Stelle von Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} bewirkt die Bildung von basischen Körpern. Weil der Eintritt der NH_2-Gruppe sowohl in den aromatischen Kern wie in die Seitenkette erfolgen kann, so ergiebt sich daraus die Existenz zweier Reihen isomerer Basen, welche sich in vielen Reaktionen sehr scharf von einander unterscheiden:

$NH_2.C_6H_4.CH_3$ Toluidin — $C_6H_5.CH_2.NH_2$ Benzylamin.

Befindet sich die NH_2-Gruppe in der Seitenkette (ex-Basen), so haben wir es mit Derivaten der aromatischen Alkohole zu thun, mit Basen, welche ganz dem Aethylamin und seinen Homologen in der Fettreihe entsprechen. Dem Aethylamin analog entsteht das Benzylamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Salzsäureester des Benzylalkohols:

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5.CH_2Cl} + NH_3 = \underset{\text{Salzsaures Benzylamin}}{C_6H_5.CH_2(NH_2).HCl}$$

bei der Zersetzung von Benzylcarbonimid mit Kali:

$$C_6H_5.CH_2.N.CO + 2KHO = C_6H_5.CH_2.NH_2 + K_2CO_3$$

bei der Reduktion von Benzonitril u. s. w.:

$$C_6H_5.CN + H_4 = C_6H_5.CH_2.NH_2.$$

Beim Behandeln der Lösungen von Verbindungen der aromatischen Aldehyde mit NH_3 und Basen mit Natriumamalgam (O. Fischer, *A.* 241, 329). Hierbei entstehen auch sekundäre ex-Basen. $(C_6H_5.CH)_3N_2 + H_6 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + (C_6H_5.CH_2)_2NH$. — $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3 + H_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$.

Bei der Reduktion von Thioamiden mit Zink und Salzsäure. $C_6H_5.CS.NH_2 + H_4 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S$. Hierbei folgen aber, in untergeordneter Menge, Nebenreaktionen (Bamberger, Lodter. *B.* 21, 51). $2R.CS.NH_2 + H_{10} = R.CH_2.CH_2.R + 2H_2S + 2NH_3$ und $2R.CS.NH_2 + H_8 = R.CH:CH.R + 2H_2S + 2NH_3$.

Das Benzylamin ist ein stark kaustischer Körper, der rothe Lackmustinktur bläut und aus der Luft Kohlensäure anzieht. Seine Derivate entsprechen ganz jenen des Aethylamins. Mit dem Benzylamin isomer ist das Toluidin, welches als Diderivat des Benzols in drei isomeren Formen vorkommt. Das Aminoderivat des Benzols $C_6H_5.NH_2$ heifst **Anilin und kann natürlich keine isomeren Formen haben.**

Das Anilin und seine Homologen, welche die NH_2-Gruppe im Kern enthalten, bläuen nicht die geröthete Lackmustinktur, ziehen keine Kohlensäure aus der Luft an und lösen sich sehr wenig in Wasser (Benzylamin ist in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar). Noch auffallender ist das Verhalten beider Reihen von Basen gegen salpetrige Säure. Nur das Anilin und seine (primären) Homologen (mit NH_2 im aromatischen Kern) liefern hierbei Azo- und Diazoderivate (s. d.). Auf die Homologen des Anilins mit NH_2 in der Seitenkette, z. B. Benzylamin $C_6H_5.CH_2.NH_2$, wirkt salpetrige Säure, bei starker Abkühlung, überhaupt nicht ein (Trennung dieser Basen von jenen mit NH_2 im aromatischen Kerne) (E. Fischer, *B.* 19, 1929). Bei der Beständigkeit der aromatischen Haloïdderivate kann das Anilin nicht erhalten werden durch Behandeln von Chlorbenzol C_6H_5Cl u. s. w. mit Ammoniak. Dafür bietet die Reduktion der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ein bequemes Mittel zur Darstellung des Anilins und seiner Homologen. Diese Reaktion wurde von Zinin (*A.* 44, 283) entdeckt, welcher sie mittelst alkoholischen Schwefelammoniums ausführte: $C_6H_5(NO_2) + 3H_2S = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O + S_3$. Später sind eine Reihe anderer Reagenzien aufgefunden worden, welche die gleiche Reduktion bewirken und billiger und bequemer in der Anwendung sind. So vor allem das von Béchamp (*A. ch.* [3] 42. 401) vorgeschlagene Gemenge von Eisenfeilspänen und Essigsäure. Noch glatter wirkt das Gemenge von Zinn und koncentrirter Salzsäure oder namentlich eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür. $C_6H_5NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5(NH_2) + 3SnCl_4 + 2H_2O$. Endlich verdient noch der Jodwasserstoff eine Erwähnung. Man wendet ihn für sich oder mit Phosphor gemengt an. $C_6H_5.NO_2 + 6HJ = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + J_6$. Für Versuche im Kleinen bleibt die Zinnchlorürlösung stets das ausgiebigste Reagenz. Auch durch Zink und HCl können Nitro-

körper in Aminokörper umgewandelt werden; dabei werden aber stets chlorhaltige Nebenprodukte gebildet (z. B. aus m-Nitrotoluol: Chlortoluidin), was bei den Reduktionen durch Fe (oder Sn) (und HCl) nicht stattfindet (Kock, *B.* 20, 1568).

Während die Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen durch Ammoniak nicht angegriffen werden, gelingt eine solche Reaktion aber häufig bei den Halogennitroderivaten. Aus verschiedenen isomeren Dibromnitrobenzolen können, durch Erhitzen mit Ammoniak, Bromnitraniline gebildet werden. $C_6H_3Br_2(NO_2) + 2NH_3 = C_6H_3Br(NO_2).NH_2 + NH_3.HBr$.

Das Anilin und seine Homologen können aus den Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gebildet werden, indem man die Kaliumsalze dieser Säuren mit Natriumamid erhitzt (Jackson, Wing, *B.* 19, 902). $C_6H_5.SO_3K + Na.NH_2 = C_6H_5.NH_2 + NaKSO_3$. Sie entstehen ferner, in gleicher Weise wie die Basen $C_nH_{2n+3}N$, durch Behandeln der alkoholischen Lösungen der Phenylhydrazinderivate der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ und Ketone $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumamalgam und Eisessig (Tafel, *B.* 19, 1928). $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5 + H_4 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + NH_2.C_6H_5$.

Die Hydroxylaminderivate der (aromatischen) Ketone verwandeln sich, durch Erwärmen mit Vitriolöl, mit salzsäurehaltigem Eisessig, Acetylchlorid u. s. w., in die isomeren Säurederivate der (aromatischen) Basen um. $CH_3.C(N.OH).C_6H_5 = CH_3.CO.NH.C_6H_5$.

Anilin und seine Homologen können auch durch Behandeln von Phenolen mit Ammoniak erhalten werden. $C_nH_{2n-7}.OH + NH_3 = C_nH_{2n-7}.NH_2 + H_2O$. Die Reaktion erfolgt, bei Anwendung blos von NH_3, erst bei hoher Temperatur und ist dann nicht vollständig. Durch Zusatz eines wasserentziehenden Mittels ($CaCl_2$, besonders $ZnCl_2$, P_2O_5) geht die Reaktion erheblich leichter vor sich. Auch unter Anwendung von organischen Basen, an die Stelle von NH_3, gelingt dieselbe. So bildet sich z. B. beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzinkanilin auf 260° Diphenylamin. $C_6H_5.OH + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2NH + H_2O$. Sehr leicht erfolgt eine solche Reaktion bei Nitrosophenolen durch Erwärmen derselben mit Ammoniaksalzen. $C_6H_4(NO).OH + NH_3 = C_6H_4(NO).NH_2 + H_2O$. Verwendet man Alkohole an der Stelle von Phenolen, so erfolgt der Eintritt des Alkyls in den Kern und nicht in die Aminogruppe. So entsteht beim Erhitzen eines Gemenges aus Anilin, Aethylalkohol und $ZnCl_2$ nicht Aethylanilin, sondern p-Aminoäthylbenzol. $C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.C_6H_4.NH_2 + H_2O$. Der Eintritt des Alkyls scheint stets an der p-Stelle (zur Aminogruppe) stattzufinden.

Die Bildung des Anilins, durch Erhitzen von p-Aminobenzoësäure mit Kali, entspricht den analogen Bildungen der Basen $C_nH_{2n+3}N$ aus den Aminosäuren der Fettreihe. $NH_2.C_6H_4.CO_2H = NH_2.C_6H_5 + CO_2$.

Die Homologen des Anilins können auch aus den Alkylderivaten des Anilins dargestellt werden. So kann aus Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ Dimethyltoluidin $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2$ erhalten werden u. s. w. (s. Alkylderivate des Anilins).

Obgleich das Anilin nicht Lackmus bläut, trägt es doch einen ausgesprochen basischen Charakter. Es verbindet sich direkt mit Säuren zu sauer reagirenden, aber beständigen, Salzen. Doch werden das Anilin und die analogen Basen aus ihren Salzen durch Alkalien, schon in der Kälte, völlig ausgetrieben. Es lässt sich dies sowohl thermochemisch (Berthelot; Thomsen) nachweisen, als auch durch Titriren mit Alkalien, in Gegenwart von Phenolphtaleïn, das mit den Basen keine Färbung erzeugt (Menschutkin, *B.* 16, 316). Anilin liefert Additionsprodukte mit Chloriden schwerer Metalle. Der Wasserstoff in der NH_2-Gruppe kann, genau wie beim Aethylamin, durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden (s. Alkyl-, resp. Säurederivate des Anilins; Anilin und Aldehyde). Dabei verleugnet das Anilin aber seine Zugehörigkeit zur aromatischen Reihe nicht. Es liefert mit grosser Leichtigkeit Substitutionsprodukte, d. h. Derivate, in welchen der Wasserstoff des Kerns durch Cl, Br, NO_2 u. s. w. vertreten ist. Ferner zeigen das Anilin und seine Derivate einen hohen Siedepunkt und geringe Löslichkeit in Wasser. Für das Anilin und seine Homologen ist charakteristisch, dass sie sich an der Luft bräunen. Das Anilin und seine Homologen absorbiren, in alkoholischer Lösung, leicht Cyan und liefern Additionsprodukte, welche als Oxalyliminoderivate aufzufassen sind:

$$2C_6H_5.NH_2 + (CN)_2 = \begin{matrix} C_6H_5.NH.C:NH \\ C_6H_5.NH.\dot{C}:NH \end{matrix}.$$

Kocht man diese Additionsprodukte mit Eisessig, so entstehen Oxamidderivate:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.C:NH \\ C_6H_5.NH.\dot{C}:NH \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.NH.CO \\ C_6H_5.NH.\dot{C}O \end{matrix} + 2NH_3$$

und

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.CO \\ C_6H_5.NH.\dot{C}O \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} C_6H_5.NH.CO \\ NH_2.\dot{C}O \end{matrix} + C_6H_5.NH_2.$$

Die Anlagerung von Cyan gelingt aber nur bei primären Basen; sekundäre Basen, wie Methylanilin $C_6H_5.NH.CH_3$ oder Diphenylamin, verbinden sich nicht mit Cyan. Von den Substitutionsprodukten primärer Basen sind auch nur die Monosubstitutionsprodukte (p-Bromanilin, m-Nitranilin) fähig, sich mit Cyan zu verbinden (SENF, *J. pr.* [2] 35, 529). Di- und Tribromanilin nehmen kein Cyan auf.

Siliciumchlorid wirkt auf Anilin — und überhaupt auf primäre Amine — lebhaft ein, nach der Gleichung: $SiCl_4 + 4C_6H_5.NH_2 = SiCl_2(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2.HCl$. Die entstandenen Siliciumverbindungen bleiben im Benzol gelöst. Sie sind amorph und werden durch heifses Wasser lebhaft zersetzt in Kieselsäure und salzsaures Anilin u. s. w.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die sauren Salze der Malonsäure oder der alkylirten Malonsäuren entstehen zweifach gechlorte Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $CH_2(CO_2H)_2.C_6H_5(NH_2) + 3PCl_5 = CHCl_2.CO.NH(C_6H_5) + CO_2 + POCl_3 + 2PCl_3 + 4HCl$. Bei den Salzen der alkylirten Malonsäure resultiren daneben noch Oxychinolinderivate. $C_2H_5.CH(CO_2H)_2.C_6H_5(NH_2) + 3PCl_5 = C_{11}H_{10}ClNO + 5HCl + 3POCl_3$.

Beim Erhitzen von Anilin oder dessen Homologen mit Glycerin (oder Glykol), Vitriolöl und Nitrobenzol (als Oxydationsmittel) entstehen Chinolinbasen $C_nH_{2n-11}N$. Die Reaktion beruht unzweifelhaft auf der Einwirkung vorher gebildeter Aldehyde und gelingt auch direkt bei Anwendung von Paraldehyd (anstatt von Glykol). $C_6H_5.NH_2 + C_3H_4O$ (Akroleïn) $+ O = C_9H_7N + 2H_2O$.

Bei anhaltendem Einleiten von NO in alkoholische Lösungen der dialkylirten (tertiären) Basen entstehen Azyline. $2C_6H_5.NR_2 + 2NO = C_{12}H_8N_4.R_4 + H_2O + O$ (s. Diaminoazobenzol).

Verhalten der Basen gegen Benzotrichlorid: s. Bd. II, S. 48. — Umwandlung der Aminoderivate in Nitroderivate s. S. 79.

Relative Affinitätsgrösse der Basen: LELLMANN, GÖRTZ, *A.* 274, 139. Basen, in denen CH_3 in p-Stellung zum Stickstoff steht, sind stärkere Basen, als die isomeren o- oder m-Derivate. Bei dem isomeren Bromanilin wächst die Basizität vom o- bis zum p-Derivat.

Abgesehen von der Reihe des Anilins und des Benzylamins giebt es noch eine andere Reihe isomerer Basen von der Formel $C_nH_{2n-5}N$, nämlich die Pyridinbasen.

1. Anilin (Aminophen) $C_6H_7N = C_6H_5.NH_2$. *B.* Bei der Destillation des Indigo (Anil ist eine spanische Bezeichnung des Indigos) für sich (UNVERDORBEN, *P.* 8, 397) oder besser mit Kali (FRITZSCHE, *A.* 36, 84; 39, 76). Findet sich im Steinkohlentheer (RUNGE, *P.* 31, 65; 32, 331) und im thierischen Oele (ANDERSON, *A.* 70, 32). Die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin kann bewirkt werden [aufser durch $(NH_4)_2S$ (ZININ), $SnCl_2$ u. s. w. — s. S. 306] durch Zink und Salzsäure (HOFMANN, *A.* 55, 200), durch Zinkstaub und Wasser (KREMER, *J.* 1863, 410), arsenige Säure und Natron (WÖHLER, *A.* 102, 127), Traubenzucker und koncentrirte Kalilauge (VOHL, *J.* 1863, 410), $Zn(C_2H_5)_2$ (BEWAD, *Ж.* 20, 133). Anilin entsteht ferner bei der Destillation von Isatin (HOFFMANN, *A.* 53, 11) oder o-Aminobenzoësäure mit Kali. Beim Erhitzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Natriumamid (JACKSON, WING, *B.* 19, 903). Beim Erhitzen von Phenol mit $ZnCl_2.2NH_3$ auf 300° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1298). Die Ausbeute an Anilin steigt, wenn man dem Gemenge NH_4Cl zusetzt oder auf 330° erhitzt (MERZ, MÜLLER, *B.* 19, 2916). — *D.* Die Darstellung des Anilins im Grofsen geschieht durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisendrehspänen und Salzsäure (oder Essigsäure). Man giebt zuletzt Kalk hinzu und destillirt das Anilin ab. Wirken Essigsäure und Eisen unter Druck (von z. B. 8½ Atmosphären) auf Nitrobenzol ein, so zerfällt das gebildete Anilin gröfstentheils gleich weiter in NH_3 und in Benzol (SCHEURER, *Bl.* 1862, 43). $C_6H_5.NH_2 + H_2 = C_6H_6 + NH_3$. Diente zur Darstellung ein aus reinem Benzol bereitetes Nitrobenzol, so ist natürlich auch das erhaltene Anilin rein. Die Scheidung des Anilins, namentlich vom o-Toluidin, ist bei den Toluidinen beschrieben. Bei Versuchen in kleinem Mafsstabe führt man das rektificirte Anilin in Acetanilid über, reinigt dieses durch Destilliren, Waschen mit CS_2 und Umkrystallisiren aus Wasser (oder 50procentiger Essigsäure). Das reine Acetanilid wird durch Kochen mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt (vgl. STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 425).

Quantitative Bestimmung. Man löst 7—8 g Anilin in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt die Lösung auf 100 ccm. 10 ccm dieser Lösung werden bei 0° mit (1 Mol.) $NaNO_2$ versetzt und dann durch das Natriumsalz der β-Naphtol-α-Disulfonsäure (R-Säure) ein Azofarbstoff gefällt (REVERDIN, HARPE, *B.* 22, 1004).

Anwendung des Anilins in der qualitativen Analyse: LAAR, *B.* 15, 2086.

Anilin ist ein schwach aromatisch riechendes Oel. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei −8° (LUCIUS, *B.* 5, 154). Siedep.: 182,5—182,6° bei 738,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 187); 183,7° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 221). Spec. Gew. = 1,0361 bei 0° (KOPP); 1,03790 bei 0° und 1,02763 bei 11,63°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Siedep.: 71°

bei 9 mm; 86° bei 23,4 mm; 92,4° bei 32,98 mm; 103,8° bei 58,8 mm; 110,1° bei 87,02 mm; 182° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 84). Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 655. Mol.-Brechungsvermögen = 50 (BRÜHL). Spec. Gewicht bei t° 4° = 1,038520—$0,0_3$7952.t—$0,0_5$144.t^2; Brechungskoëfficient μ^t_D = 1,596976 —$0,0_3$51773.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236) Mol.-Verbrennungswärme = 817,8 Cal. (bei konst. Vol.) (PETIT, *A. ch.* [6] 18 149). Neutralisationswärme durch verschiedene Säuren: VIGNON, *Bl.* 50, 156. Wahre spec. Wärme bei t° = 0,4706 + $0,0_3$ 7.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 383). Anilin löst sich in 31 Thln. Wasser von 12,5°. Beim Schütteln von Anilin mit Wasser löst sich Anilin im Wasser, das ungelöste Anilin hat aber ebenfalls Wasser aufgenommen. 100 Thle. einer wässerigen Anilinlösung halten bei 16° 3,11, bei 56° 3,58 und bei 82° 5,18 Thle. Anilin. 100 Thle. einer Lösung von Wasser in Anilin halten bei 8° 4,58 Thle., bei 39° 5,43 und bei 68,6° 6,04 Thle. Wasser (W. ALEXEJEW, *B.* 10, 709). In der wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin löst sich Anilin um so leichter, je koncentrirter die Salzlösung ist. Eine 50procentige Lösung von salzsaurem Anilin mischt sich in jedem Verhältniss mit Anilin (LIDOW, *Ж.* 15, 424). Anilin mischt sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether u. s. w. Die wässerige Anilinlösung bläut zwar nicht die geröthete Lackmustinktur, aber der violette Farbstoff der Dahlien wird von Anilin in grün umgewandelt. Trotz dieser schwachen alkalischen Reaktion fällt das Anilin Eisenoxydul und -oxyd, Zinkoxyd und Thonerde aus ihren Salzen. Kali und Natron treiben das Anilin aus seinen Salzen aus, nicht aber Ammoniak; in der Wärme werden sogar Ammoniaksalze durch Anilin zerlegt.

Beim Durchleiten von Anilin durch eine glühende Glasröhre treten NH_3, CNH, C_6H_6, Benzonitril (HOFMANN, *J.* 1862, 335), Carbazol $C_{12}H_9N$ und Isobenzidin $C_{12}H_{12}N_2$ auf. Schleimsaures Anilin liefert bei der trocknen Destillation Phenylpyrrol (löslich in Benzol) und Tetroldianil $C_{16}H_{14}N_2$ (unlöslich in Benzol) (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch flüssiges Anilin entweicht ein Gas, das 26 % Acetylen, 65 % Wasserstoff, 5 % Stickstoff und 9 % Blausäure enthält (DESTREM, *Bl.* 42, 267). Beim Behandeln von Anilin mit Braunstein und Schwefelsäure tritt, neben Ammoniak, wenig Chinon auf (HOFMANN, *J.* 1863, 415). Mit Chromsäuregemisch liefert Anilin: Hydrochinon und Chinon. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt, liefert Anilin Chloranil und Trichlorphenol (HOFMANN, *A.* 47, 67; 53, 28). Kaliumpermanganat oxydirt, in neutraler Lösung, zu Nitrobenzol, in alkalischer Lösung, zu Azobenzol (GLASER, *A.* 142, 364), NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 10, 1936; 11, 1202). Beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxydlösung entstehen Azobenzol (LEEDS, *B.* 14, 1384), Azoxybenzol, p-Aminophenol und wenig Nitrobenzol (PRUD'HOMME, *Bl.* [3] 7, 622) und Dianilinochinonanil (SCHUNK, MARCHLEWSKI, *B.* 25, 3574). Bei der Oxydation einer sauren Lösung von Anilin durch $KMnO_4$ entsteht Anilinschwarz. Dies wird auch gebildet bei der Elektrolyse von Anilinsalzen, sowie bei der Einwirkung verschiedener Metallsalze auf Anilin (s. Anilinschwarz). Kalium erzeugt mit Anilin NH_3 und Azobenzol; mit Aethylanilin entsteht, unter diesen Verhältnissen, $C_2H_5.NH_2$ und Azobenzol (GIRARD, CAVENTOU, *Bl.* 28, 530). — Schwefel bildet beim Erhitzen mit Anilin Aminophenylsulfid (Thioanilin) $(C_6H_4.NH_2)_2.S$. Beim Eintragen von ClS in eine Lösung von Anilin in $CHCl_3$ entstehen Thioanilin und salzsaures Anilin; löst man das Anilin aber in CS_2, so entstehen nur salzsaures Anilin und Thiocarbanilid (EDELEANO, *Bl.* [3] 5, 173). Beim Erwärmen mit P_2S_5 entsteht ein Körper $C_{18}H_{38}N_3PS$ (s. Säureanilide). Aus Anilin und $PNCl_2$ entsteht der Körper $PN(NH.C_6H_5)_2$. $AsCl_3$ erzeugt Arsenanilinodichlorid $As.NH(C_6H_5).Cl_2$ und Arsendianilinochlorid $As(NH.C_6H_5)_2Cl$. Anilin verbindet sich direkt mit Chloriden schwerer Metalle. Ebenso mit Alkyljodiden, indem hierbei Alkylderivate des Anilins entstehen. Beim Kochen mit 1,3-Chlorbrompropan entsteht jedoch Julolidin $C_{12}H_{15}N$. Sehr lebhaft wirken Säurechloride ein und bilden Anilide der Säuren. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht wesentlich p-Anilinsulfonsäure $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. Das Verhalten des Anilins (und seiner Homologen) gegen salpetrige Säure ist eingehend bei den Azokörpern abgehandelt. — CS_2 verbindet sich mit Anilin zu Thiocarbanilid. Mit CCl_4S entsteht das Anilid $CCl_3S.NH(C_6H_5)$. Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit 1 Mol. Holzgeist auf 300° entstehen p-Toluidin, neben etwas m-Xylidin und Mesidin. Beim Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Isoamylalkohol entsteht Aminoisoamylbenzol $NH_2.C_6H_4.C_5H_{11}$. Beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und $ZnCl_2$ wird Skatol C_9H_9N gebildet. Beim Erhitzen von Anilin mit Mannit entsteht eine Base $C_{10}H_9N$ (?) (Siedep.: 275—280°), neben etwas α-Naphtylamin (EFFRONT, *J.* 1885, 1211). Beim Erhitzen von Dichloräther mit Anilin entsteht zunächst das Anilid $C_2H_3Cl.NC_6H_5$ (s. Aldehydderivate des Anilins) und, bei höherer Temperatur, Indol C_8H_7N. Beim Kochen von Anilin mit Chloressigsäure äthylester entsteht zunächst Phenylglycinester $NH(C_6H_5)CH_2.CO_2.C_2H_5$ und dann, in höherer Temperatur Diphenyldiketopiperazin $C_{16}H_{14}N_2O_2$. Phenylglycinphenylamino-

essigsäure $C_{16}H_{16}N_2O_3$ u. s. w. Mit Chloressigsäure entstehen Phenylglycin, Phenyliminodiessigsäure, Phenyliminodiessigsäureanilid und Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin $C_6H_5.N\langle{CH_2.CO \atop CO.CH_2}\rangle N:C_6H_5$. Brompropiolsäure erzeugt Aethenyldiphenylamidin und den Körper $C_{15}H_{14}N_2O_2$. Acetessigester verbindet sich, in der Kälte, mit Anilin zu Anilacetessigester $N(C_6H_5):C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$, der durch Säuren leicht wieder in Anilin und Acetessigester gespalten wird. Erhitzt man das Gemenge von Anilin und Acetessigester, im Rohr, auf 120°, so entsteht Anilacetessigsäureanilid, aus welchem, durch Vitriolöl, Oxylepidin $C_{10}H_8N.OH$ abgespalten wird (KNORR, *A.* 236, 73). Erhitzt man ein Gemisch von Anilin und Acetessigester stärker, so resultiren Alkohol, Aceton und ab-Diphenylharnstoff (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1098). Aus saurem malonsaurem Anilin und PCl_5 entsteht Dichloracetanilid. Aus saurem äthylmalonsaurem Anilin und PCl_5 entstehen Chloroxy-Py-3-Aethylchinolin $C_{11}H_{10}ClNO$, und Dichlorbutyranilid $C_6H_5.NH.C_4H_5Cl_2O$ (?) (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 20, 1237; 21, 300). Aus Aceton und salzsaurem Anilin entstehen bei 180° ein Dimethylchinolin $C_{11}H_{11}N$ und die Base $C_9H_{11}N$. Mit Cyangas verbindet sich das Anilin direkt. Chlorcyan erzeugt Diphenylguanidin und, bei Gegenwart von Aether, Cyananilid. Salzsaures Anilin liefert, beim Erhitzen mit Aethylencyanid, Diphenylsuccinimidin $C_2H_4.C_2.N_3H(C_6H_5)_2$. Knallquecksilber wird von Anilin sehr heftig zerlegt unter Bildung von Phenylharnstoff, Diphenylguanidin und freiem Quecksilber. Beim Erhitzen eines Gemenges von salzsaurem Anilin und Benzylchlorid mit $ZnCl_2$ entsteht Dibenzylaminodiphenylmethan $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(C_7H_7)_2$. Mit Benzotrichlorid liefert Anilin Benzenyldiphenylamidin $C_{19}H_{16}N_2$. Dieselbe Base resultirt aus salzsaurem Anilin und Mesityloxyd bei 130°. Die Anilinfarben entstehen nur in vereinzelten Fällen aus reinem Anilin. Zu ihrer Darstellung (z. B. von Fuchsin) dient für gewöhnlich ein Gemenge von Anilin und Toluidin. Beim Erhitzen von reinem Anilin auf 230° mit CCl_4 entstehen Triphenylguanidin und Rosanilin; — mit $SnCl_4$: Violanilin, Mauvanilin (und Rosanilin?); — mit $SiCl_4$: Violanilin und Triphenylendiaminblau (GIRARD, PABST, *Bl.* 34, 38).

Verhalten von Anilin gegen Epichlorhydrin: HÖRMANN, *B.* 15, 1541. — Anilin und PCl_3 s. Phosphorigsäureanilid.

Reaktionen auf Anilin. 1. Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb. 2. Mit Hypochloriten entsteht — in wässerigen Lösungen — eine purpurviolette Färbung (RUNGE). 3. Versetzt man eine sehr verdünnte wässerige Anilinlösung mit Chlorkalk und dann mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelammonium, so entsteht eine rosenrothe Färbung (noch bei 1 Thl. Anilin in 250 000 Thln. Wasser) (JACQUEMIN, *B.* 9, 1433). 4. Fügt man zur Lösung des Anilins in koncentrirter Schwefelsäure einen Tropfen einer wässerigen Kaliumdichromatlösung, so entsteht eine blaue, bald verschwindende Färbung (BEISSENHIRZ, *A.* 87, 376).

Verbindungen des Anilins mit Säuren. Bildungswärme der Anilinsalze: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 21, 355. — $C_6H_7N.HFl$ (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1067). — $C_6H_7.N.HCl$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt, bei langsamem Verdunsten, in grofsen Blättern. Schmelzp.: 192° (PINNER, *B.* 14, 1083) Spec. Gew. = 1,2215 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). — $2(C_6H_7N.HCl).SnCl_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 513). — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verdünnten oder warmen Lösungen) (HOFMANN, *A.* 47, 60). — $C_6H_7N.HCl.COPtCl_2$. Gelbe Blättchen (aus HCl). Schmilzt bei 210—212° unter Zersetzung (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* 24, 2429). Leicht löslich in Alkohol. — $2(C_6H_7N.HCl).CuCl_2$ (DESTREM). — $C_6H_7N.HCl.CuCl$ (SAGLIER, *J.* 1888, 1064). — $C_6H_7N.HClO_3$. Explodirt bei 75—76° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1066; vgl. GIRARD, L'HÔTE, *A. ch.* [6] 22, 404). — $C_6H_7N.HClO_4$ (B., C.; G., L'H.). — $C_6H_7N.HBr$ (H.). Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 512). — $C_6H_7N.HBr.CdBr_2$. Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL). — $C_6H_7N.HBr.CuBr$ (SAGLIER). — $C_6H_7N.HJ$ (HOFMANN). — $C_6H_7N.HJ + BiJ_3$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Weingeist: wird durch Wasser zersetzt (KRAUT, *A.* 210, 323). — $C_6H_7N.HJO_3$. Spec. Gew. = 1,48 bei 13° (BEAMER, CLARKE). — $2C_6H_7N.J_2O_5$. Blättchen (DITTE, *J.* 1887, 886). — $C_6H_7N.HNO_3$. Entwickelt, beim Erhitzen auf 190°, Nitranilin (BÉCHAMP, *J.* 1861, 495). Spec. Gew. = 1,358 bei 4° (SCHRÖDER). — $C_6H_7N.SO_2 = C_6H_5.NH.SO_2H$. Tafeln, sehr unbeständig (BÖSSNECK, *B.* 21, 1910; vgl. SCHIFF, *A.* 140, 125). — $(C_6H_7N)_2.H_2S_2O_6$ (MALCZEWSKY, *Ж.* 11, 364). — $(C_6H_7N)_2.H_2SO_4$. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Spec. Gew. = 1,377 bei 4° (SCHRÖDER). — $C_6H_7N.H_2SO_4$ (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3313). — $(C_6H_7N)_6.3H_2SO_4.HJ.J_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 384). — $C_6H_7N.H_2SeO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 95° (HINSBERG, *A.* 260, 46). Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_7N)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe monokline Prismen; 1000 Thle. H_2O lösen bei 15° 4,63 Thle. (GIRARD, *A. ch.* [6] 22, 403). — $C_6H_7N.2B_2O_3 + 2H_2O$. Blätter (DITTE). — Phosphate: NICHOLSON, *A.* 59, 213). — $(C_6H_7N)_2.H_3PO_4$. Blätter. Leicht löslich in Wasser, Aether und heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. — $C_6H_7N.H_3PO_4$ (?). — Anilin bildet mit Phosphorsäure nur

die beiden Salze: $(C_6H_7N)_2.H_3PO_4$ und $(C_6H_7N)_3.H_3PO_4$ (LEWY, *B.* 19, 1717). — $C_6H_7.N.HPO_3$. Amorph. — $(C_6H_7N)_2.H_4P_2O_7$. Nadeln, löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol oder Aether. — $C_6H_7N.HVdO_3 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 234); — $C_6H_7N.2HVdO_3 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (DITTE). — $(C_6H_7N)_2(HVdO_3)_3 + 7{}^1/_2H_2O$. Braune Nadeln (DITTE). — $2C_6H_7N.3MoO_3 + 5H_2O$. Prismen (DITTE, *J.* 1887, 885). — $2C_6H_7N.4WoO_3 + 3H_2O$. Lange, sehr leicht lösliche Nadeln (DITTE). — $(C_6H_7N)_2.H_2SiFl_6$. Leicht löslichi n Wasser (KNOP, *J.* 1858, 148).

Festes ameisensaures Anilin geht, schon beim Aufbewahren in der Kälte, in Formanilid über (TOBIAS, *B.* 15, 2867). — Monochloressigsaures Anilin. Nadeln. Schmelzp.: 88° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1067). — Dichloressigsaures Anilin $C_6H_7N.C_2H_2Cl_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 125°. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge, zum Theil in HCl, Ameisensäure und $C_6H_5.NC$ (CECH, SCHWEBEL, *B.* 10, 288; BEAMER, CLARKE). — Trichloressigsaures Anilin. Schmelzp.: 145° (BEAMER, CLARKE). — Carbonat. DITTE, *J.* 1887, 851.

Oxalsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_2H_2O_4$. Trikline Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 497). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen gröfstentheils in Wasser und Oxalanilid (GERHARDT; PIRIA, *J.* 1855, 540). — Bei der Destillation von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Oxalsäure (saures Anilinoxalat) entsteht wesentlich Formanilid, neben CO_2 und wenig CO, s-Diphenylcarbamid, HCN, Diphenylamin und Benzonitril (HOFMANN, *A.* 142, 121). — Sebacinsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_{10}H_{18}O_4$. Dünne, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 134° (GEHRING, *Soc.* 52, 822). Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Fumarsaures Anilin verändert sich nicht beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung im Wasserbade. — Saures maleïnsaures Anilin $C_6H_7N.C_4H_4O_4 + {}^1/_2H_2O$. Grofse, durchsichtige Prismen (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 147). Leicht löslich in Wasser; bei längerem Stehen der wässerigen Lösung entsteht Phenylasparaginsäure. — Saures chlorfumarsaures Anilin. Prismen. Schmelzp.: 178° (MICHAEL, *Am.* 9, 183). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Saures bromfumarsaures Anilin. Schmelzp.: 153—154° (MICHAEL, *Am.* 9, 187). — Saures brommaleïnsaures Anilin. Tafeln. Schmelzp.: 128—128,5° (MICHAEL, *Am.* 9, 185). — Mesakonsaures Anilin bleibt unzersetzt beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung (PERKIN, *B.* 14, 2547). — Citrakonsaures Anilin $C_5H_6O_4.C_6H_7N$. Durch Vermischen der ätherischen Lösungen der Komponenten scheidet sich das Salz als ein gallertartiger Niederschlag aus, der bald krystallinisch erstarrt (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 132). Leicht lös) lich in Wasser und Alkohol. Schmilzt bei 90°, dabei in Mesakonanilsäure übergehend. Durch Kochen mit Wasser wandelt es sich in Citrakonanil um. — Saures bromcitrakonsaures Anilin. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 120—121° (MICHAEL, *Am.* 9, 191). Geht bei mehrstündigem Stehen, unter Wasser, in das Anil $C_5H_3BrO_2.N.C_6H_5$ über. — Dichlormukonsaures Anilin $C_6H_4Cl_2O_4.2C_6H_7N$ (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 370). — Phosphodichlormukonsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_6H_{10}Cl_2P_2O_{12}$ (bei 100°). Niederschlag; Prismen (aus Wasser) (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 30). — Saures äpfelsaures Anilin $C_6H_7N.C_4H_6O_5$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 143—144° (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 140). Liefert, bei der trocknen Destillation, Maleïnsäure und Maleïnanilid. — Krokonsaures Anilin $C_5H_2O_5.2C_6H_7N$. Hellgelbe Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 772). — Cholsaures Anilin $C_{25}H_{42}O_5.C_6H_7N$. Nadeln. Erweicht bei 125° und schmilzt bei 140° (LATSCHINOW, *B.* 20, 3282). — Anilinbrechweinstein $C_4H_4O_6(Sb.OH).C_6H_7N$. Prismen. Spec. Gew. = 1,890 bei 11° (CLARKE, *B.* 15, 1540). — Citronensaures Anilin $C_6H_7N.C_6H_8O_7$. Nadeln (PEBAL, *A.* 82, 91). Geht bei 140—150° in Citranilsäure über. — Schleimsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalldrusen; löslich in siedendem Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 138). Spaltet sich, beim Erhitzen, in Wasser und Schleimsäureanilid und liefert, bei der trocknen Destillation, Phenylpyrrol, CO_2, H_2O und Anilin. — Der wässerigen Lösung von blausaurem Anilin entzieht Aether alles Anilin (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2737). — $C_6H_7N.HCN + Hg(CN)_2$. Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 88° (CLAUS, MERCK). Hinterlässt an der Luft freies Anilin und $Hg(CN)_2$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(C_6H_7N)_2.H_4(CN)_4.Fe(CN)_2$. Kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (EISENBERG, *A.* 205, 269). — $(C_6H_7N)_3.3H(CN).Co(CN)_3$. Grofse Krystalle (WESELSKY, *J.* 1869, 314). — $(C_6H_7N)_3.3HCN.Co(CN)_3 + C_6H_7N + H_2O$ (W., *J.* 1869, 316). — $(C_6H_7N.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Trikline Blättchen (SCHOLTZ, *M.* 1, 904). — $N_2H_6.Cr(SCN)_3 + SCNH.C_6H_7N$. Krystallinischer Niederschlag (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* 1, 134); — $N_2H_6.Cr(SCN)_3 + SCNH.C_6H_7N + 2C_6H_7N$ (N.). — $N_2H_6.Cr(SCN)_3 + 2C_6H_7N$ (N.). — $(C_6H_7N.HCN)_2.Pt(SCN)_4$. Dunkelrothe Prismen (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — $C_6H_7N.HSCN.Cr(NH_3)_2(SCN)_3$. Rother Niederschlag (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 361). — Benzolsulfonsaures Anilin $C_6H_7N.C_6H_5(SO_3H)$. Lange Nadeln. (GERICKE, *A.* 100, 217). Schmilzt nicht unzersetzt bei 235—237° (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* 10, 134). Löslich in 8 Thln. kaltem Wasser. Unlöslich in kaltem Aether, CS_2 und

Benzol. — 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsaures Anilin $C_6H_7N + C_6H_3Cl(NO_2)$. SO_3H. Glänzende Nadeln oder Blättchen (FISCHER, *B.* 24, 3791). — 1-Chlor4-nitrobenzol-2-sulfonsaures Anilin $C_6H_7N + C_6H_3Cl(NO_2)SO_3H$. Lange, glänzende Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (FISCHER, *B.* 24, 3797). — Brombenzol-2,4-disulfonsaures Anilin $2C_6H_7N + C_6H_5BrS_2O_6$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (FISCHER). — p-Toluolsulfonsaures Anilin $C_6H_7N.C_7H_8SO_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 223° (NORTON, OTTEN, *Am.* 10, 143). Löslich in 8 Thln. Wasser bei 23° und in 5,2 Thln. Alkohol. — Nitronaphtalinsulfonsaures Anilin $C_6H_7N.C_{10}H_6(NO_2)SO_3H$ (ERDMANN, SÜVERN, *A.* 275, 298). Salz der 1,5-Säure. Perlmutterglänzende Blätter. Zersetzt sich bei 265°. — Salz der 1,6-Säure. Silberglänzende Blätter. Zersetzt sich bei 260°. — Salz der 1,7-Säure. $C_{16}H_{14}N_2SO_5 + xH_2O$. Lange Nadeln. — Salz der 1,8-Säure. Grofse Blätter. Zersetzt sich bei 225°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Anilinsalze verschiedener organ. Säuren: DACCOMO, *J.* 1884, 1385.

Verbindungen des Anilins mit Metalloxyden und Metallsalzen. — Zinkanilid $(C_6H_5.NH)_2Zn$. *B.* Aus Anilin und Zinkäthyl (FRANKLAND, *J.* 1857, 419). $2C_6H_5.NH_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5.NH)_2Zn + 2C_2H_6$. — Zerfällt mit Wasser in Anilin und Zinkoxyd. — $2C_6H_7N.ZnCl_2$ (bei 120°). Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 230° (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 513). Fast unlöslich in Wasser. — Die nachfolgenden Salze sind von SCHIFF (*J.* 1863, 413) dargestellt worden. — $2C_6H_7N.ZnSO_4$. Kleine Tafeln. Giebt, beim Versetzen mit KCl, KBr, KJ, die weniger löslichen Verbindungen $2C_6H_7N.ZnCl_2$, $2C_6H_7N.ZnBr_2$, $2C_6H_7N.ZnJ_2$. — $C_6H_5.N.Hg$. *B.* Durch Schütteln von $C_6H_5.N.Hg.C_2H_4O_2$ mit Kalilauge von 30% (PESCI, *G.* 22 [1] 378). — Perlmutterglänzende Blättchen. Kaum löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Verbindet sich mit HCl zu $2C_6H_7N.HgCl_2$ (s. u.). — $C_6H_5.N.Hg + C_6H_5.NH_2$. Hexagonale Tafeln, erhalten durch Vermischen der verd. Lösungen von Anilin, $HgCl_2$ und KOH (PESCI). — $2C_6H_7N.HgCl_2$. *B.* Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Anilin und Sublimat (GERHARDT). Krystallisirt (aus siedendem Alkohol) in Nadeln (FOSTER, *A.* 175, 30). Werden die alkoholischen Lösungen siedend heifs gemacht, so scheidet sich ein feinpulveriger Niederschlag $C_6H_5.NH.HgCl$ ab (FOSTER). Dieser entsteht auch aus $C_6H_5.N.Hg$ und HCl (PESCI). — $2C_6H_7N.3HgCl_2$ (?) (HOFMANN). — Salze: $C_6H_7N.HgCl_2$; $5C_6H_5.NH.HgCl + 2HgCl_2$; $3C_6H_5.NH.HgCl + 2HgCl_2$: ANDRÉ, *B.* 24 [2] 552. — $2C_6H_7N.HgBr_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—112° (KLEIN, *B.* 13, 835). — $C_6H_5.NH.HgBr = C_6H_5.N.Hg.HBr$. Amorph unlöslich (PESCI). — $C_6H_5.N.Hg.HJ$. Hellgelber, flockiger Niederschlag (PESCI). — $2C_6H_7N.HgJ_2$. Schmelzp.: 60° (KLEIN). — $2C_6H_7N.Hg(NO_3)_2$. Weifser Niederschlag. Geht, beim Erhitzen mit Wasser, in $C_6H_5.NH.HgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ und zuletzt in $(C_6H_5.N)_2.Hg_3(NO_3)_2 + 2H_2O$ über. Kalilauge scheidet aus $2C_6H_7N.Hg(NO_3)_2$ die Base $C_6H_5.N.Hg$ ab (PICCININI, RUSPAGGIARI, *G.* 22 [2] 610). — $C_6H_5.N.Hg + H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln, erhalten aus dem Acetat (s. u.) und H_2SO_4 (von 50%) (PESCI). — Acetat $C_6H_5.N.Hg + C_2H_4O_2$. Prismen, erhalten aus $C_6H_5.N.Hg$ und verd. Essigsäure (PESCI). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig. — Acetat $Hg(C_2H_3O_2)_2 + 2C_6H_7N$ (SCHIFF, *G.* 22 [2] 607). Sehr leicht löslich in Wasser. Die verdünnten Lösungen scheiden bald $C_6H_5.NH.Hg.C_2H_3O_2$ aus (PICCININI, RUSPAGGIARI, *G.* 22 [2] 607). — $2C_6H_7N.Hg(CN)_2$. — $2C_6H_7N.SnCl_2$. — $2C_6H_7N.SnCl_4$. — $3C_6H_7N.SbCl_3$. Schmelzp.: 80°. — $3C_6H_7N.BiCl_3$. — $C_6H_7N.BiOCl$. — $2C_6H_7N.CoCl_2 + 2C_2H_5(OH)$. Blassrothe, blätterige Krystalle. Verliert an der Luft Alkohol und wird dann blau. Zersetzt sich mit Wasser in seine Bestandtheile. Auch beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem $PtCl_4$ fällt reines Anilinplatindoppelsalz nieder (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — $2C_6H_7N.NiCl_2.2C_2H_5(OH)$. Apfelgrüner Niederschlag. Verliert bei 100° Alkohol und wird gelbgrün (LIPPMANN, STRECKER). — $2C_6H_7N.CuCl_2$. Wird als brauner, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und $CuCl_2$ (DESTREM, *Bl.* 30, 482). — $CuCl.C_6H_7N$ (SAGLIER, *J.* 1888, 1064); — $CuBr.C_6H_7N$; — $CuJ.C_6H_7N$ (SAGLIER). — $2C_6H_7N.CuSO_4$ (GERHARDT). — $4C_6H_7N + Ag_2SO_4 + 2H_2O$. Haarfeine Krystalle. Verliert, über H_2SO_4, Wasser und die Hälfte des Anilins (MIXTER, *Am.* 1, 239).

LEEDS, (*J.* 1882, 500) stellte folgende Salze dar: $2C_6H_7N.CaCl_2$. — $2C_6H_7N.ZnBr_2$. — $2C_6H_7N.ZnJ_2$. — $2C_6H_7N.CdCl_2$. — $2C_6H_7N.CdBr_2$. — $2C_6H_7N.CdJ_2$. — $2C_6H_7N.Cd(NO_3)_2$. — $2C_6H_7N.HgCl_2$. — $6C_6H_7N.TiCl_4$. — $2C_6H_7N.SnJ_2$. — $3C_6H_7N.AsCl_3$. — $3C_6H_7N.SbCl_3$. — $3C_6H_7N.SbCl_5$. — $2C_6H_7N.UrO_2Cl_2$. — $2C_6H_7N.MnCl_2$. — $2C_6H_7N.MnBr_2$. — $2C_6H_7N.MnJ_2$. — $2C_6H_2N.FeCl_2$. — $2C_6H_7N.CoCl_2$. — $2C_6H_2N.NiCl_2$.

$2(C_6H_5.NH_2).PtCl_2$. *B.* Entsteht direkt aus Anilin und $PtCl_2$ (GORDON, *B.* 3, 176); aus $P(OC_2H_5)_3.2PtCl_2$ und Anilin (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Violettes oder rosafarbenes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in kochendem Anilin und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Wird von HCl und verdünnter Salpetersäure

nicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr auf 100°, in salzsaures Anilin und REISET'sches Chlorid $4NH_2.PtCl_2$. — $NH_2(C_6H_5).HCl.C_2H_4.PtCl_2$; — $NH_2(C_6H_5).C_2H_4.PtCl_2$ (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 326). — $P(N.C_6H_5.H)_3.PtCl_2.C_6H_7N.HCl$; — $P(N.C_6H_5.H)_3.PtCl(OH)$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298). — $2P(OCH_3)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$; — $P(OC_2H_5)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$; — $2P(OC_2H_5)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$ (COCHIN, *J.* 1878, 315). — $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2.C_6H_7N$; — $P(OC_2H_5)_3.Pt(OH)_2.C_6H_7N$; — $P_2O(N.H.C_6H_5)_4.PtCl.OH$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298).

Additionsprodukte des Anilins. $3C_6H_5.NH_2 + 2SiFl_4$. Mikroskopische Nadeln, erhalten durch Einleiten von $SiFl_4$ auf Anilin (JACKSON, COMEY, *Am.* 10, 166). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 200°. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt in SiO_2 und Kieselfluoranilin.

$2C_6H_5.NH_2 + SiFl_4$. *B.* Aus Anilindampf und $SiFl_4$ (JACKSON, COMEY). — Pulver. Schwärzt sich beim Erhitzen. Wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt allmählich in Anilin und $3C_6H_5.NH_2 + 2SiFl_4$.

Acetonsulfit $C_3H_6O.C_6H_7N.SO_2$. *D.* Man sättigt 1 Vol. Aceton mit SO_2, fügt 1½ Vol. Alkohol und dann Anilin hinzu (BÖSSNECK, *B.* 21, 1908). — Lange Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, unlöslich in Aceton. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Alloxananilindisulfit $C_6H_7N.H_2SO_3.C_4H_2N_2O_4 + 2H_2O$. *B.* Aus Anilin, Alloxan und SO_2 (PELLIZZARI, *A.* 248, 147). — Grofse, quadratische Tafeln.

1,3,5-Trinitrobenzolanilin $C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3$. *B.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und s-Trinitrobenzol (HEPP, *A.* 215, 356). — Glänzende, rothe Blättchen (aus Benzol); feine, lange, orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123 bis 124°. Ziemlich löslich in warmem Benzol; fast unlöslich in kaltem Alkohol (Abscheidung und Reindarstellung von Trinitrobenzol). Verliert an der Luft und beim Waschen mit Alkohol Anilin.

α-**Trinitrotoluolanilin** $C_6H_7N.C_7H_5(NO_2)_3$. Lange, glänzende, rothe Nadeln. Schmelzp.: 83—84° (HEPP, *A.* 215, 365).

Trinitro-m-Pseudobutyltoluolanilin $3C_4H_9.C_6H(NO_2)_3.CH_3 + 2C_6H_7N$. Krystalle. Schmelzp.: 64° (BAUR, *B.* 24, 2838); — $C_4H_9.C_6H(NO_2)_3.CH_3 + C_6H_7N$. Schmelzp.: 58—59° (BAUR).

Substitutionsprodukte des Anilins entstanden durch Vertretung von Wasserstoff im aromatischen Kern. Chlor, Brom und Jod wirken direkt substituirend auf Anilin ein. Da aber die Einwirkung eine heftige ist und zur Bildung grofser Mengen von Nebenprodukten Veranlassung giebt, so führt man zunächst ein Säureradikal in das Anilin ein und behandelt das entstandene Anilid (am besten Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$) mit Chlor, Brom oder rauchender Salpetersäure. Das entstandene substituirte Anilid wird dann durch ein Alkali zerlegt. Oder zweckmäfsiger: man erhitzt das substituirte Anilid mit koncentrirter Schwefelsäure, versetzt mit Wasser und überschüssigem Alkali und zieht das substituirte Anilin durch Schütteln mit Aether aus. Durch direktes Chloriren oder Bromiren von Acetanilid können nur bis zu drei Atomen Chlor oder Brom in das Anilin eingeführt werden, geht man aber vom m-Chloranilin aus, so kann auch Tetrachloranilin erhalten werden. Ueber die Art, wie der Eintritt des substituirenden Elementes u. s. w. erfolgt, vergleiche man das Bd. II, S. 10 Gesagte.

Das zweite Verfahren der Bildung substituirter Aniline besteht in der Reduktion von substituirten Nitrobenzolen durch Zinnchlorür (Zinn und Salzsäure). $C_6H_4Cl(NO_2) + 6H = C_6H_4Cl.NH_2 + 2H_2O$. Um auf diese Weise aus Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ Nitranilin darzustellen, muss man eine Lösung von nur 3 Mol. $SnCl_2$ in, mit Salzsäuregas gesättigtem, Alkohol in die gekühlte, alkoholische Lösung von Dinitrobenzol eintröpfeln, oder man behandelt $C_6H_4(NO_2)_2$ mit Schwefelammonium.

Endlich können substituirte Aniline auch durch Erhitzen von substituirten Nitrobenzolen mit Ammoniak gebildet werden. $C_6H_4Cl(NO_2) + NH_3 = C_6H_4(NO_2).NH_2 + HCl$. Diese Reaktion gelingt nur, wenn wenigstens eine Nitrogruppe im Benzolderivat vorhanden ist. Je mehr negative Elemente (Cl, NO_2 . .) vorhanden sind, um so leichter wirkt das Ammoniak ein. Während z. B. $C_6H_4Cl(NO_2)$ nur langsam mit NH_3 reagirt, erfolgt die Umwandlung bei $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ sehr leicht. Dabei kommt es aber sehr darauf an, wie die NO_2-Gruppe zum Cl, Br, J gelagert ist. Liegen NO_2 und Cl neben einander, so erfolgt der Austausch von Cl gegen NH_2 viel leichter. o-$C_6H_4Cl.NO_2$ wird von NH_3 viel leichter angegriffen als p-$C_6H_4Cl.NO_2$. In diesen und ähnlichen Fällen wird fast stets das Chlor (resp. Br, J) gegen NH_2 ausgetauscht. Nur ganz ausnahmsweise tritt die NO_2-Gruppe mit dem Ammoniak in Wechselwirkung.

Durch den Eintritt von 1 Atom Cl, Br oder J an die Stelle von Wasserstoff wird der basische Charakter des Anilins nur wenig abgeschwächt. Die Monochloraniline $C_6H_4Cl.NH_2$ sind kräftige Basen, die mit Säuren beständige Salze liefern. Die Dichlor-

aniline verbinden sich zwar noch mit Säuren, die Salze mit flüchtigen Mineralsäuren zersetzen sich aber zum gröfsten Theile beim Abdampfen. Das Trichloranilin endlich ist ein völlig neutraler Körper. Die Gegenwart der NH_2-Gruppe kann aber in demselben noch immer leicht durch Behandeln mit Acetylchlorid nachgewiesen werden. Es entsteht dann Trichloracetanilid $C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$. Viel stärker werden die basischen Eigenschaften des Anilins abgeschwächt durch den Eintritt der NO_2-Gruppe. Das Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ verbindet sich bereits nicht mehr mit Säuren, und das Trinitranilin trägt den ausgesprochenen Charakter eines Säureamides. Wie diese zerfällt es, beim Kochen mit Alkalien, in NH_3 und eine Säure (Trinitrophenol). $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Aber auch schon in den Mononitroderivaten beeinflusst die Stellung der Nitrogruppe den basischen Charakter der Basen. Befindet sich die Nitrogruppe in o-Stellung zum Amid, so schwächt es die basischen Eigenschaften der Basen am meisten, befindet es sich in m-Stellung, so geschieht dies am wenigsten (LELLMANN, *B.* 17, 2719). o-Nitracetanilid löst sich bereits in kalter koncentrirter Kalilauge sehr leicht und zerfällt dabei rasch in Essigsäure und o-Nitranilin. p-Nitracetanilid löst sich ebenfalls in der koncentrirten Kalilauge und ist nach 12 Stunden zum gröfsten Theil zersetzt, während m-Nitracetanilid sich in Kali gar nicht löst und erst nach wochenlanger Einwirkung theilweise zersetzt wird (KLEEMANN, *B.* 19, 336).

Die Konstitution der Substitutionsprodukte des Anilins (und seiner Homologen) ergiebt sich entweder aus der Bildungsweise derselben (z. B. durch Reduktion von Chlornitrobenzolen) oder durch Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff, wobei Benzolderivate entstehen. So entsteht aus m-Dichloranilin m-Dichlorbenzol u. s. w. Die Nitroderivate (z. B. Nitranilin) reducirt man und erhält dadurch häufig Diaminoderivate von bekannter Konstitution.

Fluoranilin $C_6H_6FlN = C_6H_4Fl.NH_2$. a. ***m-Fluoranilin.*** *B.* Beim Erwärmen von m-Acetaminobenzoldiazopiperidid mit konc. Flusssäure (WALLACH, *A.* 235, 266). $NH(C_2H_3O).C_6H_4.N_2.NC_5H_{10} + 3HFl + H_2O = C_6H_6FlN.HFl + C_5H_{11}N.HFl + C_2H_4O_2 + N_2$. — Flüssig. Schwer löslich in Wasser. — $(C_6H_6FlN.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

b. ***p-Fluoranilin.*** *B.* Aus p-Fluornitrobenzol mit $SnCl_2$ und HCl (WALLACH, *A.* 235, 267). — Wird im Kältegemisch aus CO_2 und Aether fest und schmilzt bei Zimmertemperatur (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 223). Siedep.: 185—189°; spec. Gew. = 1,153 bei 25°. Riecht wie Anilin. Etwas löslich in Wasser. — $C_6H_6FlN.HCl$. Krystallinisch. — $(C_6H_6FlN.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nädelchen. Sehr löslich in Wasser.

Monochloranilin $C_6H_6ClN = C_6H_4Cl.NH_2$. Das p-Chloranilin ist eine stärkere Base als das m- oder o-Chloranilin. Beim Neutralisiren von wässerigen Lösungen dieser Basen mit Salzsäure werden folgende Wärmemengen entbunden (LUGININ, *B.* 10, 974): Anilin — 7,436 Cal.; p-Chloranilin — 7,198 Cal.; m-Chloranilin — 6,604 Cal.; o-Chloranilin — 6,274 Cal.; p-Nitranilin — 1,811 Cal.

Chloraniline: BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 27.

a. ***o-Chloranilin.*** *B.* Bei der Reduktion von o-Chlornitrobenzol. Weil $o\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$ nur sehr schwer frei von $p\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$ zu erhalten ist, so enthält das o-Chloranilin meist p-Chloranilin beigemengt. Man versetzt es daher mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und destillirt mit Wasser. Das p-Chloranilin bleibt gröfstentheils im Rückstande. Oder: man giefst 1 Thl. des rohen o-Chloranilins in eine heifse Lösung von 2 Thln. Pikrinsäure in 5 Thln. Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst das Pikrat des o-Chloranilins (BEILSTEIN, KURBATOW). Oder: man bereitet Chloracetanilid $C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$ und krystallisirt das Rohprodukt aus Benzol (C_6H_6) um. Zunächst krystallisirt das sehr viel schwerer lösliche Anilid des p-Chloranilins. Das o-Chloracetanilid zerlegt man durch Destillation mit Natronlauge.

o-Chloranilin erstarrt nicht bei — 14°. Siedep.: 207° (i. D.). Spec. Gew. = 1,2338 bei 0°. — $C_6H_6ClN.HCl$. Grofse rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 15,2° lösen 11,96 Thle. Salz. — $C_6H_6ClN.HNO_3$. 100 Thle. Wasser von 13,5° lösen 10,2 Thle. Salz. — Das Pikrat ist in heifsem Wasser etwas löslich, fast gar nicht in kaltem. In Alkohol und Benzol ist es viel weniger löslich als das Pikrat des p-Chloranilins.

b. ***m-Chloranilin.*** *B.* Aus $m\text{-}C_6H_4Cl.NO_2$ und $SnCl_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW). — Flüssig. Siedep.: 230° (i. D.) bei 767,3 mm; spec. Gew. = 1,2432 bei 0°. Die Salze werden beim Kochen mit Wasser nur theilweise zerlegt. — $C_6H_6ClN.HCl$. — $C_6H_6ClN.HBr$. Grofse Tafeln (STÄDEL, *B.* 16, 28). — $C_6H_6ClN.HNO_3$. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_6H_6ClN)_2.H_2SO_4$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

c. ***p-Chloranilin.*** *B.* Ist das erste Einwirkungsprodukt von Chlor auf Anilin (MILLS, *J.* 1860, 349). Entsteht auch bei der Destillation von Chlorisatin mit Kali (HOFMANN, *A.* 53, 1). — *D.* Man reducirt p-Chlornitrobenzol mit Zinnchlorürlösung. — Rhombische Prismen (GROTH, *B.* 3, 453). Schmelzp.: 69,69° (MILLS, *A.* 176, 355).

Sublimirtes p-Chloranilin schmilzt bei 70—71°. Siedep.: 230—231° (i. D.). Kräftige Base, doch reagiren die Salze sauer; Thonerde- und Zinklösungen werden von p-Chloranilin nicht gefällt.

Salze: HOFMANN. — $C_6H_6ClN.HCl$. Sehr schöne, grofse Krystalle. — $(C_6H_6ClN.HCl).PtCl_4$. — $C_6H_6ClN.HNO_3$. Grofse Blätter. 100 Thle. Wasser von 12,5° lösen 6,74 Thle. Salz (B., K.). — $(C_6H_6ClN)_2.H_2SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_6H_6ClN.C_2H_2O_4 + {}^1/_2 H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

$3C_6H_5ClN + 2SiCl_4$. Lange Nadeln (aus Alkohol) (COMEY, JACKSON, *Am.* 10, 173).

Dichloranilin $C_6H_5Cl_2N = C_6H_3Cl_2.NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 215). a. ***2,3-Dichloranilin.*** *B.* Durch Reduktion des 2,3-Dichlornitrobenzols (welches beim Chloriren von Nitrobenzol in Gegenwart von $SbCl_3$ entsteht, aber nicht isolirt werden konnte). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 23—24°; Siedep.: 252°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn.

b. ***2,4-Dichloranilin.*** *B.* Bei der Einwirkung von 2 Mol. Chlor auf 1 Mol. Acetanilid u. s. w. (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 95; WITT, *B.* 7, 1602). — Lange Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 63°; Siedep.: 245° (i. D.). — $C_6H_5Cl_2N.HCl$. Nadeln. — $(C_6H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (GRIESS, *A.* 121, 268).

c. ***2,5-(p)-Dichloranilin.*** *B.* Durch Reduktion von 2,5-Dichlornitrobenzol (JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] 15, 252). Beim Chloriren von m-Chloranilin (BEILSTEIN, KURBATOW; Darstellung von p-Dichloranilin). Aus Nitrobenzol und rauchender Salzsäure bei 240 bis 250° (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 209). — Lange, dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50°; Siedep.: 251°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Dichlorchinon Liefert mit Isoamylchlorid Tetrachlordiazoaminobenzol $C_{12}H_7Cl_4N_3$.

d. ***2,6-Dichloranilin.*** *B.* Aus 2,6-Dichlornitrobenzol mit HCl und $SnCl_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 39°.

e. ***3,4-Dichloranilin.*** *B.* Aus 3,4-Dichlornitrobenzol; beim Chloriren von m-Chloranilin. — Lange breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71,5°; Siedep.: 272°. Schwer löslich in Ligroïn. Ziemlich starke Base; das Sulfat wird beim Kochen mit Wasser nur allmählich zerlegt.

f. ***3,5-Dichloranilin.*** *B.* Beim Reduciren von 3,5-Dichlornitrobenzol (WITT, *B.* 8, 145). — Nadeln. Schmelzp.: 50,5°; Siedep.: 259—260° (B., K.).

Trichloranilin $C_6H_4Cl_3N = C_6H_2Cl_3.NH_2$: BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 230. a. ***2,3,4-Trichloranilin.*** *B.* Beim Chloriren von m-Chloranilin oder 3,4-Dichloranilin; aus 2,3,4-Trichlornitrobenzol mit HCl und $SnCl_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 235). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67,5°; Siedep.: 292° (i. D.) bei 774,0 mm.

b. ***2,4,5-Trichloranilin.*** *B.* Beim Reduciren von 2,4,5-Trichlornitrobenzol (LESIMPLE, *A.* 137, 125). Beim Chloriren von m-Chloranilin, 2,5-Dichloranilin und 3,4-Dichloranilin. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Siedet gegen 270° (LESIMPLE).

c. ***2,4,6-Trichloranilin.*** *B.* Beim Chloriren von Anilin (HOFMANN, *A.* 53, 35); aus Anilin und $SO_2.Cl_2$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 449). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77,5°; Siedep.: 262° (i. D.) bei 746,0 mm von 0°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Chlorjod auf 350°, in N und in C_6Cl_6 (RUOFF).

Tetrachloranilin $C_6H_3Cl_4N = C_6HCl_4.NH_2$. a. ***2,3,4,5-Tetrachloranilin.*** *B.* Durch Reduktion von 2,3,4,5-Tetrachlornitrobenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 237). Bei 5stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Tetrachloranthranilsäure mit (4 Thln.) Eisessig auf 280—300° (TUST, *B.* 21, 1533). — Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

b. ***2,3,4,6-Tetrachloranilin.*** *B.* Beim Chloriren von m-Chloranilin (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 236). — Schmelzp.: 88°.

c. ***2,3,5,6-Tetrachloranilin.*** *B.* Durch Reduktion von 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol (LESIMPLE, *Z.* 1868, 227). — Schmelzp.: 90°.

Pentachloranilin $C_6Cl_5.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Pentachlornitrobenzol (JUNGFLEISCH). Beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von 3,5-Dichloranilin (LANGER, *A.* 215, 120). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 232° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Ligroïn. Leitet man Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Pentachloranilin, so wird Hexachlorphenol C_6Cl_6O gebildet.

Monobromanilin $C_6H_6BrN = C_6H_4Br.NH_2$. a. ***o-Bromanilin.*** *B.* Bei der Reduktion von o-Bromnitrobenzol. — Krystalle. Schmelzp.: 31—31,5°; siedet unzersetzt bei 250—251° (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1179).

Neutralisationswärme von o-, m- und p-Bromanilin: NEMIROWSKY, *Ж.* 22, 483.

b. ***m-Bromanilin.*** Krystalle. Schmelzp.: 18—18,5°; Siedep.: 251° (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364).

c. ***p-Bromanilin.*** *B.* Bei der Destillation von Bromisatin mit Kali (HOFMANN, *A.* 53, 42). Aus p-Bromnitrobenzol durch Reduktion; beim Bromiren von Anilin (KEKULÉ, *Z.* 1866, 687) oder besser von Acetanilid u. s. w. (MILLS, *J.* 1860, 349). — Rhombische Krystalle (ARZRUNI, *A.* 188, 23). Schmelzp.: 63° (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1176); 66,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 342). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether (HÜBNER, *A.* 209, 356). Siedet nicht unzersetzt. Zerfällt, bei mehrfacher Destillation, in Anilin, 2,4-Di- und in 2,4,6-Tribromanilin. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150—160° erfolgt Spaltung in Anilin und Dibromanilin (FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 23). Natrium, in eine ätherische Lösung von p-Bromanilin eingetragen, erzeugt Azobenzol, aber kein Benzidin (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 9, 1398), neben Anilin (CLAUS, ROQUES, *B.* 16, 909). $4C_6H_6BrN + 4Na = C_{12}H_{10}N_2 + 2C_6H_5.NH_2 + 4NaBr$. Ganz ebenso verhalten sich o-Brom- und m-Chloranilin zu Natrium (A., S., *B.* 10, 1802). Bei der Einwirkung von Natrium auf ein, in Aether gelöstes, Gemisch von p-Bromanilin und Propylbromid entsteht Propylanilin, neben Anilin und Azobenzol (CLAUS, ROQUES). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) erzeugt sofort Trinitranilin (HAGER, *B.* 18, 2578).

Salze: HOFMANN, *A.* 53, 43. — $C_6H_6BrN.HCl$. Grofse, monokline Krystalle. — $(C_6H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_6BrN.HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse, monokline (?) Säulen (STÄDEL, *B.* 16, 28). — $(C_6H_6BrN)_2.H_2SO_4$. Blättchen (HÜBNER). Schmilzt unter Zersetzung gegen 230° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 9, 46). — Oxalat $(C_6H_6BrN)_2.C_2H_2O_4$. Undeutliche Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromanilin $C_6H_5Br_2N = C_6H_3Br_2.NH_2$. a. ***2,4-Dibromaniline.*** *B.* Bei der Destillation von Dibromisatin (HOFMANN, *A.* 53, 47) oder 2,4-Dibromacetanilid (GRIESS, *A.* 121, 266) mit Kali. Durch Reduktion von 2,4-Dibromnitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 343; WURSTER, *B.* 6, 1491). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,38) im Rohr (SENDZIUK, *Z.* 1870, 266). Aus Nitrobenzol und HBr wird bei 185—190° Di- und Tribromanilin erhalten (BAUMHAUER, *B.* 2, 122). — Nadeln oder lange Blättchen. Schmelzp.: 79,5°. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und verd. HCl entsteht p-Bromanilin (P. MEYER, *A.* 272, 220). Führt man das Dibromanilin in das salpetersaure Diazosalz $C_6H_3Br_2N_2.NO_3$ über und erhitzt Letzteres mit Wasser, so entsteht kein Dibromphenol, sondern m-Dibrombenzol (WROBLEWSKI, *B.* 7, 1061). — $C_6H_3Br_2.NH_2.HCl$. Palmzweigartige Krystalle (H.). — $(C_6H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (GRIESS). — $(C_6H_5Br_2N)_2.H_2SO_4$ (SENDZIUK).

b. ***2,5-(p)-Dibromanilin.*** Schmelzp.: 51—52° (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 180).

c. ***2,6-Dibromanilin.*** *B.* Man erhitzt 2,4-Dibromanilin-4-Sulfonsäure mit Schwefelsäure auf 160° und leitet überhitzten Wasserdampf ein (HEINICHEN, *A.* 253, 275). Aus 2,6-Dibromnitrobenzol mit $SnCl_2 + HCl$ (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 219). — Nadeln. Schmelzpunkt: 83—84°; Siedep.: 262—264°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_6H_5Br_2N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 126°. Verliert sehr leicht die Säure. — $(C_6H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt.

d. ***3,4-Dibromanilin.*** *B.* Aus 3,4-Dibromnitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 305). — Silberglänzende Blättchen (F. SCHIFF, *M.* 11, 344). Schmelzp.: 80,4°. Sublimirt schon bei 100°. Besitzt basische Eigenschaften.

e. ***3,5-Dibromanilin.*** *B.* Bei der Reduktion von 3,5-Dibromnitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 344). — Nadeln. Schmelzp.: 56,5°. Liefert, beim Chloriren, Trichlordibromanilin und dann Tetrachlorbromanilin (LANGER, *B.* 15, 1329).

Tribromanilin $C_6H_4Br_3N = C_6H_2Br_3.NH_2$. a. ***3,4,5-Tribromanilin.*** *B.* Bei der Reduktion von 3,4,5-Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 112°) (KÖRNER, *J.* 1875, 311). — Krystalle. Schmilzt nicht bei 130°, zersetzt sich in höherer Temperatur. Verbindet sich leicht mit Säuren (Unterschied von s-Tribromanilin).

b. ***2,4,6-Tribromanilin.*** *B.* Beim Bromiren von Anilin (FRITZSCHE, *A.* 44, 291; HOFMANN, *A.* 53, 50), p- oder o-Bromanilin (KÖRNER, *J.* 1875, 342). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit HBr auf 190°, neben 2,4-Dibromanilin (BAUMHAUER). — *D.* Man tröpfelt Brom in eine essigsaure Anilinlösung (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 101). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 118° (KÖRNER); 119—120° (FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 26). Siedet unzersetzt bei 300° (FRITZSCHE). Liefert beim Erhitzen mit konc. Salpetersäure, viel Dibromdinitromethan und daneben Bromanil, 1,2,3,5-Tetrabrombenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure. Lässt man die Salpetersäure auf eine eisessigsaure Lösung von Tribromanilin einwirken, so entstehen dieselben Produkte, anfangs aber erst Dibromnitranilin (Schmelzp.: 206°) (LOSANITSCH, *B.* 15, 472). Liefert mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol, Tribromdiazobenzolnitrat und Hexabromdiazoaminobenzol. — $C_6H_4Br_3N.HCl$. Fällt in kleinen Nadeln aus beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung von Tribromanilin (GATTERMANN, *B.* 16, 636). Verliert, schon an der Luft, die meiste Säure. — $C_6H_4Br_3N.HBr$. Kleine Nadeln (BÖTTCHER). Schmilzt bei 190° unter theilweisem Zerfall in seine Komponenten. Subli-

mirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Giebt an Wasser sofort alle Säure ab.

2,3,4,6-Tetrabromanilin $C_6H_3Br_4N = C_6HBr_4.NH_2$. *B.* Beim Bromiren von m-Bromanilin oder von 2,5-Dibromanilin (Körner, *J.* 1875, 343; Wurster, Nölting, *B.* 7, 1564). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom und Eisenbromid auf 140° (Scheufelen, *A.* 231, 160). $6C_6H_5.NO_2 + 12Br = 2C_6H_3Br_4N + 4C_6H_4Br(NO_2) + 4H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 115,3° (K.), 116—117° (W., N.).

Pentabromanilin $C_6H_2Br_5N = C_6Br_5.NH_2$. *B.* Beim Bromiren von 3,5-Dibromanilin (Körner, *J.* 1875, 344). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Wird von Salpetrigäther unter gewöhnlichem Druck nicht angegriffen.

Chlorbromanilin $C_6H_5ClBrN = C_6H_3ClBr.NH_2$. a. ***2-Chlor-4-Bromanilin.*** *B.* Entsteht, neben p-Bromanilin, bei heftiger Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf p-Bromnitrobenzol (Hübner, Alsberg, *A.* 156, 312; Fittig, Büchner, *A.* 188, 14); beim Chloriren von p-Bromanilin (F., B.). — Zolllange Prismen. Schmelzp.: 69—69,5°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — $C_6H_5ClBrN.HCl$.

b. ***2-Chlor-5-Bromanilin.*** *B.* Durch Reduktion von 2,5-Chlorbromnitrobenzol (Clark, *Am.* 14, 561). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 44,5°. — $C_6H_5ClBrN.HCl + H_2O$. Lange Prismen. — $(C_6H_5ClBrN)_2.H_2SO_4$. Nadeln oder Prismen.

2,6-Dichlor-4-Bromanilin $C_6H_4Cl_2BrN = C_6H_2Cl_2Br.NH_2$. *B.* Beim Chloriren von p-Bromanilin (Fittig, Büchner, *A.* 188, 22). — Krystalle. Schmelzp.: 93,5°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Chlordibromanilin $C_6H_4ClBr_2N = C_6H_2ClBr_2.NH_2$. a. ***2-Chlor-4,6-Dibromanilin.*** *D.* Durch Versetzen von salzsaurem o-Chloranilin mit Bromwasser (Langer, *A.* 215, 115). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Ligroïn und Aether.

b. ***4-Chlor-2,6-Dibromanilin.*** *B.* Beim Bromiren von p-Chloranilin (Hofmann, *A.* 53, 38). — Indifferente Krystalle.

2,4,6-Trichlor-3,5-Dibromanilin $C_6H_2Cl_3Br_2N = C_6Cl_3Br_2.NH_2$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 3,5-Dibromanilin (Langer, *A.* 215, 119). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 238,5°.

3-Chlor-2,4,6-Tribromanilin $C_6H_3ClBr_3N = C_6HClBr_3.NH_2$. *D.* Durch Versetzen von salzsaurem m-Chloranilin mit Bromwasser (Langer, *A.* 215, 112). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123,5°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Ligroïn.

3,5-Dichlortribromanilin $C_6H_2Cl_2Br_3N = C_6Cl_2Br_3.NH_2$. *D.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von 3,5-Dichloranilin mit Bromwasser (Langer, *A.* 215, 122). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem.

Jodanilin $C_6H_6JN = C_6H_4J.NH_2$. a. ***o-Jodanilin.*** *B.* Bei 8—10stündigem Digeriren auf dem Wasserbade von 25 g o-Jodnitrobenzol mit 250 g Eisenvitriol und nicht zu viel verd. NH_3 (Körner, Wender, *G.* 17, 487). Man zieht das Produkt mit Aether aus und reinigt es durch Destillation im Dampfstrome, Lösen in verd. kochender Schwefelsäure, Ausschütteln der Lösung mit Aether u. s. w. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 56,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht unangenehm. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. — $C_6H_6JN.HCl + H_2O$. Kurze Prismen. Wird durch Wasser zerlegt. — $(C_6H_6JN)_3.2H_2SO_4$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

b. ***m-Jodanilin.*** *B.* Durch Reduktion von m-Jodnitrobenzol (Griess, *Z.* 1866, 218). — Blättchen. Schmelzp.: 25° (Gr.); 27° (Körner, Wender).

c. ***p-Jodanilin.*** *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf Anilin (Hofmann, *A.* 67, 61). Durch Reduktion von p-Jodnitrobenzol (Griess, *Z.* 1866, 218; Kekulé, *Z.* 1866, 687). — *D.* Man kocht p-Jodacetanilid mit koncentrirter Salzsäure (Michael, Norton, *B.* 11, 108). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 63° (Körner, Wender). Fällt Thonerdelösung, aber nicht Zink- oder Eisenoxydlösung. Beim Erhitzen mit Aethyljodid entstehen Aethyl- und Diäthylanilin, neben freiem Jod (Hofmann, *J.* 1864, 421). Mit Chlor oder Brom entsteht Trichlor-, resp. Tribromanilin.

Salze: Hofmann. — $C_6H_6JN.HCl$. — $(C_6H_6JN.HCl)_2PtCl_4$. — $(C_6H_6JN)_2.H_2SO_4$. — Oxalat $(C_6H_6JN)_2.C_2H_2O_4$.

Dasselbe Jodanilin soll aus Anilin und Jodcyan entstehen, nur wird dafür der Schmelzpunkt 83° angegeben (Rabe, *B.* 10, 1717).

2,4-Dijodanilin $C_6H_5J_2N = C_6H_3J_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_5.NH.HgCl$ mit alkoholischem Jod (Rudolph, *B.* 11, 78). Beim Einleiten von (2 Mol.)

Chlorjod in eine essigsaure Lösung von Anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 109). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Die Salze werden schon durch kaltes Wasser zerlegt. — Salze: RUDOLPH. — $C_6H_5J_2N.HCl$. — $(C_6H_5J_2N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_5J_2N.HNO_3$. — $(C_6H_5J_2N)_3.2H_2SO_4$.

2,4,6-Trijodanilin $C_6H_4J_3N = C_6H_2J_3.NH_2$. *B.* 3 Mol. Chlorjod werden in eine salzsaure Anilinlösung geleitet (STENHOUSE, *A.* 134, 213; MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 111). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 185,5°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem.

p-Nitrosoanilin $C_6H_6N_2O = C_6H_4(NO).NH_2$. *B.* Bei ½stündigem Digeriren auf dem Wasserbade von 1 Thl. Nitrosophenol mit 5 Thln. NH_4Cl, 10 Thln. Ammoniumacetat und etwas Ammoniumcarbonat (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2475; 21, 684). — Stahlblaue, gekrümmte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 173—174°. Wird durch Kochen mit Natronlauge in NH_3 und Nitrosophenol zerlegt. Wird von Sn + HCl glatt zu p-Phenylendiamin reducirt. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Chinondioxim $C_6H_4(N.OH)_2$. Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 80° entsteht Azophenin. — $C_6H_6N_2O + NaOH + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosoanilin mit NaOH und Aether.

Nitranilin $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).NH_2$. a. ***o-Nitranilin.*** *B.* Entsteht, neben p-Nitranilin, beim Nitriren von Acetanilid; aus $o\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$ und alkoholischem Ammoniak bei 180° (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114). Aus o-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ und Ammoniak bei 190—200° (SALKOWSKI, *A.* 174, 278). Bei 16stündigem Erhitzen von je 12 g o-Nitrophenol mit 20 ccm wässerigem NH_3 auf 160—170° (MERZ, RIS, *B.* 19, 1751). Durch Reduktion von o-Dinitrobenzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1374). Beim Erhitzen von 1 Thl. o-Nitranilinsulfonsäure mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) auf 170—180° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 295). — *D.* Aus o-Benznitranilid: LELLMANN, *A.* 221, 6. Man erhitzt (50 g) Acetanilid mit (150 g) rauchender Schwefelsäure (von 20%) ½ Stunde lang auf 100°, fügt, nach dem Abkühlen, (100 g) H_2SO_4 von 92% hinzu und behandelt die Lösung dann bei 0° mit einem Gemisch aus (37 g) HNO_3 (von 63%) und dann mit dem gleichen Vol. Vitriolöl. Man giefst dann 140 ccm Wasser hinzu, kocht ½ Stunde lang und fällt die Lösung fraktionnirt, erst zweimal mit je ½ l Wasser und dann mit 2 l Wasser. Der dritte Niederschlag ist reines o-Nitranilin; die beiden ersten behandelt man mit Aether oder destillirt sie mit überhitztem Wasserdampf (TURNER, *B.* 25, 986). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 71,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und sehr leicht in Aether. — $C_6H_6N_2O_2.HCl$. Blättchen. Giebt an Wasser oder Alkohol alle Säure ab; ebenso beim Erhitzen für sich auf 155° (LELLMANN, *A.* 221, 16). Unlöslich in Benzol und Ligroïn.

b. ***m-Nitranilin.*** *B.* Bei partieller Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Schwefelammonium (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 57, 215) oder mit (3 Mol.) $SnCl_2$ (mit Salzsäuregas gesättigt) (ANSCHÜTZ, HEUSLER, *B.* 19, 2161). Entsteht, neben p-Nitranilin, beim Versetzen einer Lösung von Anilin in viel Vitriolöl mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure, vermischt mit Vitriolöl (HÜBNER, *A.* 208, 299). — *D.* Siehe p-Nitranilin. Man übergiefst 10 Thle. m-Dinitrobenzol mit 30 Thln. Alkohol (von 90°), giebt 5 g koncentrirtes Ammoniak hinzu und leitet, unter zeitweisem Erwärmen, Schwefelwasserstoff ein, bis eine Gewichtszunahme um 6 Thle. erfolgt. Dann fällt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlage, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, das m-Nitranilin. Die salzsaure Lösung wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 44). — Lange, gelbe Nadeln. Rhombische Krystalle (CALDERON, *J.* 1880, 370). Schmelzp.: 109,9° (KÖRNER); 114° (HÜBNER, *A.* 208, 298). Siedep.: 285°. Spec. Gew. = 1,430 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Schmeckt brennend süfs. Es lösen bei 20° je 100 Thle. Lösungsmittel: Wasser — 0,114 Thle., Holzgeist — 11,06; Weingeist — 7,05 Thle., Aether — 7,89 Thle.; Benzol — 2,45 Thle. (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 53, 786). Wird durch Kochen mit Natron nicht zerlegt (WAGNER, *B.* 7, 77). Fällt keine Metallsalze.

$C_6H_6N_2O_2.HCl$. — $(C_6H_6N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_6N_2O_2.HBr$. Gelbe Tafeln (STÄDEL, *B.* 16, 28). Leicht löslich in Wasser (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1940). — $4C_6H_6N_2O_2 + AgNO_3$. Haarfeine, gelbe Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Giebt an kaltes Wasser alles Silbernitrat ab (MIXTER, *Am.* 1, 241). — Oxalat $(C_6H_6N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$.

c. ***p-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von Aniliden (ARPPE, *A.* 93, 357; HOFMANN, *J.* 1860, 349). Aus p-Nitrophenolmethyläther und Ammoniak bei 190—200° (SALKOWSKY, *A.* 174, 281). Beim Erhitzen von p-Nitrophenol mit koncentrirtem, wässerigem NH_3 auf 160° (MERZ, RIS, *B.* 19, 1753). Durch Reduktion von p-Dinitrobenzol (ZINCKE, RINNE, *B.* 7, 871). Aus $p\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$ und Ammoniak (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232). — *D.* Man kocht Acet-p-Nitranilid mit starker Salzsäure (WITT, *B.* 8, 144) oder mit

Natronlauge (Meldola, *Soc.* 43, 428). — Anilinsulfat wird in viel kalter, koncentrirter Schwefelsäure gelöst und tropfenweise bei starker Abkühlung, mit der berechneten Menge rauchender, ebenfalls mit H_2SO_4 stark verdünnter Salpetersäure zusammengebracht. Man fällt mit Eiswasser, neutralisirt mit Soda und destillirt: o- und m-Nitranilin gehen mit den Wasserdämpfen über, p-Nitranilin bleibt zurück. Man krystallisirt die Basen aus Benzol (oder Wasser) um (Hübner, *A.* 208, 299). — Lange gelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt monoklin (Bodewig, *J.* 1879, 416). Schmelzp.: 147° (Hübner). Spec. Gew. = 1,424 (Schröder, *B.* 12, 563). Löslich in 45 Thln. kochendem und in 1250 Thln. Wasser von 18,5° (Arppe). Es lösen bei 20° je 100 Thle. Lösungsmittel: Wasser — 0,077 Thle.; Holzgeist — 9,59 Thle.; Weingeist — 5,84 Thle.; Aether — 6,10 Thle.; Benzol — 1,98 Thle. (Carnelley, Thomson, *Soc.* 53, 786). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von o- und m-Nitranilin). Fast geschmacklos. Das salzsaure Salz wird durch Wasser völlig zerlegt. p- und o-Nitranilin verbinden sich nicht mit Aethyljodid (Hofmann, *J.* 1863, 421). Beim Kochen von p-Nitracetanilid mit koncentrirter Natronlauge wird p-Nitrophenol gebildet (Wagner, *B.* 7, 76).

Salze: Arppe. — $C_6H_6N_2O_2.HCl$. Grofse Tafeln. — $(C_6H_6N_2O_2)_2.HCl.PtCl_4$. — $C_6H_6N_2O_2.HCl.PtCl_4$. — $C_6H_6N_2O_2.H_2SO_4$.

Dinitranilin $C_6H_5N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$. a. ***2,6-Dinitranilin.*** *B.* Aus 2,6-Dinitroanisol und Ammoniak bei 130° (Salkowsky, *A.* 174, 273). Aus 2,6-Dinitrojodbenzol und alkoholischem Ammoniak bei 170—180° (Körner, *J.* 1875, 345). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138°. 1 Thl. löst sich in 192 Thln. Alkohol von 95 % bei 21°.

b. ***2,4-Dinitranilin.*** *B.* Beim Zerlegen von 2,4-Dinitrosuccinanil (Gottlieb, *A.* 85, 24) oder besser 2,4-Dinitracetanilid mit Kali (Rudnew, *Z.* 1871, 202). Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1870, 233) oder besser Brom-2,4-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak (Clemm, *J. pr.* [2] 1, 145). Aus 2,4-Dinitroanisol und alkoholischem Ammoniak bei 120° (Salkowsky, *A.* 174, 263). Bei 16stündigem Erhitzen auf 175° von 3 g 2,4-Dinitrophenol mit 10 ccm wässerigem Ammoniak (von 27%) (Barr, *B.* 21, 1542). — Gelbe, bläulich schimmernde, monokline Krystalle. Schmelzp.: 182° (Schaumann, *B.* 12, 1345; 187,5—188° (Hentschel, *J. pr.* [2] 34, 427). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem. 1000 Thle. Weingeist (von 88%) lösen bei 18° 5,8 Thle. (Rudnew); 1 Thl. löst sich in 132,6 Thln. Alkohol (von 95%) bei 21° (Salkowsky, *A.* 174, 274). Verbindet sich nicht mit Säuren. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge tritt Spaltung in NH_3 und 2,4-Dinitrophenol ein (Willgerodt, *B.* 9, 979). Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht eine rothe Färbung (empfindliche Reaktion) (Willgerodt, *B.* 10, 1686). Liefert mit alkoholischer Cyankaliumlösung 4,6-Dinitro-3-Aminophenol.

c. ***2,3-Dinitranilin.*** *B.* Bei einige Minuten langem Erwärmen des entsprechenden Dinitroacetanilids mit Vitriolöl auf 110° (Wender, *G.* 19, 226). — Orangegelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Reichlich löslich in Alkohol, weniger in Aether. Beim Kochen mit Kali entweicht NH_3.

d. ***2,5-Dinitranilin.*** *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Dinitroacetanilids mit Vitriolöl auf 110° (Wender, *G.* 19, 232). — Orangegelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Reichlich löslich in Alkohol.

e. ***3,4-Dinitranilin.*** *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Dinitracetanilids mit Vitriolöl auf 110° (Wender, *G.* 19, 233). — Citronengelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht NH_3.

f. ***3,5-Dinitranilin.*** *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 1,3,5-Trinitrobenzol mit $(NH_4)_2S$ (Bader, *B.* 24, 1654). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol.

2,4,6-Trinitranilin (Pikramid) $C_6H_4N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol (Pisani, *A.* 92, 326) und auf Pikrinsäureäthyläther. — Dunkelgelbe, bläulich schimmernde, monokline Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 188°. Wird von Zinn und Salzsäure zu Triaminophenol reducirt (Hepp, *A.* 215, 350; vgl. Salkowsky, *A.* 174, 261). Salpetrigäther wirkt selbst bei 160° nicht ein (Meyer, Stüber, *A.* 165, 187). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Pikrinsäure. Trinitranilin verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Kohlenwasserstoffen (Palm, Liebermann, *B.* 8, 378) und mit Basen (Mertens, *B.* 11, 843).

Benzoltrinitranilin $C_6H_6.C_6H_4N_4O_6$. Hellgelbe Prismen, die rasch an der Luft verwittern (M.).

Toluoltrinitranilin $C_7H_8.C_6H_4N_4O_6$.

Naphtalintrinitranilin. Siehe S. 182.

Anthracentrinitranilin $C_{14}H_{10}.C_6H_4N_4O_6$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 165—170° (Liebermann, Palm, *B.* 8, 378).

Anilintrinitranilin $C_6H_5.NH_2 + C_6H_4N_4O_6$. Glänzende, dunkelrothe Prismen. Schmelzp.: 123—125° (HEPP, *A.* 215, 359). Zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Alkohol (M.).

Chlornitranilin $C_6H_5ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98). 1. Derivate des o-Chloranilins. Beim Nitriren des o-Chloracetanilids (10 Thle. desselben werden in ein abgekühltes Gemisch von 15 Thln. Salpetersäure [spec. Gew. = 1,52] und 30 Thln. Schwefelsäure allmählich eingetragen; man fällt mit Schnee) bilden sich zwei Chlornitracetanilide, die man durch Destillation mit Natron zerlegt. Die überdestillirten Basen trennt man durch Ligroïn. Erst krystallisirt 2-Chlor-5-Nitranilin.

a. ***2-Chlor-5-Nitranilin.*** Entsteht auch beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Chlor-2,4-Dinitrobenzol mit HCl und (3 Mol.) $SnCl_2$ (CLAUS, STIEBEL, *B.* 20, 1379). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 117—118° (B., K.).

b. ***2-Chlor-4-Nitranilin.*** Entsteht nur in kleiner Menge und wurde nicht rein dargestellt. Es ist daher möglich, dass es identisch ist mit dem Produkte der Einwirkung von (alkoholischem) Ammoniak auf 2,4-Dichlornitrobenzol bei 210°. Das auf diese Art dargestellte Chlornitranilin bildet hellgelbe Nadeln, die bei 104—105° schmelzen; beim Behandeln mit Salpetrigäther liefert es m-Chlornitrobenzol.

2. Derivate des m-Chloranilins. Beim Nitriren von m-Chloracetanilid (in der beim o-Chloracetanilid angegebenen Weise) entstehen ebenfalls zwei Chlornitraniline. Man spaltet die Acetylderivate durch Erhitzen mit Ammoniak auf 160° und trennt die Basen durch Destillation mit Wasserdampf. Das 3-Chlor-6-Nitranilin verflüchtigt sich allein.

a. ***3-Chlor-6-Nitranilin.*** Entsteht auch aus 2,4-Dichlornitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak bei 160° (KÖRNER, *J.* 1875, 351) und aus Chlor-3,4-Dinitrobenzol und Ammoniak (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1826). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124—125°.

b. ***3-Chlor-4-Nitranilin.*** Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 156—157° (BL., K.).

3. Derivate des p-Chloranilins. ***4-Chlor-2-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von p-Chloracetanilid; aus 2,5-Dichlornitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 100° (KÖRNER, *J.* 1875, 351). — Orangerothe, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115°.

b. ***4-Chlor-3-Nitranilin.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol und salzsaurem Zinnchlorür (CLAUS, STIEBEL, *B.* 20, 1379). Beim Eintröpfeln einer Lösung von 1 Thl. (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) in 10 Thln. Vitriolöl in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von 1 Thl. p-Chloranilin in 10 Thln. Vitriolöl (CLAUS, STIEBEL). — Lange, dünne Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 102,5 bis 103°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. — $C_6H_5ClN_2O_2.HCl$. Krystalle. Giebt an Wasser HCl ab. — $(C_6H_5ClN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Kryställchen. Zersetzt sich gegen 270°, ohne zu schmelzen.

4-Chlor-2,6-Dinitranilin $C_6H_4ClN_3O_4 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Aus 2,5-Dichlor-1,3-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 352). Beim Chloriren von 2,6-Dinitranilin; aus 4-Chlor-2,6-Dinitrophenolmethyläther und Ammoniak (KÖRNER). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 144,7°. Geht beim Erwärmen mit Kalilauge rasch in Chlordinitrophenol über.

Dichlornitranilin $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2).NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 221). a. ***4,5-Dichlor-2-Nitranilin.*** *B.* Aus 2,4,5-Trichlornitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 200°. Beim Nitriren von 3,4-Dichloracetanilid, neben einer isomeren Verbindung. Man trennt beide Acetylderivate durch Alkohol; jenes des 4,5-Dichlor-2-Nitroanilins ist darin weniger löslich. Die Acetylderivate werden durch Erwärmen mit konc. Schwefelsäure gespalten (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 225). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 175°.

b. ***3,4-Dichlor-2(?)-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von 3,4-Dichloracetanilid (B., K., *A.* 196, 226). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 95—96°.

c. ***5,6-Dichlor-2-Nitranilin.*** *B.* Aus 2,3,4-Trichlornitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak bei 210° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 221). — Hellgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 162—163°.

d. ***3,5-Dichlor-2-Nitranilin.*** *B.* Siehe 3,5-Dichlor-4-Nitranilin (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 228). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°.

e. ***3,5-Dichlor-4-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von 3,5-Dichloracetanilid, neben dem 2-Nitroderivat. Man trennt das Gemenge durch CS_2, worin sich nur 3,5-Dichlor-2-Nitroacetanilid löst (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 227). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 170—171°.

f. ***4,6-Dichlor-2-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von 2,4-Dichloracetanilid (WITT, *B.* 7, 1603), oder Chloriren von 4-Chlor-2-Nitroacetanilid (WITT, *B.* 8, 820); das Acetylderivat wird mit Salzsäure auf 150—180° erhitzt. Beim Einleiten von Chlor in eine

Lösung von o-Nitranilin in konc. HCl (LANGER, *A.* 215, 111). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

g. ***2,6-Dichlor-4-Nitranilin.*** *B.* Beim Chloriren von p-Nitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 323; WITT, *B.* 8, 143). — Citronengelbe, kurze Nadeln. Schmelzp.: 188°.

h. ***2,5-Dichlor-4-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von 2,5-Dichloracetanilid entstehen zwei Dichlornitroacetanilide, welche sich durch Benzol trennen lassen, in welchem das 4-Nitroderivat löslicher ist. Die Anilide werden durch Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 100° gespalten (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 224). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Essigsäure (von 50%), fast gar nicht in Ligroïn.

i. ***2,5-Dichlor-6-Nitranilin.*** *B.* Entsteht, neben dem 4-Nitroderivat, beim Nitriren von 2,5-Dichloracetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 222). Aus 2,5-Dichlor-β-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 150—160° (?) (KÖRNER, *J.* 1875, 372). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Alkohol, kaum in kaltem Ligroïn.

3,4-Dichlor-2(?),6-Dinitranilin $C_6H_3Cl_2N_3O_4 = C_6HCl_2(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 3,4-Dichloracetanilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), neben zwei isomeren Dichlornitroacetaniliden. Aus der alkoholischen Lösung des Gemenges krystallisiren zunächst die Dichlormononitroacetanilide aus (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 227). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 127—128°.

Trichlornitranilin $C_6H_3Cl_3N_2O_2 = C_6HCl_3(NO_2).NH_2$. a. ***3,4,6-Trichlor-2(?)-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von 2,4,5-Trichloracetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 235). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124°.

b. ***2,4,6-Trichlor-3-Nitranilin.*** Beim Einleiten von lufthaltigem Chlor in eine Lösung von m-Nitranilin in konc. HCl (LANGER, *A.* 215, 109). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98°.

Bromnitranilin $C_6H_5BrN_2O_2 = C_6H_3Br(NO_2).NH_2$. a. ***2-Brom-4-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von o-Bromacetanilid; aus 3,4-Dibromnitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 190° (KÖRNER, *J.* 1875, 350). Beim Bromiren von p-Nitrobenzanilid (HÜBNER, *B.* 10, 1709). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 104,5°.

b. ***3-Brom-6-Nitranilin.*** Aus 2,4-Dibromnitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 160° (WURSTER, *B.* 6, 1542; KÖRNER, *J.* 1875, 348); aus Brom-3,4-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 180° (KÖRNER, *J.* 1875, 333). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 151,4°. Bei längerem Stehen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wird ein bei 81,4° schmelzendes Bromdinitrophenol gebildet.

c. ***3-Brom-4-Nitranilin.*** *B.* Beim Kochem des entsprechenden Acetylderivats mit verdünnter Schwefelsäure (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] 43, 201). — Große gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

d. ***4-Brom-2-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von p-Bromacetanilid oder von p-Bromanilin (in essigsaurer Lösung) (HÜBNER, *A.* 209, 357). Beim Erhitzen von 2,5-Dibromnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200—210° (MEYER, WURSTER, *A.* 171, 59). Aus 2-Chlor-5-Bromnitrobenzol und Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 328). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 111,4°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Bei 20° löst sich 1 Thl. in 7171 Thln. Wasser und bei 21° in 9,6 Thln. Alkohol (HÜBNER).

e. ***4-Brom-3-Nitranilin.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) p-Bromanilin in 10 Thln. Vitriolöl mit der Lösung von (1 Mol.) koncentrirter Salpetersäure in Vitriolöl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 266). — Platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131 bis 132°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert mit Brom Tribrom-m-Nitranilin.

Bromdinitranilin $C_6H_4BrN_3O_4 = C_6H_2Br(NO_2)_2.NH_2$. a. ***2-Brom-4,6-Dinitroanilin.*** *B.* Beim Bromiren von 2,4-Dinitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 350) oder beim Erhitzen von 2,4-Dinitromethylanilin mit Eisessig und Brom (LEYMANN, *B.* 15, 1234). Beim Erhitzen von 1,2-Dibrom-4,6-Dinitrobenzol mit alkoholischem NH_3 auf 120° (F. SCHIFF, *M.* 11, 347). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 153—154° (L.). Sublimirt leicht. Wird von Salpetrigäther nicht verändert. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3 und Bromdinitrophenol.

b. ***Bromdinitranilin*** (?). *B.* Aus m-Dibromdinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 333). — Lange, flache, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 178,4°.

c. ***p-Bromdinitranilin.*** *B.* Aus p-Dibrom-β-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 100° (AUSTEN, *B.* 9, 919). — Orangerothe Schuppen. Schmelzp.: 160°.

Dibromnitranilin $C_6H_4Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2(NO_2).NH_2$. a. ***3,4-Dibrom-6-Nitroanilin.*** *B.* Aus 1,2-Dibrom-4,5-Dinitrobenzol und alkoholischem NH_3 bei 110° (F. SCHIFF, *M.* 11, 341). Beim Nitriren von 3,4-Dibromacetanilid u. s. w. (SCHIFF). — Orangegelbe

Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 204—205°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***2,4-Dibrom-6-Nitranilin.*** *B.* Beim Nitriren von 2,4-Dibromacetanilid und Zerlegen des Nitroproduktes durch Ammoniak bei 150° (REMMERS, *B.* 7, 349). Beim Bromiren von o-Nitranilin; aus Dibrom-o-Nitroanisol oder 2,3,5-Tribromnitrobenzol und alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 347). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 127,3°.

c. ***2,6-Dibrom-4-Nitranilin.*** *B.* Beim Bromiren von p-Nitranilin (WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 1564). Aus 3,4,5-Tribromnitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 150°; aus Dibrom-p-Nitroanisol und alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 346). Bei kurzem Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 2,4,6-Tribromanilin mit koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 15, 474). — Lange, dünne, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 202,5° (K.); 206—207° (LOSANITSCH).

d. ***2,5-Dibrom-?-Nitranilin.*** *B.* Aus 2,5-Dibromdinitrobenzol (Schmelzp.: 159°) und alkoholischem Ammoniak bei 100° (AUSTEN, *B.* 9, 622). — Rothe Nadeln. Schmelzpunkt: 75°.

e. ***3,5-Dibrom-2-Nitranilin.*** Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 186° (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 218).

Tribromnitranilin $C_6H_3Br_3N_2O_2 = C_6HBr_3(NO_2).NH_2$. a. ***2,4,6-Tribrom-3-Nitranilin.*** *B.* Beim Bromiren von m-Nitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 347). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 4-Brom-3-Nitranilin mit überschüssigem Brom (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 266). — Grünlich-gelbe, leicht in Alkohol lösliche Nadeln. Schmelzp.: 102,5°. Wahrscheinlich entsteht dasselbe Tribromnitranilin bei der Einwirkung von Brom auf m-Diazoaminonitrobenzol (GRIESS, *Phil. Trans.* 3 [1864] 709). $C_{12}H_9(NO_2)_2N_3 + 8Br = C_6H(NO_2)Br_3.NH_2 + C_6H_4(NO_2)N_2.Br_3 + 2HBr$.

b. ***2,4,6-Tribrom-3-Nitranilin.*** *B.* 2,4,6-Tribromacetanilid wird mit rauch. Salpetersäure mäfsig erwärmt und das Produkt mit Ammoniak auf 180—200° erhitzt (REMMERS, *B.* 7, 351). — Breite, gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 214—215°. Theoretisch sollte dieses Tribromnitranilin mit jenem aus m-Nitranilin identisch sein. Die Angabe von KÖRNER und REMMERS deuten aber auf ganz verschiedene Körper.

c. ***4,5,6-Tribrom-2-Nitranilin.*** *B.* Beim Einleiten von Brom in 3-Brom-6-nitranilin (KÖRNER, *G.* 4, 364). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 161,4°.

4,6-Chlorbrom-2-Nitranilin $C_6H_4ClBrN_2O_2 = C_6H_2ClBr(NO_2).NH_2$. *B.* Beim Bromiren von 4-Chlor-2-Nitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 352). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 106,4°.

Jodnitranilin $C_6H_5JN_2O_2 = C_6H_3J(NO_2).NH_2$. a. ***2-Jod-4-Nitranilin.*** *B.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine Lösung von p-Nitranilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 113). — Gelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 105,5°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

b. ***3-Jod-6-Nitranilin*** (?). *B.* Beim Erhitzen von 2,4-Dijodnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 170° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). — Grofse, stahlblaue Blätter. Schmilzt nicht bei 220°. Wird durch Salpetrigäther nicht angegriffen.

c. ***3-Jod-6-Nitranilin.*** *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-1,2-Dinitrobenzol mit alkoholischem NH_3 (WENDER, *G.* 19, 234). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°.

d. ***4-Jod-2-Nitroanilin.*** *B.* Bei gelindem Erhitzen einer Lösung von p-Jodacetanilid in Eisessig mit koncentrirter Salpetersäure (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 109). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Dijodnitranilin $C_6H_4J_2N_2O_2 = C_6H_2J_2(NO_2).NH_2$. a. ***2,4-Dijod-3-Nitranilin.*** *B.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine salzsaure Lösung von m-Nitranilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 112). — Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Essigäther.

b. ***2,6-Dijod-4-Nitranilin.*** *B.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine Lösung von p-Nitranilin in Chloroform (MICHAEL, NORTON). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen mit blauem Reflex. Schmelzp.: 243—244°. Wenig löslich in kochendem Alkohol.

Anilinderivate entstanden durch Einführung von Alkoholradikalen in die Aminogruppe. Die Einwirkung der Alkyljodide auf Anilin erfolgt genau wie bei den Basen der Fettreihe. Es entstehen sekundäre [z. B. $C_6H_5.NH(CH_3)$], tertiäre [z. B. $C_6H_5.N(CH_3)_2$] und schliefslich Ammoniumbasen [z. B. $C_6H_5.N(CH_3)_3J$] von durchaus analogen Eigenschaften, wie die entsprechenden Derivate der Fettreihe. Aufserdem entstehen aber Alkylderivate durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Alkoholen auf 280°, ein Verfahren, das ganz allgemein im Grofsen angewendet wird. $C_6H_5.NH_2.HCl + CH_3.OH = C_6H_5.NH(CH_3).HCl + H_2O$. Viel rascher und bei niederer Temperatur erfolgt die Einführung der Alkoholradikale, wenn man, statt der salzsauren Salze, die Hydrobromide des Anilins u. s. w. mit Alkoholen erhitzt (STÄDEL, REINHARDT, *B.*

16, 29). Eingehende Untersuchungen von HOFMANN und MARTIUS (*B.* 4, 742) haben nun gezeigt, dass beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280—300° nicht blos Methyl- und Dimethylanilin gebildet werden, sondern dass daneben eine Wanderung der Methylgruppen aus der Seitenkette in den Kern eintritt. Es wurden nämlich aufserdem noch Dimethyltoluidin $C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$, Dimethylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$, Dimethylcumidin $C_6H_2(CH_3)_3.N(CH_3)_2$ und Dimethylcymidin $C_6H(CH_3)_4.N(CH_3)_2$ gebildet. Ferner wurden eine nicht flüchtige, zweisäurige Base $C_{19}H_{26}N_2$ (*B.* 6, 345) und Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ isolirt. Erhitzt man das Jodid des Trimethylphenyliumjodids $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230°, so werden zwei Dimethyltoluidine $C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$, Methylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.NH(CH_3)$ und Dimethylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$ gebildet. Erhitzt man das Jodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 335°, so entsteht hauptsächlich Cumidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 5, 704). Ganz ebenso geht salzsaures Aethylanilin $C_6H_5.NH(C_2H_5).HCl$, beim Erhitzen auf 300—330°, in Aminoäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5).NH_2$ über, und salzsaures Isoamylanilin in Aminoisoamylbenzol $C_6H_4(C_5H_{11}).NH_2$ (HOFMANN, *B.* 7, 526). Salzsaures Xylidin $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2.HCl$ liefert, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 250—300°, hauptsächlich Cumidin $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 13, 1730). Diese Wanderung der Methylgruppen ist so aufzufassen, dass z. B. Trimethylphenyliumjodid in der Hitze zunächst in Dimethylanilin und Methyljodid zerfällt, und diese Körper dann unter Bildung von Methyltoluidin auf einander reagiren (MICHAEL, *B.* 14, 2107). $C_6H_5.N(CH_3)_3J = C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_3J = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2 + HJ = CH_3.C_6H_4.NH(CH_3) + CH_3J = (CH_3)_2.C_6H_3.NH(CH_3) + HJ$ ... Erhitzt man salzsaures Anilin mit einem Molekül Holzgeist auf 300°, so erfolgt der Eintritt des Methyls zunächst an der p-Stelle im Anilin und dann an den o-Stellen (LIMPACH, *B.* 21, 641).

Die primären aromatischen Basen verbinden sich, in der Wärme, mit Citrakonsäure, unter Wasseraustritt, zu alkylirten Amiden der Citrakonsäure, sekundäre und tertiäre Basen aber nicht (MICHAEL, *Am.* 9, 195). Kocht man z. B. eine wässerige Lösung von (1 Mol.) Citrakonsäure einige Zeit mit einem Gemisch aus Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin, so entsteht Citrakonanilsäure. Unterwirft man nun das Gemenge der Destillation, so entweichen Methyl- und Dimethylanilin mit den Wasserdämpfen, während das Anilin als Citrakonanilsäure zurück bleibt (Trennung primärer Basen von den sekundären und tertiären).

Sekundäre Basen [$C_6H_5.NH(C_2H_5)$, $C_6H_5.NH(C_5H_{11})$ ...] stellt man dar, indem man das Acetylderivat des Anilins u. s. w. in Toluol oder Xylol löst, 1 At. Natrium einträgt und dann das Alkylbromid zusetzt (HEPP, *B.* 10, 327). $C_6H_5.NH.C_2H_3O + Na = C_6H_5.N(C_2H_3O)Na + H$ und $C_6H_5.N(C_2H_3O).Na + C_2H_5Br = C_6H_5.N(C_2H_3O).C_2H_5 + NaBr$. Das Acetylderivat wird dann durch Alkali verseift. Statt dessen kann man auch die Lösung des Acetanilids u. s. w. in Alkohol (von 95 %) mit 1 Mol. KOH und 1 Mol. Alkylbromid versetzen (PICTET, *B.* 20, 3423). Man verjagt den Alkohol, fraktionnirt das Produkt und verseift es schliefslich durch Alkali. Analog den sekundären Basen der Fettreihe geben auch die sekundären Basen der aromatischen Reihe mit salpetriger Säure Nitrosoderivate. Bleibt eine ätherische Lösung dieser Nitrosoderivate mit alkoholischer Salzsäure einige Zeit stehen, so erfolgt eine Wanderung der Nitrosogruppe vom Stickstoff in den Kern, und zwar begiebt sich dabei die Nitrosogruppe in die p-Stellung zum Stickstoff (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2991; 20, 1247; IKUTA, *A.* 243, 273). $C_6H_5.N(NO).CH_3 = C_6H_4(NO).NH.CH_3$. Die gebildeten Nitrosoderivate z. B. $C_6H_4(NO).NH.CH_3$ gehen, durch Oxydation, in die entsprechenden Nitroderivate über und werden von Reduktionsmitteln in p-Diaminbasen umgewandelt. Beim Kochen mit Kalilauge (oder auch verdünnter H_2SO_4) zerfallen sie in Nitrosophenole und Basen. $C_6H_4(NO).NH.CH_3 + H_2O = C_6H_4(NO).OH + NH_2.CH_3$.

Die Einführung aromatischer Alkyle erfolgt 1. durch Erhitzen von salzsaurem Anilin u. s. w. mit Anilin u. s. w. $C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH.C_6H_5 + NH_4Cl$. — 2. Durch Erhitzen von Phenolen mit Basen und Chlorzink: $CH_3.C_6H_4.OH + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_5 + H_2O$. — 3. Alkylirte Aminophenole verlieren, beim Glühen mit Zinkstaub, ihren Sauerstoff. $C_6H_5.NH.C_6H_4.OH—O = C_6H_5.NH.C_6H_5$.

Die sekundären Basen geben mit Salz- oder Schwefelsäure keine krystallisirten Salze, während primäre Basen mit diesen Säuren gut krystallisirte Salze liefern (HOFMANN, *B.* 7, 527). Die sekundären Basen geben mit Säurechloriden Säurederivate, die tertiären nicht (Unterschied und Trennung der sekundären von den tertiären Basen). An sekundäre Basen lagern sich Alkyljodide um so schwerer an, je kohlenstoffreicher das Alkyl ist. Beim Kochen der Jodide von Ammoniumbasen mit koncentrirter Kalilauge spaltet sich das kohlenstoffreichste Alkyl zunächst ab. $C_6H_5.N(CH_3, C_2H_5, C_3H_7)J + KHO = C_6H_5.N(CH_3, C_2H_5) + KJ + C_3H_7.OH$.

Die tertiären Basen, z. B. $C_6H_5.N(CH_3)_2$, verhalten sich in vielen Reaktionen wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Genaueres darüber siehe bei Dimethylanilin.

Dinitroderivate tertiärer Basen werden von CrO_3 (und Essigsäure) in Derivate **sekundärer** Basen übergeführt (unter gleichzeitiger Bildung von Aldehyden) (ROMBURGH, *R.* 8, 248). $C_6H_3(NO_2)_2.N(C_2H_5)_2 + O = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_2H_5 + CH_3.CHO$.

Gegen **salpetrige Säure** verhalten sich die Alkylderivate des Anilins zum Theil ähnlich wie die sekundären Basen der Fettreihe. Genau wie diese liefern nämlich auch die sekundären Basen der aromatischen Reihe Nitrosoderivate. $C_6H_5.NH(CH_3) + HNO_2 = C_6H_5.N(NO)(CH_3) + H_2O$. Bleiben diese Derivate einige Zeit mit einer gesättigten Lösung von Salzsäuregas in absolutem Alkohol stehen, so erfolgt Umwandlung in isomere p-Nitrosoderivate (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2991). $C_6H_5.N(NO).C_2H_5 + HCl = C_6H_4(NO).NH(C_2H_5).HCl$. Diese Nitrosoderivate gehen, durch Oxydation, in alkylirte p-Nitroderivate und, durch Reduktion, in alkylirte p-Diaminoderivate über. Beim Kochen mit Natronlauge zerfallen sie in Nitrosophenole und Basen. Während aber die tertiären Basen der Fettreihe von salpetriger Säure nur schwer oder gar nicht angegriffen werden, erfolgt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf tertiäre, aromatische Basen eine Vertretung des Wasserstoffes im **Kerne** durch NO. Die hierbei gebildeten Produkte gehören der p-Reihe an. $C_6H_5.N(CH_3)_2 + HNO_2 = C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O$. Doch ist zu bemerken, dass diese Reaktion bisher nur bei solchen Basen gelungen ist, in welchen der Wasserstoff der Aminogruppe durch Alkyle der **Fettreihe** vertreten ist, wie z. B. beim Dimethylanilin, Diäthylendiphenyldiamin $(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$, aber nicht beim Triphenylamin $N(C_6H_5)_3$. Diese p-Nitrosoderivate werden von $KMnO_4$ zu den entsprechenden Nitroderivaten oxydirt. Reduktionsmittel führen sie in Diaminoderivate über. Sie werden, schon durch Kochen mit Natronlauge, zerlegt. $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO).OH + NH(CH_3)_2$.

Gleich wie die Ammoniumbasen der Fettreihe verbinden sich auch die tertiären und Ammoniumbasen der Anilinreihe mit Jod (und HJ) zu **Superjodiden**, nicht aber die sekundären Basen und die primären (Anilin u. s. w.) selbst. Doch auch die Nitrosoderivate der sekundären Basen und die Nitroderivate der tertiären liefern keine Superjodide. Da sich auch die **Säureanilide** in gleicher Weise verhalten, so scheint es, dass die Gegenwart eines negativen Radikals die Bildung von Superjodiden verhindert (DAFERT, *M.* 4, 510).

Monoamine. **Methylanilin** $C_7H_9N = C_6H_5.NH(CH_3)$. *B.* Aus Anilin und Methyljodid (HOFMANN, *A.* 74, 150). Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280° (POIRRIER, CHAPPAT, *J.* 1866, 903). — *D.* 100 Thle. Anilin, 120 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 38 Thle. Holzgeist werden auf 200° erhitzt. — 40 Thle. salzsaures Anilin, 60 Thle. Anilin und 35 Thle. Holzgeist werden 2 Stunden lang auf 200° und dann 10 Stunden lang auf 235—240° erhitzt. Die in Freiheit gesetzten Basen bestehen aus Anilin, Mono- und Dimethylanilin. Man versetzt sie solange mit verdünnter H_2SO_4, als noch krystallisirendes Anilinsulfat ausfällt, das man von Zeit zu Zeit abfiltrirt und abpresst. Die flüssigen Basen (sammt der Sulfatlösung) werden mit Kali behandelt und die freien Basen mit Acetylchlorid übergossen. Man gieſst in Wasser und filtrirt das ausgeschiedene Methylacetanilid ab. Eine weitere Menge desselben wird durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether gewonnen. Man zerlegt das Anilid durch Kochen mit starker Salzsäure (HOFMANN, *B.* 7, 523).

Das Maximum an Dimethylanilin erhält man bei Anwendung der theoretischen Menge salzsauren Anilins und Holzgeist. Steigert man die Menge des Holzgeistes, so nimmt die Menge an Dimethylanilin ab, und steigt jene des Trimethylphenyliumchlorids. Die Gegenwart von Aceton im Holzgeist vermindert die Ausbeute an Dimethylanilin und liefert ein Produkt, das mehr oder weniger untauglich zur Fabrikation von Methylanilinviolett ist (KRÄMER, GRODZKY, *B.* 13, 1006). — Um **Mono-** von **Dimethylanilin** zu trennen, ist es bequemer, das Gemenge mit Essigsäureanhydrid zu behandeln und durch Destillation das unangegriffene Dimethylanilin zu entfernen (HOFMANN, *B.* 10, 592). Oder, man versetzt die nicht zu koncentrirte salzsaure Lösung der Basen, bei guter Abkühlung, mit Natriumnitrit. Es fällt Nitrosomethylanilin ölig nieder, während salzsaures Diazobenzol (aus Anilin) und salzsaures Nitrosodimethylanilin in Lösung bleiben. Das Nitrosomethylanilin wird mit Aether ausgezogen und durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (Essigsäure und Eisen) wieder in Methylanilin übergeführt (NÖLTING, BYASSON, *B.* 10, 795; FISCHER, *B.* 8, 1641). Man erhitzt 2—3 Stunden lang auf 130° ein Gemenge von 4 Thln. Acetanilid, 1 Thl. Natrium und 25 Thln. Xylol. Die gebildete Natriumverbindung wird mit etwas mehr als der theoretischen Menge Methyljodid übergossen, digerirt und dann das Xylol abdestillirt. Das entstandene Methylacetanilid zerlegt man durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali (HEPP, *B.* 10, 328).

Quantitative Bestimmung. Man lässt 1 g Methylanilin mit 2 g Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde lang stehen, gieſst dann 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade. Die überschüssige Essigsäure wird durch Normal-Alkali (und

Phenolphtaleïn) titrirt (REVERDIN, HARPE, *B.* 22, 1005; *Fr.* 30, 629). Enthält das Rohprodukt Anilin beigemengt, so wird dieses in Abzug gebracht (s. Anilin). GIRAUD (*Bl.* [3] 2, 143) empfiehlt, nicht freies Essigsäureanhydrid anzuwenden, sondern eine Lösung desselben in dem 10fachen Volumen Dimethylanilin.

Methylanilin ist flüssig. Siedep.: 192° bei 754 mm (STÄDEL, REINHARDT, *B.* 16, 29); 193,5° (i. D.) bei 760 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1111). Neutralisationswärme durch Säuren: VIGNON, *Bl.* 50, 156. Molek.-Verbrennungswärme = 973,1 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] 18, 156). Spec. Gew. = 0,976 bei 15° (H.). Färbt sich nicht mit Chlorkalk (HOFMANN, *B.* 7, 526). Liefert, beim Kochen mit Schwefel, dieselben Produkte wie Dimethylanilin, offenbar weil hierbei das Methylanilin zunächst in Dimethylanilin und Anilin zerfällt (MÖHLAU, KROHN, *B.* 21, 66).

$C_6H_5.N(CH_3).Hg.OH + xH_2O$. *B.* Aus dem Acetat $C_6H_5.N.CH_3.Hg.C_2H_3O_2$ und KOH (PESCI, *G.* 22 [2] 32). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 120°, unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_6H_5.N(CH_3).HgCl$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus dem Acetat und KCl. — $C_6H_5.N(CH_3).HgBr$. Amorpher Niederschlag. — $C_6H_5.N(CH_3)Hg.NO_3 + HNO_3$. Glänzende Täfelchen. — $C_6H_5.N(CH_3).SO_4H + H_2O$. Mikroskopische Prismen. — Acetat $C_6H_5N(CH_3).Hg.C_2H_3O_2$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Methylanilin und Quecksilberacetat (PESCI). — Blättchen. Schmilzt bei 149° unter Zersetzung.

$C_7H_9N + 2CuSO_4 + 4CuO$. Hellgrüner Niederschlag (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 514). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_9N.HBr.CdBr_2$. Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 522). — $(C_7H_9N.HBr)_2.SnBr_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL). — Methylschwefelsaures Salz $N(C_7H_9).H.CH_3.SO_4$. *D.* Durch Eintragen einer Benzollösung von Methylsulfat in überschüssiges Anilin (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1703). — Lange, feine, grüngelbe Nadeln.

Alloxan-Methylanilindisulfit $C_7H_9N.H_2SO_3.C_4H_2N_2O_4 + 2H_2O$. Gelbliche, kleine Prismen (PELLIZZARI, *A.* 248, 148).

Chlormethylanilin $C_7H_8ClN = C_6H_4Cl.NH.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methylformylchlor-o-Aminobenzoësäure $N(CH_3)(CHO).C_6H_3Cl.CO_2H$ mit koncentrirter Salzsäure (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 18, 430). — Flüssig. Siedep.: 240°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Grofse, vierseitige Tafeln oder kleine Nadeln. Schmelzp.: 164°. Wird durch Wasser zersetzt.

p-Brommethylanilin $C_7H_8BrN = C_6H_4Br.NH.CH_3$. *B.* Aus p-Bromnitrosomethylanilin mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1817). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 11°. Siedep.: 259—260°. Etwas über den Siedepunkt erhitzt, entsteht ein rother Farbstoff. Beim Behandeln mit salpetriger Säure wird p-Bromnitrosomethylanilin gebildet.

Nitrosomethylanilin $C_7H_8N_2O$. a. ***Methylphenylnitrosamin*** $C_6H_5.N(CH_3).NO$. *B.* 3 Thle. (rohes) Methylanilin werden in 4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 10 Thln. Wasser gelöst und bei 0° mit koncentrirter, neutralisirter Natriumnitritlösung in kleinen Portionen versetzt, und nach jedem Zusatz, kräftig geschüttelt. Sobald sich festes, salzsaures Nitrosodimethylanilin auszuscheiden beginnt, schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten Nitrosomethylanilin, das man durch Destillation mit Wasser reinigt (HEPP, *B.* 10, 329; FISCHER, *A.* 190, 151). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 12 bis 15° (REVERDIN, HARPE, *B.* 22, 1006). Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Methylanilin über. Wird durch alkoholische Salzsäure in das isomere Methyl-p-Nitrosoanilin umgewandelt. — $C_7H_8N_2O + NaOH$. *D.* Man versetzt eine konc. alkoholische Lösung von Nitrosomethylanilin mit (1 Mol.) alkoholischer Natronlauge und fügt Aether hinzu (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 1252). — Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser sofort in seine Bestandtheile zerlegt.

b. ***Methyl-p-Nitrosoanilin*** $C_6H_4(NO).NH.CH_3$. *B.* Bei einigem Stehen einer Lösung von Methylphenylnitrosamin in 2 Thln. Aether mit 4 Thln., mit Salzsäuregas, in der Kälte, gesättigtem, absol. Alkohol, scheidet sich salzsaures Methylnitrosoanilin aus, das man durch Soda zerlegt (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2991). — Grofse, blauschillernde Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol. Leicht löslich in kalter verd. Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronlauge, in p-Nitrosophenol und Methylamin. — Das unbeständige Hydrochlorid bildet kleine, gelbe Nadeln.

Nitrosoderivat $C_7H_7N_3O_2 = C_6H_4(NO).N(NO).CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Methylnitrosoanilin und $NaNO_2$ (FISCHER, HEPP). Entsteht auch beim Versetzen einer Lösung von Methylanilin in alkoholischer Salzsäure mit $NaNO_2$ (F., H.). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Wird von verd. HNO_3 zu Methyl-p-Nitrophenylnitrosamin $C_6H_4(NO_2).N(NO).CH_3$ oxydirt.

p-Chlornitrosomethylanilin $C_7H_7ClN_2O = C_6H_4Cl.N(NO).CH_3$. *B.* Aus salzsaurem p-Chlordimethylanilin und (1 Mol.) $NaNO_2$ (KOCH, *B.* 20, 2460). — Hellbraune Krystalle. Schmelzp.: 51°.

p-Bromnitrosomethylanilin $C_7H_7BrN_2O = C_6H_4Br.N(CH_3)(NO)$. *B.* Entsteht, neben p-Nitrodimethylanilin, beim Versetzen einer Lösung von 10 g p-Bromdimethylanilin in 20 g Salzsäure und 60 g H_2O mit Natriumnitrit (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1816). Wird durch Salzsäure, worin es sich nicht löst, vom p-Nitrodimethylamin getrennt oder durch Lösen in Aether. Dann krystallisirt die Nitrobase zuerst aus. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Brommethylanilin über.

Nitromethylanilin $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).NH(CH_3)$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus o-Nitrophenoläthylenäther und alkoholischem Methylamin bei 140° (HEMPEL, *J. pr.* [2] 41, 164). Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 150° von (1 Mol.) o-Nitrobrombenzol mit (2 Mol.) Methylamin und Alkohol (KEHRMANN, MESSINGER, *J. pr.* [2] 46, 565). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 26—28° (H.); 34° (K., M.).

Nitrosoderivat $C_7H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO)CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 36° (HEMPEL). Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Methyl-o-Aminophenylhydrazin reducirt.

b. ***m-Derivat.*** *B.* Durch Kochen von 30 g m-Nitranilin mit 8,7 g NaOH, 31 g CH_3J und Alkohol (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 548). Man reinigt das Produkt durch Darstellung des Nitrosoderivates. — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrosoderivat $C_7H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO).CH_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 68—70° (NÖLTING, STRICKER). Leicht löslich in Alkohol.

c. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Kochen des p-Diazoaminoderivates $C_6H_4(NO_2)p.N_3(CH_3).C_6H_4(NO_2)p$ mit HCl (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 775). — Braungelbe, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Nitrosoderivat $C_7H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-p-Nitrosophenylnitrosamin $C_6H_4(NO).N(NO).CH_3$ oder von Methylphenylnitrosamin $C_6H_5.N(NO).CH_3$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2993). Beim Behandeln von p-Nitromethylanilin mit salpetriger Säure (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 776). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 104° (F., H.); 100° (M., S.).

Dinitromethylanilin $C_7H_7N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.CH_3$. a. ***2,4-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von 2,4-Dinitrodimethylanilin mit Brom auf 100°, oder aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Methylamin (LEYMANN, *B.* 15, 1234). Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. Methylacetanilid mit 100 Thln. verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,029) (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1995). — Gelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in heifsem Wasser.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Beim Behandeln von Dinitrodimethylanilin (Schmelzp.: 112°) mit CrO_3 (und Essigsäure) (ROMBURGH, *R.* 8, 253). — Nadeln. Schmelzp.: 161°.

2,4,6-Trinitromethylanilin $C_7H_6N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH(CH_3)$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit (nicht überschüssigem) alkoholischem Methylamin (ROMBURGH, *R.* 2, 105). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 110—111°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Tetranitromethylanilin $C_7H_5N_5O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.N(NO_2)(CH_3)$. *B.* Beim Behandeln von Methylanilin oder von Dimethylanilin mit Salpeterschwefelsäure (ROMBURGH, *R.* 2, 108). Beim Eintragen von Diphenyldimethylaminosulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1792; ROMBURGH, *R.* 2, 305), von α- oder β-Naphtyldimethyldiaminophenylsulfon $C_{10}H_7.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ in rauchende Salpetersäure (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1790). Aus Pikrylchlorid und Kaliumnitromethylamin (ROMBURGH, *R.* 8, 215). — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Sodalösung, Pikrinsäure, HNO_3 und etwas HNO_2. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Methylamin, und es entsteht Pikrinsäure (MERTENS, *B.* 19, 2126). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Pikramid $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Mit Sn + HCl wird Triaminophenol gebildet.

2,3,4,6-Tetranitrophenylmethylnitramin $C_7H_4N_6O_{10} = C_6H(NO_2)_4.N(NO_2)(CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen von Trinitrodimethylanilin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ROMBURGH, *R.* 8, 274). — Nadeln. Schmilzt bei 145—146° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HNO_2 und $OH.C_6H(NO_2)_3.N(NO_2)(CH_3)$. Beim Kochen mit Alkohol entsteht der entsprechende Aether $C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.N(NO_2)(CH_3)$. Methylamin erzeugt den Körper $NH(CH_3).C_6H(NO_2)_3.N(NO_2).CH_3$.

Bromdinitromethylanilin $C_7H_6BrN_3O_4 = C_6H_2Br(NO_2)_2.NH(CH_3)$. *B.* Beim Be-

handeln von 2,4-Dinitromethylanilin mit Brom (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1996). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 147°.

Dimethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Monomethylanilin, bei der Einwirkung von CH_3J auf Anilin (HOFMANN) oder beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280° (LAUTH, *Bl.* 7, 448). — *D.* Siehe Methylanilin. — Man destillirt Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ im Salzsäurestrome (MERRILL). Käufliches Dimethylanilin reinigt man durch wiederholtes Ausfrieren und Absaugen der flüssigen Antheile (HÜBNER, *A.* 224, 347). — Erstarrt bei 0,5°. Siedep.: 192°; spec. Gew. = 0,9553 (HOFMANN, *B.* 5, 705). Siedep.: 192,6—192,7° bei 738,4 mm; spec. Gew. = 0,9575 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: $\mu_\alpha = 1,55203$ (BRÜHL, *A.* 235, 14). Siedep.: 195° bei 767,6 mm; wahre specifische Wärme bei t° = 0,4018 + 0,0₃92.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 383). Neutralisationswärme durch Säuren: VIGNON, *Bl.* 50, 156. Wird Dimethylanilindampf durch ein rothglühendes Glasrohr geleitet, so entsteht Benzonitril, neben NH_3, C_6H_6, CNH und Gasen (H und CH_4?) (NIETZKI, *B.* 10, 474). Beim Erhitzen von Dimethylanilin im Salzsäurestrome auf 180° tritt Spaltung in Anilin und Methylchlorid ein (LAUTH, *B.* 6, 677). Oxydationsmittel (Chlor u. s. w.) führen Dimethylanilin in violette Farbstoffe über, wie Penta- und Hexamethyl-p-Rosanilin (Methylviolett). Arbeitet man mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so wird daneben Ameisensäurealdehyd gebildet (O. u. E. FISCHER, *B.* 11, 2099). Beim Kochen von Dimethylanilin mit Schwefel entstehen Methenyl-o-Aminothiophenol $C_6H_5\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$, die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C_2H_3S$, Anilin und Methylanilin (MÖHLAU, KRON, *B.* 21, 60). Chlorschwefel wirkt heftig auf Dimethylanilin und erzeugt Dithiodimethylanilin $[N(CH_3)_2.C_6H_4.S]_2$. — Gleiche Moleküle Brom und Dimethylanilin, auf 110—120° erhitzt, geben Methylanilinviolett und daneben Naphtalin (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 697). — Dimethylanilin verhält sich vielen Körpern (namentlich haloïdhaltigen) gegenüber wie ein Kohlenwasserstoff. Es tritt leicht in Wechselwirkung und giebt dabei Wasserstoff aus dem Kern aus. Thionylchlorid erzeugt Thiodimethylanilin $S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und p-Dimethylanilinsulfonsäurechlorid. $COCl_2$ erzeugt, bei gewöhnlicher Temperatur, das Keton $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2CO$ und bei Siedehitze das Keton $N(CH_3)_2.C_6H_3[CO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Aus Dimethylanilin und Aethylenbromid entsteht die Base $C_2H_4[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200° wird Tetramethylbenzidin $C_{12}H_8[N(CH_3)_2]_2$ gebildet. Beim Erhitzen mit Glykol $C_2H_4(OH)_2$ und $ZnCl_2$ auf 100° entstehen p-Dimethylaminoäthylbenzol $N(CH_3)_2.C_6H_4.C_2H_5$ und Hexamethyl-p-Leukanilin $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. Mit Chloräthylenchlorid (+ $ZnCl_2$) entsteht bei 100° die Base $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Bei anhaltendem Kochen mit C_2Cl_6 (oder C_2Cl_4) und $ZnCl_2$ entsteht $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. — Beim Erhitzen mit Orthoameisensäureäther und $ZnCl_2$ entsteht Hexamethyl-p-Leukanilin $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. Beim Behandeln eines Gemisches aus CS_2, Dimethylanilin und Alkohol mit Zinkstaub und HCl entstehen Tetramethyldiaminodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und Trimethylensulfid $(CH_2S)_3$. Perchlormethylmerkaptan CCl_4S erzeugt Methylviolett $C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3Cl$, $S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ u. a. Körper (RATHKE, *B.* 19, 397). Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ wirkt lebhaft auf Dimethylanilin ein. Kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entstehen Tetramethyldiaminobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und Tetramethyldiaminodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1168). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Aceton und $ZnCl_2$ entsteht eine Base $(CH_3)_2.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, ebenso mit Acetophenon und $ZnCl_2$: $CH_3.C(C_6H_5)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Aber aus Dimethylanilin und $CH_3.CO.C_6H_5$ (oder $C_2H_5.CO.C_2H_5$) und $ZnCl_2$ entsteht wesentlich $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Benzophenon liefert mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$: $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4N(CH_3)_2$. Benzotrichlorid wirkt auf Dimethylanilin nach der Gleichung: $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.CCl_3 = [N(CH_3)_2C_6H_4]_2.C(C_6H_5)Cl + 2HCl$. Es entsteht Malachitgrün, derselbe Körper, welchen man auch durch Behandeln eines Gemenges von Dimethylanilin und Benzoësäureanhydrid (oder Benzoylchlorid) mit P_2O_5 erhält. Aus Dimethylanilin, Benzoësäure und P_2O_5 entsteht Benzoyldimethylanilin; aus Phtalsäureanhydrid, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Dimethylanilinphtaleïn gebildet. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150° wird Methylbenzanilid gebildet. Acetylbromid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein nach der Gleichung: $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_2H_3O.Br = C_6H_5.N(CH_3)_3Br + C_6H_5.N(CH_3,C_2H_3O)$ (STÄDEL, *B.* 19, 1947). Chloral und Dimethylanilin: siehe Anilin und Aldehyde.

Salzsaures Dimethylanilin krystallisirt nicht (LAUTH). — Versetzt man eine alkoholische Lösung von 4 Mol. Dimethylanilin mit einer wässerigen Lösung von 3 Mol. $HgCl_2$, so fällt sofort ein krystallinischer, unschmelzbarer Niederschlag aus: $2[C_6H_5.N(CH_3)_2].HgCl_2.HgO$. Gelöst bleibt das Salz $2[C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl].HgCl_2$ (KLEIN, *B.* 11, 1741). — $2C_8H_{11}N.HgCl_2$ (LEEDS, *J.* 1882, 504). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.SnCl_4$. Grofse monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 523). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich leicht lösliche,

vierseitige Tafeln (HOFMANN). Hält $2H_2O$ (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 29). — $(C_8H_{11}N.HBr)_2.PtBr_4$. Braunrothe, monokline Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (HJORTDAHL). — $2C_8H_{11}N.HJ + BiJ_3$ (KRAUT, *A.* 210, 324). — $3C_8H_{11}N.HJ + 2BiJ_3$ (KRAUT). — $4C_8H_{11}N.HJ + 3BiJ_3$ (KRAUT). — $6C_8H_{11}N.HJ + 5BiJ_3$ (KR.). — $C_8H_{11}N.HJ.BiJ_3$. — $3C_8H_{11}N + 2SiFl_4$. Krystallinisch (COMEY, JACKSON, *Am.* 10, 175). — $C_8H_{11}N.H_2SO_4$. Krystallinisch. Schmelzp.: 80° (VIGNON, *Bl.* 50, 206).

Ferrocyanwasserstoffsalz $[C_6H_5.N(CH_3)_2]_2.H_4Fe(CN)_6$. *B.* Beim Fällen einer sauren Lösung von Dimethylanilin mit gelbem Blutlaugensalz (FISCHER, *A.* 190, 184). — Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das entsprechende Methylanilinsalz ist leichter und das Anilinsalz noch leichter löslich in Wasser (Trennung tertiärer Basen von primären und sekundären). Hält $2H_2O$ (EISENBERG, *A.* 205, 266).

Acetondimethylanilinsulfit $C_3H_6O.C_8H_{11}N.SO_2$. *D.* Man sättigt Aceton mit SO_2 und fügt dann Dimethylanilin hinzu (BÖSSNECK, *B.* 21, 1908). — Atlasglänzende Blättchen. Unlöslich in Aceton, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Alloxandimethylanilindisulfit $C_8H_{11}N.H_2SO_3.C_4H_2N_2O_4 + 4H_2O$ (PELLIZZARI, *A.* 248, 148). Grofse, monokline (BARTOLINI, *A.* 248, 148) Krystalle.

Verbindung mit 1,3,5-Trinitrobenzol $C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$. Lange, glänzende dunkelviolette Nadeln. Schmelzp.: 106—108° (HEPP, *A.* 215, 358). Zersetzt sich leicht an der Luft. Schwer löslich in Alkohol; leichter und unzersetzt löslich in Benzol.

Verbindung mit α-Trinitrotoluol $C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_7H_5(NO_2)_3$. Feine, lange, dunkelviolette Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol (HEPP, *A.* 215, 365).

Verbindung mit 2,4,6-Trinitranilin $C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Schwarzblaue, sehr glänzende Krystalle. Schmelzp.: 139—141° (HEPP, *A.* 215, 359). Sehr unbeständig.

Chlordimethylanilin $C_8H_{10}ClN = C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus o-Chloranilinhydrobromid und Holzgeist bei 145° (HEIDLBERG, *B.* 20. 149). — Flüssig. Siedep.: 206—207°. — $(C_8H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, glänzende Prismen.

b. ***m-Derivat.*** *B.* Man erhitzt m-Chloranilinhydrobromid mit (2 Mol.) Methylalkohol auf 145° (BAUR, STÄDEL, *B.* 16, 32). — Flüssig. Siedep.: 231—233°. Acetylbromid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein nach der Gleichung: $2C_6H_4Cl.N(CH_3)_2 + C_2H_3OBr = C_6H_4Cl.N(CH_3)_3Br + C_6H_4Cl.N(CH_3, C_2H_3O)$ (STÄDEL, *B.* 19, 1948).

c. ***p-Derivat.*** *B.* Aus p-Aminodimethylanilin durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (HEIDLBERG, *B.* 20, 150). — Grofse, glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 35,5°; Siedep.: 230—231°. — $(C_8H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Prismen.

2,4-Dichlordimethylanilin $C_8H_9Cl_2N = C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2$. *B.* Siehe p-Chlordimethylanilin (KRELL, *B.* 5, 878). Entsteht auch bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Dimethylanilin (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 462). — Flüssig. Siedep.: 234°. Die Salze krystallisiren nicht. — $[C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

2,4,6(?)-Trichlordimethylanilin $C_8H_8Cl_3N = C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 32° (KRELL). Siedet unzersetzt bei 257°. Die Salze krystallisiren gut. — $C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2.HCl$. — $[C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Bromdimethylanilin $C_8H_{10}BrN = C_6H_4Br.N(CH_3)_2$. a. ***m-Bromdimethylanilin.*** *B.* Aus m-Bromanilin, Methyljodid und Natronlauge entsteht bei 100° das Jodmethylat $C_6H_4Br.N(CH_3)_3J$, das man im Vakuum destillirt (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1818). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +11°. Siedep.: 259° (kor.). Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure hellgrüne, bei 148° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (ein Nitrosoderivat?).

b. ***p-Bromdimethylanilin.*** *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Eisessiglösung von Dimethylanilin (WEBER, *B.* 8, 715; 10, 763). Aus p-Bromanilin mit Methyljodid und Natronlauge im Rohr (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1820). — Blättchen. Schmelzp.: 55°. Siedep.: 247° bei 722 mm (WEBER); 264° (kor.) (WURSTER, BERAN). Zerfällt, mit Salzsäure bei 180—200°, in Methylchlorid und m-Bromanilin (?) (WEBER). Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit entstehen p-Nitrodimethylanilin und p-Bromnitrosomethylanilin (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1816). Beim Erhitzen von Bromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180° wird Naphtalin gebildet; beim Erhitzen des Bromdimethylanilins für sich auf 180°, im Rohr, treten ein blauvioletter und rother Farbstoff auf (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 700). Natrium wirkt auf eine Lösung von Bromdimethylanilin, in absolutem Aether, ein unter Bildung von Dimethylanilin. Aus Bromdimethylanilin, Methyljodid und Natrium, in Gegenwart von Aether, entsteht Dimethyltoluidin (CLAUS, STERNBERG, *B.* 16, 913).

$(C_8H_{10}BrN)_2.H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. — $(C_8H_{10}BrN)_2.H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

p-(?)Joddimethylanilin $C_8H_{10}JN = C_6H_4J.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von Dimethylanilin in CS_2 (WEBER, *B.* 10, 765). Aus Dimethylanilin und Jodcyan (MERZ, WEITH, *B.* 10, 757). — Krystalle. Schmelzp.: 79°. — $[C_6H_4J.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Dimethylanilin und Stickoxyd (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 2136). Leitet man etwa 12 Tage lang NO in eine Lösung von 500 g Dimethylanilin in 510 g absoluten Alkohols, so scheidet sich Dimethylanilinazylin $C_{16}H_{18}N_4$ ab. Nach 3—4wöchentlicher Einwirkung bilden sich ein violetter Farbstoff und Bi-Dimethylanilin).

a. ***Bi-Dimethylanilin*** $C_{16}H_{22}N_2 = (CH_3)_2.N(C_6H_5):N(C_6H_5)(CH_3)_2$. Perlmutterglänzende, farblose Blättchen. Schmilzt bei 173° zur blauen Flüssigkeit. — $C_{16}H_{22}N_2.4HCl$. Grünblau, krystallinisch. — $C_{16}H_{22}N_2.3HCl.PtCl_4$. Krystallinischer, farbloser Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wird von Alkohol reducirt.

b. ***Violetter Farbstoff*** $C_{16}H_{22}N_3O_3$ (?) $= (CH_3)_2.N(C_6H_5)O.N(C_6H_5)(CH_3)_2.NO_2$. Entsteht auch bei der Oxydation von Bi-Dimethylanilin mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (L., L.). — Grüne Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Bildet mit HJ ein amorphes, in Wasser unlösliches Salz.

p-Nitrosodimethylanilin $C_8H_{10}N_2O = p\text{-}C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf salzsaures Dimethylanilin (BAEYER, CARO, *B.* 7, 963). — *D.* 200 Thle. Dimethylanilin werden in 500 Thln. koncentrirter Salzsäure und 1000 Thln. Wasser gelöst und zur Lösung allmählich die theoretische Menge Natriumnitrit gesetzt (WURSTER, *B.* 12, 523; vgl. SCHRAUBE, *B.* 8, 620). Der Niederschlag (salzsaures Nitrosodimethylanilin) wird abfiltrirt, mit koncentrirter Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit K_2CO_3 versetzt. Durch Ausschütteln mit Aether gewinnt man das freie Nitrosodimethylanilin (BAEYER, CARO). — 50 g Dimethylanilin werden mit 50 g Salzsäure und 200 Thln. Alkohol vermischt und die auf 0° abgekühlte Lösung mit (1 Mol.) Natriumnitrit versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde giebt man (1 Mol.) auf 0° abgekühlte und mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnte Salpetersäure allmählich hinzu. Das gefällte Nitrat wird abgesogen, erst mit Alkohol und dann mit Aetheralkohol gewaschen (MELDOLA, *Soc.* 39, 37). — Groſse, grüne Blätter. Schmelzp.: 85° (SCHRAUBE). Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Dimethylamin und p-Nitrosophenol. Zinn und Salzsäure reduciren zu Dimethyl-p-Phenylendiamin. $KMnO_4$ oxydirt zu Nitrodimethylanilin; mit verdünnter Salpetersäure entsteht Dinitrodimethylanilin. Alkoholisches Kali erzeugt Tetramethyldiaminoazoxybenzol $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Beim Kochen mit KCN und Alkohol entsteht Nitrosodimethylanilinhydrocyanid. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) auf 100—105° entstehen: Dimethyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, Dimethyl-p-Dichlor-p-Diphenylendiamin $NH_2.C_6H_2Cl_2.N(CH_3)_2$ und p-Dichlor-p-Phenylendiamin $C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$ (MÖHLAU, *B.* 19, 2010). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit Anilin entstehen s-Tetramethyldiaminoazobenzol $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und Dimethylphenosaffranin $C_{18}H_{13}N_4(CH_3)_2Cl$. Beim Erhitzen mit Formaldehydlösung werden Tetramethyldiaminoazoxybenzol $C_{16}H_{20}N_4O$ und p-Formaminodimethylanilin $NH(CHO).C_6H_4.N(CH_3)_2$ gebildet (PINNOW, PISTOR, *B.* 26, 1314). Verbindet sich direkt mit Säurechloriden.

Salze und Additionsprodukte: SCHRAUBE. — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.HCl$. Kleine schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 177° (B., C.). — $2C_8H_{10}N_2O.3J$. *D.* Durch Zusammenbringen der Komponenten, gelöst in Alkohol, CS_2 oder $CHCl_3$ (DAFERT, *M.* 4, 506). — Schwarze, bläulich flimmernde Schuppen. Schmelzp.: 115,5°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether. — $3C_8H_{10}N_2O.2J$. Braunrothe, violett glänzende Blättchen. Schmelzp.: 123,5° (DAFERT). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.H_2SO_4$. — $(C_8H_{10}N_2O)_3 + 2SiFl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Verpufft oberhalb 150°. Wird durch Wasser zerlegt (COMEY, SMITH, *Am.* 10, 294). — Oxalat $[C_6H_4(NO).N(CH_3)_2].C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Braunrothe, monokline Säulen (aus Holzgeist). — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.C_2H_2O_4$. Honiggelbe Krystalle. — $(C_8H_{10}N_2O)_2.H_4Fe(CN)_6 + H_2O$; — $(C_8H_{10}N_2O)_3.H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825). — $(C_8H_{10}N_2O)_2 + AgNO_3$. Kleine, dunkelblaue Krystalle.

Die Additionsprodukte, gebildet aus zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin und Anilin u. s. w., zerfallen leicht in ihre Bestandtheile.

Verbindung mit **Benzol** $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_6$. Dunkelgrüne Krystalle (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1824).

Verbindung mit **Anilin** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2$. Dunkelstahlblaue, monokline Krystalle.

Verbindung mit **p-Toluidin** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + p\text{-}C_6H_4(CH_3).NH_2$. Sehr groſse, stahlblaue Krystalle (aus Aceton).

Verbindung mit **Phenol** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_5.OH$. Feine, braune Nadeln (aus siedendem Wasser).

Hydrocyanid $C_{17}H_{21}N_5O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4(NO)-]_2N.CH$. *B.* Bei 1—2stündigem Kochen von (1 Mol.) reinem Cyankalium mit der alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Nitrosodimethylanilin (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 537). Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Kleine himbeerrothe Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 221—222°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Löslich in Salzsäure. Wird von Kali, erst beim Schmelzen, angegriffen. Mit salzsaurem Zinnchlorür entstehen NH_3 und Dimethylaminoanilin.

Verbindung mit Benzol. $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_6$. Braune, mikroskopische Krystalle (aus Benzol). Verliert bei 140° alles Benzol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol (L., FL.).

Verbindung mit Nitrobenzol $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_5(NO_2)$. Rothbraune, metallglänzende Krystalle (L., FL.).

Verbindung mit Toluol. $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_7H_8$ (L., FL.).

Verbindung mit Anilin. 2 und $3C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_5NH_2$ (L., FL.).

m-Chlornitrosodimethylanilin $C_8H_9ClN_2O = C_6H_3Cl(NO).N(CH_3)_2$. Das Salz $C_8H_9ClN_2O.HCl$ bildet goldgelbe Blättchen (BAUR, STÄDEL, *B.* 16, 33).

Nitrodimethylanilin $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$. a. ***m-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, beim Eintröpfeln eines abgekühlten Gemisches von 193 g Salpetersäure (von 38° B.) und 600 g Schwefelsäure (von 66° B.) in eine abgekühlte Lösung von 200 g Dimethylanilin in 4 kg Schwefelsäure (von 66° B). Die Temperatur der Lösung darf + 5° nicht übersteigen. Man lässt 4—6 Stunden stehen und gießt dann ein Gemisch in 10 l Eiswasser, wodurch p-Nitrodimethylanilin ausfällt. Ein weiterer Antheil dieses Körpers scheidet sich aus beim Eintragen von Soda in die Flüssigkeit, bis die Lösung roth wird. Dann wird abfiltrirt, das Filtrat mit Soda neutralisirt und dem Niederschlage, durch Alkohol, das m-Nitrodimethylanilin entzogen (GROLL, *B.* 19, 198). Durch 2stündiges Erhitzen der wässerigen Lösung des m-Nitrotrimethylanilins $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3.OH$ (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1944). — Große, rothe, monokline (KELLER, *B.* 19, 1944) Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 60—61°. Siedet nicht unzersetzt bei 280—285°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Man löst Dimethylanilin in 10—12 Thln. Eisessig und trägt allmählich die theoretische Menge rauchender Salpetersäure ein (WEBER, *B.* 10, 761). Aus p-Nitrosodimethylanilin mit $KMnO_4$ (SCHRAUBE, *B.* 8, 620; WURSTER, *B.* 12, 529). Beim Behandeln von Dimethylanilinsulfonsäure mit salpetriger Säure (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2176). Aus p-Chlornitrobenzol und alkoholischem Trimethylamin bei 180° (LEYMANN, *B.* 15, 1234). — Lange, stahlblau glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162 bis 163°. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) nicht verändert.

2,4-Dinitrodimethylanilin $C_8H_9N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Dimethylanilin in 6—7 Thln. Eisessig (WEBER, *B.* 10, 763). Durch Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist (SCHRAUBE, *B.* 8, 621). Ueberlässt man ein Gemenge von 10 Thln. Dimethylanilin, 110 Thln. Wasser und 110 Thln. Salpetersäure 6 Stunden sich selbst, so entsteht wesentlich 2,4-Dinitrodimethylanilin (MERTENS, *B.* 10, 995). Beim Behandeln von Chlor-2,4-Dinitrobenzol mit alkoholischer Trimethylaminlösung (LEYMANN, *B.* 15, 1234) und aus Brom-2,4-Dinitrobenzol und Dimethylanilin (ROMBURGH, *R.* 2, 40). — Krystallisirt (aus CS_2) in großen, gelben Prismen. Orthorhombische Krystalle (FRANCHIMONT, *J.* 1881, 458). Schmelzp.: 87° (MERTENS, *B.* 19, 2124). Wenig löslich in kochendem Wasser und Aether, leicht in $CHCl_3$, weniger in Aether, etwas besser in CS_2, ziemlich schwer in Alkohol. Erhitzt man die essigsaure Lösung mit Brom, so entsteht erst Dinitromethylanilin (Schmelzp.: 178°) und dann Bromdinitranilin (Schmelzp.: 153°). Mit Alkohol und KCN entsteht Dinitrodimethylaminophenol. Zerfällt mit Kalilauge glatt in Dimethylamin und 2,4-Dinitrophenol. Wird von $(NH_4)_2S$ zu dem Derivat $NH_2.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$ des o-Phenylendiamins reduzirt. Beim Kochen mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht Dinitromonomethylanilin (ROMBURGH, *R.* 8, 249). Absorbirt 1 Mol. Salzsäuregas; die Verbindung $C_6H_4(NO_2)_2.N(CH_3)_2.HCl$ verliert an der Luft langsam alle Salzsäure, sofort beim Erhitzen auf 70°. — $(C_8H_9N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Körniger Niederschlag oder große, braunrothe Pyramiden.

Dimethylanilin, gelöst in viel Vitriolöl, giebt mit 2 Mol. NHO_3 zwei Dinitrodimethylaniline (Schmelzp.: 112° und 176°) (ROMBURGH, *R.* 6, 253). Das bei 112° schmelzende Derivat entsteht auch aus m-Nitromethylanilin und verd. HNO_3 (ROMBURGH, *R.* 8, 253).

2,4,6-Trinitrodimethylanilin (**Dimethylpikramid**) $C_8H_8N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, beide gelöst in Alkohol (Romburgh, *R.* 2, 105). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton; wenig löslich in Aether, CS_2, Ligroïn und kaltem Alkohol.

Verbindung mit Pikrylchlorid $C_8H_8N_4O_6 + C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Schmelzp.: 113 bis 114° (Romburgh).

Dinitrodimethyanilin (Schmelzp.: 176°) liefert, beim Vermischen mit kalter HNO_3 (spec. Gew. = 1,36), Trinitrodimethylaniline (Schmelzp.: 196° und 154°) (Romburgh, *R.* 6, 253).

4-Chlor-3-Nitrodimethylanilin $C_8H_9ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Chlordimethylanilin und $NaNO_2$ (Heidlberg, *B.* 20, 151; Koch, *B.* 20, 2460). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 56°.

4-Brom-3-Nitrodimethylanilin $C_8H_9BrN_2O_2 = C_6H_3Br(NO_2).N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben p-Nitrodimethylanilin und Bromphenylmethylnitrosamin $C_6H_4Br.N(NO).CH_3$, aus salzsaurem p-Bromdimethylanilin und $NaNO_2$ (Koch, *B.* 20, 2460). — Lange, breite, rothe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72°.

Trimethylphenylammoniol $C_6H_5N.(CH_3)_3.OH$. *B.* Dimethylanilin verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ (Lauth, *Bl.* 7, 448). Zur Darstellung dieses Jodids mengt man Anilin mit (3 Mol.) Methyljodid und (2 Mol.) wässeriger Kalilauge, schüttelt um und filtrirt das gefällte Jodid ab (Pawlinow, *Ж.* 13, 448). — Die aus dem Jodid, durch Silberoxyd, abgeschiedene freie Base ist krystallinisch, zerfliefslich, stark kaustisch und von sehr bitterem Geschmack. Das Jodid zerfällt, beim Destilliren im Salzsäurestrome, glatt in Dimethylanilin und Methyljodid (Merril, *J. pr.* [2] 17, 286). Bei längerem Kochen mit koncentrirter Kalilauge wird es in Dimethylanilin, HJ und Holzgeist gespalten (Claus, Rautenberg, *B.* 14, 621). PbO wirkt auf das Jodid nicht ein, aber mit frisch gefälltem Bleisulfat erfolgt Umsetzung in PbJ_2 und Trimethylphenyliumsulfat (Pawlinow).

$C_9H_{14}NCl.HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 186—188°. 1 Thl. löst sich bei 6,2° in 275,4 Thln. Wasser (Hübner, Tölle, Athenstädt, *A.* 224, 352). — $(C_9H_{14}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich bei 7,4° in 304,9 Thln. Wasser (H., T., A.). — $C_9H_{14}NJ$. Blätter (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich bei 8,2° in 45,5 Thln. Alkohol. — $C_9H_{14}NJ.J_2$. Hellrothe, kupferglänzende Blättchen. Trimetrische Krystalle (Lüdecke, *A.* 240, 87). Schmelzp.: 116° (Dafert, *M.* 4, 500). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_9H_{14}NJ.J_4$. Moosgrüne Nadeln. Monokline Krystalle (Lüdecke). Schmelzpunkt 82° (Geuther, *A.* 240, 69). Schmelzp.: 87° (Dafert). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_9H_{14}NJ.J_6$. Blauviolettschwarze Blättchen; Schmelzp.: 65° (Geuther, *A.* 240, 70). — $2C_9H_{14}NJ.ZnJ_2$. Trimetrische Krystalle (Hjortdahl, *J.* 1882, 510. — $(C_9H_{14}N)_2.Cr_2O_7$. Prismen. löslich in 200 Thln. kaltem Wasser (L.) — $(C_9H_{14}N)_2.Cr_3O_{10}$. Monokline Krystalle (Hjortdahl, *J.* 1882, 510).

m-Chlortrimethylphenyliumbromid $C_6H_4Cl.N(CH_3)_3Br$. Trimetrische Krystalle (Heintze, *J.* 1885, 907).

Bromtrimethylphenyliumjodid $C_9H_{13}BrJN = C_6H_4Br.N(CH_3)_3J$. a. ***m-Bromtrimethylphenyliumjodid.*** *B.* Aus m-Bromanilin, Methyljodid und Natronlauge bei 100° (Wurster, Scheibe, *B.* 12, 1819). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 201°. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Methyljodid und m-Bromdimethylanilin.

b. ***p-Bromtrimethylphenyliumjodid.*** *B.* Aus p-Bromanilin, Methyljodid und Natronlauge bei 100° (Wurster, Beran, *B.* 12, 1820). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 185° (Wurster, Scheibe, *B.* 12, 1819). In Wasser schwerer löslich als die isomere m-Verbindung.

m-Nitrotrimethylanilin. Das Bromid $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Br$ entsteht bei 8—10-stündigem Erhitzen im Wasserbade von (1 Mol.) m-Nitranilinhydrobromid mit etwas über 3 Mol. Holzgeist (Städel, Bauer, *B.* 19, 1941). Man erwärmt das Produkt mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und lässt erkalten. Hierbei krystallisirt das Bromid $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Br$ aus; aus dem Filtrate wird, durch NH_3, m-Nitrodimethylanilin gefällt. — Die freie Base, aus dem Bromid durch Ag_2O abgeschieden, ist unbeständig und spaltet gröfstentheils m-Nitrodimethylanilin ab; daneben entstehen etwas m-Nitrophenol und Trimethylamin. — $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Cl$. Säulen. — $[C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$. Gelbe Blätter. — $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Br$. Säulen. In Wasser nicht leicht löslich.

Aethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5.NH(C_2H_5)$. *B.* Beim Erwärmen von Anilin mit Aethylbromid (Hofmann, *A.* 74, 128). — *D.* Durch Kochen von Acetäthylanilid mit alkoholischem Kali (Elsbach, *B.* 15, 690). Reindarstellung aus käuflichem Aethylanilin durch fraktionnirtes Behandeln mit Phtalsäureanhydrid: Piutti, *A.* 227, 182. — Flüssig. Siedep.: 206° (i. D.) bei 760 mm (Pictet, Crepieux, *B.* 21, 1111). Spec. Gew. = 0,954

bei 18°. Färbt sich nicht mit Chlorkalk. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Aethylamin (MATTHIESSEN, *A.* 111, 87). Salpetrige Säure erzeugt Nitrosoäthylanilin, neben wenig salpetersaurem Diazobenzol und Alkohol, resp. Phenol und Salpetrigäther (GRIESS, *B.* 7, 218; vgl. RICHE, *A.* 111, 91). Die Salze sind äufserst leicht löslich in Wasser.

$C_8H_{11}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 172—175° (REYNOLDS, *Soc.* 61, 455). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, äufserst löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $C_8H_{11}N.HBr$. Tafeln (aus Alkohol). Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 522). — $C_8H_{11}N.HBr.CdBr_2$. Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL). — $(C_8H_{11}N.HBr)_2.SnBr_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL). — $C_8H_{11}N.HJ$. Grofse, vierseitige, trimetrische Tafeln (HJ.). — Aethylschwefelsaures Salz. Die Verbindung $C_8H_{12}N(C_2H_5)SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$ krystallisirt in langen Prismen aus, wenn eine Benzollösung von Diäthylsulfat mit Aethylanilin stehen bleibt (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1704). — Dioxalat $C_8H_{11}N.C_2H_2O_4$. Nadeln. Schmelzp.: 181° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 6, 373); — Oxalat $(C_8H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Tafeln. Schmelzp.: 218° (H., D.).

Acetonsulfit $C_3H_6O.C_8H_{11}N.SO_2$. Grofse Krystalle (BÖSSNECK, *B.* 21, 1909).

Chloräthylanilin $C_8H_{10}ClN$. a. ***Chloräthylanilin*** $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_9H_9NO_2$ (s. Carbanilsäurechloräthylester) mit rauchender Salzsäure auf 170° (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 31, 175). $C_9H_9NO_2 + 2HCl = C_8H_{10}ClN.HCl + CO_2$. — $C_8H_{10}ClN.HCl$. Grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 158°.

b. ***Aethyl-p-Chloranilin*** $p-C_6H_4Cl.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus p-Chloranilin und Aethylbromid (HOFMANN, *A.* 74, 143). — Flüssig.

Aethyl-p-Bromanilin $C_8H_{10}BrN = p-C_6H_4Br.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus p-Bromanilin und $C_2H_5.Br$ (HOFMANN, *A.* 74, 145).

Nitrosoäthylanilin $C_8H_{10}N_2O$. a. ***Aethylphenylnitrosamin*** $C_6H_5.N(C_2H_5).NO$. *B.* Man leitet salpetrige Säure in eine Lösung von Aethylanilin in verdünnter Salzsäure und destillirt das gefällte Oel mit Wasserdämpfen (GRIESS, *B.* 7, 218). — Gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser und darin untersinkend. Wird von kalter alkoholischer Salzsäure in das isomere Aethyl-p-Nitrosoanilin umgewandelt. Geht beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, in Aethylanilin über, wendet man aber Zinkstaub und Essigsäure an, so wird Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2$ gebildet.

b. ***Aethyl-p-Nitrosoanilin*** $C_6H_4(NO).NH.C_2H_5$. *B.* Bei einigem Stehen von Aethylphenylnitrosamin mit absol. Alkohol, der, in der Kälte, mit Salzsäuregas gesättigt ist (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2993). — Grüne Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in p-Nitrosophenol und Aethylamin. Wird von Sn + HCl in Aethyl-p-Phenylendiamin umgewandelt. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Nadeln.

p-Bromnitrosoäthylanilin $C_6H_4Br.N(NO).C_2H_5$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 63—64° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 55, 423).

Nitroäthylanilin $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_5)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Beim Erhitzen von o-Nitrophenyl-Aethylenäther mit alkoholischem Aethylamin auf 140° (HEMPEL, *J. pr.* [2] 41, 163). — Rothes Oel. Nicht destillirbar.

Nitrosoderivat $C_8H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO).C_2H_5$. Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 30°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Aethyl-o-Aminophenylhydrazin reducirt.

b. ***m-Derivat.*** *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 190—110° von 16 g m-Nitranilin mit 14 g C_2H_5Br und 25 g Natronlauge von 25% (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 546). Entsteht auch, neben wenig des p-Derivates, durch Versetzen einer abgekühlten Lösung von 50 g Aethylanilin in 1 kg H_2SO_4 mit der Lösung von 41,5 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) in 80 g H_2SO_4 (N., ST.). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung vom p-Nitroäthylanilin).

Nitrosoderivat $C_8H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO).C_2H_5$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 47° (N., ST.); 41—42° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 51, 441).

c. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von p-Aethylacetnitranilid mit (1 Mol.) Kalilauge (WELLER, *B.* 16, 31; NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 267). Durch 3—4stündiges Erhitzen auf 100—110° von 14 g p-Nitranilin mit 11 g $C_2H_5.Br$ und 6 g KOH (gelöst in Alkohol) (SCHWEITZER, *B.* 19, 149). — Schwefelgelbe Säulen mit blauviolettem Schimmer (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—95,5°. Sehr wenig löslich in CS_2 und Ligroïn; leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol.

Nitroso-p-Nitroäthylanilin $C_8H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO).C_2H_5$. Lange, strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119,5° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 49, 61).

2,4-Dinitroäthylanilin $C_8H_9N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus alkoholischem Aethylamin und Brom-2,4-Dinitrobenzol, gelöst in Alkohol (ROMBURGH, *R.* 2, 104). Beim Kochen von 1 Thl. Acetanilid mit 100 Thln. verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,029) (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1997). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von o-Nitroäthylanilin (HEMPEL, *J. pr.* [2] 39, 199). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 113—114°. Wenig löslich in Aether und CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. Wird durch Kochen mit koncentrirter Kalilauge in Aethylamin und 2,4-Dinitrophenol zerlegt.

2, 4, 6-Trinitroäthylanilin (**Aethylpikramid**) $C_8H_8N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Aethylamin (ROMBURGH, *R.* 2, 107). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton.

Tetranitroäthylanilin $C_8H_7N_5O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.N(NO_2)(C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln von Aethylanilin oder von Diäthylanilin mit Salpeterschwefelsäure (ROMBURGH, *R.* 2, 111). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Löslich in Benzol und $CHCl_3$. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Pikrinsäure und Aethylamin zerlegt. Mit Sn + HCl entsteht Triaminophenol.

5-Chlor-2-Nitroäthylanilin $C_8H_9ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Chlor-3,4-Dinitrobenzol und Aethylamin, in alkoholischer Lösung (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1156). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Diäthylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylanilin und Aethylbromid (HOFMANN, *A.* 74, 135). — Oel. Siedep.: 93,5° bei 9,22 mm; 102,6° bei 19,12 mm; 127° bei 97,68 mm; 213,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemperatur u. Druck*, 93). Siedep.: 216—217° bei 769,5 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4343 + 0,0$_3$92.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 383). Spec. Gew. = 0,939 bei 18°. Verbindet sich mit $COCl_2$, in der Kälte, zu Diäthylaminobenzoësäurechlorid $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.COCl$ und zu dem Keton $CO[(C_6H_4).N(C_2H_5)_2]_2$. Bei Siedehitze entsteht das Diketon $N(C_2H_5)_2.C_6H_3.[CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. Acetylbromid wirkt nach der Gleichung: $2C_6H_5.N(C_2H_5)_2 + C_2H_3O.Br = C_6H_5.N(C_2H_5)_3Br + C_6H_5.N(C_2H_5, C_2H_3O)$ (STÄDEL, *B.* 19, 1948).

$C_{10}H_{15}N.HCl$ (REYNOLDS, *Soc.* 61, 457). — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.SnBr_4$. Lange, dünne, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich (HJORTDAHL, *J.* 1882, 524). — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Aethylanilinsalz (HOFMANN). — $C_{10}H_{15}N.HBr$. Monokline Tafeln (HJORTDAHL). Zerfällt, bei der Destillation, in Aethylanilin und C_2H_5Br (HOFMANN). — $(C_{10}H_{15}N.HBr)_2.SnBr_4$. Kurze Prismen (HJORTDHAL).

Diäthyl-p-Chloranilin $C_{10}H_{14}ClN$ = p-$C_6H_4Cl.N(C_2H_5)_2$. Oel (HOFMANN, *A.* 74, 144). — $(C_{10}H_{14}ClN.HCl)_2.PtCl_4$.

Diäthyl-p-Bromanilin $C_{10}H_{14}BrN = C_6H_4Br.N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Bromiren von Diäthylanilin (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 33°; Siedep.: 270°.

Nitrosodiäthylanilin $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_4(NO).N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylanilin, Alkohol, Salzsäure und Isoamylnitrit, wie Nitrosodimethylanilin (KOPP, *B.* 8, 621). — Große, grüne Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge, in Nitrosophenol und Diäthylamin). — $(C_{10}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_{10}H_{14}N_2O.J_3$. *D.* Durch Zusammenbringen der Komponenten, gelöst in Alkohol, CS_2 oder $CHCl_3$ (DAFERT, *M.* 4, 506). — Schwarze, bläulich flimmernde Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 118,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $3C_{10}H_{14}N_2O.J_2$. Hellkupferrothe, goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 127° (DAFERT). — $(C_{10}H_{14}N_2O)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrinsaures Salz $C_{10}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Hydrocyanid $C_{21}H_{29}N_5O_2 = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4(NO)-]_2.N.CH$. *B.* Beim Kochen von Nitrosodiäthylanilin mit (1/2 Mol.) KCN und Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 544). — Kleine, rothgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—171°. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in NH_3, Ameisensäure und Diäthylaminoanilin zerlegt.

Nitrodiäthylanilin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).N(C_2H_5)_2$. a. ***m-Derivat.*** *B.* Durch Nitriren von Diäthylanilin, wie m-Nitrodimethylanilin (GROLL, *B.* 19, 199). Aus m-Nitranilin, C_2H_5J, NaOH und Alkohol (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 550). — Tiefgelbes Oel. Siedep.: 288—290°.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung von p-Nitrosodiäthylanilin mit $KMnO_4$ (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 293). — Schwefelgelbe, monokline Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (GROLL, *B.* 19, 199). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwierig in Ligroïn. — $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, trikline, säulenförmige Kryställchen.

2,4-Dinitrodiäthylanilin $C_{10}H_{13}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brom-2,4-Dinitrobenzol und Diäthylamin (ROMBURGH, *R.* 2, 40). Die Lösung von 1 Vol. (10 bis

15 g) Diäthylanilin in 2 Vol. H_2SO_4 wird, unter Abkühlen, allmählich mit 3 Vol. HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) versetzt und, nach 1—2stündigem Stehen, mit Wasser gefällt. Man krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (Romburgh). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 80°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in Aceton, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in kochendem Aether, wenig löslich in Ligroïn.

2, 4, 6-Trinitrodiäthylanilin (Diäthylpikramid) $C_{10}H_{12}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Diäthylamin (Romburgh, *R.* 2, 107). — Rothe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 163—164°. Sehr leicht löslich in Benzol. Verbindet sich nicht mit Pikrylchlorid. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Pikrinsäure und Diäthylamin.

Triäthylphenylammoniol $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$. *B.* Das Jodid $C_6H_5.N(C_2H_5)_3J$ entsteht aus Diäthylanilin und Aethyljodid bei 100° (Hofmann, *A.* 79, 11). Es zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, viel schwerer als Trimethylphenyliumjodid, in Diäthylanilin, HJ und Weingeist (Claus, Rautenberg, *B.* 14, 621). Die freie Base zerfällt, bei der Destillation, in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser. Elektrisches Leitungsvermögen von $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$: Ostwald, *J. pr.* [2] 33, 365. — $[C_6H_5.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. — $C_{12}H_{20}NJ.J_2$. Kupferrothe Blättchen. Schmelzpunkt: 81° (Dafert, *M.* 4, 502). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_{12}H_{20}NJ.J_4$. Grofse, schwarze, stark dichroïtische Blätter. Schmelzp.: 68° (Dafert). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Methyläthylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5.N(CH_3,C_2H_5)$. *B.* Aus Aethylanilin und CH_3J (Hofmann, *A.* 74, 152). Aus Methylanilin und Aethyljodid (Claus, Howitz, *B.* 17, 1325). — Flüssig. Siedep.: 201°. — Die Salze sind äufserst löslich. Das Platindoppelsalz ist ein gelbes Oel. $C_9H_{13}N.HCl$. Schmelzp.: 114° (Claus, Hirzel, *B.* 19, 2789).

Methyläthyl-p-Bromanilin $C_9H_{12}BrN = C_6H_4Br.N(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Durch Bromiren von Methyläthylanilin (Claus, Howitz, *B.* 17, 1327). — Erstarrt unter 0° zu Nadeln. Siedep.: 265°.

Dimethyläthylphenyliumjodid $C_{10}H_{16}NJ = C_6H_5.N(CH_3)_2(C_2H_5)J$. *B.* Aus Dimethylanilin und Aethyljodid (Claus, Rautenberg, *B.* 14, 620; Hjortdahl, *J.* 1882, 510). Entsteht sehr leicht aus Methyläthylanilin und Methyljodid (Claus, Howitz, *B.* 17, 1325). — Trikline Krystalle (Hj.). Schmelzp.: 124,5—126° (Cl., H.) Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Spaltet, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, Dimethylanilin ab. — $C_{10}H_{16}NJ.J_2$. Dunkelviolette Blättchen; Schmelzp.: 81° (Geuther, *A.* 240, 70). Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (Lüdecke, *A.* 240, 89). — $C_{10}H_{16}NJ.J_4$. Dunkelblaugrüne, metallglänzende Blättchen. Schmelzp.: 50° (Geuther). — $C_{10}H_{16}NJ.J_6$. Blauviolettschwarze Blättchen. Schmelzp.: 45° (Geuther). — $2C_{10}H_{16}NJ.ZnJ_2$. Monokline Krystalle (Hjortdahl). — Saures Ferrocyanür $(C_{10}H_{16}N)_3.H_5Fe_2(CN)_{12} + 2H_2O$. *B.* Durch Fällen der stark schwefelsauren Lösung [der Base mit gelbem Blutlaugensalz (Fischer, *A.* 190, 187).

Methyldiäthylphenyliumjodid $C_{11}H_{18}NJ = C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)_2J$. *B.* Aus Diäthylanilin und CH_3J bei 100° oder aus Methyläthylanilin und C_2H_5J (Claus, Howitz, *B.* 17, 1326). — Schmelzp.: 102°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Methyläthylanilin und C_2H_5J.

2, 4, 6-Aethylpikrazid $C_8H_9N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N_2H_2(C_2H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Chlor-2, 4, 6-Trinitrobenzol mit Aethylhydrazin (E. Fischer, *A.* 199, 299). — Kleine, gelbe, sechsseitige Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 200° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in konc. HCl. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Kalilauge, unter Bildung von Aethylamin. Wird von Oxydationsmitteln (Ag_2O, HgO) nicht angegriffen.

Propylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5.NH(C_3H_7)$. a. ***Normalpropylanilin.*** *B.* Aus Anilin und Propylbromid (Claus, Roques, *B.* 16, 912). Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erwärmen eines Gemenges von Propionaldehyd und Anilin mit koncentrirter Salzsäure (Döbner, Miller, *B.* 17, 1717). — Flüssig. Siedep.: 222° (i. D.); spec. Gew. = 0,949 bei 18° (Pictet, Crépieux, *B.* 21, 1111; vgl. Nölting, *J.* 1883, 702). — Das Hydrochlorid krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 150°. — Das Oxalat krystallisirt aus Wasser in grofsen Tafeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

p-Nitrosopropylanilin $C_9H_{12}N_2O = C_6H_4(NO).NH(C_3H_7)$. *B.* Beim Vermischen der Lösung von 1 Thl. des Nitrosoderivates $C_6H_5.N(NO).C_3H_7$ in 2 Thln. Aether mit 4 Thln. in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols (Walker, *A.* 243, 291). Man filtrirt nach zwei Stunden die gefällten Krystalle ab und zerlegt sie durch NH_3. — Lange, stahlblaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Leicht löslich, mit grüner Farbe, in Alkohol, Aether und Benzol. Unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Propylamin und p-Nitrosophenol. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Hellgelbe, feine Nadeln.

Nitrosoderivat $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_4(NO).N(NO).C_3H_7$. Hellgrüne, mikroskopische Säulen. Schmelzp.: 69° (Walker, *A.* 243, 293). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***Isopropylanilin.*** *B.* Aus Isopropylformanilid und KOH (Pictet, Crépieux, *B.* 21, 1409). Flüssig. Siedep.: 212—213° (i. D.) bei 760 mm; 215—218° (i. D.) bei 772 mm (Bischoff, Mintz, *B.* 25, 2334).

Propyl-2,4-Dinitranilin $C_9H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_3H_7)$. *B.* Aus Brom-2,4-Dinitrobenzol, Propylamin und Alkohol (Romburgh, *R.* 4, 191). — Gelbe Nadeln Schmelzpunkt: 95°.

Propyl-2,4,6-Trinitranilin $C_9H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_3H_7)$. *B.* Aus Pikrylchlorid, Propylamin und Alkohol (Romburgh, *R.* 4, 191). — Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 59°.

Propyltrinitrophenylnitramin $C_9H_9N_5O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.N(NO_2).C_3H_7$. *B.* Beim Behandeln von Propyldi- oder Trinitranilin mit rauchender Salpetersäure (Romburgh, *R.* 4, 191). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°.

Methylpropylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_3H_7)$. Siedep.: 220—222° (Nölting, *J.* 1883, 702); Siedep.: 212° (Claus, Hirzel, *B.* 19, 2786). — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Schmelzp.: 106° (Cl., H.).

Aethylpropylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.N(C_3H_7).C_2H_5$. *B.* Aus Propylanilin und Aethylbromid oder besser aus Aethylanilin und Propylbromid (Claus, Hirzel, *B.* 19, 2787). — Flüssig. Siedep.: 216°. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 131°.

Methyläthylpropylphenyliumjodid $C_{12}H_{20}NJ = C_6H_5.N(CH_3, C_2H_5, C_3H_7)J$. *B.* Aus Methylpropylanilin und C_2H_5J, oder rascher aus Aethylpropylanilin und CH_3J; Methyläthylanilin verbindet sich nur sehr schwer mit Propyljodid zu dem nämlichen Jodid (Claus, Hirzel, *B.* 19, 2786). — Honigdicke Masse. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich leicht, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, unter Abspaltung von Methyläthylanilin. Zerfällt, auch schon bei längerem Kochen mit Wasser, völlig nach der Gleichung: $C_{12}H_{20}NJ + H_2O = C_6H_5.N(CH_3, C_2H_5).HJ + C_3H_7.OH$.

Dipropylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5.N(C_3H_7)_2$. a. ***Mit Normalpropyl.*** *D.* Aus Anilin und Propyljodid (Lippmann, Fleissner, *M.* 3, 711). — Siedep.: 245,4° (i. D.); spec. Gew. = 0,9104 bei 20,4°; Ausdehnungskoëfficient: Zander, *A.* 214, 168. Siedep.: 238 bis 241° (Nölting, *J.* 1883, 703). — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. Wird durch Wasser zersetzt (L., F.).

p-Nitrosodipropylanilin $C_{12}H_{18}N_2O = C_6H_4(NO).N(C_3H_7)_2$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten salzsauren Lösung von Dipropylanilin mit KNO_2 (Mandl, *M.* 7, 99). — Smaragdgrüne, trikline (Palla, *M.* 7, 100) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, in Nitrosophenol und Dipropylamin. Mit alkoholischem Cyankalium entsteht eine Verbindung $C_{25}H_{37}N_5O_2$ (s. u.) — $(C_{12}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Verbindung $C_{25}H_{37}N_5O_2 = CH{:}N\left\langle\begin{matrix}ON.C_6H_4.N(C_3H_7)_2\\ ON.C_6H_4.N(C_3H_7)_2\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen der alkoholischen Lösung von p-Nitrosodipropylanilin mit der alkoholischen Lösung von 1 Mol. reinem Cyankalium (Mandl, *M.* 7, 102). — Rubinrothe, trikline (Palla, *M.* 7, 102) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol und $CHCl_3$. Löslich in Salzsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Salzsäure, in NH_3, Ameisensäure u. a. Körper.

b. ***Mit Isopropyl.*** Flüssig. Siedep.: 221° (i. D.): spec. Gew. = 0,9190 bei 20,5°; Ausdehnungskoefficient: Zander, *A.* 214, 170.

2,4-Dinitrodipropylanilin $C_{12}H_{17}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(C_3H_7)_2$. *B.* Aus Dipropylamin und 2,4-Bromdinitrobenzol (Romburgh, *R.* 8, 252). — Grofse, gelbe Krystalle. Schmelzp: 40°.

Butylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.NH.C_4H_9$. a. ***Normalbutylanilin.*** *B.* Entsteht, neben Aethylpropylchinolin, beim Erwärmen von Butyraldehyd mit Anilin und HCl (Kahn, *B.* 18, 3365). Der bei 230—250° siedende Antheil des Rohproduktes wird in verdünnter HCl gelöst und die Lösung so lange mit $NaNO_2$ versetzt, als noch eine Trübung entsteht. Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, verjagt dann den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasser. Das überdestillirte Oel (1 Thl.) wird in 5 Thln. Eisessig gelöst und die kochende Lösung allmählich mit 5 Thln. Zinkstaub versetzt. Ist die Lösung fast farblos geworden, so verdünnt man sie mit Wasser, filtrirt, destillirt das Filtrat mit überschüssigem Natron und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 235° bei 720 mm. —

$C_{10}H_{15}N.HCl$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — Das Pikrat ist ein braunes Oel.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_5.N(NO).C_4H_9$. Flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (KAHN, *B.* 18, 3367).

b. ***Isobutylanilin*** $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *D.* Aus Isobutylbromid und Anilin (GIANETTI, *G.* 12, 268). — Flüssig. Siedep.: 242°; spec. Gew. = 0,9262 bei 15° (G.). Siedep.: 231—232° (i. D.) bei 760 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1111; vgl. NÖLTING, *J.* 1883, 703). Spec. Gew. = 0,940 bei 18°/4° (P., CR.). Löslich in 12500 Thln. Wasser bei 15°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Durchsichtige Prismen. Löslich in kaltem Chloroform. — $C_{10}H_{15}N.HBr$. Tafeln. — $C_{10}H_{15}N.HJ$.

p-Nitrosoisobutylanilin $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_4(NO).NH.C_4H_9$. *B.* Beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Nitrosoderivates $C_6H_5.N(NO).C_4H_9$ mit alkoholischer Salzsäure (WALKER, *A.* 243, 298). — Stahlblaue Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. — $C_{10}H_{14}N_2O.HCl$. Hellgelbe Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{13}N_3O_2 = C_6H_4(NO).N(NO).C_4H_9$. Hellgrüne Blättchen (WALKER, *A.* 243, 298). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Isobutyl-2,4-Dinitranilin $C_{10}H_{13}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_4H_9$. *B.* Aus Brom-2,4-Dinitrobenzol, Isobutylamin und Alkohol (ROMBURGH, *R.* 4, 192). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 80°.

Isobutyl-2,4,6-Trinitranilin $C_{10}H_{12}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_4H_9$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Isobutylamin (ROMBURGH, *R.* 4, 193). — Schmelzp.: 95°.

Isobutyltrinitrophenylnitramin $C_{10}H_{11}N_5O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.N(NO_2).C_4H_9$. *B.* Beim Behandeln von Isobutyldi- oder -trinitranilin mit rauchender Salpetersäure (ROMBURGH, *R.* 4, 193). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Methylisobutylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_4H_9)$. Siedep.: 234—236° (NÖLTING, *J.* 1883, 702).

Diisobutylanilin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5.N(C_4H_9)_2$. *D.* Durch Erhitzen von 7 Thln. Anilin mit 10 Thln. Isobutylbromid und Isobutylalkohol auf 100° (STUDER, *A.* 211, 235). — Oel. Siedep.: 245—250°. Die Salze sind schwer in festem Zustande zu erhalten.

Isoamylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin und Isoamylbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A.* 74, 153). Durch Reduktion von Isoamylidenanilin mit Natrium + Fuselöl (EIBNER, *B.* 25, 2043). — Flüssig. Siedep.: 254,5° (i. D.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1111). Spec. Gew. = 0,928 bei 15°/4°.

Dasselbe (?) Isoamylamin entsteht, neben Isopropylisobutylchinolin, aus Isovaleraldehyd, Anilin und HCl (SPADY, *B.* 18, 3376). — Flüssig. Siedep.: 242—244°. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Warzenförmig gruppirte Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat ist ein gelbes Oel.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{16}N_2O = C_6H_5.N(C_5H_{11}).NO$. Flüssig (SPADY, *B.* 18, 3378). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diisoamylanilin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5.N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Isoamylanilin und Isoamylbromid bei 100° (HOFMANN, *A.* 74, 155). — Oel. Siedep.: 275—280°. — $(C_{16}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Methylisoamylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11})$. *B.* Entsteht bei der trocknen Destillation von Methyläthylisoamylphenylammoniol (HOFMANN, *A.* 79, 15). $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}).OH = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_2H_4 + H_2O$. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Isoamylbromid auf 150—160° (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 622). $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_5H_{11}Br = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_6H_5.N(CH_3)_3Br$. Erhitzt man das Gemenge von Dimethylanilin und $C_5H_{11}Br$ auf 200°, so tritt Amylen auf. — Oel; beinahe unlöslich in Wasser. Siedep.: 257°; spec. Gew. = 0,906 bei 20° (CL., R.). — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{19}.N.HJ.1^1/_2BiJ_3$. Dunkelbraunrothe Krystalle (C., R.).

Aethylisoamylanilin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_5H_{11})$. *B.* Aus Isoamylanilin und C_2H_5Br bei 100° (HOFMANN, *A.* 74, 156). — Oel. Siedep.: 262°. — $(C_{13}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläthylisoamylphenylammoniol $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}).OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Aethylisoamylanilin und CH_3J bei 100° (HOFMANN, *A.* 79, 13). Die freie Base zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Methylisoamylanilin, C_2H_4 und Wasser. — $(C_{14}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

Cetylanilin $C_{22}H_{39}N = C_6H_5.NH(C_{16}H_{33})$. *B.* Aus Anilin und Cetyljodid (FRIDAU, *A.* 83, 29). — Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 42°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Fällt nicht die Metallsalze — $(C_{22}H_{39}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Dicetylanilin $C_{38}H_{71}N = C_6H_5.N(C_{16}H_{33})_2$. *B.* Aus Cetylanilin und Cetyljodid bei 110° (FRIDAU). — Krystallisirt. — $(C_{38}H_{71}N.HCl)_2.PtCl_4$.

2,4,6-Pikrylheptdekylamin $C_{23}H_{38}N_4O_6 = C_{17}H_{35}.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86° (TURPIN, *Soc.* 59, 715). Schwer löslich in Alkohol.

Allylanilin $C_9H_{11}N = C_6H_5.NH.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Anilin und Allyljodid (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 364). — Gelbes Oel. Siedep.: 208—209°. Spec. Gew. = 0,982 bei 25°. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Allyl-2,4-Dinitroanilin $C_9H_9N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_3H_5)$. *B.* Aus Brom-2,4-Dinitrobenzol, Allylamin und Alkohol (ROMBURGH, *R.* 4, 192). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 75—76°.

Allyl-2,4,6-Trinitroanilin $C_9H_8N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_3H_5)$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Allylamin (ROMBURGH, *R.* 4, 192). — Schmelzp.: 80°.

Aethylallylanilin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_3H_5)$. *B.* Bei 2—3tägigem Erhitzen von Allylanilin mit Aethyljodid (SCHIFF). — Dickes gelbes Oel. Siedep.: 220—225°. — Dioxalat $C_{11}H_{15}N.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln.

Diallylanilin $C_{12}H_{15}N = C_6H_5.N(C_3H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 243,5—245° (i. D.); spec. Gew. = 0,9538 bei 19,8°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 149.

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = C_6H_5.NH(C_6H_5)$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Triphenylrosanilin (Anilinblau) (HOFMANN, *A.* 132, 163), in kleiner Menge auch bei der Destillation von Rosanilin, Leukanilin, Diphenylguanidin. Bei 30—35stündigem Erhitzen von (1 Mol.) salzsaurem Anilin mit (1½ Mol.) Anilin auf 210—240° (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1866, 438). Das Gemenge behandelt man mit Salzsäure und mit 20 bis 30 Thln. warmem Wasser, wodurch freies Diphenylamin abgeschieden wird. Man reinigt durch Destillation und Umkrystallisiren aus Ligroïn. Entsteht auch beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzinkanilin auf 250—260° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1298) oder mit Anilin und $SbCl_3$ (BUCH, *B.* 17, 2639). Bei der Bildung aus Phenol und Chlorzinkanilin wird um so mehr Diphenylamin erhalten, je weniger Chlorzinkanilin angewendet und je länger und höher (aber nicht über 340—350°) erhitzt wird (MERZ, MÜLLER, *B.* 19, 2917). — Monokline Blättchen (BODEWIG, *J.* 1879, 442). Schmelzp.: 54° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1511); Siedep.: 302° (i. D.) (GRAEBE, *A.* 238, 363). Spec. Gew. = 1,159 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Bei 19,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 57,5 Thle. Diphenylamin, 100 Thle. Alkohol 56 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Löslichkeit in CS_2 und C_6H_{14}: ETARD, *Bl.* [3] 9, 86. Molek. Brechungsvermögen: ZECCHINI, *G.* 23 [2] 43. Fügt man zu der Lösung in koncentrirter Salzsäure tropfenweise Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief indigoblau. (Charakteristische und empfindliche Reaktion). Dieselbe Färbung tritt ein beim Erhitzen von Diphenylamin mit C_2Cl_6 auf 180° (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1872, 1071) oder beim Vermischen mit koncentrirter Schwefelsäure, die eine Spur salpetrige Säure enthält (Nachweis und kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure) (KOPP, *B.* 5, 284). Liefert, beim Erhitzen mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ und $ZnCl_2$, das Carbinol $C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.NH.C_6H_5)_2$ und beim Erhitzen mit Benzylchlorid und $ZnCl_2$: $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$ und $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(C_6H_5)(C_7H_7)$ (s. Diphenylmethan). Beim Erhitzen mii Schwefel auf 250° wird Thiodiphenylamin $S(C_6H_4)_2NH$ gebildet. Beim Erwärmen von Diphenylamin mit Chloroform und $AlCl_3$ entsteht Akridin $C_{13}H_9N$. Homologe und Analoge des Akridins werden gebildet durch Erhitzen von Diphenylamin mit Säuren und $ZnCl_2$. So resultirt aus Diphenylamin, Essigsäure $ZnCl_2$ das Methylakridin $C_{14}H_{11}N$; aus Diphenylamin, Benzoësäure und $ZnCl_2$ das Phenylakridin $C_{19}H_{13}N$ und aus Diphenylamin, Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ die Akridylbenzoësäure $C_{20}H_{13}NO_2$. Wird, in alkalischer Lösung, von $KMnO_4$ zu Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2$ (s. u.), CO_2, Oxalsäure u. s. w. oxydirt. Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Chlorzinkanilin auf 350° wird Anilin gebildet (MERZ, MÜLLER). Verhalten gegen salpetrige Säure in essigsaurer Lösung: MELDOLA, *B.* 11, 351. Anwendung in der qualitativen Analyse: LAAR, *B.* 15, 2086. — Schwache Base; die Salze verlieren beim Waschen mit Wasser alle Säure. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Weifse Nadeln (aus Alkohol) (H.).

Benzolsulfonsaures Salz $C_{12}H_{11}N.C_6H_6SO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—117° (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* 10, 135). Löslich in 4 Thln. Alkohol und in 65 Thln. Benzol. Unlöslich in Aether und CS_2. — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{12}H_{11}N.C_7H_8SO_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 64° (NORTON, OTTEN, *Am.* 10, 144). Löslich in 2,5 Thln. Alkohol und in 31 Thln. Aether. — $C_{12}H_{11}N.H_2SO_4$. Krystallinisch. Schmelzpunkt: 123—125° (VIGNON, *Bl.* 50, 208).

$3C_{12}H_{11}N.2SiFl_4$. Dicke Nadeln (COMEY, JACKSON, *Am.* 10, 174).

Verbindung mit Pikrylchlorid $(C_6H_5)_2NH + 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Tiefrothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 65—66° (HERZ, *B.* 23, 2540). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_5\\ \vdots\\ N.C_6H_5\end{matrix}\right\rangle$. *B.* Beim allmählichen Versetzen eines erwärmten Gemisches von je 10 g Diphenylamin und 1 l Natronlauge (von 10%) mit Chamäleonlösung (von 4%) in Portionen von 25 ccm (total 37—39 g $KMnO_4$).

Man erhält eine gröfsere Ausbeute, wenn man dem Diphenylamin eine äquivalente Menge Anilin hinzusetzt (BANDROWSKI, *M.* 7, 375). Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird, nach dem Trocknen, mit Alkohol ausgekocht, die Alkohollösung verdunstet, dann mit Wasser gefällt und der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch beim Einleiten von Sauerstoff in eine kochende, alkoholische, mit KOH versetzte Lösung von p-Diphenylphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ oder leichter beim Versetzen einer kochenden alkoholischen Lösung dieses Körpers mit H_2O_2 (BANDROWSKI, *M.* 8, 478). Beim Kochen von Dinitrosodiphenyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(N.NO, C_6H_5)_2$ mit Alkohol (BANDROWSKI). — Braungelbe, glänzende Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—180°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, wenig in kaltem Weingeist. Löst sich in mäfsig starker Salpetersäure mit fuchsinrother Farbe, die bald erblasst. Liefert, beim Erwärmen mit MnO_2 und verdünnter H_2SO_4, Chinon. Wird, in alkoholisch-alkalischer Lösung, durch Zinkstaub zu p-Diphenylphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ reducirt. Beim Einleiten von N_2O_3 in die alkoholische Lösung entsteht Dinitrosodiphenylphenylendiamin $C_6H_4(N.NO, C_6H_5)_2$. Beim Versetzen der Lösung in CS_2 mit Brom (6 Mol.) entsteht ein Bromderivat $C_{18}H_8Br_6N_2$ (?), das auch bei der Einwirkung von Brom auf Diphenyl-p-Phenylendiamin gebildet wird (BANDROWSKI, *M.* 8, 481). Dieses Bromderivat bildet schwer lösliche, kurze Nadeln, die bei 243° schmelzen und mit HNO_3 ein Dinitroderivat $C_{18}H_6Br_6(NO_2)_2N_2$ (?) liefern. Beim Erhitzen von Diphenylazophenylen mit Anilin entstehen Azophenin $C_{30}H_{24}N_4$ und p-Diphenylphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$.

p-Chlordiphenylamin $C_{12}H_{10}ClN = C_6H_4Cl.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. des Diazosalzes p-$C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.HSO_4$ (aus p-Aminodiphenylamin und HNO_2) in 100 Thle. einer 10procentigen Kupferchlorürlösung (IKUTA, *A.* 243, 287). — Lange Nadeln oder Prismen (aus wässerigem Holzgeist). Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Die Salze werden durch Wasser zersetzt.

Nitrosoderivat $C_{12}H_9ClN_2O = C_6H_4Cl.N(NO).C_6H_5$. Vierseitige Tafeln (aus Ligroïn); Schmelzp.: 88° (IKUTA, *A.* 243, 288). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dichlordiphenylamin $C_{12}H_9Cl_2N = NH(C_6H_4Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dichlordiphenylbenzamid $C_7H_5O.N(C_6H_4Cl)_2$ mit alkoholischem Kali auf 160° (CLAUS, SCHAARE, *B.* 15, 1286). — Nadeln. Schmelzp.: 80°

Tetrachlordiphenylamin $C_{12}H_7Cl_4N = NH(C_6H_3Cl_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Diphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1040). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Giebt, beim Erhitzen mit Chlorjod auf 350°, Perchlorbenzol (RUOFF). Natriumamalgam ist ohne Wirkung.

Dibromdiphenylamin $C_{12}H_9Br_2N = NH(C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dibromdiphenylbenzamid $C_7H_5O.N(C_6H_4Br)_2$ mit alkoholischem Kali (LELLMANN, *B.* 15, 830). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetrabromdiphenylamin $C_{12}H_7Br_4N = NH(C_6H_3Br_2)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Diphenylaminlösung mit Brom (HOFMANN, *A.* 132, 166). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol (GNEHM, *B.* 8, 925).

Hexabromdiphenylamin $C_{12}H_5Br_6N = NH(C_6H_2Br_3)_2$. *B.* Beim Bromiren von Diphenylamin in eisessigsaurer Lösung (GNEHM, *B.* 8, 926). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Beinahe unlöslich in Alkohol.

Oktobromdiphenylamin $C_{12}H_3Br_8N = NH(C_6HBr_4)_2$. *B.* Diphenylamin wird zunächst in der Kälte mit Brom behandelt und dann mit Brom und Jod auf 240—250° erhitzt (GESSNER, *B.* 9, 1511). — Prismen (aus Chloroform). Schmelzp.: 302—305°. Nicht sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$.

Dekabromdiphenylamin $C_{12}HBr_{10}N = NH(C_6Br_5)_2$. *B.* Beim Bromiren von Diphenylamin, zuletzt unter Zusatz von Jod und bei 350° (GESSNER). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt nicht bei 310°. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Benzol.

Nitrosodiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2O$. a. ***Diphenylnitrosamin*** $(C_6H_5)_2.N(NO)$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylamin (WITT, *B.* 8, 855). — *D.* In eine gut gekühlte Lösung von 40 Thln. Diphenylamin in 200 Thln. Alkohol und 30 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) werden allmählich 35 Thle. Natriumnitrit (28% N_2O_3 enthaltend) in wässeriger Lösung (2:3) eingetragen. Durch starke Abkühlung und Zusatz von wenig Wasser wird alles Nitrosoamin gefällt. Man filtrirt es ab, wäscht mit wenig Alkohol und dann mit Wasser und krystallisirt aus Ligroïn (Siedep.: 70—100°) um (FISCHER, *A.* 190, 174). — Blassgelbe, vierseitige Tafeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem, sehr leicht in

warmem Benzol. Wird von kalter, alkoholischer Salzsäure in das isomere p-Nitrosophenylanilin umgewandelt. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Aminoazobenzol, Diazoaminobenzol und Diphenylamin. Beim Erhitzen mit (4 Thln.) p-Toluidin auf 100° entstehen p-Diazoaminotoluol und Diphenylamin. Beim Erhitzen von Diphenylnitrosamin mit salzsaurem Anilin und Anilin auf 120—125° entsteht Azophenin $C_{36}H_{29}N_5$. Mit Hydrazin N_2H_4 entstehen Diphenylamin und a-Diphenylhydrazin.

b. ***p-Nitrosophenylanilin*** $C_6H_4(NO).NH.C_6H_5$. *B.* Beim Stehen von Diphenylnitrosamin mit absolutem Alkohol, welcher mit Salzsäuregas gesättigt ist (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2994). Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in Natronlauge (1 Thl. NaOH, 2 Thle. H_2O) und fällt die filtrirte Lösung durch CO_2 (IKUTA, *A.* 243, 279). — Grüne Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aether, wenig in Ligroïn. Löslich in koncentrirter Natronlauge. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge, in p-Nitrosophenol und Anilin. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120—150° entsteht p-Aminodiphenylamin. Salpetrige Säure (1 Mol.) erzeugt ein Nitrosoderivat, durch überschüssige salpetrige Säure entsteht Diazodiphenylamin. Beim Erhitzen mit Anilin und etwas salzsaurem Anilin wird Azophenin $C_{36}H_{29}N_5$ gebildet. — $C_{12}H_{10}N_2O.HCl$. Braune, broncegläuzende Tafeln oder dunkelrothbraune Nadeln (F., H.). Giebt an Wasser HCl ab.

Nitrosoderivat $C_{12}H_9N_3O_2 = C_6H_4(NO).N(NO).C_6H_5$. *B.* Man trägt allmählich die Lösung von 4 Thln. $NaNO_2$ in 24 Thle. H_2O in eine abgekühlte Lösung von 11 Thln. p-Nitrosophenylanilin in 70 Thln. Alkohol und 8 Thln. koncentrirter HCl ein (IKUTA, *B.* 243, 276). — Gelbgrüne Blättchen (aus Aether). Schmilzt gegen 98° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Durch alkoholische Salzsäure wird p-Nitrosophenylanilin regenerirt.

Nitrodiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus o-Bromnitrobenzol mit überschüssigem Anilin (SCHÖPFF, *B.* 23, 1840). Aus 2-Nitroanilinobenzol-4-Sulfonsäure und koncentrirter HCl bei 130—140° (P. FISCHER, *B.* 24, 3796). — Trimetrische (FOCK, *B.* 23, 1841), gelbrothe Tafeln. Schmelzp.: 75°.

Nitrosoderivat $C_{12}H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(C_6H_5)NO$. Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100° (P. FISCHER, *B.* 24, 3796).

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Beim Zerlegen von Benzoyl-p-Nitrodiphenylamin $C_6H_4(NO_2)(C_6H_5).N(C_7H_5O)$ mit alkoholischer Natronlauge (HOFMANN, *A.* 132, 167; LELLMANN, *B.* 15, 826). Beim Behandeln von Nitrosonitrodiphenylamin mit Anilin oder alkoholischem Kali (WITT, *B.* 11, 757). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu p-Aminodiphenylamin reducirt.

Nitrosonitrodiphenylamin $C_{12}H_9(NO_2).N(NO)$. *B.* Ein Gemisch von 20 g Diphenylamin, 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,424), 35 g Isoamylnitrit und 100 ccm Alkohol wird erwärmt, bis Krystallausscheidung erfolgt. Dann kühlt man rasch ab, filtrirt und krystallisirt den, mit wenig kaltem Alkohol gewaschenen, Niederschlag aus $CHCl_3$ um (WITT, *B.* 11, 756). — Krystalle. Schmelzp.: 133,5°. Löslich in $CHCl_3$. Giebt mit Brom zwei krystallisirte Derivate (bei 208,5—209° und bei 214,5—215° schmelzend). Geht, beim Behandeln mit Anilin oder alkoholischem Kali, in p-Nitrodiphenylamin über.

Dinitrodiphenylamin $C_{12}H_9N_3O_4$. a. ***2,4-(a)-Dinitroderivat*** $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Brom-2,4-Dinitrobenzol (CLEMM, *B.* 3, 128) oder Chlor-2,4-Dinitrobenzol (WILLGERODT, *B.* 9, 977) und Anilin. Aus Trinitrobenzol (aus p-Dinitrobenzol bereitet) und Anilin (?) (HEPP, *Bl.* 30, 5). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 156—157°.

b. ***s-Derivat*** $NH(C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von rohem Nitrosodinitrodiphenylamin mit alkoholischem Kali (oder mit salzsaurem Anilin, Anilin und Alkohol), oder besser mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und rauchender Salzsäure (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1400) entstehen zwei Dinitrodiphenylamine (WITT, *B.* 11, 758). Zu ihrer Trennung versetzt man ihre kalte, gesättigte Lösung in Anilin mit dem gleichen Volumen Alkohol. Es scheidet sich rothes o-Dinitrodiphenylamin aus, während das gelöst bleibende gelbe p-Derivat durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt wird (N., W.). o- und p-Dinitrodiphenylamin entstehen auch beim Behandeln von o- oder p-Dinitrodiphenylbenzamid mit alkoholischem Kali (LELLMANN, *B.* 15, 828; vgl. HOFMANN, *A.* 132, 167).

α. o-Dinitrodiphenylamin krystallisirt (aus Xylol) in zinnoberrothen Warzen. Schmelzp.: 211,5° (W.); 219—220° (L.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

β. p-Dinitrodiphenylamin. Gelbe, blauschimmernde Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214° (W.), 216° (L.).

Nitrosodinitrodiphenylamin $C_{12}H_8(NO_2)_2.N(NO)$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Diphenylamin in Eisessig mit Salpetersäure und Isoamylnitrit (WITT, *B.* 11, 758).

in der Kälte (Witt, Nietzki, *B.* 12, 1400). — Der Körper wurde nicht völlig rein erhalten. Er ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Beim Behandeln mit Anilin oder alkoholischem Kali entstehen zwei Dinitrodiphenylamine.

Trinitrodiphenylamin $C_{12}H_8N_4O_6 = C_{12}H_7(NO_2)_3.NH$. a. ***Phenyltrinitrophenylamin*** $C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol und Anilin (Clemm, *B.* 3, 126). — Scharlachrothe Prismen. Schmelzp.: 175°. Verbindet sich nicht mit Kohlenwasserstoffen oder Basen (Mertens, *B.* 11, 845).

b. ***2,4-Dinitrophenyl-m-Nitranilin*** $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_4.NO_2)$. *B.* Aus Brom-2,4-Dinitrobenzol, m-Nitranilin und Alkohol bei 100° (Austen, *B.* 7, 1250). Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol, m-Nitranilin, Alkohol und MgO bei 200° (Willgerodt, *B.* 9, 1178). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 189° (A.); 194—195° (W.). Schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig.

c. ***Dinitrophenyl-p-Nitranilin*** $C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Brom-2,4-Dinitrobenzol und p-Nitranilin (Austen, *B.* 7, 1250). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 181°. Sehr leicht löslich in kaltem Eisessig.

d. ***Trinitrodiphenylamin.*** *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Acetdiphenylamin mit 100 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,029) (Norton, Allen, *B.* 18, 1997). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in CS_2.

Tetranitrodiphenylamin $C_{12}H_7N_5O_8 = C_{12}H_6(NO_2)_4.NH$. a. ***2,4,6-Pikryl-m-Nitroanilin*** $C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_6H_4.NO_2)$. *B.* Aus $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ und m-Nitranilin (Austen). — Kleine, orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol.

b. ***2,4,6-Pikryl-p-Nitranilin*** $C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_6H_4.NO_2)$. *B.* Durch Kochen von Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol mit p-Nitranilin und absolutem Alkohol (Austen, *B.* 7, 1249). — Krystalle. Schmelzp.: 216°.

c. ***Bis-2,4-Dinitrodiphenylamin*** $NH[C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen gleicher Theile 2,4-Dinitrocarbanilsäure und KOH mit Alkohol (Hager, *B.* 17, 2629). $2[NH.C_6H_3(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5] + 2H_2O = C_{12}H_7N_5O_8 + NH_3 + 2CO_2 + 2C_2H_5.OH$. — Rothbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit dunkelrother Farbe und entwickelt, beim Erwärmen damit, Ammoniak.

d. ***Symmetrisches*** $NH[C_6H_3(NO_2)_2]_2$ (?). *B.* Bei allmählichem Eingiefsen von 3—5 Thln. Salpetersäure in eine erhitzte Lösung von 1 Thl. Nitrosodiphenylamin in 10 Thln. Eisessig (Gnehm, Wyss, *B.* 10, 1319). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in kochender, verdünnter Natronlauge und krystallisirt ihn aus Eisessig um. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 192°. Löst sich in heifser Natronlauge mit scharlachrother Farbe. Giebt, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Tetraminodiphenylamin $[C_6H_3(NH_2)_2]_2.NH$ (?).

Hexanitrodiphenylamin $C_{12}H_5N_7O_{12} = NH[C_6H_2(NO_2)_3]_2$. a. ***m-Dipikrylamin.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4,6-Pikryl-m-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Salpeterschwefelsäure (Austen, *B.* 7, 1249). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 261°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich löslich in kochendem Eisessig. Wird Wasser der kochenden Eisessiglösung zugefügt, so entsteht wieder Pikryl-m-Nitranilin.

b. ***p-Dipikrylamin.*** *B.* Beim Behandeln von Pikryl-p-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Salpeterschwefelsäure, in der Kälte (Austen, *B.* 7, 1250). Beim Erwärmen von Diphenylamin oder Methyldiphenylamin mit Salpetersäure (Gnehm, *B.* 7, 1399). — *D.* Man löst Diphenylamin in koncentrirter Schwefelsäure und giefst die Lösung in rauchende Salpetersäure (Mertens, *B.* 11, 845). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 238°. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Verhält sich wie eine Säure. Die Salze finden als Farbstoffe Verwerthung (Gnehm, *B.* 9, 1245). — $C_{12}H_4(NO_2)_6.NH.NH_3$. Rothbraune Krystalle („Aurantia"). — $Ba.[C_{12}H_4(NO_2)_6.N]_2$. Rothe Rhomboëder, löslich in Alkohol (Austen; Gnehm). — Dipikrylamin verbindet sich mit 2 Mol. Naphtalin (Mertens).

p-Chlor-p-Nitrosodiphenylamin $C_{12}H_9ClN_2O = C_6H_4Cl.NH.C_6H_4(NO)$. *B.* Beim Versetzen einer gutgekühlten, ätherischen Lösung von Nitroso-p-Chlordiphenylamin $C_6H_4Cl.N(NO).C_6H_5$ mit alkoholischer Salzsäure (Ikuta, *A.* 243, 288). Das nach längerem Stehen auskrystallisirte Hydrochlorid löst man in kaltem Alkohol (von 60—70%) und fällt mit verdünntem NH_3. — Grüne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 158—159°. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv karminrother Farbe.

Chlornitrodiphenylamin $C_{12}H_9ClN_2O_2 = C_6H_3(NO_2)Cl.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Stehenlassen von Chlor-3,4-Dinitrobenzol mit (3 Mol.) Anilin, neben Aminoazobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 771). Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure wird das Aminoazobenzol entfernt. — Lange, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Nitrosochlornitrodiphenylamin $C_6H_3Cl(NO_2).N(NO).C_6H_5$. Gelbe, sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 110,5° (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 772). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2, Aether, leichter in Benzol.

Bromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_8BrN_3O_4$. a. ***Phenylbromdinitrophenylamin*** $C_6H_2Br(NO_2)_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von p-Dibrom-β-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 99—100°) mit Anilin (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Haarfeine, orangerothe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

b. ***p-Bromphenyl-2,4-Dinitroanilin*** $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_4Br)$. *B.* Beim Erhitzen von Brom-2,4-Dinitrobenzol mit p-Dibromdiphenylharnstoff $CO.(NH.C_6H_4Br)_2$ auf 160—170° (WILLGERODT, *B.* 11, 602). — Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 152—153°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Bromtrinitrodiphenylamin $C_{12}H_7BrN_4O_6 = C_6H_2Br(NO_2)_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Eintragen von Bromdinitrophenylanilin (Schmelzp.: 120°) in rauchende Salpetersäure (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Braungelbe Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 157,5°. Leicht löslich in kochendem Eisessig, schwer in Alkohol.

Dibromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_7Br_2N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_3Br_2$ (?). *B.* Durch Bromiren von Dinitrodiphenylamin $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_5)$ (LEYMANN, *B.* 15, 1236). — Schmelzp.: 196°.

Dibromtetranitrodiphenylamin $C_{12}H_5Br_2N_5O_8 = [C_6H_2Br(NO_2)_2]_2.NH$. *B.* Beim Erwärmen von Methyltribromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)(C_6H_4Br).N.CH_3$ mit Salpetersäure (GNEHM, *B.* 8, 929). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 235—242°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Ammoniak und Natronlauge.

Tribromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_6Br_3N_3O_4 = C_{12}H_5Br_3(NO_2)_2.NH$. *B.* Beim Eingiefsen von (2—3 Thln.) Salpetersäure in eine kochende Eisessiglösung von Tetrabromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2.NH$ (GNEHM, WYSS, *B.* 10, 1323). — Gelbe Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 209—210°. Löslich in Aether, C_6H_6, $CHCl_3$, kaum in Ligroïn.

Aminodiphenylamin. Siehe Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$.

Diaminodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$. Siehe Phenylendiamin.

Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2.N.CH_3$. *B.* Aus Diphenylamin und Methyljodid oder aus salzsaurem Diphenylamin und Holzgeist (BARDY, *Z.* 1871, 649). — *D.* 100 Thle. Diphenylamin, 68 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 24 Thle. Holzgeist werden 10—12 Stunden lang auf 200—250° erhitzt. Die in Freiheit gesetzten und abdestillirten Basen werden mit dem doppelten Volumen koncentrirter HCl geschüttelt. Es scheidet sich festes salzsaures Diphenylamin ab, während salzsaures Methyldiphenylamin flüssig ist (GIRARD, *Bl.* 23, 2). — Flüssig. Siedep.: 282° (G.). Siedep.: 291,7 bis 292,2° bei 740,8 mm; spec. Gew. = 1,0476 bei 20°/4°; Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1,61074$ (BRÜHL, *A.* 235, 21). Giebt mit Salpetersäure eine violette Färbung. Zerfällt mit rauchender Salzsäure, bei 150° im Rohr, in CH_3Cl und Diphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1043). Beim Durchleiten von Methyldiphenylamin durch eine glühende Röhre treten Diphenylamin, Carbazol $C_{12}H_9N$, Benzonitril, Anilin, Benzol, CH_4, H und N auf (GRÄBE, *A.* 174, 181). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Methyldiphenylamin entsteht Bis-Methylphenylaminoazobenzol $N(CH_3)(C_6H_5).C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5)$.

Isomeres Methyldiphenylamin (?). *B.* Beim Erhitzen von Methylanilin mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, VOGT, *Z.* 1871, 468). — Flüssig. Siedep.: 270° bei 528 mm. Giebt mit Salpetersäure k e i n e violette Färbung (BARDY, *Z.* 1871, 469).

Ein isomeres Methyldiphenylamin $(C_6H_5)_2.N(CH_3)$ ist theoretisch unmöglich. Wahrscheinlich ist der Körper Phenyltoluidin $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_5$.

Tetrachlormethyldiphenylamin $C_{13}H_9Cl_4N = (C_6H_3Cl_2)_2.N.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1040). — Prismen. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol.

Tribrommethyldiphenylamin $C_{13}H_{10}Br_3N = (C_6H_3Br_2).(C_6H_4Br)N.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin entstehen Tri- und Tetrabrommethyldiphenylamin und Tetrabromdiphenylamin. Durch kochenden Alkohol wird zunächst Tribrom-, dann Tetrabrommethyldiphenylamin ausgezogen, zurück bleibt Tetrabromdiphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 926). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich

in Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung man, durch Zusatz von rauchender Salpetersäure, Dibromtetranitrodiphenylamin $[C_6H_2Br(NO_2)_2]_2.NH$ erhält.

Tetrabrommethyldiphenylamin $C_{13}H_9Br_4N = (C_6H_3Br_2)_2.N.CH_3$. *B.* Siehe das Tribromderivat (GNEHM). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

2,4-Dinitromethyldiphenylamin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Chlor-2,4-Dinitrobenzol mit Dimethylanilin oder Methylanilin und etwas $ZnCl_2$ (LEYMANN, *B.* 15, 1235). — Rothbraune Nadeln oder goldglänzende Schuppen. Schmelzp.: 167°.

Methyl-2,4,6-Trinitroanilin $C_{13}H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N(CH_3).C_6H_5$. Tiefrothe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (TURPIN, *Soc.* 59, 717).

Dibromdinitromethyldiphenylamin $C_{13}H_9Br_2N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)(C_6H_3Br_2)$(?). *B.* Durch Erhitzen von Dinitromethyldiphenylamin mit Eisessig und Brom auf 100° (LEYMANN). — Hellgelbe, viereckige Täfelchen. Schmelzp.: 194°.

Aethyldiphenylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2.N.C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylamin, Salzsäure und Weingeist bei 200—250° (GIRARD, *Bl.* 23, 3). — Flüssig. Siedep.: 295—297° (G.); 285—287° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 797). Giebt mit Salpetersäure eine violettrothe Färbung.

Isoamyldiphenylamin $C_{17}H_{21}N = (C_6H_5)_2.N.C_5H_{11}$. Siedep.: 330—340° (GIRARD).

Triphenylamin $C_{18}H_{15}N = N(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Brombenzol mit Anilinkalium $C_6H_5.NHK$ oder mit Diphenylaminkalium $(C_6H_5)_2.NK$ (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1514). — *D.* Man trägt sehr allmählich 3 g Natrium in 40 g kochendes Diphenylamin ein, giefst in die 300° heifse Lösung allmählich 21 g Brombenzol ein und kocht noch $^1/_4$ Stunde lang. Dann giefst man vom NaBr ab und fraktionnirt. Das Destillat wird aus Alkohol umkrystallisirt (KLEBER, *B.* 18, 2156). — Grofse, monokline (ARZRUNI, *J.* 1877, 481) Krystalle (aus Aether); kleine Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 127°. Molek.-Brechungsvermögen: ZECCHINI, *G.* 23 [2] 43. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Eisessig wird durch wenig Salpetersäure grün, durch koncentrirte Schwefelsäure violett und dann blau gefärbt. Verbindet sich nicht mit Säuren, selbst nicht mit Pikrinsäure.

Perchlortriphenylamin $C_{18}Cl_{15}N = N(C_6Cl_5)_3$. *B.* Beim Chloriren von Triphenylamin, zuletzt mit überschüssigem Chlorjod bei 350° (RUOFF, *B.* 9, 1494). Daneben entsteht Perchlorbenzol. Man krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol um, wobei zuerst Perchlortriphenylamin auskrystallisirt. — Kurze, sehr schwere Nadeln. Schmilzt nicht bei 270°.

Mononitrotriphenylamin $C_{18}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).N(C_6H_5)_2$. *B.* Man übergiefst (2 g) Triphenylamin mit (24 g) Eisessig, tröpfelt, unter fortwährendem Umschütteln, (4 g) eines Gemisches aus (6 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) und (10 Thln.) Eisessig hinzu und erwärmt auf 50° (HERZ, *B.* 23, 2537). — Glänzende, goldgelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 139—140°.

Dinitrotriphenylamin $C_{18}H_{13}N_3O_4 = C_6H_5.N(C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Man erwärmt eine, allmählich mit (4 g) eines Gemisches aus gleichen Thln. Eisessig und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) versetzte, Lösung von (2 g) Triphenylamin in (35 ccm) Eisessig auf 55—60° (HERZ, *B.* 23, 2538). Man lässt 2 Stunden bei 27—28° stehen. — Feine, gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 206—207°. Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in Benzol.

Trinitrotriphenylamin $C_{18}H_{12}N_4O_6$. a. ***Verbindung*** $N(C_6H_4.NO_2)_3$. *B.* Beim Eintragen von (3 Mol.) rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung von Triphenylamin (HEYDRICH, *B.* 18, 2157; vgl. HERZ, *B.* 23, 2539). — Blättchen (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmelzp.: 280°. Aeufserst schwer löslich in Lösungsmitteln.

b. ***2,4,6-Trinitrophenyldiphenylamin*** $C_6H_2(NO_2)_3.N(C_6H_5)_2$. Tiefrothe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62° (TURPIN, *Soc.* 59, 717).

Triphenylamin aus Zimmtaldehyd $C_{18}H_{15}N = (C_9H_7)_2NH$ (?). Bei der Destillation von Zimmtaldehydammoniumdisulfit $C_9H_8O + NH_4.HSO_3$ mit Kalk erhielt GÖSSMANN (*A.* 100, 57) eine flüssige Base $C_{18}H_{15}N$, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löste. Das salzsaure Salz krystallisirte in Blättchen.

$(C_{18}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kastanienbraune, reguläre Krystalle (aus 80procentigem Alkohol). — $(C_{18}H_{15}N)_2.PtCl_4$. Entsteht bei Abwesenheit freier Salzsäure.

Die Base verbindet sich mit Aethyljodid bei 100°. Aus dem Jodid $(C_{18}H_{15})N.C_2H_5J$ scheidet Silberoxyd die freie Aethylbase $(C_{18}H_{15})_3N(C_2H_5).OH$ ab. Sie ist ölig, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt.

$(C_{18}H_{15}.N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Dunkelziegelrothe Würfel und Oktaëder (aus Wasser).

Wie oben angeführt, ist das Triphenylamin aus Anilin ein indifferenter Körper. Dem isomeren basischen Körper aus Zimmtaldehyd kommt augenscheinlich eine ganz andere Konstitution zu. Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $2C_9H_8O$ (Zimmtaldehyd) $+ NH_3 = C_{18}H_{15}N + 2H_2O$.

Aethylenphenyldiamin $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3-stündigem Kochen von (15 g) β-Anilidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$ mit (10 ccm) rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* 22, 2224). — Dickes Oel. Siedep.: 262—264°. Mischbar mit Wasser. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. — $C_8H_{12}N_2.HCl$. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Grünliche Nadeln (aus absol. Alkohol). Reagirt sauer. — $C_8H_{12}N_2.2HBr$. Lange Nadeln. — Das Pikrat krystallisirt aus Eisessig in flachen, gelben Tafeln vom Schmelzp.: 142—143°.

Aethylenmethylphenyldiamin $C_9H_{14}N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Methylanilidoäthylphtalimid mit konc. Salzsäure (NEWMAN, *B.* 24, 2200). — Oel. Siedep.: 254—255°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Krystalle. — Das Pikrat schmilzt bei 173°.

Aethylendiphenyldiamin $C_{14}H_{16}N_2 = C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Aethylenbromid und Anilin (HOFMANN, *J.* 1859, 388). — *D.* Man erhitzt 100 g Anilin mit 210 g Aethylenbromid auf 130—140° und tröpfelt höchst konc. Kalilauge hinzu, genügend zur Bindung alles Broms (LELLMANN, SCHLEICH; vgl. MORLEY, *B.* 12, 1794; GRETILLAT, *J.* 1873, 698). Man erhitzt 1 Mol. $C_2H_4Br_2$ mit 8 Mol. Anilin auf dem Wasserbade (GARZINO, *G.* 23 [1] 11). — Krystalle. Schmelzp.: 63° (M.); 65° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1783). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit $COCl_2$ die Verbindungen $C_2H_4(N.C_6H_5)_2.CO$ und $C_2H_4[N(C_6H_5).COCl]_2$. Mit Bernsteinsäureanhydrid entsteht bei 180° Diäthylendiphenyldiamin (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2057). Verhalten: GRETILLAT. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{14}H_{16}N_2.2HBr$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 248—250° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3255). Unlöslich in Benzol.

p-Dinitrosoäthylendiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_4O_2 = C_2H_4(N.C_6H_5,NO)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (5 g) Aethylendiphenyldiamin in (25 g) Salzsäure und (150 g) Wasser langsam mit (2 Mol.) Natriumnitrit und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Eisessig um (MORLEY, *B.* 12, 1794). — Blättchen. Schmelzp.: 157°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol. Wird durch Reduktionsmittel (Zinnchlorür, Zinkstaub, Natriumamalgam) in p-Aethylendiphenyldiamin übergeführt.

Dinitroäthylendiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_4O_4 = C_2H_4.[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus o-Nitroanisol und Aethylendiamin bei 180° oder aus o-Bromnitrobenzol und Aethylendiamin bei 120° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 194). — Orangerothe Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 189—190°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Benzol.

b. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus Aethylenbromid und m-Nitranilin bei 120—130° (GATTERMANN, HAGER, *B.* 17, 778). — Rothgelbe, breite Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in kochendem Eisessig. Verbindet sich nur mit starken Säuren; die Salze werden durch Wasser zerlegt.

c. ***p-Nitroderivat.*** Gelbbraune, mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzpunkt: 216° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 199). Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2,4-Tetranitroäthylendiphenyldiamin $C_{14}H_{12}N_6O_4 = C_2H_4[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Aus 2,4-Dinitrophenyläthyläther und Aethylendiamin bei 100° oder besser aus Brom-2,4-Dinitrobenzol und Aethylendiamin (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 202). — Gelbe Körner (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 302—303°. Wenig löslich in kaltem Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol u. s. w.

2,4,6-Hexanitroäthylendiphenyldiamin (Dipikryläthylendiamin) $C_{14}H_{10}N_8O_{12} = C_2H_4[NH.C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Aus Pikrinsäuremethyläther oder Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol und Aethylendiamin (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 204). — Messinggelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 230°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tetramethyläthylendiphenyldiamin $C_{18}H_{28}N_2O_2 = C_2H_4[N.C_6H_5(CH_3)_2,OH]_2$. *B.* Das Bromid dieser Base entsteht bei 60stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Dimethylanilin und Aethylenbromid, im Rohr, auf 100° (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 346). Die erhaltenen Krystalle werden mit Aether gewaschen und wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Die freie Base, aus dem Bromid durch $Pb(OH)_2$ abgeschieden, ist ein langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Leicht löslich in Wasser. Zieht CO_2 an. — $C_{18}H_{26}N_2.Cl_2$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Zerfliefst in Wasser. — $2C_{18}H_{26}N_2Cl_2.3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 174

bis 175°. Krystallisirt (aus kochendem Wasser) in großen Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 6,2° in 317,9 Thln. Wasser. — $C_{18}H_{26}N_2Cl_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt (aus Wasser) in rothbraunen Krystallen. 1 Thl. löst sich bei 7,4° in 404,8 Thln. Wasser. — $C_{18}H_{26}N_2Br_2$. Prismen oder Nadeln (aus absolutem Alkohol). Zerfließlich. Kaum löslich in absolutem Aether. — $C_{18}H_{26}N_2J_2$. Fettglänzende, große Blätter (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich bei 8,2° in 46,4 Thln. Alkohol. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. — $C_{18}H_{26}N_2.Cr_2O_7$. Ziegelrothe Nadeln. Schmilzt bei 190° und zersetzt sich bei 192°. Löslich in etwa 75 Thln. kaltem Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{26}N_2 + 2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und noch schwerer in kaltem Wasser.

Aethylendiäthyldiphenyldiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_2H_4(N.C_6H_5, C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylendiphenyldiamin und Aethyljodid entsteht das Jodid $C_2H_4(N.C_6H_5, C_2H_5)_2.2HJ$, das man mit Kali zerlegt (Hofmann, *J.* 1859, 389). — Krystallinisch. Schmelzp.: 70°. — Das Jodid krystallisirt in Prismen und ist in Wasser schwierig, in Alkohol leichter löslich. — $C_2H_4(N.C_6H_5, C_2H_5)_2.2HCl.PtCl_4$. Nadeln.

Diäthylen-p-Nitrophenyldiamin $C_{10}H_{13}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).N\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle NH$. *B.* Entsteht, neben wenig Diäthylendinitrodiphenyldiamin, bei 4stündigem Erhitzen auf 150° von (3 g) p-Chlornitrobenzol mit (8 g) getrocknetem Diäthylendiamin (Schmidt, Wichmann, *B.* 24, 3240). Man wäscht das Produkt mit sehr verd. Natron und behandelt es dann mit verd. Salzsäure, wobei nur Diäthylen-p-Nitrophenyldiamin in Lösung geht. — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroïn.

Diäthylendiphenyldiamin (Diphenylpiperazin) $C_{16}H_{18}N_2 = (C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Aethylenbromid und Anilin (Hofmann, *J.* 1858, 352); aus Aethylendiphenyldiamin, Aethylenbromid und Alkohol bei 100° (Hofmann, *J.* 1859, 388). — *D.* Man erhitzt (2 Mol.) Anilin mit (2 Mol.) Aethylenbromid und (2 Mol.) geglühtem Natriumcarbonat unter stetem Rühren am Kühler, kocht das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus $CHCl_3$ + Alkohol um (Bischoff, *B.* 22, 1778). — Nadeln. Schmelzp.: 163,5° (Bischoff). Siedet unter Zersetzung bei 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Aethylenbromid, aber mit einem Molekül Methyljodid oder Aethyljodid. Beim Erhitzen mit Eisessig, der mit HCl-Gas gesättigt ist, auf 220° entsteht Acetyläthylendiphenyldiamin. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl$. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Methyldiäthylendiphenyldiaminjodid $C_{17}H_{21}N_2J = (C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2.CH_3J$. *B.* Aus $(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$ und Methyljodid bei 100° (Hofmann, *J.* 1858, 353). — Krystallisirt. Giebt mit Silberoxyd eine stark alkalische Lösung, aus welcher durch HCl und $PtCl_4$ ein amorpher, blassgelber Niederschlag $[(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2.CH_3Cl]_2.PtCl_4$ gefällt wird.

Diäthylenäthyldiphenyldiaminjodid $C_{18}H_{23}N_2J = (C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2.C_2H_5J$. *B.* Aus $(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$ und C_2H_5J bei 100° (Hofmann). — Gelblichweiße Nadeln. Schmelzpunkt: 100°.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{16}N_4O_2 = (C_2H_4)_2[N.C_6H_4(NO)]_2$. *D.* Je 1 g Diäthylendiphenyldiamin wird in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser gelöst und dazu 1 g $NaNO_2$ gegeben. Nach 1/2 Stunde filtrirt man ab, fällt das Filtrat mit Ammoniumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol um (Morley, *B.* 12, 1795). — Kurze, schwarze Nadeln. Wird durch siedende, wässerige Natronlauge nicht verändert. Zinn und Salzsäure führen den Körper in Diäthylendiphenylentetramin $(C_2H_4)_2(N.C_6H_4.NH_2)_2$ über (s. Phenylendiamin). Liefert, mit Benzotrichlorid, Phenyldiphenylpiperazincarbinol $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Diäthylendiamin abgespalten. Giebt nicht die Liebermann'sche Reaktion auf Nitrosokörper.

Propylendiphenyldiamin $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5.NH.CH(CH_3).CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Man versetzt 100 g Anilin bei 130° mit 54,5 g 1,2-Dibrompropan und erhitzt 1—1 1/2 Stunden lang auf 150—160° (Trapesonzjanz, *B.* 25, 3271). — Oel. Siedep.: 265° bei 60 mm. — $(C_{15}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Methyldiphenylpiperazin $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5.N\langle{CH(CH_3).CH_2 \atop CH_2 \text{——} CH_2}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Bei 1 1/2 stündigem Erhitzen auf 150° von 5 g Propylendiphenyldiamin mit 4,1 g Aethylenbromid und 2 g geglühter Soda (Trapesonzjanz, *B.* 25, 3274). — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Trimethylenphenyldiamin $C_9H_{14}N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine kochende Lösung von Phenylpyrazol $C_9H_8N_2$ oder von Phenyl-

pyrazolin $C_9H_{10}N_2$ in absolutem Alkohol (BALBIANO, *G.* 18, 360; 19, 689). Bei 5stündigem Kochen von (1 Vol.) γ-Anilinopropylphtalimid mit (5 Vol.) rauchender Salzsäure (GOLDENRING, *B.* 23, 1169). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 281—282° (kor.); spec. Gew. = 1,0356 bei 0°; 1,0256 bei 15°. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers. — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. — Oxalat $C_9H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Warzen. Bräunt sich bei 165—170° und zersetzt sich unter Gasentwickelung bei 185—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Succinat $C_9H_{14}N_2.C_4H_6O_4$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—102°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Trimethylendiphenyldiamin $C_{15}H_{18}N_2 = CH_2(CH_2.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Trimethylenbromid mit (4 Mol.) Anilin auf dem Wasserbade (HANSSEN, *B.* 20, 781). Man wäscht das Produkt mit Wasser und bindet die zurückbleibende freie Base an Schwefelsäure. — Dickes Oel. Siedet oberhalb 360°. Liefert mit $COCl_2$ die beiden Verbindungen $C_3H_6(N.C_6H_5)_2.CO$ und $C_3H_6[N(C_6H_5).COCl]_2$. — Das Sulfat krystallisirt (aus verd. Alkohol) in freien Nadeln, die bei 155—156° schmelzen.

Dinitrosoderivat $C_{15}H_{16}N_4O_2 = CH_2[CH_2.N(NO).C_6H_5]_2$. Gelbbraune Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 87° (HANSSEN). Wird durch Reduktionsmittel in Trimethylendiphenyldiamin zurückverwandelt.

s-Dimethyläthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5.NH.CH(CH_3).CH(CH_3).NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 100 g Anilin mit 60 g 2,3-Dibrombutan auf 160° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3280). — Oel. Siedep.: 225—228° bei 41 mm. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 205°.

Isobutylendiphenyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3)_2.C(NH.C_6H_5).CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Bei zehn Minuten langem Kochen von 1 Thl. 2,3-Dibrommethylpropan mit 4 Thln. Anilin (COLSON, *Bl.* 48, 800). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$. Warzen. Schmelzp.: 98°. Löslich in 10 Thln. kalten Wassers. — $C_{16}H_{20}N_2.2HBr$. Krystalle. Schmilzt gegen 122° unter Zersetzung.

Dibrombutylendiphenyldiamin $C_{16}H_{18}Br_2N_2 = C_4H_6Br_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Vinyläthylentetrabromid und Anilin (COLSON, *J.* 1887, 745). — Schmelzp.: 62°. Unlöslich in Wasser.

Dimethyltrimethylenphenyldiamin $C_{11}H_{18}N_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CH(CH_3).CH(CH_3).NH_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von 1-Phenyl-3,4-Dimethylpyrazol mit Natrium und Alkohol (MARCHETTI, *G.* 23 [1] 427). — Verbindung $CS_2.2C_{11}H_{18}N_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 210° unter Bräunung.

Methyläthyltrimethylenphenyldiamin $C_{12}H_{20}N_2 = C_6H_5.NH.CH(C_2H_5).CH(CH_3).CH_2.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von 1-Phenyl-4,5-Methyläthylpyrazol in absol. Alkohol (MARCHETTI, *G.* 22 [2] 368). — Unangenehm riechendes Oel. Zieht an der Luft begierig CO_2 an. Liefert mit CS_2 die in Nadeln krystallisirende Verbindung $CS_2.2C_{12}H_{20}N_2$, welche sich bei 167—170° zersetzt.

Phenylamidine. Die phenylirten Amidine entstehen beim Behandeln eines Gemenges von Anilin und Säureaniliden mit PCl_3, indem der Chlorphosphor hierbei wasserentziehend wirkt (HOFMANN, *Z.* 1866, 161). $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.NH.C_6H_5 - H_2O = CH_3.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ (Aethandiphenylamidin). LIPPMANN (*B.* 7, 541) erhielt das Aethandiphenylamidin auch beim Behandeln von Acetanilid mit PCl_5. Die Reaktion wird durch folgende Gleichungen erläutert (WALLACH, HOFFMANN, *B.* 8, 1567). I. $CH_3.CO.NH.C_6H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + POCl_3$. — II. $CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + 2HCl$. — Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Acetonitril auf 170° entsteht Aethanphenylamidin $CH_3.C(N.C_6H_5).NH_2$. Die Alkylisothioacetanilide zerfallen, beim Erwärmen mit salzsaurem Anilin u. s. w., in Merkaptane und Amidine (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1063). $CH_3.C(S.C_2H_5):N(C_6H_5) + NH_2.C_6H_5.HCl = C_2H_5.SH + CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5).HCl$. Das Methandiphenylamidin entsteht bei der Einwirkung von Chloroform oder Orthoameisenäther auf Anilin. I. $CHCl_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{13}H_{12}N_2 + 3HCl$. — II. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{13}H_{12}N_2 + 3C_2H_5.OH$. Die Reaktion mit Chloroform gelingt auch bei Körpern analoger Konstitution. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5 + 3HCl$.

Die phenylirten Amidine verhalten sich wie einsäurige Basen. Sie lösen sich kaum in Wasser, nehmen aber leicht Wasser auf, z. B. beim Kochen mit schwachem Alkohol, und zerfallen dann in Anilin und Säureanilide. $CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2H_3O.NH.C_6H_5$. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 100° zerfallen sie in rhodanwasserstoffsaure Amidine und Thioanilide. $2CH_3.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = CH_3.CN_2H_2(C_6H_5).CNSH + CH_3.CS.NH(C_6H_5)$.

Diphenylmethanamidin (Diphenylformamidin) $C_{13}H_{12}N_2 = CH(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Chloroform und Anilin bei 180—190° (HOFMANN, *J.* 1858, 354). Aus Ortho-

ameisenäther und Anilin (WICHELHAUS, *B.* 2, 116). Beim Kochen von Phenylisocyanid mit Anilin (WEITH, *B.* 9, 454). $C_6H_5.NC + C_6H_5.NH_2 = CH_2N_2(C_6H_5)_2$. Beim Kochen von Ameisensäure mit Anilin (WEITH). Beim Erwärmen von Formanilid mit Chlorameisenester (LELLMANN, *B.* 14, 2512). $CHO.NH.C_6H_5 + Cl.CO_2.C_2H_5 = HCl + CHO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und $2CHO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 = C_{13}H_{12}N_2 + CO_2 + CO + CO(OC_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in, auf 100° erwärmtes, Formanilid (WALLACH, *B.* 15, 208). $2CHO.NH.C_6H_5 = C_{13}H_{12}N_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Behandeln von Formanilid mit PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 233). Beim Versetzen von salzsaurem Formiminoäther mit einer ätherischen Anlinlösung (PINNER, *B.* 16, 358). $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2C_6H_5.NH_2 = C_{13}H_{12}N_2.HCl + C_2H_5.OH + NH_3$. — Lange Nadeln (aus Alkohol, Benzol). Schmelzp.: 135—136°. Destillirt zum gröfsten Theile unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zersetzt sich theilweise, bei längerem Erhitzen mit wässerigem Alkohol, in Anilin und Formanilid (TOBIAS, *B.* 15, 2450). Zerfällt, beim Erhitzen im H_2S-Strome auf 140—150°, in Anilin und Thioformanilid $CHS.NH.C_6H_5$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 35). — $C_{13}H_{12}N_2.HCl$. Schmelzp.: 255° (NEF, *A.* 270, 297). — $(C_{13}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

Diäthylphenylformamidin $C_{11}H_{16}N_2 = N(C_6H_5):CH:N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methylformanilid und Diäthylamin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 519). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 273—275°. — $C_{11}H_{16}N_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

m-Nitrodiphenylformamidin $C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).N:CH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Isomethyl-m-Nitroformanilid und Anilin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 518). — Lange, gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 145°.

Di-m-Nitrodiphenylformamidin $C_{13}H_{10}N_4O_4 = C_6H_4(NO_2).N:CH.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Isomethyl-m-Nitroformanilid und m-Nitranilin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 518). — Gelbe, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Unlöslich in Ligroïn.

Methyldiphenylformamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.N:CH.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Methylformanilid und Methylanilin (COMSTOCK, WHEELER). — Flüssig. Siedep.: 214° bei 22 mm.

Cyanphenylformamidin $C_8H_7N_3 = C_6H_5.N:CH.NH.CN$. *B.* Aus Methylformanilid und Cyanamid (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 520). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°.

Phenyläthanamidin $C_8H_{10}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Anilin und Acetonitril bei 170° (BERNTHSEN, *A.* 184, 358). — Oel. Reagirt alkalisch. Nicht unzersetzt flüchtig. — Saures Oxalat $C_8H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist sehr löslich und leicht zersetzbar. — Das unterschwefligsaure Salz krystallisirt monoklin (RATH, *J.* 1877, 477).

Diphenyläthanamidin $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5)NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Acetanilid, Anilin und PCl_3 (HOFMANN). Aus (2 Mol.) Acetanilid und (1 Mol.) PCl_5 (LIPPMANN). Aus Acetonitril und salzsaurem Anilin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 362). Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über, auf 150° erhitztes, Acetanilid (WALLACH, *B.* 15, 208). Entsteht in gröfserer Menge beim Erhitzen von Acetanilid mit salzsaurem Anilin (WALLACH). $C_2H_3O.NH(C_6H_5) + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{14}H_{14}N_2.HCl + H_2O$. Aus Acetanilid und P_2S_5 (JACOBSON, *B.* 19, 1071). Bei der trocknen Destillation von Thioacetanilid (JACOBSON). Entsteht, neben einem Körper $C_{15}H_{14}N_2O_2$, bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropiolsäure (MABERY, KRAUSE, *B.* 22, 3305). Bei zweistündigem Einleiten von $COCl_2$ in Phenylglycinanilid bei 140° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2059). — *D.* Man erhitzt 4 Thle. Acetanilid 2 Stunden lang auf 120° mit 5 Thln. PCl_3 (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* 273, 300; vgl. HOFMANN, *J.* 1865, 414). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 131—132° (BIEDERMANN, *B.* 7, 540). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und in Säuren. Reagirt neutral. Zerfällt mit koncentrirter Schwefelsäure in Essigsäure und Anilin-p-Sulfonsäure. Natriumamalgam und HCl oder Sn und HCl bewirken nur Spaltung in Essigsäure und Anilin. Brom wirkt substituirend. Liefert mit $COCl_2$ bei höchstens 60° die Verbindung $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_2$ und in höherer Temperatur die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$ (s. u.). Absorbirt, in wasserhaltigem Aether gelöst, Cyan und erzeugt den Körper $C_{16}H_{16}N_4O$ (S. 347). — $Ag.C_{14}H_{13}N_2$. Niederschlag (BAMBERGER, LORENZEN).

$C_{14}H_{14}N_2.HCl$. Tafeln. Schmelzp.: 214—215° (M., KR.). — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{14}N_2.HNO_3$. Scheidet sich ölartig aus und erstarrt bald krystallinisch (charakteristisch).

Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_2Cl_2 = CH_3.C\langle{N.C_6H_4.COCl \atop N(C_6H_5).COCl}$. *B.* Aus Aethandiphenylamidin und CO_2 bei höchstens 60° (LÖB, *B.* 18, 2427; 19, 2341). Wird von kochendem

Wasser nicht angegriffen. Säuren und Alkalien regeneriren Aethandiphenylamidin. Siedender Alkohol wirkt nach der Gleichung: $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_2 + 3C_2H_5.OH = CO(NH.C_6H_5)_2 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5Cl + CO_2$. Mit Natriumäthylat entsteht der Ester $C_{16}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Mit trockenem NH_3 erhält man Aethandiphenylamidin und NH_4Cl. Anilin erzeugt Aethandiphenylamidin, Carbanilid und salzsaures Anilin. Verliert beim Erhitzen auf 150° $CO.Cl_2$.

Diäthylester $C_{20}H_{22}N_2O_4 = CH_3.C\langle{}^{N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5}_{N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5}$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Verbindung $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2$, unter Abkühlen, mit 2 Mol. Natriumäthylat (Löb, *B.* 19, 2341). — Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90,5°. Die alkoholische Lösung ist wenig beständig. Beim Erhitzen mit NH_3 entsteht Aethandiphenylamidin.

Aethenyliminobenzanilid $C_{15}H_{12}N_2O = CH_3.C\langle{}^{N.C_6H_4}_{N(C_6H_5)}\rangle CO$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine siedende Lösung von Aethandiphenylamidin in $CHCl_3$ (Löb, *B.* 19, 2342). — Grofse, glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit verdünnter HCl zerlegt in Anilin, Essigsäure und Phenylcarbonimid.

Verbindung $C_{16}H_{16}N_4O$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine gesättigte Lösung von Aethandiphenylamidin in wasserhaltigem Aether (Löb, *B.* 19, 2343). Man lässt 16 Stunden lang stehen und verdunstet dann die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme. Der Rückstand wird mit verdünntem Alkohol gewaschen. — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Sehr schwer löslich in kaltem Aether und Benzol. Verharzt beim Erhitzen mit Lösungsmitteln.

Aethan-p-Dibromdiphenylamidin $C_{14}H_{12}Br_2N_2 = CH_3.C(N.C_6H_4Br).NH(C_6H_4Br)$. *B.* Aus p-Bromanilin, Essigsäure und PCl_3 (Dennstedt, *B.* 13, 233). — $C_{14}H_{12}Br_2N_2HCl$. Krystalle. — $(C_{14}H_{12}Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethandinitrodiphenylamidin $C_{14}H_{12}N_4O_4 = CH_3.C(N.C_6H_4.NO_2).NH(C_6H_4NO_2)$. *B.* Beim Lösen von Aethandiphenylamidin in rauchender Salpetersäure (Biedermann, *B.* 7, 540). Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt das Nitrat $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2.HNO_3$ nieder, ein Pulver, das sich bei 182° zersetzt, ohne zu schmelzen. Es löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Wasser, oder rascher mit Säuren, scheidet das Pulver schliefslich p-Nitranilin ab.

Dimethyldiphenyläthanamidin. *B.* Das Chlorid $C_2H_3N_2(C_6H_5)_2(CH_3)_2Cl$ entsteht aus Methylanilin, Essigsäure und Chlorphosphor (Hofmann, *J.* 1865, 416).

Aethyldiphenyläthanamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).N(C_2H_5.C_6H_5)$. *B.* Aus Aethandiphenylamidin und Aethyljodid (Hofmann). Natronlauge scheidet, aus dem Jodid, die freie Base als ein in Wasser unlösliches, nicht alkalisch reagirendes Oel ab. Methyljodid wirkt auf diese Base bei 100° ein und erzeugt

Methyläthyldiphenyläthanamidinjodid $C_{17}H_{21}N_2J = C_2H_3.N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)CH_3J$ (Hofmann). Silberoxyd zerlegt das Jodid unter Abscheidung der freien Diammoniumbase.

Isodiphenyläthanamidin $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C(NH).N(C_6H_5)_2$. Aus Acetonitril und salzsaurem Diphenylamin bei 140—150° (Bernthsen, *A.* 192, 25). Man zieht die Masse mit kaltem Wasser und etwas Salzsäure aus, schüttelt den Auszug mit Chloroform aus und fällt die wässerige Lösung mit Natron. Man nimmt den Niederschlag in $CHCl_3$ auf, verjagt das Chloroform und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 62—63°. Starke Base. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Eine mit Diphenyl- und Isodiphenyläthanamidin isomere Base wird aus Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ erhalten (s. Thiobenzamid).

Triphenyläthanamidin $C_{20}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Acetanilid, Diphenylamin und PCl_3 (Hofmann, *J.* 1865, 415).

Diphenylpentanamidin $C_{17}H_{20}N_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *B.* Aus 3 Mol. Isovaleriansäure, 6 Mol. Anilin und 2 Mol. PCl_3 bei 150° (Hofmann, *J.* 1865, 416). — Krystallinisch. Schmelzp.: 111°.

Phenyltriamine. **Diäthylenphenyltriamin** $C_{10}H_{17}N_3 = C_6H_5.N(C_2H_4.NH_2)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei zweistündigem Kochen von (5 g) Diphtalyldiäthylenphenyltriamin $(C_8H_4O_2.N.C_2H_4)_2N.C_6H_5$ mit (20 ccm) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (Gabriel, *B.* 22, 2226). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 300°. Mit Wasser mischbar. Liefert mit Bromwasserstoffsäure, in höherer Temperatur, Aethylenphenyldiamin $NH(C_6H_5).C_2H_4.NH_2$. — $C_{10}H_{17}N_3.2HBr$. Hellblaues Krystallpulver (aus Alkohol + Aether). — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 200—202°, unter Schäumen, schmelzen.

Di-Trimethylenphenyltriamin $C_{12}H_{21}N_3 = C_6H_5.N(CH_2.CH_2.CH_2.NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diphtalylderivats dieses Körpers (s. Phtalsäure) mit (5 Vol.) rauchender Salzsäure auf 240° (GOLDENRING, *B.* 23, 1170). — $C_{12}H_{21}N_3.3HCl$. Krystalle. — $(C_{12}H_{21}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Niederschlag.

Acetylentriphenyltriamin $C_{20}H_{19}N_3 = C_2H_2.N_3H_2(C_6H_5)_3$. *B.* Zu einer abgekühlten Lösung von (1 Mol.) Acetylentetrabromid in (2 Mol.) Anilin lässt man allmählich (4 Mol.) alkoholische Kalilösung eintropfen, destillirt, nach beendeter Reaktion, den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und saugt das Unlösliche ab. Der feste Rückstand wird sechs- bis siebenmal aus Alkohol umkrystallisirt (SABANEJEW, *A.* 178, 125). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Die salzsaure Lösung giebt mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_4.3HgCl_2$. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Phenylguanidin $C_7H_9N_3 = NH_2.C(NH).NH(C_6H_5)$. *B.* Durch Entschwefeln von Phenylthioharnstoff, in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak (FEUERLEIN, *B.* 12, 1602). — Zerfällt, beim Stehen, in NH_3 und Phenylcyanamid. — $C_7H_9N_3.HCl.AuCl_3$. Gelbbraune Nadeln (EMICH, *M.* 12, 17). — Das in Wasser sehr schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 208—214° (PRELINGER, *M.* 13, 100).

Phenyltaurocyamin $C_9H_{13}N_3SO_3 = NH_2.C(NH).N(C_6H_5).C_2H_4.SO_3H$. *B.* Aus Phenyltaurin und wässeriger Cyanamidlösung bei 100—110° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 418). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 300°. Reagirt neutral.

Aethylallylphenylguanidin $C_{12}H_{17}N_3 = CN_3H_2.(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_5)$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Aethylallylthioharnstoff $NH(C_3H_5).CS.NH.C_2H_5$ mit $NH(C_6H_5)HgCl$ scheidet sich HgS aus. Man verdampft die filtrirte Lösung, zieht den Rückstand mit heifsem Wasser aus, fällt die wässerige Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in HCl. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung krystallisiren Tafeln der Verbindung $C_{12}H_{17}N_3.HgCl_2 + H_2O$ (FORSTER, *A.* 175, 41). $NH(C_3H_5).CS.NH.C_2H_5 + 2Hg.NH.C_6H_5.Cl = C_{12}H_{17}N_3.HgCl_2 + HgS + C_6H_5.NH_2$.

Diphenylguanidin (Melanilin) $C_{13}H_{13}N_3 = NH:C(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in Anilin (HOFMANN, *A.* 67, 129). $C_6H_5.NH_2 + CNCl = C_6H_5.NH.CN + HCl$ und $C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH.CN = C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Entsteht daher auch beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von salzsaurem Anilin und Cyananilid (CAHOURS, CLOËZ, *A.* 90, 93). Beim Behandeln einer Lösung von Thiocarbanilid in alkoholischem Ammoniak mit Bleioxyd (HOFMANN, *B.* 2, 460; WEITH, SCHRÖDER, *B.* 7, 937). $CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_3 = C_{13}H_{13}N_3 + H_2S$. Bei der Einwirkung von $ClHg.NH_2$ auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid oder von $NH(C_6H_5).HgCl$ auf Phenylthioharnstoff (FORSTER, *A.* 175, 35). $CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_2.HgCl = HgS + CH_3N_3(C_6H_5)_2.HCl$. Aus Knallquecksilber und alkoholischem Anilin, neben Phenylharnstoff (STEINER, *B.* 7, 1244). — *D.* Man übergiefst Thiocarbanilid mit überschüssiger, koncentrirter Kalilauge, fügt ein gleiches Volumen koncentrirten wässerigen Ammoniaks hinzu und dann ($1^1/_2$ Mol.) mit Wasser angerührte Bleiglätte. Man digerirt im Wasserbade, giefst die Flüssigkeit ab und zieht das Diphenylguanidin mit verdünnter HCl aus (RATHKE, *B.* 12, 772). — Monokline Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. 100 Thle. Weingeist (von 90%) lösen bei 21° 9,25 Thle. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt bei 170° allmählich in Triphenyldicarbimid $C_{20}H_{16}N_4$, NH_3 und Anilin. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 250°, in CO_2, NH_3 und Anilin. Setzt sich, in alkoholischer Lösung, mit CS_2 um in Thiocarbanilid und Rhodandiphenylguanidin. $2C_{13}H_{13}N_3 + CS_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + C_{13}H_{13}N_3.CNSH$. Aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid entstehen bei 100° Acetylphenylharnstoff und Acetanilid, bei 150°: Acetyldiphenylharnstoff und Acetamid. Verbindet sich direkt mit Phenylsenföl zu Triphenylthiodicyandiamin. Verbindet sich mit Phenylcyanamid zu Triphenylbiguanid $C_{20}H_{19}N_5$.

Salze: HOFMANN, *A.* 67, 137. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Gummi. — $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl.AuCl_3$. Goldchlorid bewirkt in einer Lösung von salzsaurem Diphenylguanidin eine Trübung, die sich bald in goldgelbe Blättchen umwandelt. (Charakteristisch.) Schwer löslich in Wasser, äufserst leicht in Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt zunächst rubinrothe Tropfen, die zu dunkelgelben Prismen erstarren. — $C_{13}H_{13}N_3.HBr$. — $C_{13}H_{13}N_3.HJ$. — $C_{13}H_{13}N_3.HNO_3$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,6 Thle. (WEITH, SCHRÖDER). — $C_{13}H_{13}N_3.AgNO_3$. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2.H_2S$. Rhombische Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_{13}H_{13}N_3.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Rhodanid. Lange Nadeln. Schmelzp.: 115°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (WEITH, SCHRÖDER).

Cyanid $C_{15}H_{13}N_5 = NH:C\left\langle\begin{matrix} N(C_6H_5).CNH \\ N(C_6H_5).CNH \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Diphenylguanidin (HOFMANN, *A.* 67, 159). — Gelbliche Nadeln.

Schmelzp.: 154° (HOFMANN, *B.* 2, 688). Leicht löslich in Salzsäure, wird aber davon, schon in der Kälte, in Salmiak und Melanoximid $C_{15}H_{11}N_3O_2$ zerlegt (HOFMANN, *A.* 74, 1). $C_{13}H_{13}N_3.C_2N_2 + 2H_2O + 2HCl = 2NH_4Cl + C_{15}H_{11}N_3O_2$.

Melanoximid $C_{15}H_{11}N_3O_2 = NH:C\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{N(C_6H_5).CO}$. *B.* Siehe Diphenylguanidincyanid $C_{15}H_{13}N_5$ (s. o.) (HOFMANN). — Undeutlich-krystallinisch. Schwer löslich in Wasser und in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in Oxalsäure und Diphenylguanidin. Entwickelt bei der Destillation Phenylcarbonimid. Melanoximid und ebenso Diphenylguanidincyanid zerfallen, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure, in Salmiak und Diphenylparabansäure $CO(N.C_6H_5)_2.C_2O_2$.

Dichlordiphenylguanidin $C_{13}H_{11}Cl_2N_3 = NH:C(NH.C_6H_4Cl)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Diphenylguanidin mit Chlorwasser, bis eine bleibende Trübung entsteht, und verdunstet das Filtrat, wobei salzsaures Dichlordiphenylguanidin auskrystallisirt, das man durch NH_3 zerlegt (HOFMANN, *A.* 67, 147). — Blättchen (aus Alkohol). — $(C_{13}H_{11}Cl_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Durch Behandeln von Dichlordiphenylthioharnstoff $(N.C_6H_4Cl.H)_2.CS$ mit Ammoniak und Bleioxyd erhielt LOSANITSCH (*Bl.* 32, 170) ein Dichlordiphenylguanidin $NH:C(NH.C_6H_4Cl)_2$, das vielleicht mit obigem identisch ist. Dasselbe bildet bei 140—141° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Geht, beim Lösen in Salpetersäure, in Dichlordinitrodiphenylharnstoff $CO[NH.C_6H_3Cl(NO_2)]_2$ über.

Dibromdiphenylguanidin $C_{13}H_{11}Br_2N_3$. *D.* Wie beim Dichlordiphenylguanidin (HOFMANN, *A.* 67, 148). — Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen sublimirt Bromanilin. — $C_{13}H_{11}Br_2N_3.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{11}Br_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

p-Dijoddiphenylguanidin $C_{13}H_{11}J_2N_3$. *B.* Kann nicht aus Diphenylguanidin und Jod dargestellt werden, bildet sich aber beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von p-Jodanilin (HOFMANN). — Krystallinisch. — $(C_{13}H_{11}J_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

m-Nitrodiphenylguanidin $C_{13}H_{12}N_4O_2 = NH.C(NH.C_6H_5).NH(C_6H_4.NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrothiocarbanilid $NH(C_6H_5).CS.NH(C_6H_4.NO_2)$ mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 131—132°.

m-Dinitrodiphenylguanidin $C_{13}H_{11}N_5O_4 = NH.C[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von m-Nitranilin (HOFMANN, *A.* 67, 156). — Schuppen. Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether.

$C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3.HCl$. — $[C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3.HCl]_2.PtCl_4$.

Vermuthlich ist das von BRÜCKNER (*B.* 7, 1235), beim Behandeln von m-Dinitrothiocarbanilid $CS(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ mit alkoholischem Ammoniak und PbO, erhaltene Dinitrodiphenylguanidin mit obigem identisch. BRÜCKNER giebt den Schmelzp.: 190°.

Aethyldiphenylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH(C_2H_5).C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Carboäthylphenylimid $(N.C_6H_5).C(NC_2H_5)$ und Anilin bei 100° (WEITH, *B.* 8, 1531). — Krystallinisch. Zerfällt mit Kali in Aethylamin, Anilin und CO_2. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Triphenylguanidine $C_{19}H_{17}N_3 = CH_2(C_6H_5)_3N_3$. a. ***α-Triphenylguanidin*** $N(C_6H_5):C(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Kupfer auf 150—200° (MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 513). $3CS(NH.C_6H_5)_2 = 2CH_2(C_6H_5)_3N_3 + CS_2 + H_2S$. Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid (HOFMANN, *B.* 2, 453) oder besser in eine, mit Anilin versetzte, alkoholische Lösung (HOFMANN, *B.* 2, 457). $CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2 + J_2 = CH_2(C_6H_5)_3N_3 + 2HJ + S$. Dem Jod analog wirkt Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist (CLAUS, *B.* 4, 144). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Anilin (H.) $[CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3 + H_2S]$ oder auch schon des Thiocarbanilids für sich (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 584). Beim Schmelzen von Thiocarbanilid mit Chlorblei entsteht salzsaures Triphenylguanidin (MERZ, WEITH), ebenso beim Schmelzen mit Sublimat (BUFF, *B.* 2, 498) oder beim Kochen mit Alkohol und $Cl.Hg.NH(C_6H_5)$ (FORSTER, *A.* 175, 32). Aus Carbanilid, Anilin und PCl_5 (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 659). In allen diesen Reaktionen kann man zunächst die Bildung von Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ voraussetzen, das dann sich mit Anilin zu Triphenylguanidin verbindet (WEITH, *B.* 7, 13). Entsteht, neben Phenyl-o-Phenylenguanidin, bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 210° von (10,8 g) o-Phenylendiamin mit (50 g) Carbodiphenylimid (KELLER, *B.* 24, 2505). Aus Phenylisocyanidchlorid $C_6H_5.NCCl_2$ und Anilin (SELL, ZIEROLD, *B.* 7, 1231; NEF, *A.* 270, 282). Triphenylguanidin entsteht ferner bei 3—4stündigem Kochen von Carbanilid (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 585; BARR, *B.* 19, 1765) $[3CO(NH.C_6H_5)_2 = 2C_{19}H_{17}N_3 + CO_2 + H_2O]$, oder beim Erhitzen von Carbanilid mit trockenem Natron oder mit Natriumalkoholat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 500). $2CO(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5O.Na$

$= C_{19}H_{17}N_3 + Na.CO_3.C_2H_5 + C_6H_5.NH_2$. Ferner wenn bei 170° CO_2 durch eine Mischung von Anilin und PCl_3 strömt (M., W., *B.* 2, 622). $9C_6H_5.NH_2 + 3CO_2 + 2PCl_3 = 3C_{19}H_{17}N_3$ $6HCl + 2P(OH)_3$. Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf ein Gemisch von Anilin und CS_2 (CLAUS, KRALL, *B.* 4, 99). I. $4C_6H_5.NH_2 + CS_2 + 2SCl = CS(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2.HCl + 3S$ und II. $2CS(NH.C_6H_5)_2 + 2SCl = C_{19}H_{17}N_3.HCl + C_6H_5.NCS + HCl + 3S$. Bei der Einwirkung von CCl_4S auf (6 Mol.) Anilin, neben Thioanilin $S(C_6H_4.NH_2)_2$ und Thiocarbanilid (RATHKE, *A.* 167, 213). $CCl_4S + 6C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3.HCl + 3C_6H_5.NH_2.HCl + S$. — *D.* Gleiche Moleküle Anilin und Thiocarbanilid werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit PbO versetzt. Die von PbS befreite Lösung fällt man mit Wasser (HOFMANN, *B.* 2, 458). Man schmilzt Carbanilid mit Natron, löst die Schmelze in verdünnter HCl und fällt, durch etwas rauchende Salzsäure, Guanidinsalz (HENTSCHEL). $2CO(NH.C_6H_5)_2 = C_{19}H_{17}N_3 + C_6H_5.NH_2 + CO_2$. — Nadeln (aus Alkohol) oder lange, sechsseitige, rhombische (GRÜNLING, *J.* 1883, 490) Prismen. Schmelzp.: 143°. Wird die geschmolzene Substanz rasch abgekühlt, so erstarrt sie amorph; durch Erwärmen auf 60° wird die Substanz krystallinisch, unter starker Wärmeentwickelung (GIRARD, *Bl.* 46, 506). Spurenweise löslich in siedendem Wasser. Löslich in 22 Thln. absoluten Alkohols bei 0° (M., W.). Zerfällt bei der Destillation in Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ und Anilin, während bei der Destillation im CO_2-Strome noch Carbanilid auftritt (MERZ, WEITH, *Z.* 1870, 74). Koncentrirte Kalilauge bewirkt totale Zerlegung in CO_2 und Anilin. Ebenso wirkt koncentrirte Salzsäure bei hoher Temperatur (M., W.). CS_2 wirkt bei 140° ein unter Bildung von Phenylensenföl und Thiocarbanild (HOBRECKER, *B.* 2, 689). Schwefelwasserstoff, bei 170° über Triphenylguanidin geleitet, erzeugt Anilin und Thiocarbanilid (MERZ, WEITH, *Z.* 1870, 72). Liefert mit Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2Cl$ salzsaures Carbonyltriphenylguanidin $C_{20}H_{15}N_3O.HCl$. Zur Erkennung des Triphenylguanidins eignet sich das Pikrat.

Salze: MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 513 u. 609. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl + H_2O$. Schuppen. Schmelzp.: 241—242°. In Salzsäure weniger löslich als in Wasser. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 51 Thln. Wasser von 0°. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Löslich in 1100 Thln. Wasser von 0°. — $C_{19}H_{17}N_3.HNO_3$. Blättchen, löslich in 300 Thln. Wasser von 0°. — $C_{19}H_{17}N_3.H_2SO_4$. — Acetat. $C_{19}H_{17}N_3.C_2H_4O_2$. Verliert bei 130° alle Säure. — Dioxalat $C_{19}H_{17}N_3.C_2H_2O_4$. Wenig lösliche Blättchen.

Pikrat $C_{19}H_{17}N_3.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 176—178° (PRELINGER, *M.* 13, 98). 1 Thl. löst sich bei 15° in 12200 Thln. Wasser. Schwer löslich in Aether, CS_2 und Benzol. Krystallisirt aus Aceton mit 1 Mol. C_3H_6O.

Cyanid $C_{21}H_{17}N_5 = N(C_6H_5).C\begin{cases}N(C_6H_5).C:NH \\ N(C_6H_5).C:NH\end{cases}$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Triphenylguanidin (HOFMANN, *B.* 3, 764). — Krystalle. Zerfällt mit Salzsäure in Ammoniak und Oxalyltriphenylguanidin. $CH_2(C_6H_5)_3N_3(CN)_2 + 2H_2O = C(C_2O_2)(C_6H_5)_3N_3 + 2NH_3$. Letzteres spaltet sich, beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure, in Anilin und Diphenylparabansäure. Setzt man zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Triphenylguanidincyanid eine Lösung von salzsaurem Anilin, so scheidet sich, auf Zusatz von Wasser, das salzsaure Salz des β-Triphenylguanidincyanids aus (LANDGREBE, *B.* 11, 973).

Tri-p-Chlortriphenylguanidin $C_{19}H_{14}Cl_3N_3 = C_6H_4Cl.N.C(NH.C_6H_4Cl)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Di-p-Chlorthiocarbanilid $CS(NH.C_6H_4Cl)_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). — Feine Nadeln oder Spiefse (aus CS_2). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit CS_2 bei 230° nach der Gleichung: $C_{19}H_{14}Cl_3N_3 + CS_2 = C_6H_4Cl.N.CS + CS(NH.C_6H_4Cl)_2$. Die Salze sind ausnehmend schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HCl$. — $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HJ$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. — $(C_{19}H_{14}Cl_3N_3)_2.H_2SO_4$.

Tri-p-Jodtriphenylguanidin $C_{19}H_{14}J_3N_3$. *B.* Aus Di-p-Jodthiocarbanilid und Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 158).

m-Nitrotriphenylguanidin $C_{19}H_{16}N_4O_2 = C_6H_5.N.C(NH.C_6H_5).NH(C_6H_4.NO_2)$. *B.* Aus m-Nitrodiphenylthiocarbanilid $NH(C_6H_5).CS.NH(C_6H_4.NO_2)$, Anilin und PbO (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Gelb, krystallinisch. — $[C_{19}H_{16}(NO_2)N_3.HCl]_2.PtCl_4$.

Dieselbe (?) Verbindung entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitrodiphenylthiocarbanilid mit Jod (LOSANITSCH, *B.* 16, 49). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°.

m-Trinitrotriphenylguanidin $C_{19}H_{14}N_6O_6 = C_6H_4(NO_2).N:C(NH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von m-Dinitrodiphenylthiocarbanilid $CS[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$ (LOSANITSCH, *B.* 16, 50). — Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 189°. Löslich in heifsem Alkohol. Löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Diacetyltriphenylguanidin $C_{23}H_{21}N_3O_2 = C_6H_5.N.C(N.C_6H_5.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Triphenylguanidin und Essigsäureanhydrid (CREATH, *B.* 8, 383). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Triphenylguanidin und Essigsäure.

Carbonyltriphenylguanidin $C_{20}H_{15}N_3O = (C_6H_5)N.C(N.C_6H_5)_2.CO$. *B.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Lösung von Triphenylguanidin in Benzol (MICHLER, KELLER, *B.* 14, 2181). — Kleine Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 134°. Liefert bei der trockenen Destillation Anilin und Carbodiphenylimid. Beim Kochen mit Anilin entsteht Carbanilid. Wird von koncentrirter Salzsäure, bei höherer Temperatur, in CO_2 und Anilin zerlegt.

Hydrat (?) $C_{20}H_{15}N_3O + H_2O$. *B.* Entsteht, wenn eine mit $COCl_2$ übersättigte Lösung von Triphenylguanidin in Benzol mit Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt wird (MICHLER, KELLER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°.

Carbonyltriphenylguanidin $C_{20}H_{15}N_3O = C_6H_5.N.C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}\rangle CO$. *B.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Eintröpfeln von Aethoxalylchlorid in ein gelinde erwärmtes Gemisch von α-Triphenylguanidin und Benzol (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 23). $C_{19}H_{17}N_3 + 2C_2H_5O.C_2O_2.Cl = C_{20}H_{15}N_3O + 2HCl + CO + C_2O_4(C_2H_5)_2$. — Das Hydrochlorid $C_{20}H_{15}N_3O.HCl$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp.: 190°. Liefert mit koncentrirter Salpetersäure einen in Nadeln krystallisirenden Körper $C_{15}H_{12}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Hydrochlorids mit $AgNO_3$, so erhält man das entsprechende Nitrat und den in Aether viel leichter löslichen Körper $C_{15}H_{12}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — $C_{20}H_{15}N_3O.HNO_3$. Oktaëder. Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in Aether und in kochendem Wasser, leicht in Alkohol.

Identisch mit dem obigen Carbonyltriphenylguanidin (?).

Oxalyltriphenylguanidin $C_{21}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N.C(N_2[C_6H_5]_2.C_2O_2)$. *B.* Siehe Cyanid des α-Triphenylguanidins (HOFMANN, *B.* 3, 764). Beim Erwärmen von Thiocarbanilidothiooxanilid mit Anilin, Silbernitrat und absolutem Alkohol (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 11). $C_{21}H_{17}N_3S_2O + H_2O = C_{21}H_{15}N_3O_2 + 2H_2S$. — Gelbe Prismen. Schmilzt gegen 230°. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und HCl, Anilin und Diphenylparabansäure.

b. ***Unsymmetrisches β-Triphenylguanidin*** $NH.C(NH.C_6H_5).N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Cyananilid $C_6H_5.NH.CN$ und salzsaurem Diphenylamin bei 100—125° (WEITH, SCHRÖDER, *B.* 8, 294). — Reguläre Tafeln. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Färbt sich, beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure, violett. Zerfällt mit CS_2 bei 150—160° in Phenylsenföl, Diphenylamin und Rhodanwasserstoffsäure. $2C_{19}H_{17}N_3 + CS_2 = C_6H_5.NCS + (C_6H_5)_2NH + C_{19}H_{17}N_3.CNSH$. Koncentrirte Salzsäure bewirkt bei 260—270° Spaltung in CO_2, Anilin und Diphenylamin. Ebenso wirkt Kalihydrat bei 260°. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl + H_2O$. Dicke, tafelförmige bis prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 28,4 Thle. wasserfreie Substanz. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Wurde noch nicht aus β-Triphenylguanidin dargestellt, sondern entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyananilins beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Anilin, wobei das meiste β-Cyanid im Alkohol gelöst bleibt (HOFMANN, *A.* 66, 129; *B.* 3, 763). Es unterscheidet sich vom Cyananilin durch seine Löslichkeit in Alkohol und seine Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Das β-Cyanid entsteht ferner beim Kochen einer Lösung von Diphenylguanidincyanid mit salzsaurem Anilin (LANDGREBE, *B.* 10, 1593) und beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α-Triphenylguanidincyanid mit salzsaurem Anilin (LANDGREBE, *B.* 11, 973). — Dunkelbraune, violett schillernde Nadeln. Verliert bei 120° das Wasser und schmilzt dann bei 172,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, C_6H_6. Zerfällt beim Erhitzen mit wässerigem Alkohol, im Rohr, in Diphenylparabansäure, NH_3 und Anilin. — Verbindet sich mit Säuren (Unterschied von α-Triphenylguanidincyanid). — $C_{21}H_{17}N_5.HCl + 3H_2O$. Gelbbraune, kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Tribromisotriphenylguanidin $C_{19}H_{14}Br_3N_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Bromphenylisocyanchlorid $C_6H_4Br.NCCl_2$ mit p-Bromanilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Klebrige Masse. — $C_{19}H_{14}Br_3N_3.HCl$. Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{19}H_{14}Br_3N_3.HCl.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.

Tetraphenylguanidin $C_{25}H_{21}N_3 = NH.C[N(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Man leitet Chlorcyan durch Diphenylamin bei 150—170° (WEITH, *B.* 7, 843). $2(C_6H_5)_2NH + CNCl = C_{25}H_{21}N_3.HCl$. Das Produkt wird in Alkohol gelöst, mit Salzsäure versetzt und dann in Wasser gegossen, wodurch unverändertes Diphenylamin ausfällt. Das Filtrat giebt, beim Einengen, Krystalle von salzsaurem Tetraphenylguanidin, die man durch Natron zerlegt. —

Rhombische Pyramiden (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130—131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt, mit festem Kali bei 200°, in Ammoniak, CO_2 und Diphenylamin; ebenso mit koncentrirter Salzsäure bei 330—340°. Liefert, beim Erhitzen mit CS_2 auf 260°, Tetraphenylthioharnstoff. Einsäurige Base. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. Aus den Lösungen der Salze wird die freie Base, durch Natron, als ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag erhalten, der nach kurzer Zeit auf $^1/_{10}$ seines Volumens zusammenschrumpft. — $C_{25}H_{21}N_3.HCl + 5H_2O$. Dicke Tafeln. Zerfällt, beim Erhitzen auf 280—300°, in salzsaures Diphenylamin und polymeres Diphenylcyanamid $CN.N(C_6H_5)_2$ (Schmelzp.: 292°). — $(C_{25}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{25}H_{21}N_3.HNO_3$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Diphenylsuccinimidin $C_{16}H_{15}N_3 = \left.\begin{matrix} CH_2.C(NH) \\ \dot{C}H_2.C(N.C_6H_5) \end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4 g Aethylencyanid mit 20 g salzsaurem Anilin auf 150° (BLOCHMANN, *B.* 20, 1856). $C_2H_4(CN)_2 + 2C_6H_5(NH_2).HCl = C_{16}H_{15}N_3.HCl + NH_4Cl$. Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, wobei das Salz $C_{16}H_{15}N_3.HCl$ zurückbleibt. Man übergiefst dieses mit der 20fachen Menge Alkohol und giebt die theoretische Menge NaOH hinzu. — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser; zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol. Das salzsaure Salz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Succinanil, NH_4Cl und Anilin. $C_{16}H_{15}N_3.HCl + 2H_2O = C_4H_4O_2.N.C_6H_5 + NH_4Cl + C_6H_5.NH_2$. Beim Kochen mit starkem Alkohol entsteht Phenylsucciniminoäthyläther $C_{10}H_{16}N_2O_2.C_2H_5$. — $C_{10}H_{15}N_3.HCl + {}^1/_2H_2O$ (im Exsiccator getrocknet). Lange, dünne Nadeln. — $(C_{16}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag.

Phenylsucciniminoäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = \begin{matrix} CH_2.C(NH).OC_2H_5 \\ \dot{C}H_2.C(OH):N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Diphenylsuccinimidin mit Alkohol (von 95%) (BLOCHMANN, *B.* 20, 1860). $C_{16}H_{15}N_3.HCl + C_2H_6O + H_2O = C_{12}H_{16}N_2O_2.HCl + C_6H_5.NH_2$. — Das Salz $C_{12}H_{16}N_2O_2.HCl$ bildet weifse Blättchen, die bei 125,5° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen, aber nicht in Aether.

Phenyltetramine und -pentamine. **Carbonitrotetraiminobenzol** $C_{25}H_{20}N_8O_8 = [C_6H_4(NO_2).NH]_4C$. a. ***Carbo-m-Nitrotetraiminobenzol.*** *B.* Aus m-Nitranilin und Jodcyan (HÜBNER, *B.* 10, 1719). $4C_6H_4(NO_2).NH_2 + CNJ = [C_6H_4(NO_2).NH]_4C + NH_4J$. — Grüner Niederschlag. Schmelzp.: 286°. — $C_{20}H_{18}N_8O_8.Na_2$. Braun, unlöslich in Wasser.

b. ***Carbo-p-Nitrotetraiminobenzol.*** *B.* Aus p-Nitranilin und Jodcyan bei 110 bis 120° (HÜBNER). — Sehr kleine, rothe Krystalle. Schmilzt über 300°. Schwer löslich in Eisessig und Anilin, leichter in alkoholischer Natronlauge. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in die Base $[C_6H_4(NH_2).NH]_4C$ über. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 100° entsteht ein gelbes, unlösliches Salz: $C_{20}H_{18}N_8O_8.Na_2$.

Triphenyldicarbimid $C_{20}H_{16}N_4 = C_6H_5.N:C\left\langle\begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\right\rangle C:NH = C_6H_5.N:C\left\langle\begin{matrix} NH \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\right\rangle C:N.C_6H_5$. *B.* Man kocht Triphenylguanylthioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S$ mit Quecksilberoxyd und Alkohol (RATHKE, OPPENHEIM, *B.* 23, 1670). Bei einstündigem Erhitzen auf 170—180° von Diphenylguanidin (RATHKE, OPPENHEIM). — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O in feinen, langen Nadeln. Schmelzp.: 70—74°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether. Die ätherische Lösung fluorescirt violett. Vereinigt sich weder mit Ammoniak, noch mit CS_2. — $C_{20}H_{16}N_4.HCl$. Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $(C_{20}H_{16}N_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{20}H_{16}N_4)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystallpulver. — Das Pikrat schmilzt bei 53°.

Phenylguanylguanidin $C_8H_{11}N_5 = NH(C_6H_5).C(NH)NH.C\left\langle\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}\right.$. *B.* Guanylphenylthioharnstoff wird durch alkoholische Silberlösung, sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von NH_3, quantitativ entschwefelt. Mit Silbernitrat entsteht das Nitrat, mit alkoholischer Sublimatlösung das salzsaure Salz des Phenylguanylguanidins (BAMBERGER, *B.* 13, 1582). Das Hydrochlorid entsteht bei achtstündigem Erhitzen auf 105° der alkoholischen Lösungen von salzsaurem Anilin und Dicyandiamid (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 9, 230). — Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O abgeschieden. Sie krystallisirt in Blättchen vom Schmelzp.: 237° (EMICH, *M.* 12, 16) löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und wird aus der wässerigen Lösung durch NaOH gefällt. Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{11}N_5.HCl$. Prismen. — $C_8H_{11}N_5.HNO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 208—209°. — $(C_8H_{11}N_5)_2.H_2SO_4$. Krystalle.

Metallsalze: Smolka, Friedreich, *M.* 9, 232. *D.* Durch Einwirkung eines Metallhydroxydes auf $C_8H_{11}N_5$.HCl wird das HCl-Doppelsalz gewonnen und dieses dann durch Alkali in die Verbindung von Base + Metall verwandelt. Die Salze zersetzen sich beim Erhitzen auf 140—150° und meist auch schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser. — — $(C_8H_{10}N_5)_2$.Co + $1^1/_2$ H_2O. Himbeerrothe Blättchen oder dunkelrosenrothes Pulver. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 549 Thln. Wasser von 105°. — $(C_8H_{10}N_5)_2$Co.2HCl + $^1/_2$ H_2O. Himbeerrothe Täfelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{10}N_5)_2$Co. H_2SO_4 + H_2O. Niederschlag aus karminrothen, seideglänzenden Nadeln bestehend. — $(C_8H_{10}N_5)_2$Ni. Eigelbe, mikroskopische Tafeln. Löst sich in 25952 Thln. Wasser von 10° und in 4210 Thln. Wasser von 100°. — $(C_8H_{10}N_5)_2$Ni.2HCl (bei 125°). Gelbe Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{10}N_5)_2$Ni.H_2SO_4 + $1^1/_2$ H_2O. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 3121 Thln. Wasser von 15,5° und in 922 Thln. Wasser von 100°. — $(C_8H_{10}N_5)_2$Cu + $1^1/_2$ H_2O. Dunkelrosenrothes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Zieht CO_2 an. — $(C_8H_{10}N_5)_2$.Cu.2HCl + $1^1/_2$ H_2O. Karminrothe Krystallgruppen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{10}N_5)_2$Cu.H_2SO_4 + $1^1/_2$ H_2O. Rosenrother Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 3815 Thln. Wasser von 95° oder 637,6 Thln. Wasser von 100°. — $(C_8H_{10}N_5)_2$Cu.H_2CrO_4 + H_2O. Grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 5686 Thln. Wasser von 7° und in 1809 Thln. Wasser von 100°.

Diphenylguanylguanidin $C_{14}H_{15}N_5$. a. ***α-Derivat*** $NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).NH.C(NH).NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Guanylphenylthioharnstoff mit Silbernitratlösung, in Gegenwart von Anilin (Bamberger, *B.* 13, 1584). — Die freie Base wird aus dem Nitrat durch NaOH gefällt. Sie ist in Alkohol löslicher als in Wasser, reagirt alkalisch und ist luftbeständig. — $C_{14}H_{15}N_5$. HNO_3. Kleine Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 231°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b. ***β-Derivat*** $(C_6H_5)_2.N.C(NH).NH.C(NH).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylaminhydrochlorid mit Dicyandiamid für sich oder in alkoholischer Lösung (Emich, *M.* 12, 20). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160—162°. Leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Kalk wird Diphenylamin abgespalten. — $C_{14}H_{15}N_5.HNO_3$. Prismen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 201—203°. — $2C_{14}H_{15}N_5$. $3H_2SO_4$. Nadeln.

Triphenylbiguanid $C_{20}H_{19}N_5 = NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).NH.C(NC_6H_5).NH_2$. *B.* Entsteht, neben Triphenyldicarbimid, bei einstündigem Erhitzen, am Kühler, von (1 Mol.) Triphenylguanylthioharnstoff mit (2 Mol.) $AgNO_3$ und alkoholischem Ammoniak (Rathke, Oppenheimer, *B.* 23, 1672). Man verwandelt die beiden Basen in ihre Hydrochloride und trennt dieselben durch Alkohol, worin nur das Salz des Triphenylbiguanids leicht löslich ist. Bei einwöchentlichem Stehen einer ätherischen Lösung von (9 g) Diphenylguanidin und (7 g) Phenylcyanamid (Rathke, Oppenheim). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol. Schwefelkohlenstoff erzeugt bei 100° Triphenylthiammelin $C_{21}H_{17}N_5S$. — $C_{20}H_{19}N_5$.HCl. Wetzsteinförmige Prismen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{20}H_{19}N_5.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rothgelbe, schwer lösliche Krystallkörner.

Phenylhexamin. **Diphenylmelamin** $C_{15}H_{14}N_6$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen des Aethylderivates des Triphenylthioammelins mit alkoholischem NH_3 auf 100° (Rathke, *B.* 21, 871). Schmelzp.: 202—204°. — Das Hydrochlorid ist unlöslich in Wasser. — $(C_{15}H_{14}N_6.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°). Kugelig-krystallinische Masse. In Alkohol löslicher als das Platindoppelsalz des Triphenylmelamins.

Triphenylmelamin $C_{21}H_{18}N_6$. Siehe Cyanderivate des Anilins.

Tetraphenylmelamin $C_{27}H_{22}N_6 = (NH)_2.C_3.(N.C_6H_5)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylguanidin auf 170—180° (Hofmann, *B.* 7, 1737). Entsteht daher auch, wenn bei 170—180° durch Anilin Chlorcyan geleitet wird (Weith, Ebert, *B.* 8, 912). Tetraphenylmelaminrhodanid entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Triphenylthiodicyandiamin $C_{20}H_{18}N_4S$ auf 150° (Rathke, *B.* 20, 1066). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 140°, in Triphenylammelin $C_{21}H_{17}N_5O$ (Schmelzp.: 275°) und Anilin und bei 280° in CO_2, NH_3 und Anilin; ebenso beim Destilliren mit Kalihydrat. Beim Erhitzen für sich entwickelt Tetraphenylmelamin NH_3, Anilin, Blausäure und Diphenylamin. Zerfällt, beim Erhitzen mit CS_2 auf 150°, in Phenylsenföl und Triphenylthioammelin $C_{21}H_{17}N_5S$. — $C_{27}H_{22}N_6$.HCl. Längliche, rhombische Prismen. Wenig löslich in Wasser. — $(C_{27}H_{22}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag, der sich rasch in rhombische Nadeln umwandelt.

Säurederivate des Anilins (Anilide). Die Anilide entsprechen den Säureamiden, es sind phenylirte Säureamide:

$C_2H_3O.NH_2$	$C_2H_3O.NH(C_6H_5)$
Acetamid	Phenylacetamid (Acetanilid).

Wie die Säureamide, so entstehen auch die Anilide bei der Einwirkung von Anilin auf zusammengesetzte Aether der Säuren, auf Säurechloride, auf Säureanhydride und beim Erhitzen von Anilinsalzen. Die Wechselwirkung zwischen Estern und Anilin wird wesentlich begünstigt durch einen Zusatz von Natrium (HJELT, *J.* 1887, 1535). Von allgemeinster Anwendbarkeit ist die Darstellung vermittelst Säurechlorid und Anilin. Sind durch Substitution mehrerer Atome Wasserstoff im Anilin durch Cl, Br, J und besonders NO_2 die basischen Eigenschaften des Anilins geschwächt oder ganz aufgehoben, so gelingt es nicht mehr, durch Kochen mit kräftigen Säuren (z. B. Essigsäure), eine Anilid darzustellen. Selbst Essigsäureanhydrid ist dann zuweilen ohne Wirkung. Fast stets gelingt es aber dann, ein Anilid, durch Erhitzen mit dem Säurechlorid im Rohr, zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Anilin wird für gewöhnlich nur die Hälfte des Anilins in Anilid übergeführt, da sich daneben salzsaures Salz bildet. $C_2H_3O.Cl + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_6H_5.NH_2.HCl$. Das salzsaure Anilin ist fest. Es scheidet sich aus, schliefst freies Anilin ein und hemmt die Wirkung des Chlorids. Man erhält eine steinharte Masse, die nur zum Theil aus dem Anilid besteht. Es ist daher weit vortheilhafter, das (freie oder substituirte) Anilin in (1 Mol.) Säure zu lösen und dann (1 Mol.) Säurechlorid zuzugeben. Für die Darstellung von Acetylderivaten ist dies Verfahren ganz besonders geeignet. Nach dem Zusatz von Acetylchlorid erhitzt man die Mischung, so lange noch HCl entweicht, und giefst das flüssige Gemenge in Wasser. Das gefällte Anilid wird aus 50 procentiger Essigsäure, Benzol u. s. w. umkrystallisirt.

Die Säurederivate des Anilins und seiner Homologen entstehen auch beim Erhitzen von Säureamiden mit Anilin u. s. w. Die Reaktion ist eine glatte und gelingt auch bei mehratomigen Basen (KELBE, *B.* 16, 1199). — I. $C_2H_3O.NH_2 + C_6H_5.NH_2 = C_2H_3O.NH(C_6H_5) + NH_3$. — II. $2C_2H_3O.NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4(NH.C_2H_3O)_2 + 2NH_3$.

Säurederivate des Anilins u. s. w. entstehen ferner durch molekulare Umlagerung der Hydroxylaminderivate der Ketone (s. Bd. I, S. 1028). $CH_3.C(N.OH).C_6H_5 = CH_3.CO.NH.C_6H_5$. — Symmetrische Dialkylharnstoffe entstehen beim Erhitzen von Silbersalzen der Formylanilide und ihrer Homologen (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* 12, 501). $2C_6H_5.N(CHO)Ag = CO(NH.C_6H_5)_2 + CO + Ag_2$.

Die Anilide sind fest, krystallisiren gut und lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser. Wegen ihrer Indifferenz und Beständigkeit sind sie ganz besonders geeignet zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Anilins. Man wendet zu diesem Zweck ganz allgemein das Acetanilid an.

Die Anilide werden, durch anhaltendes Kochen mit Kali- oder Natronlauge, in ihre Komponenten — Anilin und Säure — zerlegt. Bei stark substituirten Anilinen empfiehlt es sich aber, das Anilid mit alkoholischem Ammoniak oder mit Salzsäure im Rohr zu erhitzen. Auch alkoholisches Kali (in theoretischer Menge angewandt) wirkt zuweilen glatter als wässeriges Kali. Am bequemsten ist es aber, das Anilid mit koncentrirter Schwefelsäure auf 100° zu erwärmen. Fast alle Anilide werden hierdurch leicht zerlegt. Man giebt Wasser zu, übersättigt mit Alkali und zieht das (substituirte) Anilin durch Aether, $CHCl_3$ u. s. w. aus oder destillirt mit Wasser.

Die Anilide gechlorter Fettsäuren werden, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in besonderer Weise zerlegt. Es entstehen dabei kondensirte Anilide und Aether von Glykolsäureaniliden.

$$\text{I. } 2C_6H_5.NH.CO.CH_2Cl + 2KOH = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5 + 2KCl + 2H_2O.$$

$$\text{II. } C_6H_5.NH.CO.CH_2Cl + KOH + C_2H_5.OH = C_6H_5.NH.CO.CH_2.OC_2H_5 + KCl + H_2O.$$

Ebenso verhalten sich die analogen Säurederivate der anderen primären, aromatischen Basen.

Beim Behandeln eines Gemenges von Anilin und Säureanilid mit PCl_3 entstehen Amidine. $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.NH(C_6H_5) = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + H_2O$. Formanilid (und analog die Anilide der Homologen des Anilins überhaupt) zerfällt, beim Erhitzen mit Zinkstaub, theilweise in Wasser und Benzonitril. $CHO.NH.C_6H_5 = CN.C_6H_5 + H_2O$.

Durch Behandeln der Säureanilide mit P_2S_5 erhält man geschwefelte Säureanilide; so entsteht z. B. aus Acetanilid $CH_3.CO.NH.C_6H_5$ das Thiacetanilid $CH_3.CS.NH.C_6H_5$. Diese Derivate entstehen ferner beim Behandeln der Einwirkungsprodukte von PCl_5 auf Anilide mit Schwefelwasserstoff. $CH_3.CO.NH.C_6H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl:$

$N.C_6H_5 + POCl_3 + HCl$ und $CH_3.CCl:N.C_6H_5 + H_2S = CH_3.CS.NH.C_6H_5 + HCl$. Man erhält sie auch durch Erhitzen von Amidinen der aromatischen Reihe im Schwefelwasserstoffstrome. $CH(N.C_6H_5)NH.C_6H_5 + H_2S = H.CS.NH.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5$. Man stellt diese Thioderivate am besten dar durch Zusammenschmelzen, in kleinen Antheilen, von 5 Thln. Säureanilid mit 3 Thln. P_2S_5 (JACOBSON, NEY, *B.* 22, 706). Man zerreibt die Schmelze mit etwas Alkohol, löst sie in verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung durch CO_2. Ueber das Verhalten der Thioanilide s. Thiacetanilid. Von rothem Blutlaugensalz werden sie (in Gegenwart von Alkali) zu Anhydroderivaten der o-Aminothiophenole oxydirt. $CH_3.CS.NH.C_6H_5 + O = CH_3.C\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_4 + H_2O$.

Die Derivate des Thioharnstoffes (3 Mol.) verlieren, beim Behandeln mit angesäuerter Wasserstoffsuperoxydlösung, aber auch beim Behandeln mit Jod, $FeCl_3$ (oder salpetriger Säure) (1 Mol.) Schwefelwasserstoff und (2 At.) Wasserstoff (HECTOR, *B.* 23, 357). I. $2C_6H_5.NH.CS.NH_2 + 2H_2O_2 = S\langle{}^{C(NH.C_6H_5):N}_{C(NH.C_6H_5):N}$ $+ S + 4H_2O$. — II. $2CS(NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O_2 = S\langle{}^{C(N.C_6H_5).N.C_6H_5}_{C(N.C_6H_5).N.C_6H_5}$ $+ S + 4H_2O$. Die entstandenen Körper krystallisiren, verbinden sich mit Säuren, nehmen direkt (2 At.) Cyan auf und liefern Nitrosoderivate. Mit Essigsäureanhydrid liefern sie Monoacetylderivate.

Senföle, z. B. $C_6H_5.N.CS$, entstehen wie die analogen Verbindungen der Fettreihe. Sie nehmen bei 230° direkt (1 At.) Schwefel auf und liefern CS-Derivate von o-Aminothiophenolen. Man erhält die Senföle leicht durch 5 Minuten langes Kochen der s-Dialkylthioharnstoffe (mit Stickstoff im Kern) mit Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* 59, 409). $CS.(NH.C_6H_5)_2 + (C_2H_3O)_2O = CS.N.C_6H_5 + C_2H_3O.NH.C_6H_5 + C_2H_3.O.OH$.

Ketonsäureester verbinden sich mit primären, aromatischen Basen, unter Wasseraustritt. Die entstandenen Verbindungen werden durch Säuren wieder in ihre Komponenten zerlegt. Bei raschem Erhitzen zerfallen sie in Alkohole und Py-Oxychinolin. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ und $CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_6H_4.C_3H(CH_3).N.OH$.

Anilide der unorganischen Säuren.

Thionylanilin $C_6H_5.N:SO$. *B.* Man erhitzt (100 g) Anilinhydrochlorid mit (200 g) Benzol und (100 g) Thionylchlorid (MICHAELIS, HERZ, *B.* 24, 746). — Gelbes Oel. Siedet, fast unzersetzt, bei 200°. Spec. Gew. = 1,2360 bei 15 mm (MICHAELIS, *A.* 274, 201). Unzersetzt löslich in absolutem Alkohol. Wasser spaltet in Anilin und SO_2. Brom erzeugt Tribromanilin und $SO.Br_2$. Verbindet sich mit Anilin bei 200° zu einem Körper $C_{18}H_{19}N_3SO$, ebenso mit Methylanilin, Dimethylanilin u. s. w. Mit Benzaldehyd, Anilin und absolutem Alkohol entsteht $2C_6H_5.NH_2.C_6H_5.CHO.SO_2$ und Benzylidenanilin $C_6H_5.N:CH.C_6H_5$. Mit Benzaldehyd, Anilin und verdünntem Alkohol entsteht nur $2C_6H_5NH_2 + C_6H_5.CHO + SO_2$. Phenylhydrazin erzeugt Thiophenylhydrazid. Absorbirt im Kältegemisch 2 Mol. HCl; überschüssiges Salzsäuregas bewirkt Abspaltung von $SO.Cl_2$.

Körper $C_{18}H_{19}N_3SO$ oder $C_{18}H_{17}N_3SO$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Mol.) Thionylanilin mit (1 Mol.) Anilin (MICHAELIS, *A.* 274, 205). Man löst den Rohrinhalt in Eisessig, giefst die klare Lösung in Wasser und wäscht den Niederschlag erst mit Wasser, dann mit Alkohol. — Dunkelblaues, schwach kupferglänzendes Pulver. — Unlöslich in Alkohol, löslich in heifsem Eisessig.

Körper $C_{20}H_{19}N_3SO_2$ (?). *B.* Beim Eintragen von (25%) $AlCl_3$ in ein 90° warmes Gemisch aus Thionylanilin und Methylanilin (MICHAELIS, *A.* 274, 211). — Blauviolettes Pulver. Leicht löslich in Eisessig und Anilin, schwerer in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Körper $C_{18}H_{16}N_2SO$ oder $C_{18}H_{14}N_2SO$. *B.* Beim Erhitzen auf 180° von (1 Mol.) Thionylanilin mit (1 Mol.) Diphenylamin und 20% $ZnCl_2$ (MICHAELIS, *A.* 274, 208). Man behandelt das Produkt erst mit Aether, dann mit kochendem, salzsäurehaltigem Wasser. — Dunkelblau. Mäfsig löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol.

Thionylchloranilin $C_6H_4Cl.N:SO$. a. ***o-Chlorderivat.*** *B.* Aus 20 g 2-Chloranilin, gelöst in 60 ccm Benzol, und 20 g $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* 274, 218). — Erstarrt bei —8°. Siedet nicht unzersetzt an der Luft. Siedet unzersetzt bei 207° bei 46 mm.

b. ***m-Chlorderivat.*** Schmelzp.: 4°; Siedep.: 233° (MICHAELIS, *A.* 274, 218).

c. ***p-Chlorderivat.*** Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 237° (MICHAELIS, HÜMME, *B.* 24, 754).

Thionylbromanilin $C_6H_4Br.N:SO$. a. ***o-Bromderivat.*** *B.* Wie bei $C_6H_4Cl.N:SO$ (MICHAELIS, *A.* 274, 221). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 3—4°. Siedep.: 210° bei 46 mm.

b. ***m*-Bromderivat.** Gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 32° (MICHAELIS, *A.* 274, 220).

c. ***p*-Bromderivat.** Goldgelbe, glänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60—61° (MICHAELIS). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Thionyl-2,4,6-Tribromanilin $C_6H_2Br_3.N:SO_2$. Feine, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 74—75° (MICHAELIS).

Thionyl-2,3,4,6-Tetrabromanilin $C_6HBr_4.N:SO$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 78° (MICHAELIS, *A.* 274, 222).

Thionyl-4-Jodanilin $C_6H_4J.N:SO$. Gelbbraune Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 54° (MICHAELIS, *A.* 274, 223).

Thionyl-2,4-Dijodanilin $C_6H_3J_2.N:SO$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 74° (MICHAELIS, *A.* 274, 224).

Thionylnitroanilin $C_6H_4N_2SO_3 = C_6H_4(NO_2).N:SO$. a. ***o*-Nitroderivat.** Gelbe Prismen. Schmelzp.: 52° (MICHAELIS, *A.* 274, 225).

b. ***m*-Nitroderivat.** Grofse, gelbe Prismen (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: 63,5° (MICHAELIS).

c. ***p*-Nitroderivat.** Feine gelbe bis gelbrothe Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 70° (MICHAELIS).

Sulfanilid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = SO_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus phenylsulfaminsaurem Kalium und PCl_5 (TRAUBE, *B.* 24, 362). — Löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Natron und Ammoniak. Wird von Säuren nicht verändert.

Borsäureanilid $B_2O_3.C_6H_5.NO_2$. *B.* Monoäthylborat verbindet sich direkt mit trocknem Anilin (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 209). $3BO_2.C_2H_5 + C_6H_7N = B_2O_3.C_6H_7N + BO_3(C_2H_5)_3$. — Arbeitet man in verdünnten, ätherischen Lösungen, so scheidet sich das Anilid pulvrig ab. Es zersetzt sich, mit Wasser, sogleich in Anilin und Borsäure. Boranilid ist sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung, auf 120° erhitzt, hält freies Anilin und Triäthylborat. Aus der alkoholischen Lösung von Boranilid wird durch Oxalsäure, nach einiger Zeit, oxalsaures Anilin gefällt.

Phosphorigsäuretrianilid $PCl_3.3C_6H_7N = (NH.C_6H_5)_3P.3HCl$. *B.* PCl_3 und Anilin verbinden sich sehr heftig zu einer krystallinischen Masse, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Auf Zusatz von $ZnCl_2$, $PtCl_4$ u. s. w. entstehen Doppelsalze, die in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind. — Die freie Base $(NH.C_6H_5)_3.P$ konnte nicht erhalten werden. Auf Zusatz von Kali zum salzsauren Salz tritt freies Anilin auf (TAIT, *Z.* 1865, 648). — $(C_{18}H_{21}N_3Cl_3P)_2.3ZnCl_2$. — $(C_{18}H_{21}Cl_3N_3P)_2.3PtCl_4$.

Nach JACKSON und MENCKE (*Am.* 6, 89) entsteht bei der Einwirkung von PCl_3 auf Anilin wahrscheinlich das Chlorid $C_6H_5.NH.PCl_2$. Erhitzt man das Rohprodukt für sich, so entweicht salzsaures Anilin, und es hinterbleibt das Chlorid $(C_6H_5.NH)_2PCl$ ($= C_6H_5.NH.PCl_2 + C_6H_5.NH_2 - HCl$). Durch Alkohol entsteht aus diesem Chlorid das Phosphorigsäuredianilid und beim Kochen mit Anilin der Körper $(C_6H_5.NH)_8P_4H_2O$ (s. u.).

Phosphorigsäuredianilid $C_{12}H_{13}N_2PO = (C_6H_5.NH)_2.PHO$. *B.* S. oben (JACKSON, MENCKE). Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 87°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Indifferent. Wird durch Alkalien, in der Kälte, nicht verändert. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure tritt Spaltung in Anilin und H_3PO_4 ein. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure werden Di- und Trinitrophenol gebildet.

Verbindung $(C_6H_5.NH)_8.P_4H_2O$ (?). *B.* S. oben (JACKSON, MENCKE). Man wäscht das Rohprodukt mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol. Wird von kalter Kalilauge nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, auf 140° entstehen Anilin, H_3PO_3 und H_3PO_4.

Dianilido-o-Phosphorsäure $C_{12}H_{13}N_2PO_2 = OH.PO(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Giefst man allmählich 2 Thle. Anilin in 1 Thl. $POCl_3$, so entsteht das Chlorid $ClPO(NH.C_6H_5)_2$. Wäscht man das Produkt mit Wasser und behandelt es dann mit Natron, so geht Dianilidophosphorsäure in Lösung und wird daraus durch HCl gefällt (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 339). — Pulver. Schmilzt unter Bräunung bei 196—197°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und schneller mit Säuren — aber nicht beim Kochen mit Natronlauge — in Anilin und Phosphorsäure. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Aether — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag.

o-Phosphorsäureanilid $C_{18}H_{18}N_3PO = PO(NH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus $POCl_3$ und Anilin und Ausziehen des gebildeten Salmiaks mit Wasser (SCHIFF, *A.* 101, 302; MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 335). — Lange, dünne, glänzende Nadeln oder sechsseitige, trimetrische (ARZRUNI, *A.* 229, 336) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208° (M., S.). Unlöslich in Wasser, Natronlauge und verdünnter Salzsäure. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Eisessig und Aceton.

Orthophosphorsäureäthylanilid $C_{24}H_{30}N_3PO = PO[N(C_2H_5).C_6H_5]_3$. *B.* Bei fünftägigem Kochen von 50 g Aethylanilin mit 10,2 g $POCl_3$ (RUDERT, *B.* 26, 574). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und $CHCl_3$.

Hexabromphosphorsäureanilid $C_{18}H_{12}Br_6PO = PO(NH.C_6H_3Br_2)_3$. *B.* Aus o-Phosphorsäureanilid und Brom, gelöst in Eisessig (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 338). — Lange, dünne, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 252—553°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig.

Thiophosphorsäureanilid $C_{18}H_{18}N_3PS = PS(NH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus $PSCl_3$ und Anilin (CHEVRIER, *Z.* 1868, 539). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch kochendes Wasser nicht verändert.

Ein isomerer Körper $C_{18}H_{18}N_3PS$ entsteht beim Erwärmen von Anilin mit P_2S_5 auf 150° (KNOP, *B.* 20, 3353). Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°.

Arsenanilidodichlorid $Cl_2As.NH(C_6H_5)$. *B.* Bei allmählichem Eingiefsen einer Lösung von Anilin in absolutem Aether in eine Lösung von $AsCl_3$ in absolutem Aether (ANSCHÜTZ, WEYER, *A.* 261, 282). Man kocht kurze Zeit am Kühler und verdampft die klar abgegossene ätherische Lösung; den Rückstand krystallisirt man wiederholt aus absolutem Aether um. — Gelbes Krystallpulver (aus Aether). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in warmem Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol. Zersetzt sich an feuchter Luft sofort.

Arsenanilidodibromid $Br_2As.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus $AsBr_3$ und Anilin, wie Arsenanilidodichlorid (ANSCHÜTZ, WEYER, *A.* 261, 288). — Gelbe Kryställchen (aus Aether). Schmelzp.: 111—113°. Aeufserst empfindlich gegen Feuchtigkeit. Natriummethylat erzeugt Arsenanilidodimethylester $(CH_3O)_2.As.NH(C_6H_5)$.

Arsenanilidodimethylester $C_8H_{12}NAsO_2 = (CH_3O)_2.As.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Arsenanilidodibromid mit Natriummethylat und Aether (+ Holzgeist) (ANSCHÜTZ, WEYER, *A.* 261, 290). — Flüssig. Siedep.: 55° bei 12 mm; siedet nicht ganz unzersetzt bei 159 bis 162°. Wird von Wasser in Anilin, Holzgeist und arsenige Säure zerlegt.

Arsenanilidodiäthylester $C_{10}H_{16}NAsO_2 = (C_2H_5O)_2.As.NH.C_6H_5$. *B.* Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 178—181°; siedet unzersetzt bei 78° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, WEYER).

Arsendianilidomonochlorid $C_{12}H_{12}N_2ClAs = ClAs(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer ätherischen Lösung von (1 Mol.) $AsCl_3$ in eine Lösung von (6 Mol.) Anilin in absolutem Aether (ANSCHÜTZ, WEYER, *A.* 261, 284). Man giefst die noch heifse, klare Lösung sofort ab, filtrirt dieselbe nach einigen Stunden und dampft das Filtrat ein. Den Rückstand krystallisirt man wiederholt aus Aether + Anilin um und wäscht ihn zuletzt mit Aether. — Schmelzp.: 127—128°. Fast unlöslich in kaltem Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol, leicht löslich in Anilin. Wird von warmem Wasser rasch zersetzt.

Arsendianilidobromid $C_{12}H_{12}N_2BrAs = BrAs(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und $AsBr_3$, wie das entsprechende Chlorderivat (ANSCHÜTZ, WEYER). — Rhombische Kryställchen (aus Aether). Zersetzt sich bei 170—180°. Schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol.

Arsensäureanilid $AsO(OH)_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Man erwärmt arsensaures Anilin, behandelt das Produkt mit Sodalösung und fällt die koncentrirte Lösung mit Salpetersäure (BÉCHAMP, *J.* 1863, 414). — Krystalle. Löst sich unzersetzt in kohlensauren Alkalien. Verhält sich wie eine einbasische Säure. — $Na.C_6H_7AsNO_3$. Prismen.

Dichlorsilcondiphenyldiamid $C_{12}H_{12}N_2Cl_2Si = SiCl_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen der Benzollösungen von $SiCl_4$ und von (4 Mol.) Anilin (HARDEN, *Soc.* 51, 40). Man filtrirt vom Anilinhydrochlorid ab und verdunstet das Filtrat. — Scheidet sich amorph ab und ist, einmal ausgeschieden, unlöslich in Benzol. Wird von kaltem Wasser langsam, von heifsem heftig zerlegt in Kieselsäure und Anilinhydrochlorid. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Silicotetraphenylamid $C_{24}H_{24}N_4Si = Si(NH.C_6H_5)_4$. *B.* Man giefst allmählich 100 g $SiCl_4$ (gelöst in dem doppelten Vol. Benzol) in 438 g Anilin (vermischt mit dem doppelten Vol. Benzol) (REYNOLDS, *Soc.* 55, 475). Man filtrirt, destillirt das Filtrat aus

dem Wasserbade ab, vermischt den Rückstand mit CS_2 und verdunstet die filtrirte Lösung. — Monokline (Sollas, *Soc.* 55, 477) Krystalle. Schmelzp.: 137—138°. 100 ccm der Lösung in CS_2 halten bei 14° 21,1 g Substanz. Sehr leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird von Alkohol und Wasser sehr langsam zerlegt in Anilin und Kieselsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung erfolgt Spaltung in $SiCl_4$ und Anilin.

Anilide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Formanilid $C_7H_7NO = CHO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim raschen Destilliren gleicher Moleküle Anilin und Oxalsäure (Gerhardt, *A.* 60, 310; Hofmann, *A.* 142, 121). Daneben treten CO, Anilin, Diphenylharnstoff, HCN, Diphenylamin und Benzonitril auf (Hofmann). Beim Digeriren von Ameisensäureester mit Anilin (Hofmann, *J.* 1865, 410). — *D.* Man kocht Anilin mit (1 Mol.) Ameisensäure; je koncentrirter die Säure ist, um so weniger Zeit ist dazu erforderlich (Tobias, *B.* 15, 2443, 2866). Man erhitzt das Produkt zunächst im Wasserbade, unter stark vermindertem Druck, um das Wasser zu entfernen. Dann destillirt man unter gewöhnlichem Druck, bis das Thermometer auf 250° steht, und giefst den Retorteninhalt aus (Wallach, Wüsten, *B.* 16, 145). — Lange, abgeplattete, vierseitige Prismen (bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung). Schmelzp.: 46°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure geht ein Theil in Benzonitril über. $CHO.NHC_6H_5 = C_6H_5.CN + H_2O$. Wird in, auf 100° erwärmtes, Formanilid Salzsäuregas geleitet, so tritt Spaltung in Ameisensäure und Methandiphenylamidin $CH(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$ ein. Diese Base entsteht auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Formanilid. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt CO und p-Anilinsulfonsäure. Chlorameisenester wirkt lebhaft auf Formanilid ein und erzeugt Methandiphenylamidin. [Auf Acetanilid und Benzanilid ist Chlorameisenester ohne Wirkung (Lellmann, *B.* 14, 2512).] Beim Erhitzen von Formanilid mit Zinkstaub entstehen: CO, CO_2, Wasserstoff, Anilin und Benzonitril (Gasiorowski, Merz, *B.* 18, 1002). Zerfällt, beim Erhitzen mit Phenylcarbonimid auf 180°, in Phenylcarbylamin $C_6H_5.NC$, Carbanilid und CO_2 (Kühn, *B.* 18, 1477). Phenylcarbylamin entsteht auch beim Versetzen von Formanilid mit $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (Ruhemann, *Soc.* 55, 243). — $CHO.N(C_6H_5)Na + H_2O$. *B.* Beim Versetzen von Formanilid mit koncentrirter Natronlauge (Hofmann). Scheidet sich in glänzenden Blättchen ab, beim Versetzen einer alkoholischen Formanilidlösung mit der Lösung von (1 Mol.) Natron in Alkohol (Tobias). Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt. — $Ag.C_7H_6NO$. Amorpher Niederschlag (Comstock, Kleeberg, *Am.* 12, 498). Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2, Ag und Carbanilid. Liefert, mit CH_3J, Methylisoformanilid $C_6H_5.N:CH.OCH_3$.

Formanilidmethyläther (Methylisoformanilid) $C_6H_5.N:CH.OCH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Formanilids und CH_3J (Comstock, Kleeberg, *Am.* 12, 498). — Flüssig. Siedep.: 196—197°. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Diphenylmethanamidin $NH(C_6H_5).CH:N.C_6H_5$. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von $NH_3O.HCl$ mit Formanilidmethyläther scheidet sich ein bei 130—131° schmelzender Körper $C_7H_8N_2O$ aus (Comstock, Clapp, *Am.* 13, 528).

Nitrosoformanilid $C_7H_6N_2O_2 = CHO.N(C_6H_5).NO$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine gut gekühlte Lösung von Formanilid in Eisessig (Fischer, *B.* 10, 959). — Gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 39°. Sehr zersetzlich. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Cyanameisensäureanilid $(CN.CO.NH.C_6H_5)_x$. *B.* Cyanameisensäureester und Anilin setzen sich in Blausäure und Carbanilidsäureester um. Der polymere Paracyanameisensäureester wirkt aber, in alkoholischer Lösung, leicht auf Anilin ein und liefert das polymere Cyanameisensäureanilid (Weddige, *J. pr.* [2] 10, 219). — Feine, citronengelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heifsem. Nicht unzersetzt sublimirbar. Beim Kochen mit Mineralsäuren oder Alkalien tritt Oxalsäure auf.

Formo-p-Bromanilid $C_7H_6BrNO = CHO.NH(C_6H_4Br)$. *B.* Beim Bromiren von Formanilid; aus p-Bromanilin und Ameisensäureäthylester bei 100° (Dennstedt, *B.* 13, 234). — Lange Nadeln. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung resultiren grofse, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 119°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heifsem; leicht in Alkohol und Aether.

Jodformanilid C_7H_6JNO. Die Verbindung $C_6H_5.NJ.CHO$ entsteht beim Uebergiefsen von Formanilidsilber, vertheilt in $CHCl_3$, mit einer Lösung von (trocknem) Jod in $CHCl_3$ (Comrtock, Kleeberg, *Am.* 12, 500). Dieselbe bildet sehr unbeständige Krystalle, die schon durch Feuchtigkeit zersetzt werden. Beim Erhitzen auf 115° geht sie in Form-p-Jodanilid $C_6H_4J.NH.CHO$ über. Dieses krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 108—109° und löst sich leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

Formonitranilid $C_7H_6N_2O_3$ = $CHO.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Durch Kochen von Ameisensäure mit o-Nitranilin (HÜBNER, *A.* 209, 369). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, CS_2, sehr leicht in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, weniger löslich in Ligroïn.

b. ***m-Nitroderivat.*** Schmelzp.: 134° (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 516). Schwer löslich in Aether und Ligroïn. — $Na.C_7H_5Na_2O_3$. — $Ag.C_7H_5N_2O_3$. Amorpher Niederschlag.

c. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Bei allmählichem Eintragen von Formanilid in stark abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (OSBORN, MÜNTER, *Am.* 8, 346). — Braungelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 187—194°.

Die Alkylderivate des Formanilids entstehen leicht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Formanilid mit (1 Mol.) Alkylbromid und dann mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1107). Die Alkylformanilide sind stark lichtbrechende Flüssigkeiten. Bei der Destillation zerfallen sie zum Theil in CO und Alkylanilin, und in Alkohol und Benzonitril, resp. Phenylisocyanid.

Methylformanilid C_8H_9NO = $CHO.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Beim Uebergiefsen von salzsaurem Formiminoäther mit einer alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Methylanilin (PINNER, *B.* 16, 1652). $NH:CH.OC_2H_5.HCl + NH(CH_3)(C_6H_5) + H_2O = CHO.N(CH_3)(C_6H_5) + C_2H_5(OH) + NH_4Cl$. Aus Natriumformanilid und CH_3J (NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2273). — Schmelzp.: 12,5° (N., L.). Erstarrt n i c h t im Kältegemisch (PICTET, CRÉPIEUX). Siedep.: 243—244° (N., L.); 253° (i. D.) bei 716 mm; (spec. Gew. = 1,097 bei 18°/4° (P., CR.). Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure (von 12,5%), Dinitromethylanilin (Schmelzpunkt: 175°).

Chlorformylmethylanilid $CClO.N(CH_3).(C_6H_5)$ — s. Carbanilsäure.

Chlorformyläthylenanilid $C_2H_4[N(C_6H_5).COCl]_2$ s. S. 381.

Chlorformyltrimethylenanilid $C_3H_6[N(C_6H_5).COCl]_2$ s. S. 373.

Methyl-m-Nitroformanilid $C_8H_8N_2O_3$ = $CHO.N(CH_3).C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Formo-m-Nitranilids und CH_3J (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 517). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°.

Isomethyl-m-Nitroformanilid $C_8H_8N_2O_3$. *B.* Aus dem Silbersalze des Formo-m-Nitranilids und CH_3J (COMSTOCK, WHEELER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 45°. Siedep.: 172—173° bei 21 mm.

Aethylformanilid $C_9H_{11}NO$ = $CHO.N(C_2H_5).C_6H_5$. Siedep.: 258° (i. D.) bei 728 mm; spec. Gew. = 1,063 bei 16°/4° (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1108).

Formanilidäthyläther $C_9H_{11}NO$. *B.* Aus Silberformanilid und C_2H_5J (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* 13, 527). — Flüssig. Siedep.: 213—215°.

Chlorformyläthylanilid $C_9H_{10}ClNO$ = $CClO.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Aethylanilin und $COCl_2$ (gelöst in $CHCl_3$ (MICHLER, *B.* 9, 399). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 52°.

Propylformanilid $C_{10}H_{13}NO$. a. ***Normalpropylformanilid*** $CHO.N(C_3H_7).C_6H_5$. Siedep.: 267° (i. D.) bei 731 mm; spec. Gew. = 1,044 bei 16°/4° (PICTET, CRÉPIEUX).

b. ***Formanilidpropyläther*** $C_{10}H_{13}NO$. *B.* Wie der Aethyläther (COMSTOCK, CLAPP). — Flüssig. Siedep.: 233—235°.

c. ***Isopropylformanilid*** $CHO.N(C_6H_5).CH(CH_3)_2$. Siedep.: 261—263° (i. D.) bei 720 mm (PICTET, CRÉPIEUX).

Isobutylformanilid $C_{11}H_{15}NO$ = $CHO.N(C_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 274° (i. D.) bei 731 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1110).

Isoamylformanilid $C_{12}H_{17}NO$ = $CHO.N(C_6H_5).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Erstarrt nicht bei —12°. Siedep.: 285—286° (i. D.) bei 728 mm; spec. Gew. = 1,004 bei 16°/4° (PICTET, CRÉPIEUX).

Formyldiphenylamin $C_{13}H_{11}NO$ = $CHO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure oder aus Ameisensäure und Diphenylamin (WILLM, GIRARD, *B.* 8, 1195). — Grofse, orthorhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Siedet im Vakuum bei 210—220°. Liefert, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, Akridin $C_{13}H_9N$.

Chlorformylphenylanilid $CClO.N(C_6H_5)_2$ s. a-Diphenylharnstoff.

Thioformanilid C_7H_7NS = $CHS.NH.C_6H_5$. *B.* Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ verbindet sich langsam mit trockenem Schwefelwasserstoff zu $CHS.NH.C_6H_5$ (HOFMANN, *B.* 10, 1095). Man leitet bei 140—150° H_2S über Methandiphenylamidin (BERNTHSEN, *A.* 192, 85). Man reibt 5 Thle. Formanilid mit 3 Thln. Schwefelphosphor zusammen und erwärmt 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Das Produkt wird mit verdünnter Natronlauge verrieben und die Lösung mit HCl gefällt (HOFMANN, *B.* 11, 338). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 137,5°, dabei zum Theil in H_2S und Phenylisocyanid zerfallend. Eine ähnliche Spaltung erfolgt schon, in geringer Menge, beim Kochen mit Wasser; sie ist eine

totale beim Behandeln mit heiſser Kalilauge, wobei Anilin, H_2S und Ameisensäure auftreten. In kalter Kalilauge ist Thioformanilid unzersetzt löslich und wird daraus durch Säuren gefällt. Es löst sich leicht in Aether. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt bei 6—7stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 180° in H_2S und die

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2S$ (NICOL, *B.* 15, 211). Schuppen und Platten. Schmelzp.: 140°. Fast unlöslich in heiſsem Benzol, leicht löslich in Alkohol. Löst sich in heiſser Natronlauge und zerfällt dann in H_2S, Ameisensäure und Anilin. — $C_{14}H_{12}N_2S.(HCl)_2.PtCl_4$. Unkrystallinisch.

Thioformo-p-Bromanilid $C_7H_6BrNS = CHS.NH(C_6H_4Br)$. *B.* Aus Formo-p-Bromanilid und Schwefelphosphor (DENNSTEDT, *B.* 13, 236). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 189—190° unter Entwickelung von H_2S. Leicht löslich in heiſsem Alkohol und Aether.

Aethylisothioformanilid $C_9H_{11}NS = C_2H_5S.CH:N(C_6H_5)$. *D.* Man erhitzt Thioformanilid mit 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Aethylbromid in alkoholischer Lösung, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 145). — Unangenehm riechendes, schweres Oel. Siedep.: 230—240°. Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich unter Bildung von Diphenylmethanamidin $C_{13}H_{12}N_2$.

Aethylphenylthiocarbaminchlorid $C_9H_{10}ClNS = CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Aethylanilin und $CSCl_2$ (BILLETER, *B.* 20, 1630). — Dicke, lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56,5—57°.

Chlorthioformylpropylanilid $C_{10}H_{12}ClNS = CSCl.N(C_3H_7).C_6H_5$. *B.* Aus $CSCl_2$ und Propylanilin (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 102). — Dicke Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 36°.

Phenylisocyanid (Phenylcarbylamin) $C_7H_5N = C_6H_5.NC$. *B.* Durch Vermischen von 100 g Anilin mit 214 g Chloroform und 240 g KHO, gelöst in 800 ccm Alkohol (von 99 %) (HOFMANN, *A.* 144, 117; NEF, *A.* 270, 274). Man hält das Gemisch bei 50°, destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab, gieſst auf den Rückstand 1 l Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit 120 g HCl (spec. Gew. = 1,15), gelöst in 1 l Wasser, geschüttelt und dann abdestillirt. Den über KOH entwässerten Rückstand destillirt man im Vakuum. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyananilin $NH:C(NH.C_6H_5).C(NH.C_6H_5):NH$, in Gegenwart von Wasser (SENF, *J. pr.* [2] 35, 516). — Grünliche, im auffallenden Lichte tiefblaue Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 165—166°; 64° bei 20 mm; 78° bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9775 bei 15° (N.). Wird nach einigen Minuten hellblau, dann tiefblau und ist nach drei Monaten ein braunes Harz. Setzt sich mit Eisessig um in Formanilid (und Acetanilid) und Essigsäureanhydrid. Mit Natriumäthylat entsteht Diphenylmethanamidin. Nimmt direkt 2 At. Chlor auf. Verbindet sich mit $COCl_2$; mit Acetylchlorid zu $C_6H_5.N:CCl.CO.CH_3$. Riecht penetrant. Wird von Alkalien nicht angegriffen, zerfällt aber durch Säuren sehr leicht in Anilin und Ameisensäure. Verbindet sich leicht mit Cyaniden; die Verbindung mit Cyansilber krystallisirt schön. Geht, beim Erhitzen auf 200—220°, in das isomere Benzonitril über. Verbindet sich, beim Erhitzen mit Schwefel, zu Phenylsenföl $C_6H_5.N.CS$ (WEITH, *B.* 6, 210). Verbindet sich direkt mit Schwefelwasserstoff zu Thioformanilid $C_6H_5.NH(CHS)$.

Hydrochlorid $2C_7H_5N.3HCl$. *D.* Man leitet Salzsäuregas bei —15° in ein Gemisch aus 1 Vol. Phenylisocyanid und 7 Vol. absol. Aether und fällt, nach einiger Zeit, durch das gleiche Vol. Ligroïn (NEF, *A.* 270. 303). — Pulver. Unlöslich in Aether und Ligroïn. Löslich in $CHCl_3$. Wird von Wasser sofort zersetzt, unter Bildung von Formanilid und Diphenylmethanamidin.

Chlorid $C_6H_5.NCCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volumen Chloroform (SELL, ZIEROLD, *B.* 7, 1228). $C_6H_5.NCS + Cl_4 = C_6H_5.NCCl_2 + SCl_2$. Ebenso aus Phenylisocyanid (NEF, *A.* 270, 282). — Stechend, äuſserst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 209—210° (i. D.). Wird von Silberoxyd heftig oxydirt zu Phenylcarbonimid. Zerfällt durch H_2S in Salzsäure und Phenylsenföl. Wasser wirkt erst bei 100° ein und erzeugt s-Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$, CO_2, Salzsäure und Anilin. Alkohol wirkt sehr heftig ein und erzeugt Phenylcarbaminsäureester $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Mit Eisessig entsteht Acetanilid: $C_6H_5.NCCl_2 + 2C_2H_4O_2 = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_2H_3OCl + HCl + CO_2$. Anilin wirkt äuſserst heftig ein und liefert α-Triphenylguanidin.

p-Bromphenylisocyanchlorid $C_7H_4BrNCl_2 = C_6H_4Br.NCCl_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.NCS$ (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Schwere, gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 255—256°.

Acetanilid (**Antifebrin**) $C_8H_9NO = C_2H_3O.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und Acetylchlorid (GERHARDT, *A.* 87, 164). Bei anhaltendem Kochen von Anilin mit Eisessig (WILLIAMS, *A.* 131, 288). Beim Erwärmen von Methylphenylketoxim $CH_3.C(N.OH).C_6H_5$ mit 5 Thln. Vitriolöl auf 100° (BECKMANN, *B.* 20, 1509), mit salzsäurehaltigem Eisessig oder mit Acetylchlorid auf 100° (B., *B.* 20, 2581). — *D.* Man kocht Anlin 1—2 Tage lang mit Eisessig und destillirt das gebildete Acetanilid ab. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Benzol. — Blätter (aus Wasser), rhombische Tafeln (BÜCKING, *J.* 1877, 679). Schmelzp.: 112° (G.). Siedep.: 301,5° (i. D.) bei 725 mm; 303,8° (i. D.) bei 760 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1111). Mol. Verbrennungswärme = 1016,1 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] 4, 230). Spec. Gew. = 1,2105 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Löslich in 189 Thln. Wasser von 6° (STÄDELER, ARENDT, *J.* 1864, 425). Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Acetanilid, durch ein hellrothglühendes Rohr geleitet, zerfällt in Diphenylharnstoff, Anilin, C_6H_6 und CNH (NIETZKI, *B.* 10, 476). Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome, zum Theil in Essigsäure und Aethandiphenylamidin. $POCl_3$ erzeugt Aethandiphenylamidin. Liefert, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 250—270°, die zweisäurige Base Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$. Beim Erwärmen mit Chlorschwefel entstehen Dithioacetanilid $S_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ und Trithioacetanilid $S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (s. Phenyldisulfid). Beim Kochen mit Schwefel werden CO_2, H_2S, das Anhydrid des Oxalylaminothiophenols $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$ und wenig Aethenylamiuothiophenol gebildet (HOFMANN, *B.* 13, 1226). Beim Erhitzen von Acetanilid mit Natriumäthylat auf 160—170° destillirt Alkohol ab, und es entsteht eine Natriumverbindung (SEIFERT, *B.* 18, 1356). $C_2H_3O.NH.C_6H_5 + Na.OC_2H_5 = C_2H_3O.N(C_6H_5).Na + C_2H_6O$. Erhitzt man aber mit Natriumäthylat, bei völligem Abschluss von Feuchtigkeit, im Rohr auf 170—200°, so entsteht Aethylanilin (SEIFERT). $C_2H_3O.NH.C_6H_5 + Na.OC_2H_5 = C_2H_5.NH.C_6H_5 + C_2H_3O_2.Na$. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140° entstehen Acetylchlorid und Benzanilid (PICTET, *B.* 23, 3012). Acetanilid, Hunden innerlich eingegeben, geht in den Harn als Oxycarbanil $C_6H_4\langle{NH \atop O}\rangle CO$ (s. o-Aminophenol) über. Wird in der Medicin benutzt. Acetanilid, innerlich eingenommen, geht in den Harn theilweise als p-Acetaminophenylschwefelsäure $NH(C_2H_3O).C_6H_4.O.SO_2.OH$ über.

Reaktionen und Nachweis des Acetanilids: *Fr.* 27, 666; 28, 103.

Geschwindigkeit der Acetanilidbildung aus Anilin und Essigsäure (MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 26, 208). Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Anilin und Eisessig, im Rohr, auf 155°, treten nur 79,7% des Gemisches in Verbindung. Nach 1 Stunde haben bereits 58,3% des Gemisches sich in Acetanilid und Wasser umgesetzt; nach 12 Stunden ist die Reaktion fast ganz beendet (= 78,1%). Die Acetanilidbildung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur: nach 3 Monaten ist die Hälfte des Gemisches in Wechselwirkung getreten. Mit Erhöhung der Temperatur wächst die Geschwindigkeit; so werden etwa 13% des Gemisches in Acetanilid umgewandelt: bei Zimmertemperatur in 31 Tagen, bei 100° in 1 Stunde, bei 125° in 15 Minuten, bei 155° in 5 Minuten.

Der Grenzwerth der Acetanilidbildung sinkt mit steigender Temperatur. Derselbe beträgt bei 100° — 85,05%, bei 125° — 83,11%, bei 145° — 81,22% und bei 155° — 79,68%. Erhitzt man Essigsäure mit überschüssigem Anilin auf 155°, so steigt der Grenzwerth. Dieser ist bei 2 Mol. Anilin 91,65%, bei 4 Mol. — 96,17%, bei 8 Mol. — 97,22%. Zugleich sinkt aber die Anfangsgeschwindigkeit. Wendet man überschüssige Essigsäure an, so steigt der Grenzwerth rascher. Derselbe beträgt bei 2 Mol. Essigsäure 96,8% und bei 4 Mol. — 99,8%, d. h. es wird die ganze Menge des Anilins in Acetanilid umgewandelt. Erhitzt man äquivalente Mengen Essigsäure und Anilin 1 Stunde lang auf verschiedene Temperaturen, so entstehen von der theoretisch möglichen Menge Acetanilid:

bei 82° — 6,08%	bei 162° — 61,57%
„ 102° — 14,59 „	„ 172° — 66,39 „
„ 122° — 30,71 „	„ 182,5° — 68,87 „
„ 142° — 47,65 „	„ 212,5° — 72,19 „

(MENSCHUTKIN, *Ж.* 16, 358; vgl. Geschwindigkeit der Bildung von Essigsäureäthylester Bd. I, S. 388.

Einfluss der Koncentration der Essigsäure auf die Acetanilidbildung: TOBIAS, *B.* 15, 2868.

Natriumacetanilid $C_2H_3O.N(C_6H_5)Na$ entsteht beim Eintragen von Natrium in eine heiſse Xylollösung von Acetanilid (BUNGE, A. *Spl.* 7, 122). — *D.* Man löst (1 Atom) Natrium in absolutem Alkohol, destillirt den meisten Alkohol ab, fügt zum Rückstande

(1 Mol.) Acetanilid und erhitzt das Gemisch schliefslich auf 150—160° (SEIFERT, *B.* 18, 1358). — Krystallinisches Pulver. Absorbirt, in der Kälte, CO_2 unter Bildung von Acetylphenylcarbaminsäuresalz $N(C_6H_5, C_2H_3O).CO_2Na$. Natriumacetanilid liefert mit Butyrylchlorid: Butyranilid. Analog wirken Benzoylchlorid und Chlorameisensäureester. Mit Chlormalonsäureester entsteht kein Anilinderivat, sondern blos Dicarbintetracarbonsäureester. Mit α-Bromisobuttersäureester oder mit β-Jodpropionsäureester entsteht ein Oel, aus welchem, durch Verseifen mit alkoholischem Kali, ein Körper $C_{12}H_{12}N_2$ hervorgeht, der aus verd. Alkohol in langen, gelben Nadeln krystallisirt und bei 130—132° schmilzt (PAAL, OTTEN *B.* 23, 2599).

$(C_2H_3O.N.C_6H_5)_2.Hg$. *B.* Durch Schmelzen von Acetanilid mit HgO (PFAFF, OPPENHEIM, *B.* 7, 624). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°.

$C_8H_9NO.HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in eine Lösung von Acetanilid in $CHCl_3$ und Trocknen des Niederschlages über Kali (KNORR, *A.* 245, 375).

$(C_8H_9NO)_2.HCl$. Fällt, beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Acetanilid in Aceton, in Nadeln aus (NÖLTING, WEINGÄRTNER, *B.* 18, 1340). Zieht an der Luft stark Wasser an und zerfällt, nach einiger Zeit, in Essigsäure und salzsaures Anilin. Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen des Salzes, im Rohr, auf 250° zerfällt es in Essigsäure und salzsaures Aethandiphenylamidin. Bei 6stündigem Erhitzen auf 280° entsteht Flavanilin; bei 10stündigem Erhitzen auf 280—300° werden Chinolinbasen $C_{11}H_{11}N$, $C_{12}H_{13}N$ u. a. gebildet (N., W.).

Acetanilid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 86). Mengt man gleiche Moleküle Acetanilid und PCl_5, so erfolgt eine Reaktion nach der Gleichung: $CH_3.CO.NH(C_6H_5) + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH(C_6H_5) + POCl_3$. Das flüssige Produkt erstarrt beim Abkühlen durch Abscheidung des Körpers $CH_3.CCl_2.NH(C_6H_5)$, der sich aber schon an feuchter Luft sofort zersetzt. Er verliert, bei gewöhnlicher Temperatur, HCl und geht in Acetanilidchlorid $CH_3.CCl:N.C_6H_5$ über. Dieses zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Acetanilid; mit Anilin liefert es Aethandiphenylamidin. Acetanilidchlorid verliert bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure. Es schmilzt unterhalb 50° und geht, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in das salzsaure Salz der Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ über. $2CH_3.CCl:N.C_6H_5 = C_{16}H_{15}ClN_2.HCl$ (s. u.).

Die freie **Base** $C_{16}H_{15}ClN_2 = \begin{matrix} CH_3.C:N.C_6H_5 \\ \dot{C}H_2.CCl:NC_6H_5 \end{matrix}$ wird, aus der Lösung des salzsauren Salzes, durch NH_3 gefällt. Sie krystallisirt (aus Ligroïn) in Prismen. Schmelzp.: 116—117°. Zersetzt sich oberhalb 125°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in HCl und Acetanilid. $C_{16}H_{15}ClN_2 + 2H_2O = 2C_2H_3O.NH.C_6H_5 + HCl$. Beim Erhitzen mit (2 Mol.) Anilin entsteht Aethandiphenylamidin. $C_{16}H_{15}ClN_2 + 2C_6H_5.NH_2 = 2C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. — Die Salze krystallisiren schwer oder gar nicht. — $(C_{16}H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse rothe Krystalle (aus alkoholischer Salzsäure).

Erhitzt man die Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ auf 150—160°, so geht sie in das salzsaure Salz einer chlorfreien Base $C_{16}H_{14}N_2$ über. $C_{16}H_{15}ClN_2 = C_{16}H_{14}N_2.HCl$.

Die **Base** $C_{16}H_{14}N_2$ ist amorph und geht, durch Wasser, leicht in Aethandiphenylamidin über. $C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_{14}H_{14}N_2$. Das Platindoppelsalz ist amorph und in kochendem Wasser und Weingeist sehr schwer löslich.

Bleibt ein Gemenge von 1 Mol. Acetanilid und 3 Mol. PCl_5 längere Zeit bei 35° stehen, so bilden sich lange, citronengelbe Nadeln $C_{38}H_{36}Cl_7N_4$ (?), die in Alkohol ziemlich löslich sind. Erhitzt man jenes Gemisch auf 100°, so entsteht der Körper $C_8H_8Cl_2N_2$, der (aus Alkohol) in grofsen, monoklinen Prismen krystallisirt, bei 116,5—117° schmilzt und sich nicht in Alkalien und Säuren, aber ziemlich leicht in Alkohol löst (MICHAEL, *Am.* 9, 217). Die Nadeln $C_{38}H_{36}Cl_7N_4$ schmelzen bei 227—229°, sie lösen sich nicht in Wasser, Aether, Benzol, Säuren und Alkalien; sie lösen sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol.

Acetylchloraminobenzol $C_8H_8ClNO = C_6H_5.NCl(C_2H_3O)$. *B.* Man versetzt eine wässerige Lösung von Acetanilid mit überschüssiger Essigsäure und dann mit koncentrirter Chlorkalklösung (BENDER, *B.* 19, 2272). — Krystalle (aus essigsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 91°. Kaum löslich in kaltem Wasser. Wandelt sich bei 172° heftig in p-Chloracetanilid $C_6H_4Cl.NH.C_2H_3O$ um, ebenso beim Uebergiefsen mit konc. HCl oder Erwärmen mit absolutem Alkohol, wird aber durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Kalilauge erzeugt Acetanilid. Beim Erwärmen mit p-Nitroanilin entstehen, unter heftigem Aufwallen, Acetanilid und Chlornitranilin.

Nitrosoacetanilid $C_8H_8N_2O_2 = C_2H_3O.N.C_6H_5(NO)$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Acetanilid (FISCHER, *B.* 9, 463). — Sehr unbeständig. Schmilzt bei 40—41° und ist bei 46° völlig zersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in Aether; bei

raschem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Nitrosoacetanilid in Nadeln zurück. Mit Alkohol und Zinkstaub oder Eisessig und Zinkstaub wird Acetanilid regenerirt.

Chloracetanilid $C_8H_8ClNO = CH_2Cl.CO$-$NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (TOMMASI, *Bl.* 19, 400). Aus Chloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (CECH, *B.* 10, 1376). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134,5° (MEYER, *B.* 8, 1152). Sublimirbar. Leicht löslich in Aether und Essigsäure. Liefert, beim Erhitzen mit 1 Mol. alkoholischem Kali, Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin $C_6H_5.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_6H_5$. Verbindet sich nicht mit HgO. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das Salz $C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl$ (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 221). Dasselbe krystallisirt (aus Alkohol) in langen, hellgelben, seideglänzenden Nadeln und löst sich nicht in Wasser, Aether und Benzol. Es löst sich in Alkohol und verdünnten Säuren. Von Wasser wird es in HCl und Chloracetanilid zerlegt. — $(C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Schüppchen. — Erhitzt man das Salz $C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl$ mit mäfsig koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 100°, so entsteht

Diglykolamidsäureanilid $C_{16}H_{17}N_3O_2 = {CH_2—CO.NH.C_6H_5 \atop CH_2—CO.NH.C_6H_5}\rangle NH$ (MEYER). Dasselbe krystallisirt (aus Wasser) in langen Nadeln, die bei 140,5° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Sein in Nadeln krystallisirendes salpetersaures Salz schmilzt bei etwa 172°.

Nach TOMMASI (*Bl.* 22, 3) soll bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetanilid bei 40—50° ein amorpher Körper $C_8H_{11}NO_3$ entstehen, der bei 65° weich wird und bei 115° geschmolzen ist. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig. TOMMASI betrachtet ihn als Glykolsäureanilid $CH_2(OH).CO.NH(C_6H_5) + H_2O$. Das Wasser entweicht aber nicht bei 100°. Acetylchlorid ist ohne Wirkung auf den Körper.

Dichloracetanilid $C_8H_7Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat $C_2HCl_3O.CNH.CNOH$ (CECH, *B.* 9, 337). Aus Chloral und Anilin, bei Gegenwart von KCN (CECH, *B.* 9, 1022); aus Chloralacetylcyanid $C_2HCl_3O.C_2H_3O.CN$ und Anilin (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1063). Aus Dichloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (CECH, *B.* 10, 1265). Beim Erwärmen von Dichloracetamid $C_2HCl_2O.NH_2$ mit Anilin (CECH, *B.* 10, 1266). — Krystallschuppen (aus Wasser); monokline Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt.

Trichloracetanilid $C_8H_6Cl_3NO = C_2Cl_3O.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und $C_2Cl_3O.Cl$, (JUDSON, *B.* 3, 783). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* 21, 399). — Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 226.

Bromacetanilid $C_8H_8BrNO = CH_2Br.CO.NH.C_6H_5$. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130—131° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 429). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Indigo, Anilin und Phenylisocyanid (FLIMM, *B.* 23, 58).

Dibromacetanilid $C_8H_7Br_2NO = CHBr_2.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 138—139° (FLIMM, *B.* 23, 60).

Cyanacetanilid $C_9H_8N_2O = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CN$. *B.* Entsteht, neben Malonanilid, bei 3—4stündigem Erhitzen auf 160—170° von 37 g Cyanessigsäureester mit 45 g Anilin (QUENDA, *Privatmitth.*). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198,5—200°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 4366 Thln. und bei 22,5° in 3173 Thln. Wasser.

p-Fluoracetanilid $C_8H_8FlNO = C_2H_3O.NH.C_6H_4Fl$. *B.* Aus p-Fluoranilin und Essigsäureanhydrid (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 223). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150—151°.

Acetylderivate der Chloraniline $C_8H_8ClNO = C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$. a. ***Acet-o-Chloranilid.*** Lange, breite Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 87—88° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 100). In Benzol (C_6H_6) leichter löslich als p-Chloracetanilid.

b. ***Acet-m-Chloranilid.*** Nadeln (aus 50-procentiger Essigsäure). Schmelzp.: 72,5° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 104). Leicht löslich in Alkohol, CS_2, C_6H_6, sehr schwer in Ligroïn.

c. ***Acet-p-Chloranilid.*** Dicke Nadeln (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 172,5° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Acetylderivate der Dichloraniline $C_8H_7Cl_2NO = C_6H_3Cl_2.NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 215). a. ***2-3-Dichloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Essigsäure (von 50%), leichter in Alkohol.

b. ***2,4-Dichloranilid.*** *D.* Man löst 1 Thl. Acetanilid in 4 Thln. Essigsäure (von 90%) und leitet Chlor ein, unter Abkühlung, bis eine Gewichtszunahme von 1,05 Thln. erfolgt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 95; WITT, *B.* 7, 1602). Nach JACKSON, WING (*Am.* 9, 352) löst man 5 Thle. Acetanilid in 20 Thln. Eisessig und 100 Thln. Wasser, erhitzt auf 70° und trägt solange Chlorkalklösung (von 10%) ein, bis ein zäher Niederschlag entsteht. Dieser wird mit NH_3 behandelt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse Rhomboëder. Monokline Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 143°.

Verbindung mit unterchloriger Säure $C_6H_3Cl_2.NH(C_2H_3O) + HClO$. *B.* Beim Eintragen von Chlorkalklösung in eine essigsaure Lösung von Acetanilid (WITT, *B.* 8, 1226). — Oel. Spec. Gew. = 1,3893 bei 20°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert, beim Behandeln mit Alkohol, Alkalien, sogar Aether, unterchlorige Säure und hinterlässt Dichloracetanilid.

c. ***2,5-Dichloranilid.*** Kleine Nadeln (aus 50procentiger Essigsäure). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in 50procentiger Essigsäure und noch schwerer in kaltem Benzol.

d. ***2,6-Dichloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure (von 50%).

e. ***3,4-Dichloranilid.*** Kleine Nadeln. Schmelzp.: 120,5°. Ziemlich löslich in 50procentiger Essigsäure.

f. ***3,5-Dichloranilid.*** Schmelzp.: 186—187°.

Acetylderivate der Trichloraniline $C_8H_6Cl_3NO = C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 232). a. ***2,3,4-Trichloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 120—122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und C_6H_6.

b. ***2,4,5-Trichloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich in Benzol und noch viel schwerer in Essigsäure (von 50%).

c. ***2,4,6-Trichloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 204°. Sehr wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol und Essigsäure (von 50%).

Tetrachloracetanilid $C_8H_5Cl_4NO = C_6HCl_4.NH(C_2H_3O)$. a. ***2,3,4,6-Derivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 173—174° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 237). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure (von 50%). Wird nicht zerlegt beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure.

b. ***2,3,4,5-Derivat.*** Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 154° (TUST, *B.* 21, 1534). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Acetbromanilid $C_8H_8BrNO = C_6H_4Br.NH(C_2H_3O)$. a. ***Acet-o-Bromanilid.*** Lange Nadeln. Schmelzp.: 99° (KÖRNER, *G.* 4, 330). In Alkohol löslicher als die p-Verbindung.

b. ***Acet-m-Bromanilid.*** Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87,5° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 175). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

c. ***Acet-p-Bromanilid.*** *D.* Man trägt die theoretische Menge Brom in eine Eisessiglösung von Acetanilid ein (REMMERS, *B.* 7, 346) und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol (GÜRCKE, *B.* 8, 1114). — Monokline Prismen (MÜGGE, *J.* 1880, 376). Schmelzp.: 165,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 342); 167—168° (HÜBNER, *A.* 209, 355). Mäfsig löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat des 2,4-Dibromanilins $C_8H_7Br_2NO = C_6H_3Br_2.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln oder kleine Rhomboëder. Monokline Krystalle (MÜGGE, *J.* 1880, 376). Schmelzp.: 146° (REMMERS, *B.* 7, 348).

Acetylderivat des 2,4,6-Tribromanilins $C_8H_6Br_3NO = C_6H_2Br_3.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 232° (REMMERS, *B.* 7, 349).

Diacettribromanilid $C_{10}H_8Br_3NO_2 = C_6H_2Br_3.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus 2,4,6-Tribromanilin und Essigsäureanhydrid (REMMERS, *B.* 7, 350). — Lange Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetjodanilid $C_8H_8JNO = C_6H_4J.NH(C_2H_3O)$. a. ***o-Derivat.*** Feine Prismen oder grofse, hexagonale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109,5—110° (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 490). Sublimirt leicht. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 11,5° 13,92 Thle.

b. ***m-Derivat.*** Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 119,5° (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 490). Löst sich in Wasser und Alkohol, leichter als das o-Derivat. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 20,5° 43,3 Thle.

c. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Acetanilid mit 1 Mol. Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 108). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181,5° (M., N.); 183° (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 491). Sublimirt schwer. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 20,5° 6,4 Thle. (K., W.). Sehr leicht löslich in Eisessig.

Acetnitranilide $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$. a. ***Acet-o-Nitranilid.*** *B.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Lösen von Acetanilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). — *D.* Siehe p-Acetnitranilid. — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 78° (GRETHEN, *B.* 9, 775); 92—93° (HÜBNER, *A.* 209, 352). Mäfsig löslich in Wasser von 15—30°, leicht in kochendem Wasser. Zerfliefst in $CHCl_3$ und absolutem Alkohol. Löst sich sehr leicht in kalter Kalilauge (1 : 2) und wird dadurch rasch verseift (KLEEMANN, *B.* 19, 336).

b. ***Acet-m-Nitranilid.*** Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 141—143° (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 183); 150—150,5° (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 778). Unlöslich in wässerigem, koncentrirtem Kali; wird davon nur sehr langsam zersetzt (KLEEMANN).

c. ***Acet-p-Nitranilid.*** *D.* Man trägt 1 Thl. Acetanilid in 3 Thle. kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, versetzt, nach erfolgter Lösung, mit Eiswasser und filtrirt das Acet-p-Nitranilid ab. Aus dem Filtrate wird durch $CHCl_3$ das Acet-o-Nitranilid ausgeschüttelt (GRETHEN, *B.* 9, 775; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 83). — Eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 1 kg Acetanilid in 4 kg Schwefelsäure (von 66°/₀ B.) wird allmählich mit 590 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,478) versetzt. Man lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 262). — Rhombische Prismen (ARZRUNI, *J.* 1877, 684). Schmelzp.: 207° (RUDNEW, *Z.* 1871, 202). Liefert mit Sn + HCl p-Phenylendiamin und Essigsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 920), während mit Essigsäure und Eisen Acetphenylendiamin entsteht. Löst sich in kaltem, koncentrirtem, wässerigem Kali und wird davon bald verseift (KLEEMANN).

Acetdinitranilide $C_8H_7N_3O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. a. ***2,3-Dinitroanilid.*** Entsteht in gröfster Menge, neben 2 isomeren Dinitroacetaniliden, beim Eintragen von je 10 g m-Nitracetanilid in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 60 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 60 ccm Vitriolöl (WENDER, *G.* 19, 230). Man lässt 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giefst dann das Gemisch auf Eis. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirt 2,3-Dinitroacetanilid aus. — Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht NH_3. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 110° wird 2,3-Dinitroanilin abgespalten.

b. ***2,4-Dinitroanilid.*** *D.* Durch Eintragen von 10 Thln. Acetanilid in ein abgekühltes Gemisch von 40 Thln. Vitriolöl und 50 Thln. rauchender Salpetersäure (RUDNEW, *Z.* 1871, 202). LADENBURG (*B.* 17, 148) empfiehlt, 60 Thle. Vitriolöl und 60 Thle. rauch. Salpetersäure anzuwenden. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

c. ***2,6-Dinitroanilid.*** Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (SALKOWSKI, *B.* 10, 1695).

d. ***3,4-Dinitroacetanilid.*** *B.* Beim Nitriren von m-Nitroacetanilid (WENDER, *G.* 19, 233). Findet sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des 2,3-Dinitroacetanilids. — Gelbliche, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. H_2SO_4 spaltet 3,4-Dinitroanilin ab.

e. ***3,6-Dinitroacetanilid.*** *B.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Nitriren von m-Nitroacetanilid (WENDER, *G.* 19, 232). Die Mutterlaugen von der Darstellung des 2,3-Dinitroacetanilids werden eingedampft und das sich hierbei Ausscheidende aus Alkohol umkrystallisirt. Dabei krystallisirt zunächst noch etwas 2,3-Dinitroacetanilid aus. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Reichlich löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Kali entweicht NH_3. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht 3,6-Dinitroanilin.

Trichloracetdinitranilid $C_8H_4Cl_3N_3O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_2Cl_3O$. *B.* Beim Behandeln von Trichloracetanilid mit koncentrirter, kochender Salpetersäure (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* 21, 399). — Feine gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Alkohol, Aether, Natronlauge.

Acetylderivate der Chlornitraniline $C_8H_7ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98). a. ***2-Nitro-5-Chloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 115°. In Alkohol ziemlich schwer löslich.

b. ***3-Nitro-4-Chloranilid.*** Kleine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 99—100° (CLAUS, STIEBEL, *B.* 20, 1381).

c. ***3-Nitro-6-Chloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

d. ***4-Nitro-2-Chloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol.

e. ***4-Nitro-3-Chloranilid.*** Kleine hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in Benzol.

Acetylderivate der Dichlornitraniline $C_8H_6Cl_2N_2O_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 222). a. ***2-Nitro-3,4-Dichloranilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

b. ***2-Nitro-4,5-Dichloranilid.*** Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 123—124°.

c. ***4-Nitro-2,6-Dichloranilid.*** Sehr grofse Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (WITT, *B.* 8, 144).

d. ***2-Nitro-4,6-Dichloranilid.*** *B.* Beim Eintragen von Acet-2,4-Dichloranilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (WITT, *B.* 7, 1603). — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 188°.

e. ***2-Nitro-3,5-Dichloranilid.*** Blättchen. Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure (von 50%).

f. ***4-Nitro-3,5-Dichloranilid.*** Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol.

g. ***2-Nitro-3,6-Dichloranilid.*** Schmelzp.: 204—205°.

h. ***4-Nitro-2,5-Dichloranilid.*** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50%).

Acetdichlordinitranilid $C_8H_5Cl_2N_3O_5 = C_6HCl_2(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Eintragen von Acet-3,4-Dichloranilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), neben zwei isomeren Acetdichlornitraniliden (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 227). — Schmelzp.: 245—246°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50%), leichter in Alkohol.

Acettrichlornitranilid $C_8H_5Cl_3N_2O_3 = C_6HCl_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Nitriren von Acet-2,4,5-Trichloranilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 235). — Nadeln. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50%), leichter in kochendem Benzol.

Acetbromnitranilid $C_8H_7BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).NH.C_2H_3O$. a. ***5-Brom-2-Nitranilid.*** *B.* Siehe Acet-Brom-3-4-Acetanilid (s. u.) (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] 43, 200). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

b. ***3-Brom-4-Nitranilid.*** *B.* Entsteht, neben Acet-3-Brom-2-Nitranilid, beim Nitriren von Acet-m-Bromanilid (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] 43, 200). Man destillirt im Dampfstrom, wobei nur das 3-Brom-2 Nitroderivat übergeht. — Breite Nadeln. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

c. ***4-Brom-2-Nitranilid.*** *B.* Beim Nitriren von Acet-p-Bromanilid (HÜBNER, *A.* 209, 356). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 104°; 102° (REMMERS, *B.* 7, 347).

Acetdibromnitranilid $C_8H_6Br_2N_2O_3 = C_6H_2Br_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$. a. ***4,6-Dibrom-2-Nitranilid.*** *B.* Beim Nitriren von Acet-2,4-Dibromanilid (REMMERS, *B.* 7, 348). — Gelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Alkalien.

b. ***3,5-Dibrom-4-Nitranilid.*** Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 270—275° (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 218).

c. ***2,6-Dibrom-4-Nitranilid.*** Lange Nadeln (aus Alkohol). Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 135° (NÖLTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* 25, 3337). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

d. ***3,5-Dibrom-2-Nitranilid.*** Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 163° (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 218).

Acet-2,4,6-Tribrom-3-Nitranilid $C_8H_5Br_3N_2O_3 = C_6HBr_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Nitriren von Acet-2,4,6-Tribromanilid (REMMERS, *B.* 7, 351). — Gelbliche Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Diacettribromnitranilid $C_{10}H_7Br_3N_2O_4 = C_6HBr_3(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Nitriren von Tribromdiacetanilid (REMMERS, *B.* 7, 351). — Geht, durch anhaltendes Kochen mit Alkalien, in Acettribromnitranilid über.

Methylacetanilid $C_9H_{11}NO = C_6H_5.N(CH_3).C_2H_3O$. *D.* Aus Natriumacetanilid und Methyljodid (s. Methylanilin) (HEPP, *B.* 10, 328). — Trimetrische Krystalle (DUPARC, *J.* 1888, 683). Schmelzp.: 101—102° (HEPP). Siedep.: 245° (HOFMANN, *B.* 10, 599); 253° (i. D.) bei 712 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1108). Liefert, beim Kochen mit (100 Thln.) verdünnter Salpetersäure, 2,4-Dinitromethylanilin. Mit Chlorzink entstehen bei 290° Chinolin und p-Toluidin. Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, *A.* 214, 236.

Cyanacetylmethylanilid $C_{10}H_{10}N_2O = C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2.CN$. *B.* Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen von 180° bis schliefslich auf 210° von 52 g Cyanessigsäureäthylester mit 42 g Methylanilin (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87,5°. Chamäleonlösung erzeugt HCN und Methylphenyloxaminsäure.

Methylacet-m-Chloranilid $C_9H_{10}ClNO = C_6H_4Cl.N(CH_3, C_2H_3O)$. *B.* Beim Uebergiefsen von Dimethyl-m-Chloranilin $C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$ mit Acetylbromid (STÄDEL, *B.* 19, 1948). — Tafeln. Schmelzp.: 92,5°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Methylacet-p-Bromanilid $C_9H_{10}BrNO = C_6H_4Br.N(CH_3).C_2H_3O$. *B.* Aus Methyl-p-Bromanilin oder Methyl-p-Bromnitrosoanilin und Essigsäureanhydrid (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1818). — Schmelzp.: 99°.

Methylacetnitranilid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).N(CH_3).C_2H_3O$. a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus Methyl-m-Nitranilin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 777). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 94—95°.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Wie das m-Nitroderivat (M., S.). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 153°.

Aethylacetanilid $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.N(C_2H_5)C_2H_3O$. *D.* Aus Natriumacetanilid und Aethyljodid (ELSBACH, *B.* 15, 690). Man versetzt die Lösung von 31 g KOH in 300 g Alkohol (von 95%) mit der kalten alkoholischen Lösung von 75 g Acetanilid und giebt dann 65 g Aethylbromid hinzu. Man erwärmt schliefslich 1—2 Stunden lang, filtrirt vom KBr ab, verdunstet das Filtrat und fraktionnirt den Rückstand (PICTET, *B.* 20, 3423). — Trimetrische (WICKEL, *J.* 1884, 464; 1885, 866) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 54,5° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 30). Siedep.: 258° (i. D.) bei 731 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1108). Sehr leicht löslich in Aether. Liefert mit Chlorzink bei 250—260° Chinaldin und p-Aminoäthylbenzol.

Cyanacetyläthylanilid $C_{11}H_{12}N_2O = C_6H_5.N(C_2H_5).CO.CH_2.CN$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50—51° (GUARESCHI).

Aethylacetnitranilid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).N(C_2H_5).C_2H_3O$. a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus m-Nitroäthylanilin und Essigsäureanhydrid (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 550). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 88—89°.

b. ***p-Nitroderivat.*** *D.* Man trägt 1 Thl. Aethylacetanilid in 4 Thle. kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein und fällt nach kurzer Zeit mit Wasser (WELLER, *B.* 16, 31; NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 267). Aus Aethyl-p-Nitranilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 778). — Blättchen oder platte, kurze, monokline (?) Säulen. Schmelzp.: 117,5° (W.); 118—119° (M., S.). Schwer löslich in Wasser und Aether, unlöslich in Ligroïn und CS_2, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Propylacetanilid $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.N(C_3H_7).C_2H_3O$. a. ***Normal-Propylderivat.*** *D.* Aus Propylanilin und Essigsäureanhydrid (CLAUS, ROQUES, *B.* 16, 913). — Grofse, monokline (DUPARC, *J.* 1888, 683) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56° (CL., R.). Schmelzpunkt: 46—48°; Siedep.: 266° (i. D.) bei 712 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1109). Schmelzpunkt: 49°; Siedep.: 266—267° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2315). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

b. ***Isopropylderivat*** $(CH_3)_2.CH.N(C_6H_5).C_2H_3O$. Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 39°; Siedep.: 262—263° (i. D.) bei 712 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1109).

Butylacetanilid $C_{12}H_{17}NO = C_6H_5.N(C_4H_9).C_2H_3O$. a. ***Mit Normalbutyl.*** Flüssig. Siedep.: 273—275° bei 718 mm (KAHN, *B.* 18, 3367).

b. ***Mit Isobutyl.*** Flüssig. Siedep.: 272—273° (i. D.) bei 712 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1110).

Isoamylacetanilid $C_{13}H_{19}NO = C_6H_5.N(C_2H_3O).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedepunkt: 278° bei 720 mm (SPADY, *B.* 18, 3378); 287° (i. D.) bei 730 mm (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1110). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenylacetanilid (Diphenylacetamid) $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.N(C_2H_3O)$. *D.* Aus Diphenylamin und Essigsäureanhydrid (CLAUS, *B.* 14, 2366). — Grofse, trimetrische (DUPARC, *J.* 1888, 683; BECHOLD, *J.* 1888, 685) Krystalle (aus Aether). Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 99,5° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1510); 101—102° (WALLACH, *A.* 214, 235); 103° (CLAUS). Sublimirt unzersetzt in feinen Nadeln.

Diphenylacetamid und PCl_5 (CLAUS, *B.* 14, 2367; vgl. WALLACH, *B.* 14, 2613). PCl_5 wirkt nur beim Erwärmen auf Diphenylacetamid ein. 1 Mol. PCl_5 vermag 2 Mol. Diphenylacetamid zu zerlegen, wobei fortwährend HCl entweicht. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit $CHCl_3$ und schüttelt die Chloroformlösung mit Wasser, so geht in das Wasser eine phosphorhaltige Säure über, während im Chloroform ein chlorhaltiges Oel $(C_6H_5)_2.N.CCl_2.CH_3$ (?) gelöst bleibt. Dieses chlorhaltige Oel regenerirt, beim Kochen mit Wasser, Diphenylacetamid. Lässt man es mit starkem, alkoholischem Ammoniak einige Zeit stehen, so scheiden sich sternförmig gruppirte Nadeln $C_{28}H_{30}N_4O$ aus, die bei 186° schmelzen, sich wenig in Aether und kaltem Alkohol lösen, aber leicht in heifsem Alkohol und aus dieser Lösung, durch Wasser, gefällt werden. Schon bei 100° fangen die Nadeln an, Diphenylamin zu entwickeln. Von verdünnten Mineralsäuren werden die Nadeln sofort zerlegt in NH_3 und die Verbindung $C_{28}H_{28}N_2O_3$. Diese bildet kleine Nadeln, löst sich in Alkohol, Aether und Säuren, aber nicht in Wasser. Von koncentrirter Salzsäure wird sie, beim Abdampfen, in NH_3 und Diphenylamin gespalten.

Phosphorhaltige Säure $C_{14}H_{15}ClNPO_3 + H_2O$ (oder $2H_2O$?) = $(C_6H_5)_2N.C_2H_3Cl.PO_3H_2$ (CLAUS). Die oben erwähnte phosphorhaltige Säure entsteht in gröſserer Menge bei 7—8stündigem Erwärmen von 1 Mol. Diphenylacetamid mit 2 Mol. PCl_5 auf dem Wasserbade. Man behandelt das Produkt mit $CHCl_3$ und schüttelt die Chloroformlösung mit dem doppelten Volumen Wasser, wo dann die Säure aus der wässerigen Schicht auskrystallisirt. — Aus Alkohol krystallisirt die Säure (mit verschiedenem Wassergehalte?) in rhombischen Prismen und in monoklinen Tafeln. Sie ist unlöslich in Aether. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser, bei 150° hinterlässt sie den Körper $C_{14}H_{13}ClNPO_2$. — $Na_2.C_{14}H_{13}ClNPO_3$. — $Ag_2.C_{14}H_{13}ClNPO_3$.

Cyanacetyldiphenylamin $C_{15}H_{12}N_2O = (C_6H_5)_2N.CO.CH_2.CN$. Nadeln oder dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154° (GUARESCHI). Schwer löslich in Aether. Chamäleonlösung erzeugt HCN, Diphenyloxaminsäure und wenig α-Diphenyloxamid.

p-Nitrosophenylacetanilid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO).N(C_6H_5).C_2H_3O$. *B.* Aus p-Nitrosophenylanilin und Essigsäureanhydrid (IKUTA, *A.* 243, 276). — Rothe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Ligroïn.

Diacetylphenyläthylendiamin $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4\langle{NH.C_2H_3O \atop N(C_6H_5).C_2H_3O}$. Rhombische Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 116° (NEWMAN, *B.* 24, 2194). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Monoacetyläthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{18}N_2O = C_2H_4\langle{NH.C_6H_5 \atop N(C_2H_3O).C_6H_5}$. *B.* Entsteht, neben wenig Diacetyläthylendiphenyldiamin, Acetanilid und Diäthylendiphenyldiamin, beim Erhitzen auf 120—130° von (1 Mol.) Aethylendiphenyldiamin mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1784; vgl. *B.* 25, 2945). — Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Alkalien. Wird durch alkoholisches Kali nicht verändert.

Diacetyläthylendiphenyldiamin $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2H_4[N(C_2H_3O).C_6H_5]_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Aethylendiphenyldiamin mit (2 Mol.) Essigsäureanhydrid bei 140—150° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1785). — Groſse Krystalle (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Dichlordiacetyläthylendiphenyldiamin $C_{18}H_{18}Cl_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_6H_5).CO.CH_2Cl]_2$. *B.* Aus Aethylendiphenyldiamin, gelöst in Aether, und $CH_2Cl.COCl$ (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3253). — Schiefe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, in heiſsem CS_2 und Ligroïn.

Dibromdiacetyläthylendiphenyldiamin $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_6H_5).CO.CH_2Br]_2$. *B.* Wie das entsprechende Chlorderivat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3254). — Rhombische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und in Ligroïn, leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton.

o-Dinitroäthylendiacetyldiphenyldiamin $C_{18}H_{18}N_4O_6 = C_2H_4[N(C_2H_3O).C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Aus $C_2H_4[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$ und Acetylchlorid (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 197). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 215—216°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Diacetylpropylendiphenyldiamin $C_{19}H_{22}N_2O_2 = C_6H_5.N(C_2H_3O).CH(CH_3).CH_2.N(C_6H_5).C_2H_3O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 146—147° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3272).

Diacetyl-s-Dimethyläthylendiphenyldiamin $C_{20}H_{24}N_2O_2 = [-CH(CH_3).N(C_2H_3O).C_6H_5]_2$. Prismatische Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 195—196° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3281). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroïn.

Diacetanilid $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_5.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei 10—12stündigem Kochen von 54 g Phenylsenföl mit 41 g Essigsäureanhydrid (KAY, *B.* 26, 2851). Bei 3—4stündigem Erhitzen, im Oelbade auf 180°, von 1 Thl. Acetanilid mit 1 Thl. Acetylchlorid (K., *B.* 26, 2853). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 37—37,5°. Siedep.: 142° bei 11 mm; 166—167° bei 30 mm; 199—200 bei 100 mm. Leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Thiacetanilid $C_8H_9NS = CH_3.CS.NH(C_6H_5) = CH_3.C(SH):N(C_6H_5)$. *B.* Aus Acetanilidchlorid $CH_3.CCl:N.C_6H_5$ und H_2S (LEO, *B.* 10, 2134). Durch Erhitzen von Acetanilid mit Schwefelphosphor (HOFMANN, *B.* 11, 339). — *D.* Man zerreibt 54 g Acetanilid mit 33 g P_2S_5, erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade ¹/₄ Stunde lang, nachdem es geschmolzen ist, gieſst dann sofort 250 ccm warmen Alkohol (anfangs in kleinen Antheilen) hinzu, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natron, giebt das vierfache Volumen Wasser hinzu und lässt stehen. Hierbei fällt Aethandiphenylamidin, gemengt mit Acetanilid, aus. Das Filtrat davon versetzt man mit H_2SO_4 bis zur Trübung und fällt dann Thiacetanilid durch CO_2 aus. Es wird in Natron gelöst und wieder durch CO_2 gefällt (JACOBSEN, *B.* 19, 1071). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Zersetzt sich beim

Destilliren unter Bildung von Aethandiphenylamidin. Verhält sich wie eine Säure; der Wasserstoff des Anilinrestes $NH.C_6H_5$ kann durch Metalle (Na) und Alkyle vertreten werden. Löslich in Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar. Mit Natriumäthylat entsteht $C_2H_3S.N(C_6H_5)Na$. Eine alkoholische Lösung dieses Natriumsalzes wird von Chloressigester heftig angegriffen und liefert Aethandiphenylamidin $NH(C_6H_5).C(CH_3).N(C_6H_5)$ (WALLACH, *B.* 11, 1595). Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz zu Aethenylaminothiophenol oxydirt.

Wird der Wasserstoff des Anilinrestes $NH.C_6H_5$ im Thioacetanilid durch Alkyle vertreten, so entstehen zwei Reihen isomerer Derivate. Lässt man auf das Natriumsalz des Thiacetanilids Alkyljodide einwirken, so entstehen Isothioanilide $CH_3.C(SR).N(C_6H_5)$, infolge einer Umlagerung, und man muss daher annehmen, dass schon im Natriumsalze das Natrium an Schwefel gebunden ist. — Die Isothioanilide zersetzen, sich beim Schütteln mit (1 Mol.) Salzsäure, in Thiacetsäureester und Anilinsalz. Schon in der Kälte wirken Basen ein und erzeugen Amidine; kocht man die Isothioanilide mit salzsauren Basen, so entstehen Merkaptane und salzsaure Amidinsalze (Darstellung von Amidinen). — Die normalen alkylirten Thioanilide $CH_3.CS.N(R)C_6H_5$ entstehen bei der Einwirkung von P_2S_5 auf alkylirte Anilide. Sie haben einen viel höheren Siedepunkt als die Isothioanilide.

Methylthiacetanilid $C_9H_{11}NS = CH_3.CS.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Methylacetanilid $CH_3.CO.N(CH_3)C_6H_5$ und Schwefelphosphor (WALLACH, *B.* 13, 528). — Monokline Tafeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 58—59°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 290°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Methylisothiacetanilid $C_9H_{11}NS = CH_3.C(SCH_3).N(C_6H_5)$. *B.* Aus Natriumthiacetanilid, Natriumäthylat und Methyljodid (WALLACH, *B.* 11, 1595). — Siedep.: 244 bis 245° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061). Zerfällt, beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100°, in Thiacetsäuremethylester und jodwasserstoffsaures Methylanilin (WALLACH, *B.* 13, 529).

Aethylisothiacetanilid $C_{10}H_{13}NS = CH_3.C(SC_2H_5).N(C_6H_5)$. *B.* Aus Thiacetanilid, (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Aethylbromid (WALLACH, *B.* 11, 1590). — Flüssig. Siedep.: 255—257° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061). Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit (1 Mol.) verdünnter Salzsäure in Thiacetsäureäthylester und salzsaures Anilin. Wird Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aethylisothiacetanilids geleitet, so fällt das salzsaure Salz aus, welches mit $PtCl_4$ das wenig lösliche Doppelsalz $(C_{10}H_{13}NS.HCl)_2PtCl_4$ bildet. Beim Erhitzen des trockenen salzsauren Salzes entstehen C_2H_5Cl und Aethandiphenylamidin. Diese Base entsteht auch beim Kochen des Aethylisothiacetanilids mit krystallisirter Oxalsäure. Bleibt Aethylisothiacetanilid einige Zeit mit Anilin kalt stehen, oder erwärmt man es mit trockenem, salzsaurem Anilin, so entstehen Aethandiphenylamidin und Merkaptan.

Propylisothiacetanilid $C_{11}H_{15}NS = CH_3.C(S.C_3H_7).NC_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 270 bis 273° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Isopropylisothiacetanilid $C_{11}H_{15}NS$. Flüssig (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Isobutylisothiacetanilid $C_{12}H_{17}NS = CH_3.C(S.C_4H_9).N(C_6H_5)$. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Allylisothiacetanilid $C_{11}H_{13}NS = CH_3.C(S.C_3H_5).N(C_6H_5)$. Flüssig. Siedet oberhalb 260° unter Zersetzung (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Thiacetdiphenylamin $C_{14}H_{13}NS = CH_3.CS.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Aethanisodiphenylamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, *A.* 192, 39). $CH_3.C(NH)N(C_6H_5)_2 + CS_2 = CH_3.CS.N(C_6H_5)_2 + CNHS$. — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 110,5—111°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Propionanilid $C_9H_{11}NO = C_6H_5.NH.C_3H_5O$. Blättchen (SESTINI, *Z.* 1871, 35). Schmelzp.: 105° (KELBE, *B.* 16, 1200). 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,42 Thle. Viel leichter löslich in Alkohol und Aether.

Propion-o-Nitranilid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).NH.C_3H_5O$. Grofse, citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 63° (E. SMITH, *Am.* 6, 172).

Methylpropionanilid $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.N(CH_3).C_3H_5O$. *B.* Aus Natriumpropionanilid und CH_3J (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1998). — Schmelzp.: 58,5°. Liefert, beim Kochen mit 100 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,029), 2,4-Dinitromethylanilin.

α-**Brompropionanilid** $C_9H_{10}BrNO = CH_3.CHBr.CO.NH.C_6H_5$. Lange Stäbchen (aus Aether). Schmelzp.: 99° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2920). Schwer löslich in Ligroïn. Liefert, mit alkoholischem Kali, Para- und Antidiphenyl-2,4-Dimethyl-1,3-Diacipiperazin und 2-Oxypropionsäureanilid.

Di-α-Bromdipropionyldiphenyläthylendiamin $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_6H_5).CO.CHBr.CH_3]_2$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 184° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3255). Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in CS_2 und kaltem Alkohol. Löslich in Benzol.

Dipropionanilid $C_{12}H_{15}NO_2 = C_6H_5.N(C_3H_5O)_2$. *B.* Aus 25 g Phenylsenföl und 24 g Propionsäureanhydrid (KAY, *B.* 26, 2851). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 44°; Siedep.: 155° bei 11 mm; 178,5—179,5° bei 30 mm.

Butyranilid $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.NH.C_4H_7O$. Blättchen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 90° (GERHARDT, *A.* 87, 166). Siedet unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

α-Dichlorbutyranilid $C_{10}H_{11}Cl_2NO = C_2H_5.CCl_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Chloräthyloxychinolin $C_{11}H_{10}ClNO$, bei der Einwirkung von (3 Mol.) PCl_5 auf, in Benzol vertheiltes, saures äthylmalonsaures Anilin (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 21, 304). $C_2H_5.CH(CO_2H)_2.C_6H_5.NH_2 + 3PCl_5 = C_{10}H_{11}Cl_2NO + CO_2 + POCl_3 + 2PCl_3 + 4HCl$. Man destillirt das Benzol ab, gießt den Rückstand in Wasser, übersättigt die Lösung mit Soda, verdunstet etwas auf dem Wasserbade, lässt erkalten und filtrirt. Das Filtrat fällt man mit HCl und entfernt aus dem Niederschlage, durch wiederholtes Uebergießen mit konc. HCl und Stehenlassen, das Chloräthyloxychinolin. — Schmelzp.: 199—200°. Zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, unter Bildung von Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin $C_4H_6ClO_2.NH(C_6H_5) + C_6H_5.NC$.

α-Brombutyranilid $C_{10}H_{12}BrNO = CH_3.CH_2.CHBr.CO.NH.C_6H_5$. Lange, feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 98° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2924). Unlöslich in Ligroïn.

Di-α-Bromdibutyryldiphenyläthylendiamin $C_{22}H_{26}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_6H_5).CO.CHBr.C_2H_5]_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3256). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Ligroïn.

Isobutyranilid $C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 102,5° (NORTON, *Am.* 7, 117). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether.

Isobutyr-p-Bromanilid $C_{10}H_{12}BrNO = C_6H_4Br.NH.C_4H_7O$. *B.* Beim Einblasen von bromhaltiger Luft in eine wässerige Lösung von Isobutyranilid (NORTON, *Am.* 7, 117). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Bromisobuttersäureanilid $C_{10}H_{12}BrNO = (CH_3)_2.CBr.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von (18,6 g) Anilin in (20 ccm) Benzol mit (23 g) α-Bromisobuttersäurebromid, gelöst in (50 ccm) Benzol (BISCHOFF, *B.* 24, 1045). — Lange Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Benzol.

Di-α-Bromdiisobutyryldiphenyläthylendiamin $C_{22}H_{26}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_6H_5).CO.CBr(CH_3)_2]_2$. Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3257). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Isovaleranilid $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 115°. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (CHIOZZA, *A.* 84, 109). — Das aus synthetisch dargestellter Isobutylameisensäure bereitete Anilid schmilzt bei 100° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102).

Capronanilid $C_{12}H_{17}NO = C_6H_5.NH.C_6H_{11}O$. Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95° (KELBE, *B.* 16, 1200). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylessiganilid $C_{12}H_{17}NO = C_6H_5.NH.CO.CH(C_2H_5)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124° (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 191).

Oenanthanilid $C_{13}H_{19}NO = C_6H_5.NH.C_7H_{13}O$. Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70—71° (LWOW, *B.* 20, 1022). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Myristinanilid $C_{20}H_{33}NO = C_6H_5.NH.C_{14}H_{27}O$. Lange, dünne Nadeln. Schmelzp: 84° (MASINO, *A.* 202, 174). Sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Palmitinanilid $C_{22}H_{37}NO = C_6H_5.NH.C_{16}H_{31}O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90,5°; Siedep.: 282—284° bei 17 mm (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 943). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether, CS_2 und Benzol.

Stearinanilid $C_{24}H_{41}NO_2 = C_6H_5.NH.C_{18}H_{35}O$. *D.* Man destillirt Stearinsäure mit überschüssigem Anilin bei 230° (PEBAL, *A.* 91, 152). — Sehr feine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 93,6°.

Anilide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. **Akrylsäureanilid** $C_9H_9NO = CH_2:CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Anilin in eine Benzollösung von Akrylsäurechlorid (MOUREU, *Bl.* [3] 9, 421). — Schmelzp.: 104—105°.

Akrylsäuremethylanilid $C_{10}H_{11}NO = C_3H_3O.N(CH_3).C_6H_5$. Schmelzp.: 76—77,5° (MOUREU).

Körper $C_{15}H_{13}BrN_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von $\alpha\beta$-Dibromakrylsäure mit Anilin (MABERY, KRAUSE, *B.* 22, 3308). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in verdünnten Säuren.

β-Aminocrotonsäureanilid $C_{10}H_{12}N_2O = NH_2.C(CH_3):CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Acetessiganilid mit NH_3 (KNORR, *B.* 25, 776). — Schmelzp.: 145°.

β-Methylaminocrotonsäureanilid $C_{11}H_{14}N_2O = CH_3.C(NH.CH_3):CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine koncentrirte alkoholische Lösung von Acetessigsäureanilid mit überschüssiger Methylaminlösung (KNORR, TAUFKIRCH, *B.* 25, 771). Durch Behandeln einer Lösung von Antipyrin in siedendem Toluol mit Natrium, unter Einleiten von CO_2 (BRÜHL, *B.* 25, 396, 1871). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 144,5°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Beim Stehen mit Vitriolöl oder beim Erhitzen mit koncentrirter HCl, im Rohr, entsteht Py-2-Oxylepidin. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth bis violett gefärbt.

Acetylderivat $C_{13}H_{16}N_2O_2 = C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_3O$. Schmelzp.: 182° (KNORR, TAUFKIRCH).

β-Dimethylaminocrotonsäureanilid $C_{12}H_{16}N_2O = N(CH_3)_2.C(CH_3):CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Dimethylacetessiganilid und NH_3 (KNORR, *B.* 25, 777). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Methakrylsäureanilid $C_{10}H_{11}NO = CH_2:C(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. Atlasglänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120° (BISCHOFF, *B.* 24, 1042).

Tetramethylencarbonsäureanilid $C_{11}H_{13}NO = C_6H_5.NH.C_5H_7O$. *B.* Beim Kochen von Tetramethylencarbonsäureamid mit Anilin (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2697). — Lange, spitze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°.

Brenzterebinsäureanilid $C_{12}H_{15}NO = C_6H_9O.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 150° von 3 Thln. Terebinsäure mit 2 Thln. Anilin (CORSELLI, *G.* 21, 273). — Lange, prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154°.

Acetylderivat $C_{14}H_{17}NO_2 = C_6H_9O.N(C_6H_5).C_2H_3O$. Warzen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 175° (CORSELLI).

Cyancampholsäureanilid $C_{17}H_{22}N_2O = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO.NH.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163° (MINGUIN, *thèse*, 16). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Anilide $C_{28}H_{47}NO = C_6H_5.NH.C_{22}H_{41}O_2$. a. ***Erucasäureanilid.*** Schmelzp.: 55° (REIMER, WILL, *B.* 19, 3326). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

b. ***Brassidinsäureanilid.*** Schmelzp.: 78° (REIMER, WILL).

Anilide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. **Körper** $C_{15}H_{14}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Aethandiphenylamidin, bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropiolsäure (MABERY, KRAUSE, *B.* 22, 3305). — Flache Platten (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 220°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und in Salzsäure (Trennung vom Aethandiphenylamidin).

Behenolsäureanilid $C_{28}H_{45}NO = C_{21}H_{39}.CO.NH.C_6H_5$. Krystallmasse (aus Alkohol). Schmelzp.: 73° (HOLT, *B.* 25, 2669).

Anilide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$. *Anilide der Kohlensäure.* **Carbanilsäure (Phenylcarbamidsäure)** $C_7H_7NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2H$. Die freie Säure ist nicht bekannt. Es existiren nur die Ester derselben. Man erhält diese bei der Einwirkung von Anilin auf Chlorameisensäureester oder beim Zusammenbringen von Carbanil $C_6H_5.N.CO$ mit Alkoholen.

Methylester $C_8H_9NO_2 = C_7H_6NO_2.CH_3$. *D.* Man vermischt Chlorameisensäuremethylester mit etwas überschüssigem Anilin, in Gegenwart von Wasser, und wäscht das Produkt mit HCl (HENTSCHEL, *B.* 18, 978). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 47°. Liefert mit SO_3 die Sulfonsäure $CH_3O.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$. Erwärmt man den Ester mit Vitriolöl und fügt dann viel Bromwasser hinzu, so entsteht Dibromcarbanilsäuremethylester; versetzt man die schwefelsaure Lösung mit koncentrirter HNO_3, so entsteht Tetranitrocarbanilid $CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. Beim Erhitzen mit Kalk entstehen Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin und Carbanilid (NÖLTING, *B.* 21, 3155).

Aethylester (Phenylurethan) $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht auch aus Cyanameisensäureester und Anilin bei 100° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 207). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 51,5—52° (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 157). Siedet bei 237—238° unter geringer Zersetzung in Carbanil und Alkohol (HOFMANN, *B.* 3, 654). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, entstehen Harnstoff und Anilin. Beim Erhitzen mit Anilin auf 160° wird Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ gebildet. Dieser Körper entsteht auch bei der Destillation des Aethyl-

esters mit Phenolnatrium (Hentschel, *J. pr.* [2] 27, 499). $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + C_6H_5O.Na = C_6H_5.O.C_2H_5 + NH(C_6H_5).CO_2.Na$ und $2NH(C_6H_5).CO_2.Na = CO(NH.C_6H_5)_2 + Na_2CO_3$. P_2O_5 spaltet in Alkohol und Phenylcarbonimid. Mit P_2S_5 entsteht Phenylsenföl. Bei der Destillation von nicht völlig gereinigtem Carbanilsäureester erhielt Schiff (*B.* 3, 649) im Destillat: Carbanilid, cyanursaures Phenyl und Triphenylbiuret (Schmelzp.: 105°). — $K.C_9H_{10}NO_2$. Feine Nädelchen. Wird durch Wasser zersetzt (Paal, Otten, *B.* 23, 2590).

Chloräthylester $C_9H_{10}ClNO_2 = C_7H_6NO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäurechloräthylester und Anilin (Nemirowsky, *J. pr.* [2] 31, 174). — Nadeln. Schmelzp.: 51°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wandelt sich in der Hitze in einen Körper $C_9H_9NO_2$ um.

Verbindung $C_9H_9NO_2 = \begin{matrix} CH_2.N.C_6H_5 \\ CH_2.O.CO \end{matrix}$ (?). *B.* Bei kurzem Kochen von Carbanilsäurechloräthylester erst für sich und dann mit koncentrirter Kalilauge (Nemirowsky, *J. pr.* [2] 31, 175). Aus $OH.C_2H_4.NH.C_6H_5$ und $CO.Cl_2$ (Otto, *J. pr.* [2] 44, 17). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 124°. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 170°, in CO_2 und Chloräthylanilin $NH(C_2H_4Cl).C_6H_5$.

Propylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_3H_7$. a. ***Normalpropylester.*** Nadeln. Schmelzp.: 57—59° (Römer, *B.* 6, 1103).

$\alpha\beta$-Dichlorpropylester $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74° (Otto, *J. pr.* [2] 44, 22). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***Isopropylester.*** Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 90° (Gumpert, *J. pr.* [2] 32, 279); 42—43° (Spica, Varda, *G.* 17, 167).

s-Dichlorisopropylester $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.CH(CH_2Cl)_2$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: 73° (Otto, *J. pr.* [2] 44, 20). Liefert mit Kalilauge die **Verbindung** $C_{10}H_{10}ClNO_2 = C_6H_5.N\begin{cases} CO.O \\ CH_2.CH.CH_2Cl \end{cases}$, lange Nadeln; Schmelzp.: 103°.

Isobutylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_7H_6NO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 80°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 216° (Mylius, *B.* 5, 973). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Suberylester $C_{14}H_{19}NO_2 = NH(C_6H_5)O_2.CH_2.C_7H_{13}$. Nadeln (aus Alkohol von 98%). Schmelzp.: 85° (Markownikow, *Ж.* 25, 371). Leicht löslich in absol. Alkohol und in Aether.

Aethylenester $C_{16}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_2H_4$. *B.* Aus Glykol und Phenylcarbonimid (Snape, *B.* 18, 2430). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157,5°.

Glycerinester $C_{24}H_{23}N_3O_6 = [NH(C_6H_5).CO_2]_3.C_3H_5$. *B.* Bei raschem Aufkochen von 1 Mol. Glycerin mit 3 Mol. Phenylcarbonimid (Tesmer, *B.* 18, 969). Man wäscht das Produkt mit Benzol, dann mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—180°. Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol. Wird beim Kochen mit Baryt oder Salzsäure nur wenig zersetzt.

Erythritester $C_{32}H_{30}N_4O_8 = (C_7H_6NO_2)_4.C_4H_6$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Erythrit (Tesmer, *B.* 18, 970). — Mikrokrystallinisch. Schmilzt bei 215° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Quercitester $C_{41}H_{37}N_5O_{10} = [NH(C_6H_5).CO_2]_5.C_6H_7$. *B.* Aus Quercit und Phenylcarbonimid bei 165° (Tesmer, *B.* 18, 2606). Man löst das Produkt in Benzol und fällt mit Ligroïn. — Amorph. Schmelzp.: 120—140°. Unlöslich in Ligroïn, zerfliefst in allen anderen Lösungsmitteln.

Mannitester $C_{41}H_{39}N_5O_{11} = (C_7H_6NO_2)_5.C_6H_8.OH$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Mannit (Tesmer, *B.* 18, 970). — Wird gegen 250° weich und schmilzt unter Gasentwickelung bei 260°. Sehr beständig.

Dulcitester $C_{41}H_{39}N_5O_{11} = (C_7H_6NO_2)_5.C_6H_8.OH$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Dulcit (Tesmer, *B.* 18, 971). — Schmilzt unter Gasentwickelung gegen 250—252°. Sehr schwer löslich.

Phenylcarbamidsaccharin $C_6H_{10}O_5 + 5C_6H_5.N.CO$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von Saccharin $C_6H_{10}O_5$ (s. Bd. I, 785) mit Phenylcarbonimid auf 165° (Tesmer, *B.* 18, 2607). Man kocht das Produkt mit Wasser und Alkohol aus und löst es dann in Aceton. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 230—240°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol, etwas leichter in Aceton, sehr leicht in heifsem Anilin. Wird von Baryt bei 160° glatt in CO_2, Anilin und Saccharinsäure zerlegt.

Phenylcarbamidmetasaccharin $C_6H_{10}O_5 + 4C_6H_5.N.CO$. *B.* Aus Metasaccharin und $C_6H_5.N.CO$ bei 165° (Tesmer, *B.* 18, 2608). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 210°. Leicht löslich.

Phenylcarbamidisosaccharin $C_6H_{10}O_5 + 4C_6H_5.NCO$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: 181° (TESMER, *B.* 18, 2609). Leicht löslich.

p-Bromcarbanilsäure $C_7H_6BrNO_2$. **Methylester** $C_8H_8BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 124° (DENNSTEDT, *B.* 13, 229). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_9H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und p-Bromanilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 229). Aus Carbanilsäureäthylester und Bromwasser (BEHREND, *A.* 233, 7). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84—85° (D.); 81° (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

2,4-Dibromcarbanilsäuremethylester $C_8H_7Br_2NO_2 = NH(C_6H_3Br_2).CO_2.CH_3$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Carbanilsäuremethylester mit 3 Thln. Vitriolöl, bis CO_2 aufzutreten anfängt, verdünnt mit Wasser und lässt mit überschüssigem Bromwasser stehen (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 34, 423). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5°. Beim Erwärmen mit Vitriolöl werden CO_2 und 2,4-Dibromanilin gebildet.

Nitrocarbanilsäureäthylester $C_9H_{10}N_2O_4 = NH[C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Beim Kochen von in Chloroform gelöstem o-Nitranilin mit Chlorameisensäureester (RUDOLPH, *B.* 12, 1295). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 58°.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Aus gleichen Theilen p-Nitranilin und Chlorameisensäureäthylester bei 120—130° (HAGER, *B.* 17, 2625). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Carbanilsäureester (BEHREND, *A.* 233, 9). Man löst 4 g p-Nitrophenylthiourethan in 25 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,3), verdünnt auf 137 ccm, gießt in 183 ccm einer 20procentigen Lösung von rothem Blutlaugensalz und lässt einige Tage stehen (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2369). — Lange, seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (H.); 127° (B.); 132° (J., KL.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol.

Dinitrocarbanilsäure $C_7H_5N_3O_6 = NH.C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$. a. ***2,4-Dinitroderivat.*** **Methylester** $C_8H_7N_3O_6 = C_7H_4N_3O_6.CH_3$. *B.* Aus Phenylcarbamidsäuremethylester und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) (ROMBURGH, *R.* 10, 136). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 127°. Sehr schwer löslich in CS_2 und Ligroïn.

Aethylester $C_9H_9N_3O_6 = NH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von o- oder p-Nitrocarbanilsäureester in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (HAGER, *B.* 17, 2629). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in CO_2, NH_3 und Tetranitrodiphenylamin. Mit Schwefelammonium entsteht p-Nitro-o-Aminophenylurethan $NH_2.C_6H_3(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$. Mit Sn + HCl entsteht Aminophenylenharnstoff $NH_2.C_6H_3(NH)_2.CO$.

b. ***Dinitrocarbanilsäure.*** **Aethylester** $C_9H_9N_3O_4 = C_7H_4N_3O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Thiocarbanilsäureester $NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5$ und koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 10, 691). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

2,4,6-Trinitrocarbanilsäure $C_7H_4N_4O_8 = C_6H_2(NO_2)_3NH.CO_2H$. **Methylester** $C_8H_6N_4O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.CO_2.CH_3$. *B.* Man trägt die Lösung von 1 Thl. Phenylcarbamidsäuremethylester in 5 Thln. Vitriolöl in überschüssige rauchende HNO_3 ein (ROMBURGH, *R.* 10, 138). — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in NH_3. — $C_8H_5N_4O_8.K$. — Verbindung mit Dimethylamin $C_8H_6N_4O_8.NH(CH_3)_2$. Schmilzt bei 138° unter Zersetzung.

Aethylester $C_9H_8N_4O_8 = C_7H_3N_4O_8.C_2H_5$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (R.). Beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 180° entstehen CO_2, C_2H_5Cl und $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. — $K.C_9H_7N_4O_8$. — Verbindung mit Dimethylamin $C_9H_8N_4O_8.NH(CH_3)_2$. Schmelzp.: 129°.

2,4-Dibrom-6-Nitrocarbanilsäuremethylester $C_8H_6Br_2N_2O_4 = NH(C_6H_2Br_2.NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 2,4-Dibromcarbanilsäuremethylester in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 34, 425). — Seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Liefert beim Erhitzen mit wässerigem NH_3, im Rohr, 2,4-Dibrom-6-Nitranilin.

Methylphenylcarbamidsäureäthylester (**Methylphenylurethan**) $C_{10}H_{13}NO_2 = N(CH_3)(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorameisensäureäthylester in ein abgekühltes Gemisch aus Methylanilin und viel Aether (GEBHARDT, *B.* 17, 3042). — Flüssig. Siedep.: 243—244°. Wird von Anilin bei 200° nicht angegriffen.

Chlorid $C_8H_8ClNO = N(CH_3)(C_6H_5).COCl$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Methylanilin (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1165). — Quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol; vgl. *J.* 1881, 335). Schmelzp.: 88°; Siedep.: 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylcarbamidsäureäthylester (**Diphenylurethan**) $C_{15}H_{15}NO_2 = N(C_6H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisenester und Diphenylamin (MERZ, WEITH, *B.* 5, 284). Man behandelt das Rohprodukt mit Benzol, verdunstet die Benzollösung, presst den Rückstand ab und krystallisirt ihn aus Fuselöl um (HAGER, *B.* 18, 2574). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°.

Hexabromdiphenylurethan $C_{15}H_9Br_6NO_2 = N(C_6H_2Br_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Diphenylurethan (HAGER, *B.* 18, 2577). — Lange, hellgrünlichbraune Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in Alkohol.

Nitrodiphenylcarbamidsäureäthylester $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4(NO).N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Rothbraune Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89° (BRIDGE, *A.* 277, 103).

Dinitrodiphenylurethan $C_{15}H_{13}N_3O_6 = N(C_6H_4.NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Eintragen von Diphenylurethan in kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,44) (HAGER, *B.* 18, 2574). Man fällt mit Wasser und löst den Niederschlag in wenig heifsem Benzol. Beim Erkalten krystallisirt das p-Derivat aus. — Syrup. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abspaltung einer bei 141—143° siedenden Flüssigkeit $C_6H_{10}O$ (?). Alkalien spalten o-Dinitrodiphenylamin ab.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Siehe das o-Derivat (HAGER, *B.* 18, 2576). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

p-Diaminodiphenylurethan $C_{15}H_{17}N_3O_2 + H_2O = N(C_6H_4.NH_2)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von p-Dinitrodiphenylurethan mit Sn und HCl (HAGER, *B.* 18, 2576). — Violette Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 101° unter Gasentwickelung.

Chlorid $N(C_6H_5)_2.CO.Cl$. Siehe S. 381.

Aethylendicarbanilsäurediäthylester $C_{20}H_{24}N_2O_4 = C_2H_4[N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Chlorid $C_2H_4[N(C_6H_5).COCl]_2$ (S. 380) und Natriumäthylat (HANSSEN, *B.* 20, 785). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87—88°.

Trimethylendicarbanilsäurediäthylester $C_{21}H_{26}N_2O_4 = C_3H_6[N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Chlorid $C_3H_6[N(C_6H_5).COCl]_2$ (s. u.) und Natriumäthylat (HANSSEN, *B.* 20, 783). — Strahlige Krystallmasse. Schmelzp.: 56°.

Chlorid $C_{17}H_{16}Cl_2N_2O_2 = C_3H_6[N(C_6H_5).COCl]_2$. *B.* Entsteht, neben $C_3H_6(N.C_6H_5)_2.CO$, beim Versetzen einer Benzollösung von Diphenyltrimethylendiamin mit (2 Mol.) $COCl_2$ (HANSSEN, *B.* 20, 782). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°.

Acetylphenylcarbamidsäure $C_9H_9NO_3 = N(C_6H_5.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz $C_9H_8NO_3.Na$ entsteht beim Ueberleiten von CO_2 über die Natriumverbindung des Acetanilids (SEIFERT, *B.* 18, 1358). — Das **Natriumsalz** ist ein Krystallpulver, das, beim Schütteln mit Aether und Wasser, in Acetanilid und $NaHCO_3$ zerfällt. Das trockene Salz verliert schon unter 100° CO_2; beim Erhitzen auf 110° entsteht etwas malonanilsaures Natrium $NH(C_6H_5).CO.CH_2.CO_2Na$.

Phenylcarbonimid (**Carbanil, Phenylisocyanat**) $C_7H_5NO = C_6H_5.N.CO$. *B.* Bei der Destillation von Oxamelanil $C_{15}H_{11}N_3O_2$ (HOFMANN, *A.* 74, 9). Bei der Destillation des Oxanilids $C_2O_2(NH.C_6H_5)_2$ für sich oder besser mit P_2O_5 (HOFMANN, *A.* 74, 33). Bei der Destillation von Oxanilsäurechlorid (ASCHAN, *B.* 23, 1825). $C_6H_5.NH.C_2O_2.Cl = C_6H_5.N.CO + HCl + CO$. Aus Carbanilid und P_2O_5 (HOFMANN, *J.* 1858, 348). Bei der Destillation von Carbanilsäureester mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 3, 655). Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über geschmolzenes Carbanilid oder einfacher über salzsaures Anilin (HENTSCHEL, *B.* 17, 1284) (bei 140° getrocknet), unter Druck (H. RICHTER, *Dissertation*). $2C_6H_5.NH_2 + 2COCl_2 = 2C_6H_5.N.CO + 4HCl$ (Darstellung von Phenylcarbonimid). Beim Versetzen einer Lösung von Diazobenzolsulfat mit KCNO und dann mit Kupferpulver (GATTERMANN, *B.* 23, 1225; 25, 1086). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit HgO (KÜHN, LIEBERT, *B.* 23, 1536). — Stark riechende und heftig zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 166° bei 769 mm (HOFMANN, *B.* 18, 764). Spec. Gew. = 1,092 bei 15°. Zerfällt durch Wasser in CO_2 und Carbanilid. Wird durch Triäthylphosphin oder Pyridin in Diphenyldiisocyanat umgewandelt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit trockenen Salzen (Kaliumacetat, Natriumformiat, Na_2CO_3), in Triphenylisocyanurat um. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Chlor oder Brom. Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, welches, durch Glühen mit Zinkstaub, Methylanilin liefert. Verbindet sich mit Alkoholen zu Carbanilidsäureestern; mit Ammoniak, Alkoholbasen, Säureamiden (primären: $C_2H_3O.NH_2$ und sekundären: $C_2H_3O.NH.C_6H_5$), Aminosäuren u. s. w. zu substituirten Harnstoffen. Verhalten zu Amidinen s. Bd. I, S. 1158. Verbindet sich mit Phenol zu Carbanilidsäurephenylester; verbindet sich **nicht** mit Pikrinsäure. Vereinigt sich, bei Gegenwart von $AlCl_3$, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und den Aethern der Phenole,

unter Bildung von Säureaniliden (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 301). Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anilin (GUMPERT, *J. pr.* [2] 31, 121). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° entstehen CO_2 und Acetanilid. Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Phenylcarbonimid und Benzol entsteht Benzanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$. Ebenso verhalten sich die Homologen des Benzols, und zwar erfolgt hierbei der Eintritt der Gruppe $CO_2.NH.C_6H_5$ in die p-Stelle des Kohlenwasserstoffes, man erhält also mit Toluol p-Toluylsäureanilid $CH_3.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (LEUCKART, *B.* 18, 875). Die Reaktion gelingt aber nicht mit den Cl-, Br-, NO_2- oder CN-Derivaten des Benzols. Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Phenylcarbonimid und Phenoläthern entstehen Anilide alkylirter Oxysäuren (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2338). $C_6H_5.NCO + C_6H_5.OCH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (Anilide des Methylätherderivates der o- und p-Oxybenzoësäure). Phenylcarbonimid verbindet sich mit Isatin.

Chlorid $C_7H_5NO.Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. Phenylcarbonimid in 10—15 Thln. $CHCl_3$ (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 294). — Krystalle. Aeufserst unbeständig. Zerfällt leicht in Chlor und $C_6H_5.N.CO$. Mit Wasser entsteht bald Carbanilid.

Bromid $C_7H_5NO.Br_2$. Krystalle (GUMPERT). Zerfällt an der Luft leicht in Brom und $C_6H_5.N.CO$.

$C_7H_5NO.HCl$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Phenylcarbonimid (HENTSCHEL, *B.* 18, 1178). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 45°.

Verbindung mit Phosgen. $2C_6H_5N.CO + COCl_2 = ClCO.N(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).COCl$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf Phenylcarbonimid (LEUCKART, *B.* 18, 874; vgl. HENTSCHEL, *B.* 17, 1284). — Feste Masse. Zerfällt bei 100° in $COCl_2 + C_6H_5.NCO$. — Ist ein blofses Gemenge (HENTSCHEL, *B.* 18, 1178).

Diphenyldiisocyanat $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Carbanil, mit einigen Tropfen Triäthylphosphin in Berührung, wandelt sich in diese polymere Modifikation um (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 57). Entsteht leichter beim Kochen von Phenylcarbonimid mit Pyridin, (SNAPE, *Soc.* 49, 254). — Kleine, quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (HOFMANN, *B.* 4, 246). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Weingeist. Geht beim Erhitzen wieder in Carbanil über. Verbindet sich beim Kochen mit Alkohol zu Diphenylallophansäureester. Verbindet sich mit Phenol bei 150° zu carbanilsaurem Phenylester $NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. Alkoholisches Ammoniak erzeugt sofort β-Diphenylbiuret; mit Anilin entsteht α-Triphenylbiuret.

Phenylisocyanursäure $C_9H_7N_3O_3 = N\langle{C(OH).N \atop CO.N(C_6H_5)}\rangle C.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylammelin (s. d.) mit rauch. HCl auf 150—160° (RATHKE, *B.* 20, 1070; 21, 868). $C_{21}H_{17}N_5O + 2H_2O = C_9H_7N_3O_3 + 2NH_2.C_6H_5$. — Platte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 285—289°. Leicht löslich in NH_3 und in heifsem Wasser. — $Ag.C_9H_6N_3O_3$. Amorpher Niederschlag, der sich allmählich in glänzende, quadratische Blättchen umwandelt.

Dieselbe (?) **Phenylisocyanursäure** $C_6H_5.N\langle{CO.NH \atop CO.NH}\rangle CO$ (?) entsteht bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen auf 150° von Phenylammelin mit konc. HCl (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 11, 8). $C_9H_9N_5O + 2H_2O = C_9H_7N_3O_3 + 2NH_3$. — Glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 240°, dabei theilweise sublimirend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Wird von konc. HCl, bei 200°, in Anilin, CO_2 und NH_3 zerlegt. — $Ba(C_9H_6N_3O_3)_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_9H_6N_3O_3$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_5N_3O_3$. Pulveriger Niederschlag.

Diphenyl-o-Isocyanursäure $C_{15}H_{11}N_3O_3 = OH.C\langle{N(C_6H_5).CO \atop N \quad CO}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von a-Triphenylmelamin mit koncentrirter Salzsäure auf 150° (HOFMANN, *B.* 18, 3230). $C_{21}H_{18}N_6 + 3H_2O = C_{15}H_{11}N_3O_3 + 2NH_3 + C_6H_5.NH_2$. Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in NH_3 und fällt die filtrirte Lösung mit HCl. — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 261°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 280° in CO_2, NH_3 und Anilin zerlegt. — $Ag.C_{15}H_{10}N_3O_3$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$.

Triphenylcyanurat $C_{21}H_{15}N_3O_3 = (C_6H_5.OCN)_3$. *B.* Man leitet Chlorcyan (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275) oder besser Cyanurchlorid (CLAËSSON, *B.* 18 [2] 499; HOFMANN, *B.* 18, 765; 19, 2083) in eine Lösung von Natriumphenylat in absolutem Alkohol, filtrirt vom Kochsalz ab und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Oel wird destillirt, bis ein Tropfen des Rückstandes erstarrt. Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorcyanurdiamid auf ein Gemenge von Phenol und Phenolnatrium (OTTO, *B.* 20, 2240).

$(CN)_3(NH_2)_2Cl + 2C_6H_5.OH + C_6H_5.ONa = C_{21}H_{15}N_3O_3 + NaCl + 2NH_3$. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Destillirt zum gröfseren Theile unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löslich in Benzol. Wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren kaum angegriffen; erst beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, auf 180° erfolgt Spaltung in Phenol und Cyanursäure.

Triphenylisocyanurat $(C_7H_5NO)_3 = C_6H_5.N\langle\begin{smallmatrix}CO.N(C_6H_5)\\CO.N(C_6H_5)\end{smallmatrix}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von Triphenylisomelamin mit Alkohol und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 3, 268). $(CN.NH.C_6H_5)_3 + 3H_2O = (C_6H_5N.CO)_3 + 3NH_3$. Bei dreistündigem Erhitzen von 3 Thln. Phenylcarbonimid mit 1 Thl. trockenem Kaliumacetat auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 765). — Prismen. Schmelzp.: 274—275° (H., *B.* 18, 3225). Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Verflüchtigt sich zum gröfsten Theile unzersetzt.

Bromphenylcarbonimid (Bromphenylisocyanat) $C_7H_4BrNO = CO.N.C_6H_4Br$.

a. ***m-Bromderivat.*** *B.* Aus m-Bromanilin, gelöst in Benzol, und $COCl_2$ (H. RICHTER, *Dissertation*). — Flüssig. Siedep.: 220°.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Aus dem p-Bromcarbanilidsäureäthylester und P_2O_5 (DENNSTEDT, *B.* 13, 228). — Schmelzp.: 39°; Siedep.: 226°. Leicht löslich in Aether.

Di-p-Bromphenyldicarbonimid $(CO.N.C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Berühren von p-Bromphenylcarbonimid mit Triäthylphosphin (DENNSTEDT). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 199°. Wenig löslich in kochendem, absolutem Aether. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Alkohol, in Dibromdiphenylallophansäureester um. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Dibromdiphenylbiuret.

Phenylharnstoff $C_7H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Eindampfen eines Gemenges von Kaliumcyanat und Anilinsulfat (HOFMANN, *A.* 57, 265). Bei der Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf Anilin (HOFMANN, *A.* 70, 130). Beim Einleiten von Cyansäuredampf in trockenes Anilin (HOFMANN). Aus Phenylcarbonimid und NH_3 (HOFMANN, *A.* 74, 13). Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von (3 Mol.) Anilin auf Knallquecksilber, in der Kälte, neben Diphenylguanidin (STEINER, *B.* 8, 518). Beim Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Anilin auf 150—170° (FLEISCHER, *B.* 9, 995). $CO(NH_2)_2 + C_6H_5(NH_2) = NH(C_6H_5)CO.NH_2 + NH_3$. — *D.* Man vermischt äquivalente Mengen Kaliumcyanat und salzsaures Anilin u. s. w. (WEITH, *B.* 9, 820). — Nadeln. Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1874, 798). Schmelzp.: 147° (STEINER). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Verbindet sich nicht mit Salpetersäure oder Oxalsäure. Zerfällt, beim Erhitzen auf 150°, in CO_2, NH_3 und s-Diphenylharnstoff. $2NH_2.CO.NH(C_6H_5) = CO(NH.C_6H_5)_2 + CO(NH_2)_2$ (HOFMANN; STEINER). Geht, beim Erhitzen mit 1 Mol. Anilin auf 180—190°, in Diphenylharnstoff über. Löst sich in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure unter Bildung von p-Anilinsulfonsäure und Sulfocarbanilsäure $SO_3H.C_6H_4.NH.CO_2H$ (HENTSCHEL, *B.* 18, 978). Beim Erwärmen mit Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2.Cl$ entstehen Phenylallophansäureester und Phenylparabansäure. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol auf 150°, Phenylurethan, NH_3, Anilin und Harnstoff (HOFMANN, *B.* 18, 3228). Liefert mit Acetessigsäureäthylester die Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NC(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (?). *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 140—150° von 10 g Phenylharnstoff mit 20 g Acetessigsäureäthylester und 10 ccm Aether (BEHREND, *A.* 233, 2). $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2.CO.NH.C_6H_5 = C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O$. Man wäscht das Produkt mit verdünnter Kalilauge, löst es dann in Aether und verdunstet die vorher entwässerte, ätherische Lösung. — Dickflüssiges, gelbes Oel. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von alkoholischem Kali zerlegt nach der Gleichung: $C_{13}H_{16}N_2O_3 + 4KOH + H_2O = 2K_2CO_3 + C_2H_5.OH + NH_3 + NH_2.C_6H_5 + CO(CH_3)_2$. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Carbanilsäureester u. s. w. $C_{13}H_{16}N_2O_3 + HCl + 2H_2O = NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl + CO_2 + CO(CH_3)_2$.

p-Bromphenylharnstoff $C_7H_7BrN_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus Phenylharnstoff, gelöst in Eisessig, und Brom (PINNOW, *B.* 24, 4172). — Silberglänzende Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 260°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Dibromphenylharnstoff $C_7H_6Br_2N_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_3Br_2$. Schmelzp.: 201° (WERNER, *B.* 25, 62).

Tribromharnstoff $C_7H_5Br_3N_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_2Br_3$. Schmilzt oberhalb 270° (WERNER, *B.* 25, 63).

m-Nitrophenylharnstoff $C_7H_7N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf eine ätherische Lösung von m-Nitranilin (HOFMANN, *A.* 67, 156; 70, 137). — Lange, gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser).

a-Methylphenylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Methylanilin und Kaliumcyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 2095). — Lange, breite, sehr dünne, gestreifte, fettglänzende Rhomben (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (aufser Wasser und Ligroïn).

Dimethylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = N(CH_3)_2.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Anilin mit Dimethylharnstoffchlorid $N(CH_3)_2.COCl$ (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1163). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dimethylaminophenylharnstoff $C_9H_{13}N_3O = N(CH_3)_2.NH.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Dimethylhydrazin $N(CH_3)_2.NH_2$ (RENOUF, *B.* 13, 2172). — Doppelpyramiden. Schmelzp.: 108°. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Phenylcarbonimid und Dimethylhydrazin.

Aethylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O$. a. ***aa-Aethylphenylharnstoff*** $NH_2.CO.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *B.* Aus salzsaurem Aethylanilin und Kaliumcyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 2095). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 62°. Aeufserst löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***(s)-ab-Aethylphenylharnstoff*** $NH(C_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Aethylcarbonimid und Anilin (WÜRTZ, *Bl.* [1862] 4, 203). — Kleine Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 99°.

Nitrosoäthylphenylharnstoff $C_9H_{11}N_3O_2 = N(NO)(C_2H_5)CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von ab-Aethylphenylharnstoff mit HCl und etwas überschüssigem Natriumnitrit und fällt mit Wasser (E. FISCHER, *A.* 199, 286). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 59,5°. Liefert, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung, neben Aethylphenylharnstoff, eine kleine Menge Aethylphenylhydrazinharnstoff $NH(C_6H_5).CO.N(C_2H_5)(NH_2)$. Letzterer zerfällt, beim Erhitzen mit rauch. Salzsäure auf 100°, in CO_2, Anilin und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH.NH_2$.

Acetalylphenylharnstoff $C_{13}H_{20}N_2O_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Aminoacetal (FRITSCH, *B.* 26, 427). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 55°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entsteht eine Verbindung $C_9H_8N_2O$ (s. u.).

Verbindung $C_9H_8N_2O = CO\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5).CH \\ \diagdown NH \text{——} CH\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Acetalylphenylharnstoff mit 2 Thln. H_2SO_4 und 4 Thln. Wasser (FRITSCH, *B.* 26, 427). — Krümelige Masse (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Zerfliefslich.

N-Methylderivat $C_{10}H_{10}N_2O = C_9H_7N_2O.CH_3$. Atlasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 216° (FRITSCH). Unlöslich in Wasser.

Aethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}N_3O = NH(C_2H_5).NH.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Phenylcarbonimid verbindet sich, in Gegenwart von viel (10 Vol.) Aether, lebhaft mit Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 295). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 111—112°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in kalten verdünnten Säuren (Unterschied von Carbanilid) und daraus durch Alkalien fällbar. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Aethylhydrazin und Phenylcarbonimid. — Versetzt man eine neutrale, schwefelsaure Lösung von Aethylphenylsemicarbazid mit Natriumnitritlösung, so scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, offenbar das Nitrosoderivat $NH(C_6H_5).CO.NH.N(NO)C_2H_5$. Dasselbe wird von Alkalien sofort zerlegt unter Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung von Anilin.

Diäthylphenylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Diäthylamin und Phenylcarbonimid (GEBHARDT, *B.* 17, 3039. — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol.

Anilinopropylharnstoff $C_{10}H_{15}N_3O = C_6H_5.NH.C_3H_6.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Trimethylenphenyldiamin-Monohydrochlorid und KCON (GOLDENRING, *B.* 23, 1173). — Nadeln. Schmelzp.: 96—98°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn. Beim Erhitzen entsteht Trimethylenphenylharnstoff.

Isoamylphenylharnstoff $C_{12}H_{18}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.CH_2.C(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (FREUND, LENZE, *B.* 23, 2867; 24, 2158). Unlöslich in Ligroïn.

ab-Pseudohexylphenylharnstoff $C_{13}H_{20}N_2O = C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenylcarbonimid mit Pseudohexylamin (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 194). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

ab-Phenyl-2,2-Dimethobutylharnstoff $NH(C_6H_5).CO.NH.CH_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Thioharnstoff und HgO (ESCHERT, FREUND, *B.* 26, 2493). — Schmelzp.: 103—105°.

ab-Phenylnonylharnstoff $C_{16}H_{26}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.CH_2.CH(CH_3).C_6H_{13}$. Lange Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 63° (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3359). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Ligroïn und Benzol, unlöslich in kaltem Eisessig.

Phenylseptdekylharnstoff $C_{24}H_{42}N_2O = NH(C_{17}H_{35}).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus $C_{17}H_{35}N.CO$ und Anilin (TURPIN, *B.* 21, 2492). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 99°.

ab-Allylphenylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O = NH(C_3H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Behandeln von Allylphenyloxalylharnstoff mit Baryt (MALY, *Z.* 1869, 263). $CO\langle{}^{N.C_3H_5}_{N.C_6H_5}\rangle C_2O_2 + 2H_2O = CO.N_2H_2(C_3H_5)(C_6H_5) + C_2H_2O_4$. — Nadeln. Schmelzp.: 96—97°.

Allylisobutylphenylharnstoff $C_{14}H_{20}N_2O = C_3H_5.N(C_4H_9).CO.NH.C_6H_5$. Faserige Krystallmasse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 37—39° (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3044). Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn und Benzol.

ab-Propargylphenylharnstoff $C_{10}H_{10}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.CH_2.C:CH$. *B.* Man versetzt eine konc. wässerige Lösung von Propargylaminoxalat mit Phenylcarbonimid und dann, unter Eiskühlung, mit konc. Pottaschelösung (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3042). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Ligroïn.

Aethylenphenylharnstoff $C_9H_{10}N_2O = CO\langle{}^{N(C_6H_5)}_{NH}\rangle C_2H_4$. *B.* Man dampft eine wässerige Lösung von Aethylenphenyldiaminhydrochlorid und KCON ein und erhitzt den Rückstand auf 130° (NEWMAN, *B.* 24, 2192). — Blätter (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und CS_2, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroïn.

Trimethylenphenylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O = CO\langle{}^{N(C_6H_5).CH_2}_{NH.CH_2.CH_2}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von Anilinopropylharnstoff von 120 bis auf 240° (GOLDENRING, *B.* 23, 1173). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—215°. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Verbindung $C_{11}H_{15}N_3O = CO\langle{}^{N(C_6H_5).CH(CH_3)}_{NH\ .\ CH(CH_3)}\rangle NH$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von $C_6H_5.N.CO$ in wasserfreiem Aether mit der Lösung von Aldehydammoniak in möglichst wenig absol. Alkohol und trocknem Aether (DIXON, *Soc.* 61, 521). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 199—200° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und CS_2. Wird durch Erwärmen mit verd. HCl in Phenylharnstoff, NH_3 und Aldehyd zerlegt.

Aethenyldiphenylureïd $C_{16}H_{16}N_4O_2 = NH(C_6H_5).CO.N:C(CH_3).NH.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Phenylcarbonimid in eine mit (1 Mol.) Natronlauge versetzte Lösung von salzsaurem Aethanamidin (PINNER, *B.* 23, 2923). — Feine Nädelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 169°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Aceton. Beim Kochen mit Essigsäure (von 50%) entsteht ab-Phenylacetylharnstoff.

Propenyldiphenylureïd $C_{17}H_{18}N_4O_2 = NH(C_6H_5).CO.N:C(C_2H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Propanamidin, (1 Mol.) Natronlauge und $C_6H_5.N.CO$ (PINNER, *B.* 23, 2924). — Nädelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 169—170°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Butenyldiphenyldiureïd $C_{18}H_{20}N_4O_2 = NH(C_6H_5).CO.N:C(C_3H_7).NH.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 169° (PINNER, *Imidoäther*, 120). Löslich in 4—5 Thln. Aceton.

Diphenylharnstoff $C_{13}H_{12}N_2O$. a. ***ab-(s)-(α)-Diphenylharnstoff (Carbanilid)*** $CO(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Anilin oder Wasser (HOFMANN, *A.* 74, 15). Beim Erhitzen von Phenylharnstoff (s. S. 376). Aus Anilin und $COCl_2$ (HOFMANN, *A.* 70, 138). Aus Thiocarbanilid und alkoholischem Kali (HOFMANN, *A.* 70, 148). Beim Erhitzen von Cyanursäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (CLAUS, *A.* 179, 126). Beim Durchleiten von Acetanilid durch ein rothglühendes Rohr (NIETZKI, s. Acetanilid S. 361). Aus Carbanilidsäureester und Anilin bei 160° oder beim Kochen dieses Esters mit koncentrirter Kalilauge (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 160). $2NH(C_6H_5)CO.OC_2H_5 + H_2O = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2C_2H_6O + CO_2$. Beim Erhitzen von Anilin mit Orthokohlensäureäthyläther $C(OC_2H_5)_4$ auf 280° (BENDER, *B.* 13, 699). Aus Phenylcarbonat $CO_3(C_6H_5)_2$ und Anilin bei 150—180° (ECKENROTH, *B.* 18, 516). Beim Erhitzen von Silberformanilid (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* 12, 501). $2C_6H_5.N(CHO).Ag = C_{13}H_{12}N_2O + CO + Ag_2$. — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Harnstoff mit 3 Thln. Anilin auf 150—170° (BAEYER, *A.* 131, 252) oder besser: gleiche Moleküle Phenylharnstoff und Anilin werden

auf 180—190° erhitzt (WEITH, *B.* 9, 821). Man leitet $CO.Cl_2$ in ein Gemenge von Anilin und Wasser, kocht den erhaltenen Niederschlag mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus, destillirt ihn dann und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 499). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (WEITH). Siedep.: 260° (HENTSCHEL). Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 3—4stündigem Kochen, für sich, zum gröfsten Theil in Triphenylguanidin, CO_2 und etwas Anilin (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 585; BARR, *B.* 19, 1765). Wird von P_2O_5 in Anilin und Phenylcarbonimid gespalten. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150° werden 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Harnstoff gebildet. (Eine analoge Spaltung scheinen alle substituirten Harnstoffe zu erleiden (CLAUS, *B.* 9, 693).) Liefert, bei der Destillation mit (trockenem) Natron oder Natriumäthylat, Triphenylguanidin. $COCl_2$ und $CSCl_2$ wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Carbanilid ein (W. WILL, *B.* 14, 1488). Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über geschmolzenes Carbanilid entweicht aber Phenylcarbonimid. Liefert, beim Erhitzen von 5 Thln. Vitriolöl auf 100°, p-Anilinsulfonsäure und Sulfocarbanilsäure $SO_3H.C_6H_4.NH.CO_2H$ (HENTSCHEL, *B.* 17, 1288). Erhitzt man stärker, so entsteht nur p-Anilinsulfonsäure (HENTSCHEL, *B.* 18, 977). Bei der Destillation mit Diphenylcarbonat entstehen Phenylcarbonimid und Phenol, die sich zu Carbanilidsäurephenylester vereinigen (ECKENROTH, *B.* 18, 516). $CO_3(C_6H_5)_2 + CO(NH.C_6H_5)_2 = 2CO.N.C_6H_5 + 2C_6H_5.OH = 2NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. Liefert, mit Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2Cl$, Diphenylparabansäure.

Verbindung mit Acetessigsäureäthylester $C_{19}H_{22}N_2O_4 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).C(OH.CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Acetessigsäureäthylester und s-Diphenylharnstoff mit etwas Aether auf 150° (BEHREND, *A.* 233, 11). Man behandelt das Produkt mit Aether, wäscht die Aetherlösung mit Kali, entwässert sie über $CaCl_2$ und verdunstet sie. — Oel. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Anilin u. s. w.

Chlordiphenylharnstoff $C_{13}H_{11}ClN_2O = C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4Cl$. a. ***m-Chlorderivat.*** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184° (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* 25, 1366).

b. ***p-Chlorderivat.*** Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237—238° (GOLDSCHMIDT, BARDACH).

Di-p-Chlorcarbanilid $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O = CO(NH.C_6H_4Cl)_2$. *B.* Entsteht, neben mehreren anderen Körpern, bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_4Cl)_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Alkohol, CS_2 u. s. w. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung oberhalb 270°, ohne zu schmelzen.

p-Bromcarbanilid $C_{13}H_{11}BrN_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4Br$. Silberglänzende Blätter (aus Eisessig) (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1090). Schmelzp.: 245° (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2568).

Di-p-Bromcarbanilid $C_{13}H_{10}Br_2N_2O = CO(NH.C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Brom; aus p-Bromanilin und Harnstoff bei 150—170° (W. OTTO, *B.* 2, 409) Beim Sättigen einer Lösung von p-Bromanilin in Chloroform mit $COCl_2$ (SARAUW, *B.* 15, 45). — Silberglänzende Blättchen. Beginnt bei 215—225° zu sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Tetrabromcarbanilid $C_{13}H_8Br_4N_2O = CO(NH.C_6H_3Br_2)_2$. *B.* Aus ab-Diphenylthioharnstoff mit Alkohol und Brom bei 100° (OTTO, *B.* 2, 410). — Nadeln. Schwer löslich. Sublimirt, ohne zu schmelzen.

Nitrocarbanilid $C_{13}H_{11}N_3O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus m-Nitrophenylthioharnstoff und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). Aus Phenylcarbonimid und m-Nitranilin (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 322). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 197° (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2573); 198,5° (L.).

b. ***p-Nitroderivat.*** Kleine Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 202° (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2571); 212° (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 322).

Di-m-Nitrocarbanilid $C_{13}H_{10}N_4O_5 = CO[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Thioharnstoff $CS.(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ und PbO (BRÜCKNER). Aus m-Nitroanilin und $COCl_2$ bei 130° (H. RICHTER, *Dissertation*). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 233° (LOSANITSCH, *B.* 16, 50). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

2,4-Tetranitrocarbanilid $C_{13}H_8N_6O_9 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Carbanilid, Diphenylguanidin oder Thiocarbanilid mit koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 10, 690; FLEISCHER, NEMES, *B.* 10, 1295). Man löst diese Körper in kalter, koncentrirter Salpetersäure und kocht dann so lange, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln (LOSANITSCH, *B.* 11, 1541). Entsteht beim Versetzen einer vorher erwärmten und wieder erkalteten Lösung von Carbanilsäuremethylester in Vitriolöl mit Salpetersäure

(spec. Gew. = 1,45), vermischt mit Vitriolöl (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 34, 426). — Gelbe Nadeln (aus koncentrirter Salpetersäure). Schmelzp.: über 200° (L.). Krystallisirt, nach HENTSCHEL, (aus Alkohol) in feinen Blättchen oder Prismen, die bei 189° schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird von Zinnchlorür zu Diaminocarbanilid $CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$ reducirt. Verbindet sich mit Basen; löst sich in Kalkwasser und alkoholischem Ammoniak unter Bildung äufserst unbeständiger Salze. Nur beim Kochen von Tetranitrocarbanilid mit alkoholischem Kali wird ein grünes Krystallpulver des Kaliumsalzes $CO.[N.K.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ erhalten. Säuren scheiden daraus wieder Tetranitrocarbanilid ab. Beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung in K_2CO_3 und 2,4-Dinitroanilin ein.

2,4,6-Hexanitrocarbanilid $C_{13}H_6N_8O_{13} = CO[NH.C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetranitrocarbanilid mit einem Gemisch aus gleichen Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) und Vitriolöl (PERKIN, *Soc.* 63, 1018). — Glänzende mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 203°, unter Zersetzung. NH_3 spaltet rasch Trinitroanilin ab.

Dichlordinitrocarbanilid $C_{13}H_8Cl_2N_4O_5 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)Cl]_2$. *B.* Beim Auflösen von Dichlordiphenylguanidin in Salpetersäure (LOSANITSCH, *Bl.* 32, 170). — Gelbe Krystalltafeln. Schmelzp.: 208—210°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

ab-m-Brom-m-Nitrocarbanilid $C_{13}H_{10}BrN_3O_3 = NH(C_6H_4Br).CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 214—215° (H. RICHTER, *Dissertation*).

Methylcarbanilid $C_{14}H_{14}N_2O = N(CH_3)(C_6H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Methylanilin und Phenylcarbonimid (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°; Siedep.: 203—205°. Sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, wenig in kaltem Alkohol und in heifsem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Zerfällt, bei der Destillation, in Methylanilin und Phenylcarbonimid (G., *B.* 17, 3036).

Methylphenyl-m-Nitrophenylharnstoff $C_{14}H_{13}N_3O_3 = C_6H_5.N(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus (2 Mol.) m-Nitranilin und (1 Mol.) $CH_3.N(C_6H_5).COCl$ bei 90° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2112). — Kleine, grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Dimethylcarbanilid $C_{15}H_{16}N_2O = CO(N.CH_3.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methylphenylharnstoffchlorid mit Methylanilin und etwas Zinkstaub, oder beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). $2Cl.CO.N(CH_3)(C_6H_5) + 2NH_3 = CO.(NCH_3,C_6H_5)_2 + CO(NH_2)_2 + 2HCl$. — Monokline Tafeln (aus Alkohol; vgl. *J.* 1881, 335). Schmelzp.: 120—121°; Siedep.: 350°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Aethylcarbanilid $C_{15}H_{16}N_2O = N(C_2H_5)(C_6H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Aethylanilin und Phenylcarbonimid (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Grofse, durchsichtige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Zerfällt, bei der Destillation, in Aethylanilin und Phenylcarbonimid (G., *B.* 17, 3036).

Diäthylcarbanilid $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NC_6H_5,C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylphenylharnstoffchlorid $COCl.N(C_6H_5,C_2H_5)$ mit Aethylanilin auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser.

Diphenyltaurocarbaminsäure $C_{15}H_{16}N_2SO_4 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Aethylenthiocarbanilid $N(C_6H_5).C\langle{S \atop N(C_6H_5)}{CH_2 \atop .CH_2}$ (ANDREASCH, *M.* 4, 134). — *D.* Man löst je 5 g Aethylenthiocarbanilid in 50 ccm Salzsäure (gleiche Volume rauchende Säure und Wasser) und trägt allmählich 2,4 g $KClO_3$ ein. Man lässt einige Stunden kalt stehen, filtrirt den gebildeten harzigen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisirt ihn aus heifsem Alkohol um.

Das Anhydrid $C_{15}H_{14}N_2SO_3$ krystallisirt (aus heifsem Alkohol) in dünnen, schimmernden Blättchen oder in glänzenden Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 186—187°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Aether, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in CO_2, Anilin und Phenylaminoisäthionsäure.

Aethylencarbanilid $C_{15}H_{14}N_2O = CO(N.C_6H_5)_2.C_2H_4$. Leitet man $CO.Cl_2$ in eine Lösung von Aethylendiphenyldiamin in Benzol ein, so scheiden sich, neben salzsaurem Aethylendiphenyldiamin, ein **Chlorid** $C_2H_4(N.C_6H_5, CClO)_2$ und Aethylencarbanilid aus (HANSSEN, *B.* 20, 784; vgl. MICHLER, KELLER, *B.* 14, 2183). Das Chlorid krystallisirt (aus Benzol) in glänzenden Prismen. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu Diphenylparabansäure oxydirt. Es schmilzt bei 167° (M., K.); 183° (H.) und liefert hierbei Aethylencarbanilid. Auch beim Erhitzen mit Alkalien bildet das Chlorid Aethylencarbanilid. Bei der

trockenen Destillation zerfällt es in $COCl_2$ und Aethylencarbanilid. Aethylencarbanilid krystallisirt (aus Alkohol) in Blättchen. Schmelzp.: 209°. Destillirbar.

Trimethylencarbanilid $C_{16}H_{16}N_2O = CO(N.C_6H_5)_2.(CH_2)_3$. *B.* Entsteht, neben dem Chloride $C_3H_6[N(C_6H_5).COCl]_2$, beim Versetzen einer Benzollösung von Trimethylendiphenyldiamin mit $COCl_2$ (HANSSEN, *B.* 20, 782). — Atlasglänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 156°.

Trimethylendicarbanilid $C_{29}H_{28}N_4O_2 = C_3H_6[N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5]_2$. *B.* Aus dem Chlorid $C_3H_6[N(C_6H_5).COCl]_2$ und Anilin (HANSSEN, *B.* 20, 783). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Wird durch Kochen mit Natronlauge oder mit verdünnten Säuren nicht verändert.

Propylendiphenylharnstoff $C_{16}H_{16}N_2O = CO\langle{N(C_6H_5).CH.CH_3 \atop N(C_6H_5).CH_2}$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3273). Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethyläthylendiphenylharnstoff $C_{17}H_{18}N_2O = CO\langle{N(C_6H_5).CH.CH_3 \atop N(C_6H_5).CH.CH_3}$. Prismen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 139—141° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3282). Schwer löslich in Ligroïn.

Carbotriphenylguanidin $C_6H_5.N:C\langle{N(C_6H_5) \atop N(C_6H_5)}\rangle CO$ s. S. 351.

b. ***aa-(a)-(β)-Diphenylharnstoff*** $NH_2.CO.N(C_6H_5)_2$. Leitet man $COCl_2$ in eine Lösung von Diphenylamin in Chloroform, so scheidet sich salzsaures Diphenylamin ab, während aus der Lösung **Diphenylharnstoffchlorid** $Cl.CO.N(C_6H_5)_2$ krystallisirt (MICHLER, *B.* 8, 1665; 9, 396; vgl. GIRARD, WILM, *Bl.* 25, 251). Das Chlorid krystallisirt (aus Alkohol) in Blättchen; Schmelzp.: 85°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zerfällt es in Diphenylamin, HCl und CO_2. Erhitzt man es, im Rohr, auf 100°, mit alkoholischem Ammoniak, so resultirt aa-Diphenylharnstoff. — Lange Krystallnadeln. Schmelzp.: 189°. Giebt, beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure, eine blaue Lösung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° oder bei der Destillation mit Kali, in Diphenylamin, CO_2 und NH_3. Bei der trockenen Destillation treten Cyansäure und Diphenylamin auf (MICHLER, *B.* 9, 715).

Diäthyldiphenylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Harnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$ und Diäthylamin (MICHLER, *B.* 9, 711). — Kleine, blätterige Krystalle. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol.

Triphenylharnstoff $C_{19}H_{16}N_2O = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylharnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$, in Chloroform gelöst, und Anilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 398). Aus Phenylcarbonimid und Diphenylamin (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Wird, durch festes Kali, in CO_2, Anilin und Diphenylamin gespalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen Carbanilid und Diphenylamin. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Carbanil $CO.N.C_6H_5$ und Diphenylamin (MICHLER, *B.* 9, 715).

Nitrotriphenylharnstoff $C_{19}H_{15}N_3O_3 = NH.C_6H_4(NO_2).CO.N(C_6H_5)_2$. a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus 1 Mol. $N(C_6H_5)_2.COCl$ und 2 Mol. m-Nitranilin bei 120° (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2121). — Sehr feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154 bis 155°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroïn.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Aus $N(C_6H_5)_2.COCl$ und p-Nitranilin (LELLMANN, BONHÖFFER). — Tafeln. Schmelzp.: 175—176°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol; fast unlöslich in Aether und Ligroïn.

Aethyltriphenylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O = N(C_2H_5, C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Harnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$ und Aethylanilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). Aus dem Chloride $N(C_2H_5, C_6H_5).COCl$ und Diphenylamin (KAUFMANN, *B.* 14, 2185). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 80° (K.).

Tetraphenylharnstoff $C_{25}H_{20}N_2O = N(C_6H_5)_2.CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylharnstoffchlorid $Cl.CO.N(C_6H_5)_2$ und (2 Mol.) Diphenylamin bei 200—220° (MICHLER, *B.* 9, 710). — *D.* Man erhitzt einige Minuten lang Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin, unter Zusatz von etwas Zinkstaub (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) bei 250° glatt in CO_2 und Diphenylamin.

ab-Acetylphenylharnstoff $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Phenylharnstoff oder Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* 8, 1181).

$CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_9H_{10}N_2O_2$. Aus Acetamid und Phenylcarbonimid (KÜHN, *B.* 17, 2882). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183°.

Acetyl-ab-Diphenylharnstoff (**Acetylcarbanilid**) $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5, C_2H_3O)$. *B.* Aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 150° (CREATH, *B.* 8, 1181). $CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = CO.N_2H(C_6H_5)_2.C_2H_3O + C_2H_3O.NH_2$. Aus Acetanilid und Phenylcarbonimid (KÜHN, *B.* 17, 2882). — Blätter (aus Wasser). Schmelzpunkt: 115°.

ab-Propionylphenylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5)CO.NH.C_3H_5O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (KÜHN, *B.* 17, 2881). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

ab-Butyrylphenylharnstoff $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_4H_7O$. *B.* Beim Kochen von Butenyldiphenyldiureïd mit Essigsäure (PINNER, *Imidoäther*, S. 124). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 99°.

ab-Isobutyrylphenylharnstoff $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.CH(CH_3)_2$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140° (PINNER). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

ab-Stearylphenylharnstoff $C_{25}H_{42}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_{18}H_{35}O$. Fettglänzende Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (PINNER). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Phenylallophansäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Phenylparabansäure, beim Erwärmen von Phenylharnstoff mit Aethoxalylchlorid (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 18). $NH(C_6H_5).CO.NH_2 + C_2H_5O.C_2O_2.Cl = C_{10}H_{12}N_2O_3 + CO + HCl$. Man löst das Produkt in möglichst wenig kochendem, absolutem Alkohol und erhält, beim Erkalten, zunächst Phenylallophansäureester, während bei längerem Stehen auch die Phenylparabansäure auskrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkalien und in koncentrirten Säuren.

Diphenylallophansäure $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO_2H$. Die Ester dieser Säure entstehen beim Behandeln von Diphenyldiisocyanat $(C_6H_5.N.CO)_2$ mit Alkoholen (HOFMANN, *B.* 4, 246). Beim Behandeln des Esters $NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ der entsprechenden Thioallophansäure mit HgO, in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak, erfolgt Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff und Bildung der Verbindung $2NH(C_6H_5)CO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + HgO$ (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32. 266).

Methylester $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_{14}H_{11}N_2O_3 . CH_3$. Schwerlösliche Krystallnadeln. Schmelzp.: 231° (HOFMANN).

Aethylester $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_{14}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98° (HOFMANN). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Spaltet sich, bei der Destillation, in Alkohol und Diphenyldiisocyanat.

$2C_{16}H_{16}N_2O_3.3HgO$. *B.* Siehe oben (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 266). — Warzenförmig vereinigte, sehr feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung entsteht der Thioallophansäureester $NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$.

Isoamylester $C_{19}H_{22}N_2O_3 = C_{14}H_{11}N_2O_3.C_5H_{11}$. Krystalle. Schmelzp.: 58° (HOFMANN). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

p-Dibromdiphenylallophansäureäthylester $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_3 = NH(C_6H_4Br).CO.N(C_6H_4Br).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Di-p-Bromphenyldiisocyanat $(CO.NC_6H_4Br)_2$ mit Alkohol (DENNSTEDT, *B.* 13, 229). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Geht, bei längerer Berührung mit Alkohol, in p-Bromcarbanilsäureester $NH(C_6H_4Br).CO_2.C_2H_5$ über.

Thiodiphenylallophansäureisoamylester $C_{19}H_{22}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.S.C_5H_{11}$. *B.* Aus Diphenyldiisocyanat und Isoamylmercaptan bei 160° (HOFMANN, *B.* 4, 248). — Lange Nadeln. Geruchlos. Schmelzp.: 70°.

Phenylbiuret $C_8H_9N_3O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Phenylharnstoff und PCl_3 (WEITH, *B.* 10, 1744). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht, durch Kochen mit Anilin, in α-Diphenylbiuret über.

Diphenylbiuret $C_{14}H_{13}N_3O_2$. a. ***α-Diphenylbiuret*** $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Bei längerem Sieden von Allophansäureäthylester oder Biuret mit Anilin (HOFMANN, *B.* 4, 265). Aus Thioallophansäureester und Anilin (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 477). Aus Phenylharnstoff und Phenylcarbonimid bei 120° (KÜHN, HENTSCHEL, *B.* 21, 504). — Krystalle. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Ueberleiten von Salzsäuregas, in Carbanil, Anilin und Cyansäure (?). Beim Erhitzen mit Anilin wird Carbanilid gebildet.

b. ***β-Diphenylbiuret*** $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Beim Uebergießen von Diphenyldiisocyanat mit alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 4, 250). — Prismen.

Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Anilin zu Carbanilid. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in Carbanil und Ammoniak ein. $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH_2 = 2C_6H_5.NCO + NH_3$.

p-Dibromdiphenylbiuret $C_{14}H_{11}Br_2N_3O_2 = NH(C_6H_4Br).CO.NH.CO.NH(C_6H_4Br)$. *B.* Aus Di-p-Bromphenyldiisocyanat $(CO.NC_6H_4Br)_2$ und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (DENNSTEDT, *B.* 13, 230). — Fest. Beginnt bei 240° zu sublimiren, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich bei 280° unter Schwärzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und in Aether.

Triphenylbiuret $C_{20}H_{17}N_3O_2$. a. ***α-Triphenylbiuret*** $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Durch längere Digestion von Diphenyldiisocyanat mit Anilin bei 100° (HOFMANN, *B.* 4, 250). Aus s-Diphenylharnstoff und Phenylcarbonimid bei 150° (KÜHN, HENTSCHEL, *B.* 21, 504). — Prismen. Schmelzp.: 147°. Zerfällt, in der Hitze, in s-Diphenylharnstoff und Phenylcarbonimid. Geht, beim Sieden mit Anilin, in Carbanilid über.

b. ***β-Triphenylbiuret.*** *B.* Entsteht bei der Destillation von rohem Carbanilsäureäthylester (SCHIFF, *B.* 3, 651). — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Phenylhydantoïn $C_9H_8N_2O_2$. a. ***α-Derivat*** $CO\langle^{NH \quad CO}_{N(C_6H_5).CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Phenylglycin und Harnstoff auf 150—160° (SCHWEBEL, *B.* 10, 2049). Man lässt äquivalente Mengen von Kaliumcyanat, Ammoniumsulfat und Phenylglycin in wässeriger Lösung einige Tage bei 40° stehen. Dann wird koncentrirt und, durch Alkohol, das Kaliumsulfat abgeschieden. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol. Löst sich sehr leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Beim Kochen mit Baryt entsteht keine Phenylhydantoïnsäure.

b. ***γ-Derivat*** $CO\langle^{N(C_6H_5)}_{NH.CH_2}\rangle CO$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen auf 120—130° von 5 g Glycin mit 12 g Phenylharnstoff (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 154—154,5°. 1 Thl. löst sich bei 10° in 105 Thln. Wasser.

Bromphenylhydantoïn $C_9H_7BrN_2O_2 = CO\langle^{N(C_6H_4Br)}_{NH.CH_2}\rangle CO$. *B.* Aus γ-Phenylhydantoïn und Brom (GUARESCHI). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180°.

β-Methyl-γ-Phenylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2 = CO\langle^{N(C_6H_5).CO}_{N(CH_3).CH_2}$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 125° von Sarkosin mit Phenylharnstoff (CUNEO, *Privatmitth.*). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Methylbromphenylhydantoïn $C_{10}H_9BrN_2O_2$. *B.* Durch Schütteln von β-Methyl-γ-Phenylhydantoïn mit Brom (CUNEO). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Methylphenylhydantoïnsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus α-Aminopropionsäure und (2 Mol.) Phenylcarbonimid (KÜHN, *B.* 17, 2884). Daneben entsteht viel Carbanilid. Das Produkt wird mit Kalilauge gekocht. $3CO.N.C_6H_5 + CH_3.CH(NH_2).CO_2H = NH(C_6H_5).CO.NH.CH(CH_3).CO_2H + 2CO.NC_6H_5 = CO\langle^{N(C_6H_5).CO}_{NH \ . \ CH.CH_3} + CO(NH.C_6H_5)_2 + CO_2$ und $CO\langle^{N(C_6H_5).CO}_{NH \ . \ CH.CH_3} + H_2O = C_{10}H_{12}N_2O_3$. — Glänzende Schuppen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether.

Verbindung mit β-Methylaminocrotonsäureanilid $C_{18}H_{19}N_3O_2 = {}^{CH_3.N.CO.NH.C_6H_5}_{CH_3.C:CH.CO.NH.C_6H_5}$ (?). *B.* Aus β-Methylaminocrotonsäureanilid und Phenylcarbonimid (BRÜHL, *B.* 25, 1873). — Nadeln. Schmelzp.: 173°.

Derivate der Thiokohlensäure. **Thiocarbanilsäureäthylester (Anilinothiocarbonsäureäthylester, Phenylthiourethan, Xanthogenanilid)** $C_9H_{11}NSO = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 = N(C_6H_5):C(SH).OC_2H_5$ (?). *B.* Aus Phenylsenföl und Alkohol bei 110—115° (HOFMANN, *B.* 2, 120; *B.* 3, 772) und sogar bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, *B.* 15, 2164) oder aus Phenylsenföl und alkoholischem Kali (R. SCHIFF, *B.* 9, 1316). Aus Aethyldioxysulfocarbonat und Anilin (HOFMANN). $(C_2H_5.CS_2O)_2 + 3C_6H_5.NH_2 = C_2H_5O.CS.NH(C_6H_5) + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_6O + H_2S + S$. — Trikline Säulen. Schmelzp.: 71—72° (LIEBERMANN, *A.* 207, 145); 68—69° (BAMBERGER, *B.* 15, 2164). Ver-

hält sich wie eine schwache Säure. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; wird aus der Lösung in Barytwasser durch CO_2 gefällt. Unlöslich in Soda. Mit Alkoholdämpfen flüchtig. Zerfällt, bei der Destillation, theilweise in Alkohol und Phenylsenföl. Diese Spaltung erfolgt vollständiger beim Behandeln mit P_2O_5, wobei aber stets auch Phenylcarbonimid gebildet wird. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° tritt Spaltung in Alkohol, Anilin, CO_2 und H_2S ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° werden Anilin, H_2S u. s. w. gebildet. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, in der Kälte, zu Phenylurethansulfid $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$ oxydirt. Dieser Körper entsteht auch beim Behandeln des Silbersalzes des Phenylthiourethans mit Jod. Mit rothem Blutlaugensalz und Kali entsteht, in der Wärme, wesentlich Oxymethenylaminothiophenoläthyläther $C_2H_5.O.C\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_4$.

$(C_9H_{10}NSO)_2Hg$. Entsteht beim Auflösen von HgO in einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan (STEPHANOWITZ, *B.* 7, 692). — Tafeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether. Vermischt man eine alkoholische Lösung des Salzes mit alkoholischer Silbernitratlösung, so fällt ein krystallinischer Niederschlag des Doppelsalzes $Hg(C_9H_{10}SO)_2 + AgNO_3$ aus. — $O_9H_{11}NSO.HgCl_2$. Nadeln (LIEBERMANN). — $(C_9H_{10}NSO)_2Pb + 2H_2O$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Esters, durch Bleiessig, in kleinen Nädelchen gefällt (LIEBERMANN). — $C_9H_{10}NSO.Ag = C_6H_5.N.C(OC_2H_5)SAg$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan mit einer ammoniakalischen, alkoholhaltigen Silberlösung als flockiger Niederschlag erhalten, der bald krystallinisch wird (L.).

Aether des Phenylthiourethans. Aus den Salzen des Phenylthiourethans können, durch Behandeln mit Alkyljodiden, Aether dargestellt werden. Diese Aether entstehen aber nicht bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf freies Phenylthiourethan (LIEBERMANN, *A.* 207, 148). — Die Aether sieden nicht ganz unzersetzt. Sie lösen sich in koncentrirter Salzsäure und werden daraus durch Wasser gefällt. Erhitzt man sie mit der Säure, so entweichen Alkylchloride, und Phenylthiourethan wird zurückgebildet. $N(C_6H_5):C(SC_2H_5).OC_2H_5 + HCl = N(C_6H_5):C(SH).OC_2H_5 + C_2H_5Cl$. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 200° werden die Aether in Anilin und Thiokohlensäureester gespalten. $N(C_6H_5):C(SC_2H_5).OC_2H_5 + H_2O = NH_2(C_6H_5) + C_2H_5O.CO.SC_2H_5$. Heifse Kalilauge zerlegt die Aether in Merkaptane, CO_2 und Carbanilid. $2N(C_6H_5).C(SC_2H_5).OC_2H_5 + 3H_2O = 2C_2H_6S + 2C_2H_6O + CO_2 + CO(NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Alkohol und Anilin auf 160° entstehen Merkaptane und Carbanilid. $N(C_6H_5).C(SCH_3).OC_2H_5 + C_6H_5.NH_2 + H_2O = CH_3(SH) + CO(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_6O$. Auch mit alkoholischem Ammoniak entstehen bei 160° Merkaptane.

Methyläther $C_{10}H_{13}NSO = C_6H_5.N:C\langle{}^{OC_2H_5}_{SCH_3}$. *D.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid bei 100° oder einfacher durch Kochen von Phenylthiourethan mit verdünnter Kalilauge und CH_3J (LIEBERMANN). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 260—265°. Liefert ein Platindoppelsalz.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NSO = C_6H_5.N:C\langle{}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$. *D.* Man kocht vier Stunden lang ein Gemisch von 25 g Phenylthiourethan, 10 g KHO, 60 g H_2O und 30 g $C_2H_5.J$ (LIEBERMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 29,5—30,5°; siedet nicht ganz unzersetzt bei 278—280° (kor.). Ungemein leicht löslich in Alkohol.

Phenylthiourethansulfid $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2 = C_6H_5N:C(OC_2H_5).S.S.C(OC_2H_5):N.C_6H_5$ (?). *B.* Durch Uebergiefsen des Silbersalzes des Phenylthiourethans mit alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 207, 159). $2NAg(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + J_2 = C_{18}H_{20}N_2S_2O_2 + 2AgJ$. Das freie Phenylthiourethan wird von warmer alkoholischer Jodlösung nur schwer angegriffen; dabei wird Schwefel gefällt, aber kein Phenylthiourethansulfid gebildet. Entsteht auch beim Behandeln von Phenylthiourethan mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 19, 1076). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu Phenylthiourethan reducirt. Wird durch warmes alkoholisches Kali fast momentan und quantitativ in Phenylthiourethan umgewandelt (JACOBSON, *B.* 19, 1813). Beim Behandeln mit trocknem HCl-Gas entstehen Phenylcarbonimid, C_2H_5Cl, S und Thiophenylurethan. Wird schon von H_2S zu Thiophenylurethan reducirt (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2364).

Thiocarbanilsäureisobutylester $C_{11}H_{15}NSO = C_7H_6NSO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim …nischen einer ätherischen Lösung von Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9.CS_2O)_2$ mit …in in der Kälte (MYLIUS, *B.* 5, 977). — Krystalle. Schmelzp.: 75°.

$C_9H_{10}ClNSO = C_2H_5O.CS.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Bei der …lkoholische Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff

oder aus p-Chlorphenylsenföl und Alkohol bei 140° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 52). — Nadeln. Schmelzp.: 102,5°. Siedet nicht ohne Zersetzung. Giebt mit P_2O_5 p-Chlorphenylsenföl.

p-Bromphenylthiourethan $C_9H_{10}BrNSO = C_2H_5.O.CS.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Bromphenylsenföl und absolutem Alkohol bei 120° (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 108° (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2371). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von rothem Blutlaugensalz + Natron zu p-Bromphenylthiourethansulfid $C_{18}H_{18}Br_2N_2S_2O_2$ oxydirt.

p-Bromphenylthiourethansulfid $C_{18}H_{18}Br_2N_2S_2O_2 = [C_6H_4Br.N.C(OC_2H_5).S-]_2$. *B.* Man verdünnt eine Lösung von 25 g p-Bromphenylthiourethan in 150 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) auf 750 ccm und giefst die Lösung allmählich in 295 ccm einer kalten 20-procentigen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2371). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°.

m-Nitrothiocarbanilsäuremethylester $C_8H_8N_2SO_3 = CH_3O.CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Kochen von m-Nitrophenylsenföl mit Holzgeist (STEUDEMANN, *B.* 16, 551). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 119—120°.

Nitrophenylthiourethan $C_9H_{10}N_2SO_3 = C_2H_5O.CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. ***m-Verbindung.*** *B.* Bei längerem Kochen von m-Nitranilin mit CS_2 und Alkohol; bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von m-Nitrodiphenylthioharnstoff $NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(NO_2)$ (LOSANITSCH, *B.* 16, 49). Beim Kochen von m-Nitrophenylsenföl mit Alkohol (STEUDEMANN, *B.* 16, 550). — Grofse, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol; löslich in Kalilauge.

b. ***p-Verbindung.*** *B.* p-Nitranilin bildet, beim Kochen mit CS_2 und Alkohol, keinen Thioharnstoff, sondern bleibt unverändert. Setzt man dem Gemisch aber Kali zu und kocht eine Woche lang, so bildet sich p-Nitrophenylthiourethan (LOSANITSCH, *B.* 15, 470). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 177—178° (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2369). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz entsteht p-Nitrophenylurethan.

Methylphenylthiocarbaminchlorid $C_8H_8ClNS = N(CH_3)C_6H_5.CSCl$. *B.* Aus Methylanilin und $CSCl_2$ (BILLETER, *B.* 20, 1631). — Scheidet sich aus den Lösungen zunächst meist ölig aus und erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Schmelzp.: 34,5—35°. Leicht löslich in Ligroïn, äufserst leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich allmählich an feuchter Luft. Liefert, mit Alkohol, das Oxyd $[CS.N(CH_3, C_6H_5)]_2O$ (s. u.). Methylanilin erzeugt den Thioharnstoff $CS[N(C_6H_5, CH_3)]_2$.

Methylphenylthiocarbaminoxyd $C_{16}H_{16}N_2S_2O = [CS.N(C_6H_5, CH_3)]_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Methylphenylthiocarbaminchlorid mit 2 Thln. Alkohol (BILLETER, *B.* 20, 1631). — Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzp.: 116,5°.

Aethylphenylthiocarbaminchlorid $C_9H_{10}ClNS$ s. S. 360.

Aethylphenylthiocarbaminoxyd $C_{18}H_{20}N_2S_2O = [CS.N(C_6H_5, C_2H_5)]_2O$. *B.* Aus Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Alkohol (BILLETER, *B.* 20, 1630). — Citronengelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 143—143,5°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 0,7 Thle. Wenig löslich in Aether und Ligroïn.

Aethylthiocarbanilsäureäthylester (Aethylphenylthiourethan) $C_{11}H_{15}NSO = N(C_2H_5).C_6H_5.CS.OC_2H_5$. (Isomer mit dem Aethyläther des Thiocarbanilsäureäthylesters). *B.* Aus $CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$ und C_2H_5ONa (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 104). — Spiefse. Schmelzp.: 18°. Siedep.: 143,6° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,066 bei 15°. Wird durch Kochen mit koncentrirter HCl nicht verändert. Beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 180° erfolgt Spaltung in CO_2, H_2S und Aethylanilin.

Phenylcarbaminthiolsäure $C_7H_7NSO = NH(C_6H_5).CO.SH$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Erhitzen der Alkylderivate des Thiocarbanilids mit 20 procentiger Schwefelsäure auf 160—180° (W. WILL, *B.* 15, 339). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + NH(C_6H_5).CO.SCH_3$. Dieselben entstehen auch bei der Einwirkung von Thiochlorameisenester auf Anilin. $ClCO.SC_2H_5 + NH_2(C_6H_5) = HCl + NH(C_6H_5).CO.SC_2H_5$. Die Ester sind fest, unlöslich in Wasser. Sie geben mit Thalliumoxydullösung einen gelbrothen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt. Mit Blei- und Silberlösung werden farblose Niederschläge erhalten.

Methylester $C_8H_9NSO = C_7H_6NSO.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 83—84° (WILL). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich unzersetzt in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kali, in CO_2, Anilin und Methylmerkaptan. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, Methylmerkaptan und Phenylharnstoff; mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff.

Aethylester $C_9H_{11}NSO = C_7H_6NSO.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Merkaptan (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 272). — Nadeln. Schmelzp.: 73° (WILL). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Isoamylester $C_{12}H_{17}NSO = C_7H_6NSO.C_5H_{11}$. *B.* Beim Vermischen des Chlorids $C_5H_{11}S.COCl$ (1 Mol.) mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 249). Man wäscht das Produkt mit Salzsäure und Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus Aether um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 67°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Ammoniak in $C_5H_{11}.SH$ und Phenylharnstoff zerlegt.

Aethylenester $C_9H_9NSO = CO\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylenthiocarbanilid mit verd. Salzsäure auf 200° (W. WILL, *B.* 15, 344). $N(C_6H_5)C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_9H_9NSO$. Bei der Oxydation von Dithiocarbanilsäureäthylenester mit Chromsäuregemisch (WILL). Beim Kochen von Phenyldithiocarbaminsäureäthylenester mit Chloressigsäure und Alkohol (EVERS, *B.* 21, 977). $N(C_6H_5).CS_2.C_2H_4 + CH_2Cl.CO_2H + H_2O = C_9H_9NSO + SH.CH_2.CO_2H + HCl$. — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 79°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unzersetzt löslich in koncentrirten Säuren. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali und NH_3 nicht verändert. Wird nicht gefällt durch Thalliumoxydullösung.

Phenylsenfölglykolid (**Phenyldioxythiazol, Phenylcarbaminthiolsäureglykolyl**) $C_9H_7NSO_2 = CO\langle{}^{S.CH_2}_{N.C_6H_5}\rangle CO$ [isomer mit dem Acetylderivat des Methenylaminothiophenols $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C(C_2H_3O_2)$]. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl und Chloressigsäure mit etwas Alkohol auf 160—170°. Beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150—160° (LIEBERMANN, VOELTZKOW, *A.* 207, 127). $NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CH_2.Cl.CO_2H = C_9H_7NSO_2 + HCl + C_2H_6O$. Ebenso aus Dithiocarbanilsäureäthylester und Chloressigsäure (EVERS, *B.* 21, 975). $NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5 + CH_2Cl.CO_2H = C_9H_7NO_2S + C_2H_5.SH + HCl$. Beim Kochen von Diphenylthiohydantoïn mit verdünnter Salzsäure. $C_{15}H_{12}N_2SO + H_2O = C_9H_7NSO_2 + C_6H_5.NH_2$; entsteht auch bei der Darstellung von Diphenylthiohydantoïn aus Thiocarbanilid und Monochloressigsäure (LANGE, *B.* 12, 597). Beim Kochen von Phenylthiohydantoïn oder o-Phenylthiohydantoïnsäure mit verdünnter Salzsäure (P. MEYER, *B.* 14, 1662). — Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 148° (LANGE); 143° (EVERS). Fast unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser; löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, koncentrirten Säuren und Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, nahezu quantitativ in Anilin, CO_2 und Thioglykolsäure.

Methylphenylcarbaminthiolsäure-Methylester $C_9H_{11}NSO = N(CH_3, C_6H_5).CO.SCH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Iminomethylphenylcarbaminthiolsäure-Methylester $N(CH_3, C_6H_5)C(:NH).SCH_3$ oder Methyliminomethylphenylcarbaminthiolsäure-Methylester mit verdünnter H_2SO_4 auf 160° (BERTRAM, *B.* 25, 53, 55). — Blättchen. Schmelzp.: 54°.

Phenyldithiocarbaminsäure (**Dithiocarbanilsäure**) $C_7H_7NS_2 = NH(C_6H_5).CS.SH$. *B.* Das Kaliumsalz $K.C_7H_6NS_2.C_7H_7NS_2 + 14H_2O$ entsteht beim Kochen gleicher Moleküle Kaliumxanthogenat und Anilin mit Alkohol (RATHKE, *B.* 11, 958). $C_2H_5O.CS.SK + C_6H_5.NH_2 = C_2H_5.OH + NH(C_6H_5).CS.SK$. Daneben bildet sich Thiocarbanilid, das, beim Koncentriren der Flüssigkeit, zunächst auskrystallisirt. — Die freie Säure zerfällt sofort in Thiocarbanilid, H_2S und CS_2. Eine analoge Zersetzung erleiden die Salze beim Erhitzen und auch schon beim Aufbewahren.

Salze: LOSANITSCH, *B.* 24, 3022. — $NH_4.C_7H_6NS_2$. *B.* Aus Anilin, CS_2 gelöst in Alkohol, und NH_3 (oder Schwefelammonium) (L.; vgl. HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 142). — Grofse, schwefelgelbe Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Schmilzt bei 60—70° und erzeugt, bei weiterem Erhitzen, Thiocarbanilid. Kupfervitriol bewirkt in seiner wässerigen Lösung einen schwarzen Niederschlag, der, bei vorsichtigem Erwärmen, gelb wird. — $K.\bar{A}$. Goldgelbe, monokline Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Ni.\bar{A}_2$. Glänzende, gelbe Blättchen. Löslich in Alkohol und in Kalilauge.

Methylester $C_8H_9NS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methylthiocarbanilid mit CS_2 auf 160° (W. WILL, *B.* 15, 342). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 + CS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.CH_3 + CS.N.C_6H_5$. Aus dem Ammoniumsalze und CH_3J (LOSANITSCH, *B.* 24, 3025). — Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 87—88° (W.). Grofse Nadeln (aus Alkohol); Schmelzp.: 93,5° (L.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkalien, in Methylmerkaptan und Anilin. Setzt sich leicht mit Anilin um in Thiocarbanilid und

Methylmerkaptan. Giebt mit Thalliumoxydullösung einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird.

Aethylester $C_9H_{11}NS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und Merkaptan (HOFMANN, *B.* 2, 120). Beim Erhitzen von Thiocarbanilidäthyläther mit CS_2 auf 160 bis 200° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 566). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SC_2H_5 + CS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5 + C_6H_5.N.CS$. — *D.* Man erhitzt Thiocarbanilid mit Aethyljodid und erhitzt dann weiter drei Stunden lang auf 150—160° den gebildeten Aethylester $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).S.C_2H_5$ mit CS_2. Das Produkt wird mit HCl übersättigt, mit Wasser destillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt (W. WILL, *B.* 15, 1305). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60° (W.). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Löslich in Alkalien. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, Merkaptan und Phenylthioharnstoff; ebenso mit Anilin: Merkaptan und Thiocarbanilid. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, in Phenylsenföl und Merkaptan. Beim Kochen mit Chloressigsäure erfolgt Spaltung in Merkaptan und Phenylsenfölglykolid $C_9H_7SO_2$ (S. 386). Scheidet aus alkalischer Bleilösung sofort Bleisulfid ab. Aus der alkoholischen Lösung fällt $AgNO_3$ ein Salz $Ag.C_9H_{10}NS_2$ (?) in Nadeln aus, das aber schon beim Trocknen Phenylsenföl und Merkaptan abgiebt.

Isoamylester $C_{12}H_{17}NS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.C_5H_{11}$. *B.* Aus Phenylmerkaptan und Isoamylsenföl bei 160° (W. WILL, *B.* 15, 1306). — Blätter. Schmelzp.: 71°. Löslich in verdünnten Alkalien.

Aethylenester $C_9H_9NS_2 = CS\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylenthiocarbanilid mit CS_2 auf 200° (W. WILL, *B.* 15, 345). $N(C_6H_5).C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4 + CS_2 = C_6H_5.N.CS + C_9H_9NS_2$. — Trimetrische (FOCK, *B.* 21, 1866), kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 134° (W.); 128° (FÖRSTER, *B.* 21, 1871). Destillirt unter geringer Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wenig löslich in heifsem Wasser und Alkohol, leichter in heifsem Alkohol oder Aether. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch, Phenylcarbaminthiolsäureäthylester. Wird von Alkalien langsam angegriffen; Reduktionsmittel spalten aber rasch H_2S ab. Mit Sn und HCl entsteht n-Phenyltrihydrothiazol. Beim Kochen mit Chloressigsäure entstehen Thioglykolsäure und der Ester $CO\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S-C_2H_4}$.

Jodmethylat $C_{10}H_{12}NS_2J = C_9H_9NS_2.CH_3J = CH_3S.CJ\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. *B.* Dithiocarbanilsäureäthylenester verbindet sich leicht mit Methyljodid (WILL). — Krystalle. Schmelzp.: 149°. Zerfällt, beim Digeriren mit Kali, in HJ, Methylmerkaptan und Phenylcarbaminthiolsäure-Aethylenester. $C_{10}H_{12}NS_2J + H_2O = HJ + CH_3.SH + CO\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. Ebenso wirkt Ag_2O. Wird von Anilin glatt zerlegt in HJ, Methylmerkaptan und Aethylenthiocarbanilid.

Verbindung $C_8H_5Cl_2NS_2 = C_6H_5.N\langle{}^{CCl_2}_{CS}\rangle S$. *B.* Beim Eintröpfeln von 3 Mol. Anilin in eine kochende Lösung von Perchlorthiomethylformiat in Benzol (RATHKE, *B.* 21, 2540). $CClS_2.CCl_3 + 3NH_2.C_6H_5 = C_8H_5Cl_2NS_2 + 2C_6H_7N.HCl$. — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 69,5°. Sehr leicht löslich in Aether und Kohlenwasserstoffen. Wird durch Alkohol allmählich zersetzt. Zerfällt, bei der Destillation, in Thiocarbonylchlorid und Phenylsenföl. Die Spaltung erfolgt auch beim Kochen mit Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit Anilin entstehen Triphenylguanidin, Phenylsenföl und Thiocarbanilid.

N-Phenyltrihydrothiazol $C_9H_{11}NS = CH_2\langle{}^{N(C_6H_5).CH_2}_{S\quad\quad\;\; CH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von Phenyldithiocarbaminsäure-Aethylenester durch Zinn und Salzsäure (FÖRSTER, *B.* 21, 1872). — Oel. — $(C_9H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$.

Methylphenyldithiocarbaminsäure-Methylester $C_9H_{11}NS_2 = N(CH_3, C_6H_5).CS_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methyliminomethylphenylcarbaminthiolsäure-Methylester $N(CH_3, C_6H_5)C(:NCH_3).S.CH_3$ oder Phenyliminomethylphenylcarbaminsäure-Methylester mit CS_2 auf 160° (BERTRAM, *B.* 25, 54, 58). — Blättchen. Schmelzp.: 88°.

Aethylphenyldithiourethan $C_{11}H_{15}NS_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyliminoäthylphenylcarbaminthiolsäure-Aethylester (S. 395) mit CS_2 auf 130 bis 150° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 568). $N(C_6H_5).C(N.C_2H_5, C_6H_5).SC_2H_5 + CS_2 = C_{11}H_{15}NS_2 + C_6H_5.N.CS$. Bei der Destillation des Produktes mit Wasser entweicht zu-

nächst Phenylsenföl. Den Rückstand krystallisirt man wiederholt aus Alkohol um. Entsteht auch aus $CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$ und $C_2H_5.SNa$ (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 105). — Lange Prismen. Schmelzp.: 68,4—68,5°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 305—315°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, Eisessig und in heifsem Alkohol. Sehr beständig; wird durch HgO, ammoniakalische Silberlösung und Jod nicht entschwefelt. Alkalische Bleilösung scheidet, erst nach Zusatz von Natriumamalgam, PbS aus. Kochende Salzsäure ist ohne Wirkung; bei 250° bewirkt koncentrirte Salzsäure völlige Spaltung in CO_2, H_2S, $C_2H_5.SH$ und Aethylanilin. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Mit HNO_3 entsteht ein Nitroprodukt, mit Brom eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. Alkoholisches Ammoniak ist bei 250° ohne Wirkung. Kalium entwickelt Merkaptan und bildet K_2S. Verbindet sich nicht mit Aethyljodid. Mit Methyljodid entsteht aber bei 130—150° ein Additionsprodukt, das in feinen Nädelchen krystallisirt (vgl. B., F., *B.* 15, 1533).

p-Bromdithiocarbanilsäureester $C_9H_{10}BrNS_2 = NH(C_6H_4Br).CS_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Bromphenylsenföl und Merkaptan bei 140° (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Trimethylenphenyldithiocarbaminsäure $C_{10}H_{14}N_2S_2 = NH(C_6H_5).C_3H_6.NH.CS_2H$. *B.* Das Salz $C_{19}H_{28}N_4S_2 = C_{10}H_{14}N_2S_2 + NH(C_6H_5).C_3H_6.NH_2$ entsteht aus Trimethylenphenyldiamin $NH_2.C_3H_6.NH.C_6H_5$, CS_2 und Alkohol (BALBIANO, *G.* 19, 692). — Das Salz krystallisirt (aus Wasser) in glänzenden Blättchen, die sich bei 116° (B.), bei 105° (GOLDENRING, *B.* 23, 1171) zersetzen. Es ist unlöslich in Alkohol und wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht Trimethylenphenylthioharnstoff.

Thioanhydrid (Phenylthiuramsulfid) $C_{14}H_{12}N_2S_3$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Thiocarbanilid und Triphenylguanidin, beim Versetzen von phenyldithiocarbaminsaurem Ammonium, vertheilt in Alkohol, mit überschüssigem Jod (LOSANITSCH, *B.* 24, 3023). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 136—138°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Kali erzeugt Thiocarbanilid.

Phenylammoniumthiuramsulfür $C_{14}H_{18}N_4S_3 = \begin{matrix} NH(NH_3.C_6H_5).CS \\ NH(NH_3.C_6H_5).CS \end{matrix} \!\!>\! S$. *B.* Scheidet sich beim Mischen von Anilin mit CS_2 und NH_3 aus (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 142). $2C_6H_5.NH_2 + 2CS_2 + 2NH_3 = C_{14}H_{18}N_4S_3 + H_2S$. — Krystalle. Ziemlich zersetzlich. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in Thiocarbanilid, CS_2 und NH_3. $C_{14}H_{18}N_4S_3$ $CS(NH.C_6H_5)_2 + CS_2 + 2NH_3$.

Thiocarbanil (Phenylsenföl) $C_7H_5NS = C_6H_5.N.CS$. *B.* Aus Thiocarbanilid und P_2O_5 (HOFMANN, *J.* 1858, 349). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit koncentrirter Salzsäure (WEITH, MERZ, *Z.* 1869, 589). Aus $CS.Cl_2$ und Anilin (RATHKE, *B.* 3, 861). Beim Erhitzen von Phenylisocyanid mit Schwefel (WEITH, *B.* 6, 211). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiocarbanilid mit Jod, neben Triphenylguanidin (HOFMANN, *B.* 2, 453) und Anilin (RUDNEW, *Ж.* 10, 184). $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 2J = 2C_6H_5.NCS + CH_2(C_6H_5)_3N_3.HJ + C_6H_5.NH_2.HJ + S$. Um die Bildung von Nebenprodukten (Carbanilid u. s. w.) zu vermeiden, wendet man am besten eine Benzollösung von Thiocarbanilid an (RUDNEW). Beim Erhitzen von Phenylcarbonimid oder von Phenylurethan $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ mit P_2S_5 auf 160° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 258). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Thiocarbanilid mit 2—3 Thln. Phosphorsäurelösung (spec. Gew. = 1,7) $^1/_2$ Stunde lang, bis das Schäumen aufhört (HOFMANN, *B.* 15, 986). Man kocht 5 Minuten lang 1 Thl. Thiocarbanilid mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* 59, 400). — Nach Senföl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 1,135 bei 15,5° (HOFMANN). Siedep.: 95° bei 11,92 mm; 117,1° bei 32,08 mm; 121,0° bei 37,3 mm; 131,8° bei 63 mm; 218,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 96). Siedep.: 219,8° bei 748,8 mm; spec. Gew. = 0,9398 bei 220°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 568). Siedep.: 220,1° (i. D.) bei 748,3 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,12891 bei 23,4°/4°; Molek.-Brechungsvermögen = 76,48 (NASINI, SCALA, *G.* 16, 70). Kupferpulver entzieht dem Phenylsenföle bei 200° Schwefel und erzeugt Benzonitril. Salzsäuregas, in eine Lösung von Phenylsenföl in absolutem Alkohol (oder in Isobutylalkohol) geleitet, spaltet Anilin ab (PINNER, *B.* 14, 1083). $C_6H_5.N.CS + H_2O = C_6H_5.NH_2 + CSO$. Schwefelwasserstoff wirkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von CS_2 und Thiocarbanilid (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1266). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, H_2S und Thiocarbanilid (BAMBERGER, *B.* 14, 2642). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° entstehen Acetanilid, COS und, bei Anwesenheit von Wasser (WERNER, *Soc.* 59, 548), auch s-Diphenylcarbamid (CLAUS, VÖLTZKOW, *B.* 14, 445; GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 294; CAIN, COHEN, *Soc.* 59, 327). Verbindet sich mit SO_3 zu $C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} NH.CS \\ SO_2.\dot{O} \end{matrix}$ (MAGATTI, *B.* 11, 2267). $OH.SO_2Cl$ erzeugt den Körper $C_7H_5NS_2O_3$, neben wenig $C_{14}H_{10}N_2S_3$ (s. u.). Beim Erhitzen

mit PCl_5, im Rohr, auf 100° entstehen Isocyanphenylchlorid, das Thioanhydroderivat $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}>CCl$ und daneben PCl_3 und $PSCl_3$ (HOFMANN, *B.* 12, 1127). Verbindet sich direkt mit Ammoniak, Hydroxylamin und Basen zu substituirten Thioharnstoffen. Phenylsenföl verbindet sich direkt mit Aminosäuren der Fettreihe (Glycin, Alanin), schon beim einfachen Zusammenschmelzen, zu Anhydriden von Thiocarbamidsäuren. $C_6H_5.NC.S + NH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_5.N.CS.NH.CH_2.CO + H_2O$. Diese Anhydride werden von alkoholischem Kali in Säuren übergeführt, die aber, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wieder in Wasser und Anhydrid zerfallen. (Die Senföle der Fettreihe verbinden sich nicht mit jenen Aminosäuren zu analogen Körpern.) Mit Aminobenzoësäure verbindet sich Phenylsenföl sehr leicht zu Phenylthiocarbaminobenzoësäure. Verbindet sich mit Hydrazin N_2H_4 zu Phenylthiosemicarbazid $C_7H_9N_3S$, resp. Hydrazindicarbonthiophenylamid $C_{14}H_{14}N_4S_2$. Alkoholisches Kali erzeugt Thiocarbanilid und dann Carbanilid. Beim Erhitzen mit Alkoholen entstehen Thiocarbanilsäureester (HOFMANN, *B.* 3, 772). Liefert, mit $AlCl_3$, Phenylsenfölsulfid $(C_6H_5NCS)_2S$; mit Benzol und $AlCl_3$ entstehen Thiobenzanilid und Phenylsenfölsulfid. Mit Anisol und $AlCl_3$ entsteht Thioanissäureanilid. Aldehydammoniak und Phenylsenföl s. Anilin und Aldehyde.

Chlor, in eine Chloroformlösung von Phenylsenföl geleitet, erzeugt zunächst ein Chlorid $(C_7H_5NSCl)_2$ und dann Isocyanphenylchlorid $C_6H_5.NCCl_2$, neben wenig p-Chlorisocyanphenylchlorid $C_6H_4Cl.NCCl_2$. Mit Brom entsteht, unter gleichen Verhältnissen, das Bromid $(C_7H_5NS.Br)_2$.

Chlorid $(C_7H_5NSCl)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung von 1 Thl. Phenylsenföl in 3 Thln. $CHCl_3$ (HELMERS, *B.* 20, 786). Sowie die Lösung schwach gelblich wird, lässt man sie stehen und wäscht den, nach einiger Zeit gebildeten, Niederschlag mit $CHCl_3$. — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 150—160°. Aeufserst leicht zersetzlich. Wird durch Wasser oder Alkohol in HCl und Phenylsenföloxyd zerlegt. Bei der Einwirkung von H_2S, Kalilauge oder Natriumamalgam entsteht Diphenylthiocarbamid $CS(NH.C_6H_5)_2$.

Bromid $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.NC\diagdown\ -SBr}{C_6H_5.NC\diagup\ -SBr}\!>S$. *B.* Aus Phenylsenföl und Brom (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1262). $3C_6H_5.N.CS + 2Br = C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + C_6H_5.NC$. — Tief orangerothe krystallinische Masse. In $CHCl_3$ sehr schwer löslich. Wird von Wasser, Alkohol und Essigsäure rasch zersetzt. Beim Kochen des Bromids mit Wasser entsteht eine Base $C_6H_5NO [C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + 5H_2O = C_6H_5NO + C_6H_5.NH_2 + 2HBr + 3H_2S + 2CO_2]$. Die Base krystallisirt (aus wässerigem Alkohol) in langen Nadeln. Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol.

Bromid $(C_7H_5NSBr)_2$. *B.* Nach HELMERS (*B.* 20, 789) entsteht beim Eintragen von 10 g Brom, gelöst in 20 g Eisessig, in eine Lösung von 5 g Phenylsenföl in 10 g Eisessig das Additionsprodukt $C_7H_5NS.Br_2$ in rothen Krystallen, das, schon an der Luft, Brom verliert und bei $^1/_2$—1stündigem Erhitzen auf 100° den Körper $(C_7H_5NSBr)_2$ hinterlässt. Dieser krystallisirt (aus heifsem Eisessig) in glänzenden Blättchen, die bei 190°, unter Zersetzung, schmelzen. Wird von Alkohol in HBr und Phenylsenföloxyd zerlegt.

Oxyd $C_{14}H_{10}N_2S_2O = (C_7H_5NS)_2O$. *B.* Beim Auflösen von Phenylsenfölchlorid oder Phenylsenfölbromid in warmem Alkohol (HELMERS, *B.* 20, 787). — Gelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 118°. Liefert mit H_2S Diphenylthiocarbamid $CS(NH.C_6H_5)_2$.

Verbindung $C_7H_5NS_2O_3 + H_2O = CS.N.C_6H_4.SO_3H + H_2O$ (?). *B.* Aus Phenylsenföl und $OH.SO_2Cl$ (PAWLEWSKI, *B.* 22, 2201). — Dicke Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in starkem Alkohol.

Phenylsenfölsulfid $C_{14}H_{10}N_2S_3 = (C_6H_5.N.CS)_2S$. *B.* Entsteht, neben der Base C_6H_5NO, beim Kochen des Bromids $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2$ (s. o.) mit Alkohol oder Essigsäure (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1264). Entsteht, neben Thiocarbonylthiocarbanilid und salzsaurem Triphenylguanidin, beim Erwärmen von s-Diphenylthioharnstoff mit Benzol und $CSCl_2$ auf dem Wasserbade (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1463). Man verdampft zur Trockne und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus heifsem absol. Alkohol um. Entsteht, neben $C_7H_5NS_2O_3$, beim Eintröpfeln von $OH.SO_2Cl$ in Phenylsenföl (PAWLEWSKI, *B.* 22, 2200). Beim Auskochen des Produktes mit Wasser bleibt das Sulfid $C_{14}H_{10}N_2S_3$ ungelöst. Entsteht bei $^1/_4$stündigem Kochen von 5 g Phenylsenföl mit 5 g $AlCl_3$ (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3526). — Tiefgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 156° (F., W.); 152° (P., S.); 154° (F., G.). Leicht löslich in CS_2 und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Schwer löslich in absol. Alkohol, leichter in Aether, in warmem Eisessig, in CS_2 und Benzol. Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Anilin nicht verändert. Wird durch konc. Kalilauge in CO_2, H_2S, Anilin und Phenylsenföl zerlegt.

Chlorphenylsenföl $C_7H_4ClNS = C_6H_4Cl.NCS$. a. ***o-Chlorphenylsenföl.*** Krystalle. Schmelzp.: 44—45°; Siedep.: 249—250° (P. MEYER, *B.* 13, 14).

b. ***m-Chlorphenylsenföl.*** Flüssig. Siedep.: 249—250° (P. MEYER).

c. ***p-Chlorphenylsenföl.*** *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_4Cl)_2$ mit Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 156). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 45—47° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). Schmelzp.: 44,5°; Siedep.: 249—250° (MEYER, *B.* 13, 13). Zerfällt, beim Erhitzen mit Säuren, in p-Chloranilin, CO_2 und H_2S (HOFMANN, *B.* 12, 1128).

p-Bromphenylsenföl $C_7H_4BrNS = C_6H_4Br.N.CS$. *B.* Aus p-Dibromdiphenylthioharnstoff und koncentrirter Salzsäure bei 150—160° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 716). — Krystalle. Schmelzp.: 60—61°.

p-Jodphenylsenföl $C_7H_4JNS = C_6H_4J.N.CS$. *B.* Aus p-Dijoddiphenylthioharnstoff (in alkoholischer Lösung) und Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 158). — Krystalle. Schmelzp.: 65°.

Nitrophenylsenföl $C_7H_4N_2SO_2 = C_6H_4(NO_2).S.CN$. a. ***m-Nitroderivat.*** *D.* Man löst m-Nitrodiphenylthioharnstoff in heifsem Essigsäureanhydrid, setzt etwas Wasser zu und kocht. Man lässt erkalten, fällt mit Wasser, presst den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus CS_2 und Eisessig um (STEUDEMANN, *B.* 16, 549 u. 2331). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 60,5°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275—280°. Riecht nur in der Wärme stechend. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Verbindet sich mit Basen und sehr leicht mit Alkoholen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, im Rohr, entstehen CO_2, H_2S und Dinitrodiphenylthioharnstoff $CS[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung entsteht glatt m-Nitranilin.

b. ***p-Nitroderivat.*** Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 112—113° (JACOBSON, KWAYSSER, *B.* 26, 2369). Leicht löslich in Aether, Benzol und warmem Eisessig.

Phenylthioharnstoff (Phenylsulfocarbamid) $C_7H_8N_2S = NH_2.CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Phenylsenföl und Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1858, 349). Beim Kochen von Rhodanammonium mit Anilin (SCHIFF, *A.* 148, 338). $N:CS.NH_4 + C_6H_5.NH_2 = NH_2.C(N.C_6H_5).S.NH_4 = NH_2.C(N.C_6H_5).SH + NH_3$ und $NH_2.C(N.C_6H_5).SH = NH_2.CS.NH.C_6H_5$ (RATHKE, (*B.* 18, 3104). Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Cyananilid $CN.NH(C_6H_5)$ (WEITH, *B.* 9, 819). — *D.* Ein Gemenge von Rhodanammonium und salzsaurem Anilin wird auf 100° erhitzt, dann zur Trockene verdampft und durch kaltes Wasser der Salmiak ausgezogen (CLERMONT, *B.* 9, 446; 10, 494; vgl. LIEBERMANN, *A.* 207, 122; SALKOWSKI, *B.* 24, 2728). — Nadeln. Schmelzp.: 154°. Schmeckt äufserst bitter. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,26 Thle. und bei 100° 5,93 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei 16° 5,59 Thle. und bei Siedehitze 67,97 Thle. (C.). Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Zerfällt, für sich im Rohr auf 180° erhitzt, in Thiocarbanilid, Rhodanammonium, NH_3, $(NH_4)HS$ und Anilin. Wird von Wasserstoffsuperoxyd zu (Dianilidodiazothiol) $C_{14}H_{12}N_4S$ oxydirt. Verbindet sich direkt mit CH_3J. Verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Cyan. Ammoniak bildet bei 130—140° Rhodanammonium und Anilin. Beim Kochen mit Anilin entsteht Thiocarbanilid (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). Beim Erwärmen mit Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2Cl$ entsteht Oxalyldiphenyldithiobiuret. Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ erzeugt den Aethylester der Phenylthioallophansäure $NH(C_6H_5).CS.NH.CO_2.C_2H_5$. Ebenso erzeugt $C_5H_{11}.S.COCl$ den Ester $NH(C_6H_5).CS.NH.CO.S.C_5H_{11}$. Beim Erwärmen mit Silberlösung oder Eisenchlorid entsteht Carbanilid. Bleioxyd erzeugt Cyananilid. — $(C_7H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (HOFMANN). — $6C_7H_8N_2S.Cu_2Cl_2 + 6H_2O$. *D.* Man kocht eine wässerige Lösung von Thioharnstoff mit Cu_2Cl_2 und krystallisirt das ausgeschiedene Produkt aus kochendem Alkohol um (RATHKE, *B.* 17, 305). — Kleine, trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—145°. Entsteht auch beim Kochen der Verbindung $2CS(NH_2)_2.Cu_2Cl_2$ mit Phenylthioharnstoff. Umgekehrt, kocht man die Verbindung $6C_7H_8N_2S.Cu_2Cl_2$ mit einer wässerigen Lösung von Thioharnstoff, so krystallisirt Phenylthioharnstoff aus. Mit mehr Cu_2Cl_2 giebt Phenylthioharnstoff eine in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung.

Verbindung mit Siliciumbromid $8C_7H_8N_2S + SiBr_4$. Glasige Masse (REYNOLDS, *Soc.* 53, 857). Schwer löslich in heifsem Benzol.

Iminophenylthiocarbaminsäure $C_7H_8N_2S = NH:C(NH.C_6H_5).SH$. **Methylester** $C_8H_{10}N_2S = NH:C(NH.C_6H_5).SCH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Versetzen von (1 Mol.) Phenylthioharnstoff mit (1 Mol.) CH_3J und etwas Alkohol (BERTRAM, *B.* 25, 49). — Kleine, monokline (FOCK, *B.* 25, 50) Prismen (aus Aether + etwas Alkohol). Schmelzpunkt: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt bei 160° Phenylthiocarbaminsäuremethylester. Verbindet sich direkt mit CH_3J. Bei der trocknen Destillation entstehen Anilin, $CH_3.SH$ u. s. w. Bromwasser erzeugt 2,4,6-Tribromanilin, Dibrom- und

Tribromphenylharnstoff und Methansulfonsäure —$(C_8H_{10}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbiger Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 184°. — $C_8H_{10}N_2S.HJ$. Nadeln. Schmelzp.: 147°. — Das Nitrat schmilzt bei 113°. — Das Acetat schmilzt bei 115°. — Das Pikrat schmilzt bei 175°.

Aethylester $C_9H_{12}N_2S = NH:C(NH.C_6H_5).SC_2H_5$. *B.* Wie der Methylester (BERTRAM). — Flüssig. — $(C_9H_{12}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{12}N_2S.HJ$. Schmelzp.: 103°. — Das Pikrat schmilzt bei 196°.

Aethylenester $C_{16}H_{18}N_4S_2 = [NH:C(NH.C_6H_5)S]_2.C_2H_4$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Phenylthioharnstoff und (1 Mol.) $CH_2Br.CH_2Br$ (BERTRAM, *B.* 25, 59). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 139°, unter Abspaltung von Aethylenmerkaptan. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 218°. — $C_{16}H_{18}N_4S_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Hellrothbraun. Schmilzt, unter Schäumen, gegen 150°. — Das Hydrobromid schmilzt bei 214°. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_4S_2.2C_6H_3N_3O_7$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 196°.

Iminomethylphenylthiocarbaminsäure-Methylester $C_9H_{12}N_2S = N(CH_3, C_6H_5).C(:NH).SCH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Iminophenylthiocarbaminsäuremethylester und (1 Mol.) CH_3J (BERTRAM, *B.* 25, 52). — Oel. Verbindet sich direkt mit 1 Mol. CH_3J. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 160° entsteht **Methylphenylcarbaminthiolsäuremethylester** $N(CH_3, C_6H_5).CO.SCH_3$ (Schmelzp.: 54°, Blättchen). — $C_9H_{12}N_2S.HJ$. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Aether.

Methyliminomethylphenylthiocarbaminsäure-Methylester $C_{10}H_{14}N_2S = N(CH_3, C_6H_5).C(:N.CH_3).SCH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Iminomethylphenylthiocarbaminsäuremethylester und CH_3J (BERTRAM, *B.* 25, 53). — Flüssig. Siedet, fast unzersetzt, gegen 265°. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° entsteht **Methylphenyldithiocarbaminsäure-Methylester** $N(CH_3, C_6H_5)CS_2.CH_3$ (Blättchen, Schmelzp.: 88°). Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 180° wird Methylphenylcarbaminthiosäure-Methylester (Schmelzp.: 54°) gebildet. — Das Platindoppelsalz schmilzt gegen 174°, unter Zersetzung. — $C_{10}H_{14}N_2S.HJ$. Schmilzt gegen 184°. — Das Pikrat schmilzt bei 126°.

Iminoäthylphenylthiocarbaminsäure-Aethylester $C_{11}H_{16}N_2S = N(C_2H_5, C_6H_5).C(:NH).SC_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Iminophenylthiocarbaminsäureäthylester und (1 Mol.) C_2H_5J (BERTRAM, *B.* 25, 56). — $(C_{11}H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 148°. — $C_{11}H_{16}N_2S.HJ$. — Pikrat $C_{11}H_{16}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schmelzpunkt: 170°.

Aethyliminoäthylphenylthiocarbaminsäure-Aethylester $C_{13}H_{20}N_2S = N(C_2H_5, C_6H_5).C(:NC_2H_5).SC_2H_5$. *B.* Aus Iminoäthylphenylthiocarbaminsäure-Aethylester und C_2H_5J (BERTRAM, *B.* 25, 56). — Flüssig. Siedet, fast unzersetzt, bei 237°. —$(C_{13}H_{20}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 135°. — Das Pikrat schmilzt gegen 96°.

p-Bromphenylthioharnstoff $C_7H_7BrN_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Bromphenylsenföl und alkoholischem Ammoniak (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Nitrophenylthioharnstoff $C_7H_7N_3SO_2 = NH_2.CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 157—158° (STEUDEMANN, *B.* 16, 550).

Methylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S$. a. ***aa-Derivat*** $NH_2.CS.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Durch Abdampfen von salzsaurem Methylanilin mit Rhodankalium (GEBHARDT, *B.* 17, 2094). — Sehr große, dicke, wasserklare, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Thiocarbanilid und Methylanilin (G., *B.* 17, 3036). Beim Erwärmen mit H_2O_2 (oder auch mit HNO_2) entsteht ein Körper $C_{16}H_{16}N_4S$.

Körper $C_{16}H_{16}N_4S$. *B.* Man versetzt (7,5 g) aa-Methylphenylthioharnstoff mit (50 ccm) HCl (spec. Gew. = 1,13) und dreimal mit je 25 ccm H_2O_2-Lösung (von 3%) und kocht kurze Zeit (HOFMANN, GABRIEL, *B.* 25, 1589). Man destillirt den Alkohol ab und verdünnt den Rückstand mit Wasser. — Glasglänzende Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°.

b. ***ab-Derivat*** $NH(CH_3).CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und Methylsenföl (GEBHARDT *B.* 17, 3038). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Anilin, Thiocarbanilid.

Dimethylphenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S$. a. ***ab-Derivat*** $NH(CH_3).CS.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und Methylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 114°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Methylamin, Methylanilin und Thiocarbanilid.

b. ***aa-Derivat*** $N(CH_3)_2.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus $C_6H_5.N.CS$ und $NH(CH_3)_2$ (DIXON, *Soc.* 61, 538). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135° (D.); 132—132,5° (BILLETER, *B.* 26, 1685). Beim Kochen mit Anilin entweicht Dimethylamin.

Aethylphenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S$. a. ***aa-Derivat*** $NH_2.CS.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *B.* Aus salzsaurem Aethylanilin und Rhodankalium (GEBHARDT, *B.* 17, 2094). — Lange, perlmutterglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

b. ***ab-Derivat*** $NH(C_2H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Phenylsenföl und, in Aether gelöstem, Aethylamin oder aus Anilin und Aethylsenföl (in Aether gelöst) (WEITH, *B.* 8, 1524). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 99,5°. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 200°, in CO_2, H_2S, Aethylamin und Anilin. Beim Kochen mit Anilin werden Aethylamin und Thiocarbanilid gebildet.

ab-Methyläthylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(CH_3).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Aethylanilin und Methylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). — Wasserklare Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (DIXON, *Soc.* 61, 544). Aeufserst löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Methylanilin, Methylamin und Thiocarbanilid.

aa-Diäthylphenylthioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = NH(C_2H_5).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$. Schmelzpunk: 34—34,5° (BILLETER, *B.* 26, 1686).

ab-Propylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_3H_7).CS.NH.C_6H_5$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 63° (HECHT, *B.* 23, 286).

aa-Dipropylphenylthioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(C_3H_7)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 66° (BILLETER, *B.* 26, 1685).

s-Butylphenylthioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = NH(C_4H_9).CS.NH(C_6H_5)$. a. ***Isobutylderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 82° (HECHT, *B.* 25, 815).

b. ***Sekundäres Butylderivat*** $NH(C_6H_5).CS.NH.CH(CH_3).C_2H_5$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 100—101° (DIXON, *Soc.* 63, 322).

ab-Amylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S$. a. ***Isoamylderivat.*** Dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 101—102° (DIXON, *Soc.* 63, 324).

b. ***Dimethopropylderivat*** $NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.C(CH_3)_3$. Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° (FREUND, LENZE, *B.* 24, 2158). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroïn.

aa-Diisoamylphenylthioharnstoff $C_{17}H_{28}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(C_5H_{11})_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—72,3° (BILLETER, *B.* 26, 1685). Aeufserst löslich in Alkohol.

ab-Pseudohexylphenylthioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pseudohexylamin und Phenylsenföl (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 195). — Kleine Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 52—53°.

ab-Phenyl-2,2-Dimethobutylthioharnstoff $NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121° (ESCHERT, FREUND, *B.* 26, 2492).

ab-Phenyloktylthioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2S = NH(C_8H_{17}).CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Anilin und Oktylsenföl (aus sekundärem Oktylalkohol bereitet) (JAHN, *B.* 8, 804). — Nadeln. Schmelzp.: 52—53°.

ab-Phenylnonylthioharnstoff $C_{16}H_{26}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CH(CH_3).C_6H_{13}$. Kleine Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58—60° (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3359). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

ab-Phenylseptdekylthioharnstoff $C_{24}H_{42}N_2S = NH(C_{17}H_{35}).CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Septdekylsenföl und Anilin (TURPIN, *B.* 21, 2491). — Schmelzp.: 79°.

Thioharnstoffe $C_{10}H_{12}N_2S$. a. ***Trimethylenphenylthioharnstoff*** $CS\langle{NH.CH_2 \atop N(C_6H_5)}\rangle$. CH_2 CH_2. *B.* Beim Erhitzen von trimethylenphenylthiocarbaminsaurem Trimethylenphenyldiamin $C_6H_5.NH.C_3H_6.NH.CS_2H + C_6H_5.NH.C_3H_6.NH_2$ mit Wasser (GOLDENRING, *B.* 23, 1172). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 215°.

Brompropylenphenylthioharnstoff $C_{10}H_{11}BrN_2S = NH(C_6H_5).C\langle{N.CH_2 \atop S.CH_2}\rangle CHBr$ (?). *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von $\beta\gamma$-Dibrompropylsenföl $CH_2Br.CHBr.CH_2.N.CS$ mit (1 Mol.) Anilin (DIXON, *Soc.* 61, 549). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol.

b. ***Allylphenylthioharnstoff*** $CH_2:CH.CH_2.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Anilin und Senföl (ZININ, *A.* 84, 348) oder aus Allylamin und Phenylsenföl (WEITH, *B.* 8, 1529). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 98° (W.). Eine bei 16° gesättigte alkoholische Lösung hält 41,5% Thioharnstoff (W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Mit Bleioxyd entsteht Allylcyanilid. Geht, beim Erhitzen mit Salzsäure, in N-Phenylpropylenpseudothioharnstoff über.

Cyanid $C_{10}H_{12}N_2S(CN)_2$. *B.* Man leitet Cyangas in eine alkoholische Lösung von Allylphenylthioharnstoff und fällt dann mit Wasser (MALY, *Z.* 1869, 261). — Feine Krystalle. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, in NH_3 und Allylphenyloxalylthioharnstoff.

c. ***N-Phenylpropylenpseudothioharnstoff*** $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.NH.C_6H_5$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 100° von (50 g) s-Allylphenylthioharnstoff mit (100 ccm) roher Salzsäure (PRAGER, *B.* 22, 2992). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in Ligroïn. Wird von Kaliumchlorat und Salzsäure zu β-Methyl-N-Phenyltaurocarbaminsäureanhydrid oxydirt. —$(C_{10}H_{12}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische, gelbe Krystalle. — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2S + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 154°.

β-Methyl-N-Phenyltaurocarbaminsäureanhydrid $C_{10}H_{12}N_2SO_3 = \begin{matrix}CH_3.CH(SO_3)\\ CH_2N\end{matrix}\!\!>$ $C.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Stehen, in der Wärme, einer Lösung von (1 Mol.) N-Phenylpropylenpseudothioharnstoff und (1 Mol.) Kaliumchlorat in (50 ccm) eines Gemisches aus gleichen Theilen roher Salzsäure und Wasser (PRAGER, *B.* 22, 2994). — Krystalle. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser, in Aether, CS_2 und Ligroïn. Liefert, mit Salzsäure bei 230°, Anilin und β-Methyltaurin.

N-Methylphenylpropylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = \begin{matrix}CH_3.CH.S\\ CH_2N\end{matrix}\!\!>\!C.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenylpropylenpseudothioharnstoff und CH_3J (PRAGER, *B.* 22, 2997). Beim Erhitzen von Methylallylphenylthioharnstoff $NH(C_3H_5).CS.N(CH_3).C_6H_5$ mit rauch. Salzsäure auf 100° (P.). — Flüssig. Siedet gegen 300°. Beim Behandeln mit $KClO_3$ und Erhitzen des Produktes mit Baryt entstehen β-Methyltaurin und Methylanilin. — $(C_{11}H_{14}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse orangerothe Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 184 bis 185°. — Pikrat $C_{11}H_{14}N_2S + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125°.

Aethylallylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{16}N_2S = NH(C_3H_5).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Aethylanilin und Allylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Aeufserst leicht löslich in Lösungsmitteln.

Allylisobutylphenylthioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_3H_5.N(C_4H_9).CS.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 41—43° (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3045). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylcampholylthioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Campholamin $C_{10}H_{21}N$ und $C_6H_5.N.CS$ (ERRERA, *G.* 22 [2] 112). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn.

Phenylcamphylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = NH(C_{10}H_{17}).CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Camphylamin und Phenylsenföl (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* 19, 712). — Glänzende, kurze Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Aethylenphenylthioharnstoff $C_9H_{10}N_2S = CS\!<\!\begin{matrix}N(C_6H_5)\\ NH\end{matrix}\!>\!C_2H_4$. *B.* Man versetzt Aethylenphenyldiamin mit CS_2 und erhitzt die erhaltene Krystallmasse mit Wasser (NEWMAN, *B.* 24, 2192). Man dampft eine wässerige Lösung von Aethylenphenyldiaminhydrochlorid und KCNS ein und erhitzt den Rückstand auf 140° (N.). — Glänzende Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und CS_2, unlöslich in Ligroïn.

Aethylendiphenyldithioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S_2 = C_2H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Phenylsenföl in eine alkoholische Lösung von Aethylendiamin (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 234). — Schuppen. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Eisessig. Spaltet beim Schmelzen Thiocarbanilid ab.

Isomer mit Iminophenylthiocarbaminsäure-Aethylenester s. S. 391.

Trimethylendiphenyldithioharnstoff $C_{17}H_{20}N_4S_2 = C_3H_6(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 g Trimethylendiamin, 3,65 g Phenylsenföl und 15 ccm Alkohol (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 236). — Scheidet sich, aus der alkoholischen Lösung, erst in Warzen ab, die bei 60° schmelzen, und dann in Blättchen, die bei 115° schmelzen. Zersetzt sich nicht beim Schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Butanamidinphenylharnstoff $C_{11}H_{15}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.C(NH).C_3H_7$. a. ***Normalbutanderivat.*** *B.* Aus salzsaurem Butanamidin mit Phenylsenföl und Kalilauge (PINNER, *Imidoäther*, S. 125). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn.

b. ***Isobutanderivat.*** Perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp.: 104° (PINNER). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Verbindung $C_{11}H_{15}N_3S = CS\langle{N(C_6H_5).CH(CH_3) \atop NH.CH(CH_3)}\rangle NH$ (?). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Phenylsenföl mit Aldehydammoniak (DIXON, *Soc.* 61, 518). — Wird von HCl in Phenylthioharnstoff, NH_3 und Aldehyd zerlegt. — $C_{11}H_{15}N_3S.2AgNO_3$. Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser entstehen Ag_2S, Phenylharnstoff, Aldehyd u. s. w.

Guanylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}N_4S = NH(C_6H_5).CS.NH.C\langle{NH \atop NH_2}$ oder $NH(C_6H_5)$. $CS.N:C(NH_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Thln. Guanidincarbonat mit 3 Thln. Phenylsenföl auf 100° (BAMBERGER, *B.* 13, 1581), unter Zusatz von absolutem Alkohol (BAMBERGER, *B.* 14, 2638; vgl. *B.* 15, 2165). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175 bis 176°. In Alkohol leicht löslich mit alkalischer Reaktion. Zersetzt sich langsam, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, H_2S, Anilin, Guanidin und Phenylsenföl. Beim Kochen mit Wasser und Guanidincarbonat tritt rasch Spaltung in CO_2, H_2S, Thiocarbanilid und wenig NH_3 ein. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in CO_2, H_2S, Anilin und Guanidin. Wird durch Quecksilber- und Silbersalze leicht entschwefelt und in Phenylguanidin übergeführt; bei Gegenwart von Anilin entsteht hierbei Diphenylguanylguanidin.

$C_8H_{10}N_4S.HCl$. Lange Nadeln; in Alkohol löslicher als in Wasser. — Das in Blättchen krystallisirende Sulfat zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Abgabe von H_2S. — Pikrat $C_8H_{10}N_4S.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen.

Thiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2S$. a. ***Sulfocarbanilid, ab-Diphenylthioharnstoff*** $CS(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Anilin mit CS_2 und Alkohol; beim Destilliren von von Rhodananilin, neben Rhodanammonium (u. s. w.) (HOFMANN, *A.* 70, 142). $2C_6H_5.NH_2.CNSH = CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_4.SCN$. Beim Destilliren eines Gemenges von Anilin, Rhodankalium und Schwefelsäure (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 39). $2C_6H_5.NH_2 + CNSH = CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_3$. Aus Anilin und Phenylsenföl oder bei der Einwirkung von Schwefel auf ein Gemenge von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali, wobei zunächst Phenylisocyanid entsteht (WEITH, *B.* 6, 210). $C_6H_5.NC + C_6H_5.NH_2 + S = CS(NH.C_6H_5)_2$. Aus Carbodiphenylamid und H_2S (WEITH, *B.* 7, 1303). Beim Kochen von a-Diphenylguanidin (s. d.) mit CS_2 (HOFMANN, *B.* 2, 460). Beim Erhitzen von s-Aethylphenylthioharnstoff mit Anilin (WEITH, *B.* 8, 1527). Beim Erhitzen von Diphenyl-o-Phenylenthioharnstoff (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 201). $C_6H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)_2 = C_{13}H_{12}N_2S + C_6H_4(NH)_2.CS$. Eine kleine Menge Thiocarbanilid entsteht beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit Alkohol und wenig Salzsäure auf 150—160° (LIEBERMANN, *A.* 207, 139). $2NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS(OC_2H_5)_2$. — *D.* Man kocht eine Stunde lang Anilin mit Alkohol, (1 Mol.) Aetzkali und überschüssigem CS_2, gieſst das Gemenge in salzsäurehaltiges Wasser und kocht den Alkohol weg (WEITH, *B.* 6, 967). Man kocht die Verbindung $C_2S_3(NH_4.N.C_6H_5)_2$ (s. S. 388) mit Wasser (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 143). — Blättchen; trimetrische Tafeln (ARZRUNI, *B.* 19, 1821). Schmelzp.: 153° (BAMBERGER, *B.* 14, 2638); 150,5° (LELLMANN, *A.* 221, 21; LOSANITSCH, *B.* 19, 1821). Spec. Gew. = 1,3205 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren (selbst CO_2) fällbar (RATHKE, *B.* 12, 772). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in H_2S, CS_2 und Triphenylguanidin. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure tritt Spaltung in Phenylsenföl und Anilin ein (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 584). Kocht man längere Zeit, so werden daneben CS_2, Triphenylguanidin und Carbanilid gebildet. Bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetanilid und Phenylsenföl. Beim Ueberleiten von H_2S bei 160—170° über Thiocarbanilid tritt quantitative Zerlegung in Anilin und CS_2 ein (WEITH, *B.* 7, 1304). Lässt man HgO auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid einwirken, so entsteht Carbanilid; wendet man aber dabei eine Benzollösung von Thiocarbanilid an, so resultirt Diphenylcarbimid. Jod, in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid eingetragen, erzeugt Phenylsenföl, Anilin und Triphenylguanidin. Auch beim Erhitzen mit Anilin entsteht Triphenylguanidin. Beim Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von rothem Blutlaugensalz wird Carbanilid gebildet (JACOBSON, *B.* 19, 1077). In Benzol suspendirtes Thiocarbanilid löst sich beim Einleiten von $CO.Cl_2$, wahrscheinlich unter Bildung einer Verbindung $CS(NH.C_6H_5)_2.COCl_2 = [N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).S.COCl].HCl$, die sich aber bald zersetzt, HCl entwickelt und Carbonylthiocarbanilid $N(C_6H_5).C\langle{N(C_6H_5) \atop S}\rangle CO$ hinter-

lässt (W. WILL, *B.* 14, 1486). Beim Behandeln mit $CSCl_2$ (und Aether), in der Kälte, entsteht Thiocarbonylthiocarbanilid $C_{14}H_{10}N_2S_2$; beim Erwärmen mit $CSCl_2$ (und Benzol) entsteht ein Körper $C_{14}H_{10}N_2S_3$ und salzsaures Triphenylguanidin. Mit Alkyljodiden entstehen Alkylderivate, welche sich wie Basen verhalten. Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2.Cl$ liefert mit Thiocarbanilid Thiocarbanilidothiooxanilid $C_{21}H_{17}N_3S_2O$ (s. d.). Thiocarbanilid zerfällt bei kurzem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° in Anilin und Phenylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3045). Liefert mit Phenylcarbonimid (und Benzol) bei 180° ab-Diphenylharnstoff und Phenylsenföl (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 272); mit p-Tolylcarbonimid entstehen Phenyl-p-Tolylharnstoff und Phenylsenföl (G., M.). Liefert mit Chlorameisenester den Aethylester der Diphenylthioallophansäure $NH(C_6H_5).CSN(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Ebenso entsteht mit $C_5H_{11}S.COCl$ der Ester $NH(C_6H_5).CSN(C_6H_5).CO.S.C_5H_{11}$.

Alkylderivate (WILL, *B.* 14, 1489). Durch Behandeln von Thiocarbanilid mit Alkyljodiden entstehen Hydrojodide von Alkylthiocarbaniliden. Diese Alkylderivate sind fest, nicht flüchtig. Bei der Destillation zerfallen sie in Merkaptane und Carbodiphenylimid (WILL, *B.* 15, 339; vgl. RATHKE, *B.* 14, 1779). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 = CH_3.SH + C(N.C_6H_5)_2$. Von verdünnten Säuren werden die Alkylderivate nicht angegriffen; beim Erhitzen mit 20procentiger Schwefelsäure auf 160—180° zerfallen sie in Anilin und Phenylcarbaminthiolsäureester (WILL, *B.* 15, 339). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).S.CH_3 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + NH(C_6H_5).CO.SCH_3$. Von alkoholischem Kali werden sie, beim Erhitzen, zerlegt in Merkaptane und Carbanilid. $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 + H_2O = CH_3.SH + CO(NH.C_6H_5)_2$. Mit CS_2 setzen sich die Alkylderivate bei 160° um in Phenylsenföl und Dithiocarbanilsäureester. $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 + CS_2 = CS.N.C_6H_5 + NH(C_6H_5).CS_2.CH_3$.

Methyläther (**Phenyliminophenylcarbamin-Thiomethyläther**) $C_{14}H_{14}N_2S = N(C_6H_5):C(NH.C_6H_5).SCH_3$. *B.* Das Hydrojodid $C_{14}H_{14}N_2S.HJ$ entsteht rasch beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Methyljodid. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Wird von kochender Salzsäure nicht verändert; mit koncentrirter Salzsäure entstehen bei 150° Anilin und Methylmerkaptan. — $C_{14}H_{14}N_2S.HJ$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_{15}H_{16}N_2S = N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SC_2H_5$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht leicht beim Kochen von Thiocarbanilid mit Aethylbromid und Alkohol. Man zerlegt das Salz durch Kochen mit Soda (RATHKE, *B.* 14, 1776). Der freie Aether entsteht durch längeres Zusammenstehen von Carbodiphenylimid mit Merkaptan (W. WILL, *B.* 15, 1308). $C(N.C_6H_5)_2 + C_2H_5.SH = C_{15}H_{16}N_2S$. — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 73° (R.), 79° (WILL). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. und auch in Säuren. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, in Carbodiphenylimid und Merkaptan. Wird von Zink und Salzsäure oder von Natriumamalgam kaum angegriffen. Chlor (oder Brom), in die wässerige Lösung eines Salzes des Aethyläthers geleitet, erzeugt Aethansulfonsäure und einen chlorhaltigen, in Wasser unlöslichen Körper, der aus Alkohol krystallisirt. Alkoholisches Ammoniak wirkt schwerer als alkoholisches Kali ein; bei 120° entstehen dann Merkaptan und Diphenylguanidin. $C_{15}H_{16}N_2S + NH_3 = C_2H_5.SH + NH.C(NH.C_6H_5)_2$. Mit CS_2 entsteht bei 180° Phenyldithiourethan $NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. Die alkoholische Lösung des Aethers giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen, amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt. Die Salze verlieren, beim Erhitzen mit Wasser, einen Theil ihrer Säure.

Salze: RATHKE. — $C_{15}H_{16}N_2S.HCl$. Ziemlich grofse (rhombische?) Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Schmilzt in kochendem Wasser. — $C_{15}H_{16}N_2S.HJ + H_2O$. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem. Schmilzt (wasserfrei) bei 157,5° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 567). — Bildet an der Luft leicht ein Perjodid, das in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus in grofsen, glänzenden, dunklen Krystallen anschiefst.

Diäthyläther $C_{17}H_{20}N_2S = N(C_6H_5).C(N.C_2H_5, C_6H_5).SC_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen des Monoäthyläthers mit Aethyljodid auf 120—150° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 567). — Das Hydrojodid ist ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel, das, beim Lösen in Wasser, einen Theil der Säure verliert. Der freie Diäthyläther ist ölig und destillirt unzersetzt (?). Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch. Zerfällt, beim Erhitzen mit CS_2 auf 150°, in Phenylsenföl und Aethylphenyldithiourethan $N(C_2H_5, C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. — $(C_{17}H_{20}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Blassgelblicher Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 110°.

Allylester $C_{16}H_{16}N_2S = N(C_6H_5):C(NH.C_6H_5).S.C_3H_5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei $^1/_2$stündigem Kochen von Thiocarbanilid mit Allylbromid und Alkohol (WERNER, *Soc.*

57, 303). Man zerlegt das Hydrobromid durch (1 Mol.) Kali. — Dünne, sechsseitige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 57—58°. — $C_{16}H_{16}N_2S.HCl$. Schmelzp.: 126—127°. — $C_{16}H_{16}N_2S.HBr$. Kleine Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—171°.

Methylenäther $C_{14}H_{12}N_2S = C_6H_5.N:C\langle{}^{N.C_6H_5}_{S.CH_2}$. *B.* Aus $CS(NH.C_6H_5)_2$ und Methylenjodid (Förster, *B.* 21, 1872). — Lange, dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68°. Aufserordentlich löslich in Alkohol. — $(C_{14}H_{12}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylenäther $C_{15}H_{14}N_2S = N(C_6H_5).C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Aethylenbromid (Will, *B.* 14, 1490). Hierbei entsteht wahrscheinlich zunächst eine Verbindung $[N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).S.C_2H_4Br].HBr$, die aber sehr rasch in HBr und $C_{15}H_{14}N_2S.HBr$ zerfällt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird durch Kochen mit Säuren oder mit alkoholischem Kali nicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Anilin, H_2S und Phenylcarbaminthiolsäureäthylester. Mit CS_2 entstehen, bei 200°, Phenylsenföl und Dithiocarbanilsäureäthylenester. Liefert, bei der Oxydation, Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid. — Das Nitrat ist wenig löslich. — $C_{15}H_{14}N_2S.H_2SO_4$. Dicke Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Trimethylenäther $C_{16}H_{16}N_2S = CH_2\langle{}^{CH_2.NC_6H_5}_{CH_2S.C:NC_6H_5}$. *B.* Aus $CS.(NH.C_6H_5)_2$ und Trimethylenbromid (Förster, *B.* 21, 1872). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 123°.

Dichlordiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}Cl_2N_2S = CS(NH.C_6H_4Cl)_2$. a. ***o-Dichlordiphenylthioharnstoff.*** Schmelzp.: 145—146° (P. Meyer, *B.* 13, 14).

b. ***m-Dichlordiphenylthioharnstoff.*** Schmelzp.: 121—122° (P. Meyer).

c. ***p-Dichlordiphenylthioharnstoff.*** *B.* Beim Kochen von p-Chloranilin mit CS_2 und Alkohol (Losanitsch, *B.* 5, 156). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. 1000 Thle. CS_2 von 13,7° lösen 0,264 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 91,4%) lösen bei 13,7° 6,29 Thle. (Beilstein, Kurbatow, *A.* 176, 47). Bei der Einwirkung von Jod auf eine Lösung des Körpers in absolutem Alkohol entstehen p-Dichlorphenylharnstoff, Tri-p-Chlortriphenylguanidin, p-Chlorphenylsenföl und das Thiourethan $NH(C_6H_4Cl).CS.OC_2H_5$.

p-Bromdiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}BrN_2S = NH(C_6H_4Br).CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Bromphenylsenföl und Anilin (Dennstedt, *B.* 13, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 158°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem und in Aether.

p-Dibromdiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}Br_2N_2S = CS(NH.C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus p-Bromanilin, CS_2 und Alkohol (Otto, *B.* 2, 409), unter Zusatz von etwas Natronlauge (Dennstedt, *B.* 13, 230). — Lange Säulen. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

p-Dijoddiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}J_2N_2S = CS(NH.C_6H_4J)_2$. *B.* Schmelzp.: 173° (Losanitsch, *B.* 5, 157). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

m-Nitrodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}N_3SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus m-Nitranilin und Phenylsenföl bei 100° (Brückner, *B.* 7, 1235). [o- und p-Nitranilin verbinden sich selbst bei 220° nicht mit Phenylsenföl (Losanitsch, *B.* 14, 2365).] — Kleine Nadeln oder gelbe Krusten. Schmelzp.: 145° (B.), 155° (L.). Wenig löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Anilin, m-Nitranilin und Thiocarbanilid (Gebhardt, *B.* 17, 3045). Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Phenylsenföl, m-Nitrophenylsenföl, Acetanilid und m-Nitracetanilid (Steudemann, *B.* 16, 2331).

m-Dinitrodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}N_4SO_4 = CS.[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Aus m-Nitroanilin, Alkohol, CS_2 und (1 Mol.) Kali (Brückner, *B.* 6, 1103). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 160—161°.

aa-Diphenylthioharnstoff $NH_2.CS.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylaminrhodanid (Werner, *B.* 26 [2] 607). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 198°.

Chlorbenzylat $C_{13}H_{12}N_2S + C_6H_5.CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 182—183°. Die daraus abgeschiedene Verbindung $C_{20}H_{18}N_2$ schmilzt bei 125° (Werner).

Methyl-ab-Diphenylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Aus Phenylsenföl und Methylanilin (Gebhardt, *B.* 17, 2089). — Grofse, glasglänzende, dicke, rhombische Prismen oder lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Siedep.: 204—206°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig und in heifsem Alkohol. Zerfällt mit P_2O_5 und auch beim Kochen mit Wasser in Phenylsenföl und Methylanilin. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° in Methylanilin und Phenylthioharnstoff (G., *B.* 17, 3034).

Beim Kochen mit Anilin entstehen Methylanilin und Thiocarbanilid; mit o-Toluidin: Anilin, Methylanilin und Ditolylthioharnstoff (G., *B.* 17, 3034).

Phenyliminomethylphenylcarbaminthiolsäure-Methylester $C_{15}H_{16}N_2S = N(CH_3, C_6H_5).C(:N.C_6H_5).SCH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Methyl-ab-Diphenylthioharnstoff und CH_3J (Bertram, *B.* 25, 57). — Oel. Siedet, fast unzersetzt, oberhalb 300°. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° entsteht Methylphenyldithiocarbaminsäuremethylester. — $C_{15}H_{16}N_2S.HJ$. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol.

s-Dimethyldiphenylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NC_6H_5, CH_3)_2$. *B.* Aus Methylphenylthiocarbaminchlorid $N(C_6H_5, CH_3)CSCl$ und Methylanilin (Billeter, *B.* 20, 1631). — Gestreifte Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72,5°. Unlöslich in Alkalien.

Aethyl-ab-Diphenylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *B.* Aus Aethylanilin und Phenylsenföl (Gebhardt, *B.* 17, 2090). Entsteht auch aus $CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$ und Anilin (Billeter, Strohl, *B.* 21, 106). — Schmelzp.: 89°. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin oder mit salzsaurem Anilin, in Aethylanilin und Thiocarbanilid.

Methyläthyldiphenylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = N(C_6H_5, CH_3).CS.N(C_6H_5, C_2H_5)$. *B.* Aus $N(C_6H_5, CH_3)CSCl$ und Aethylanilin (Billeter, *B.* 20, 1632). — Schmelzp.: 49,5°.

s-Diäthyldiphenylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(N.C_6H_5, C_2H_5)_2$. *B.* Aus $N(C_6H_5, C_2H_5).CSCl$ und Aethylanilin (Billeter, *B.* 20, 1631). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75,5°. Unlöslich in Alkalien.

Propylthiocarbanilid $C_{16}H_{18}N_2S = N(C_3H_7)(C_6H_5).CS.NH(C_6H_5)$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 104,3° (Billeter, Strohl, *B.* 21, 109). Leicht löslich in Alkohol.

Methylpropylthiocarbanilid $C_{17}H_{20}N_2S = N(CH_3, C_6H_5).CS.N(C_3H_7, C_6H_5)$. Prismen. Schmelzp.: 56,5° (Billeter, Strohl, *B.* 21, 103).

Aethylpropylthiocarbanilid $C_{18}H_{22}N_2S = N(C_2H_5, C_6H_5).CS.N(C_3H_7, C_6H_5)$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 66,3° (Billeter, Strohl, *B.* 21, 103).

Dipropylthiocarbanilid $C_{19}H_{24}N_2S = N(C_3H_7, C_6H_5).CS.N(C_3H_7, C_6H_5)$. Tafeln. Schmelzp.: 103,5° (Billeter, Strohl).

Trimethylentriphenyldithioharnstoff $C_{23}H_{24}N_4S_2 = CH_2\langle{}^{CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5}_{CH_2.N(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus (1 g) Trimethylenphenyldiamin, gelöst in (15 ccm) absoluten Alkohol, und (2 g) Phenylsenföl (Goldenring, *B.* 23, 1172). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°.

Triphenylthioharnstoff $C_{19}H_{16}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylamin und Phenylsenföl bei 280° (Gebhardt, *B.* 17, 2092). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Thiocarbanilid und Diphenylamin (G., *B.* 17, 3036).

Tetraphenylthioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = CS[N(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetraphenylguanidin $NH.C[N(C_6H_5)_2]_2$ mit CS_2 auf 260—270° (Bernthsen, Friese, *B.* 15, 1531). Das Produkt wird mit CS_2 (oder Aether) behandelt, die erhaltene Lösung verdunstet und der Rückstand aus Benzol und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Diphenylamin und $CSCl_2$ (Bergreen, *B.* 21, 340). — Lange, glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 194,5—195,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol. Ziemlich leicht löslich in Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol. Unlöslich in Kalilauge, unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird durch HgO oder alkalische Bleilösung nicht entschwefelt, wohl aber durch Natriumamalgam. Jod wirkt nicht ein. Beim Erhitzen mit Anilin entweicht kein H_2S. Entwickelt bei der trockenen Destillation oder beim Kochen mit Schwefelsäure (von 70%) Diphenylamin.

Acetylphenylthioharnstoff $C_9H_{10}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Acetylrhodanid mit Anilin (Miquel, *A. ch.* [5] 11, 318). Beim Erhitzen des Körpers $C_{22}H_{31}N_5O_2S_2$ (aus Phenylsenföl und Aldehydammoniak) mit Essigsäureanhydrid (R. Schiff, *B.* 9, 570). — Dünne Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (M.); 173° (S.). Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

$C_9H_{10}N_2SO.HBr$ entsteht beim Lösen von Acetylphenylthioharnstoff in Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°). — Grofse Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Das salzsaure Salz ist viel unbeständiger.

Carbonylthiocarbanilid $C_{14}H_{10}N_2SO = N(C_6H_5):C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle CO$. *B.* Beim Vermischen von, in Benzol suspendirtem, Thiocarbanilid mit einer überschüssigen Lösung

von $COCl_2$ in Benzol (WILL, *B.* 14, 1486). Man filtrirt vom Niederschlage (Carbanilid, Thiocarbanilid und Triphenylguanidin) ab, wäscht ihn mit kaltem Aether und verdunstet das Filtrat. Aus Thiocarbonylthiocarbanilid (s. u.), gelöst in Alkohol, und HgO (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1461). — Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 87° (WILL); 84° (FREUND, WOLF). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2, weniger leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, rascher mit Alkalien und Säuren, in Carbanilid, CO_2 und H_2S. Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak entstehen Harnstoff und Thiocarbanilid; mit Anilin entstehen glatt Thiocarbanilid und Carbanilid. Zerfällt, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in COS und Carbodiphenylimid.

Thiocarbonylthiocarbanilid $C_{14}H_{10}N_2S_2 = N(C_6H_5):C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle CS$. *B.* Man vertheilt, bei 100° getrockneten, ab-Diphenylthioharnstoff in absoluten Aether und fügt, unter Schütteln, ein Gemisch aus $CSCl_2$ und Aether hinzu (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1459). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und CS_2. Beim Kochen mit Anilin entsteht ab-Diphenylthioharnstoff. Koncentrirte Natronlauge spaltet in Anilin, Phenylsenföl, CO_2 und H_2S. Wird von HgO in Carbonylthiocarbanilid umgewandelt.

Phenylthioallophansäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit Chlorameisensäureäthylester (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 270). — Sehr unbeständig. Zerfällt, beim Erwärmen mit Acetylchlorid, in CO_2, C_2H_5Cl und $NH(C_6H_5).CS.NH(C_2H_3O)$.

Isophenylthioallophansäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH_2.CS.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylphenylthioharnstoff mit Chlorameisensäureäthylester (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 274). $NH(C_6H_5).CS.NH(C_2H_3O) + Cl.CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_{12}N_2SO_2 + C_2H_3O.Cl$. — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 127°. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 100° entsteht Phenylthioharnstoff.

Diphenylthioallophansäureäthylester $C_{16}H_{16}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Chlorameisensäureäthylester (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 263). Entsteht auch beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung der HgO-Verbindung des analogen Esters $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (S.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Liefert mit $AgNO_3$ ein Additionsprodukt. Wird von wässerigem Ammoniak bei 100° zerlegt in Phenylthioharnstoff und Phenylurethan. Ebenso wirkt Anilin bei 150° ein. Durch HgO entsteht, in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak, der Ester $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Beim Ueberleiten von HCl über den geschmolzenen Ester erfolgt Zersetzung nach der Gleichung: $C_{16}H_{16}N_2SO_2 + HCl = CS(NH.C_6H_5)_2$ (= $CS.N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5$) + $CO_2 + C_2H_5Cl$. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. — $C_{16}H_{16}N_2SO_2 + AgNO_3$. Flockiger Niederschlag.

Phenyldithioallophansäure-Isoamylester $C_{13}H_{18}N_2S_2O = NH(C_6H_5).CS.NH.CO.S.C_5H_{11}$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen des Chlorids $C_5H_{11}S.COCl$ mit Phenylthioharnstoff (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 256). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 102°. Sehr leicht zersetzbar. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 240° schmelzendes Acetylderivat.

Diphenyldithioallophansäure-Isoamylester $C_{19}H_{22}N_2S_2O = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO.SC_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen des Chlorids $C_5H_{11}S.COCl$ mit Thiocarbanilid (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 258). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit Wasser wird Isoamylmerkaptan abgespalten. Beim Eintragen von HgO in eine Lösung des Esters in alkoholischem Ammoniak entsteht Diphenylguanidin (Schmelzp.: 147°).

Triphenylguanylthioharnstoff (**Triphenylthiodicyandiamin**) $C_{20}H_{18}N_4S = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).C(NH).NH(C_6H_5)$. *B.* Bei einigem Stehen von Phenylsenföl mit Diphenylguanidin und etwas Benzol, in der Kälte (RATHKE, *B.* 12, 774). — Krystalle. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich, beim Schmelzen, in Thiocarbanilid und die thiocyansauren Salze von Diphenylguanidin, Tetraphenylmelamin und Triphenylthioammelin. Wird von HgO in Triphenyldicarbimid $C_{20}H_{16}N_4$ umgewandelt. Mit $AgNO_3$ (+ NH_3) entsteht Triphenylbiguanid $C_{20}H_{19}N_5$. — Das salzsaure Salz krystallisirt, giebt aber schon an Wasser Säure ab.

Triphenylthioammelin $C_{21}H_{17}N_5S = SH.C\langle{}^{N \quad\quad\quad C(N.C_6H_5)}_{N(C_6H_5).C(N.C_6H_5)}\rangle NH$. *B.* Das Rhodanid dieser Base entsteht, neben anderen Rhodaniden, beim Schmelzen von Triphenylguanylthioharnstoff (RATHKE, *B.* 20, 1066). Man löst die Schmelze in wenig Alkohol, fügt überschüssige, koncentrirte Kalilauge hinzu und gießt in Wasser. Die von Tetraphenyl-

melamin abfiltrirte Lösung wird mit CO_2 gesättigt und der dadurch gebildete Niederschlag in Kalilauge und Alkohol gelöst. Man kocht die Lösung mit koncentrirter HCl und wäscht das gefällte Hydrochlorid des Triphenylthioammelins mit heifsem Alkohol. Entsteht auch bei einstündigem Erhitzen von 2 Mol. (kryst.) Phenylcyanamid mit (1 Mol.) Phenylsenföl; beim Erhitzen von Tetraphenylmelamin mit CS_2 auf 150° (RATHKE). Bei längerem Kochen einer alkoholischen Lösung von Triphenylthiodicyandiamin mit Quecksilberrhodanid (RATHKE, *B.* 20, 1067). $C_{20}H_{18}N_4S + CNSH = C_{21}H_{17}N_5S + H_2S$. Beim Erhitzen von Triphenylbiguanid mit CS_2 auf 100° (RATHKE, *B.* 21, 867; RATHKE, OPPENHEIM, *B.* 23, 1673). $NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).NH.C(N.C_6H_5).NH_2 + CS_2 = C_{21}H_{17}N_5S + H_2S$. Beim Erhitzen von Triphenylguanylthioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S$ mit Alkohol und Rhodanquecksilber (RATHKE, OPPENHEIM, *B.* 23, 1673). — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 238°. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$. Löslich in Kalilauge; wird aus dieser Lösung durch CO_2 und Essigsäure gefällt. Rauchende Salzsäure und ebenso CS_2 wirken bei 150° nicht ein. Beim Erhitzen mit Aethylbromid und Alkohol auf 100° entsteht das Aethylderivat $C_{21}H_{16}N_5S.C_2H_5$.

$Ag.C_{21}H_{16}N_5S$. Helleigelber, amorpher Niederschlag, erhalten aus einer Lösung von $C_{21}H_{17}N_5S$ in alkoholischem NH_3 mit $AgNO_3$. Löst sich in $CHCl_3$ mit tiefgelber Farbe. — $C_{21}H_{17}N_5S.HCl$. Glänzende quadratische Blättchen. Unlöslich in Wasser, äufserst schwer löslich, selbst in kochendem Alkohol.

Aethylderivat $C_{23}H_{21}N_5S = C_{21}H_{16}N_5.SC_2H_5$. *B.* Das Hydrobromid dieses Körpers entsteht bei zweistündigem Erhitzen auf 100° von Triphenylthioammelin mit Aethylbromid und absolutem Alkohol (RATHKE, *B.* 20, 1069). Man löst das Hydrobromid in Alkohol und fällt, in der Kälte, mit NH_3. — Krystalle. Schmilzt oberhalb 100°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Merkaptan und Triphenylammelin. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entstehen Merkaptan und die Triphenylmelamine vom Schmelzp.: 185 und 221°, Anilin, Diphenylmelamin und Triphenylammelin (RATHKE, *B.* 21, 871). — $C_{23}H_{21}N_5S.HBr$. Prismen (aus kaltem Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol.

Phenylthiocarbimidcyamid $C_8H_7N_3S = NH(C_6H_5).CS.NH.CN$. *B.* Das Natriumsalz $Na.C_8H_6N_3S$ entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Phenylsenföl (WUNDERLICH, *B.* 19, 450). — Verhält sich wie die analogen Alkylderivate des Thiocarbamincyamids in der Fettreihe (Bd. I, S. 1442).

Phenylthiocarbaminmethylcyamid $C_9H_9N_3S = NH(C_6H_5).CS.N(CH_3).CN$. *B.* Aus Phenylthiocarbaminnatriumcyamid und CH_3J (HECHT, *B.* 23, 1664). — Glänzende Krystallkörner (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 186°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwer in Holzgeist, $CHCl_3$ und Aceton, ziemlich leicht in warmem Eisessig, unlöslich in Aether, CS_2, Ligroïn und Benzol.

Phenylthiocarbaminäthylcyamid $C_{10}H_{11}N_3S = NH(C_6H_5).CS.N(C_2H_5).CN$. Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Gelbfärbung, bei 144° (HECHT, *B.* 23, 1665; vgl. WUNDERLICH, *B.* 19, 451).

Phenylthiocarbaminpropylcyamid $C_{11}H_{13}N_3S = NH(C_6H_5).CS.N(C_3H_7).CN$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108° (HECHT, *B.* 23, 1665).

Phenylthiocarbaminisobutylcyamid $C_{12}H_{15}N_3S = C_6H_5.NH.CS.N(C_4H_9).CN$. *B.* Aus Phenylsenföl, Natriumcyanamid (vertheilt in Alkohol) und Isobutyljodid (HECHT, *B.* 25, 822). — Feine Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Phenylthiocarbaminallylcyamid $C_{11}H_{11}N_3S = NH(C_6H_5).CS.N(C_3H_5):CN$. Perlmutterglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 100° (HECHT, *B.* 23, 1665).

Phenyldithiobiuret $C_8H_9N_3S_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CS.NH_2$. *B.* Bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen von 2 Thln. Anilin mit 1 Thl. Persulfocyansäure (GLUTZ, *A.* 154, 44) auf dem Wasserbade (FROMM, *A.* 275, 34). $C_2H_2N_2S_3 + C_6H_5.NH_2 = C_8H_9N_3S_2 + S$. Man kocht das Produkt einmal mit Alkohol (von 50%) auf und saugt nach dem Erkalten ab. Der Filterrückstand wird allmählich in kalte Natronlauge (von 5—10%) eingetragen und die filtrirte Lösung durch HCl gefällt. Beim Kochen von Phenylthiocarbamincyamid $C_8H_7N_3S$ mit Schwefelammonium (WUNDERLICH, *B.* 19, 452; HECHT, *B.* 25, 756). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in kaltem Wasser, in CS_2 und Ligroïn, sehr leicht löslich in Aceton und in Alkalien, leicht in warmem Alkohol, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in Aether. Wird von Jod, H_2O_2 u. s. w. zu Thiuret $C_8H_7N_3S_2$ oxydirt. Aceton erzeugt α-Phenyldithiodimethylketuret $C_{11}H_{13}N_3S_2$. — $C_8H_9N_3S_2$. HCl. *D.* Man löst Phenylthiodibiuret in verdünnter Eisenchloridlösung unter Erwärmen. — Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_9N_3S_2.HNO_3$. Schwer löslich in Wasser. — Auch das oxalsaure und rhodanwasserstoffsaure Salz lösen sich schwer in Wasser.

Aethylderivat $C_{10}H_{13}N_3S_2 = C_8H_8N_3S_2.C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen von Phenyldithiobiuret mit Alkohol, wässerigem Ammoniak und (1 Mol.) Aethyljodid (Tursini, *B.* 17, 585). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret $C_{14}H_{21}N_3S_2 = N(CH_3)_2.CS.N(C_2H_5).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Zusammenschmelzen von $(CH_3)_2N.CSCl$ mit $NH(C_2H_5).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$ oder von $N(C_2H_5, C_6H_5).CSCl$ mit $NH(C_2H_5).CS.N(CH_3)_2$ (Billeter, *B.* 26, 1687). Das Hydrochlorid wird durch Kali zerlegt. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 113,5—114°.

Dimethyldipropylphenyldithiobiuret $C_{16}H_{25}N_3S_2 = N(CH_3)_2.CS.N(C_6H_5).CS.N(C_3H_7)_2$. *B.* Aus $N(CH_3)_2.CSCl$ und $N(C_3H_7)_2.CS.NH(C_6H_5)$ oder aus $N(C_3H_7)_2.CSCl$ und $N(CH_3)_2.CS.NH(C_6H_5)$ (Billeter, *B.* 26, 1686). — Schmelzp.: 80,5—81°.

Verbindungen $C_{18}H_{21}N_3S_2$. a. ***Dimethyläthyldiphenyldithiobiuret*** $N(C_2H_5, C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CS.N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Zusammenschmelzen von $N(CH_3)_2.CSCl$ mit $NH(C_6H_5).CS.N(C_2H_5, C_6H_5)$ oder von $N(C_2H_5, C_6H_5).CSCl$ mit $N(CH_3)_2.CS.NH(C_6H_5)$ (Billeter, *B.* 26, 1686). — Isometrische Krystalle. Schmelzpunkt: 98,8°.

b. ***α-Dimethyläthyldiphenylpseudodithiobiuret*** $S:C(N(CH_3)_2)-S-C(N(C_2H_5).C_6H_5):N.C_6H_5$
$$\begin{matrix} S:C-N(CH_3)_2 \\ \rangle S \\ C_6H_5.N:C-N(C_2H_5).C_6H_5. \end{matrix}$$
B. Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Stehen von $N(CH_3)_2.CSCl$ mit $NH(C_6H_5).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$, gelöst in $CHCl_3$ (Billeter, *B.* 26, 1688). — Das Hydrochlorid krystallisirt und löst sich in etwa 15 Thln. Alkohol. Durch 1 Mol. KOH wird daraus die freie Base gefällt, welche feine Nädelchen bildet, bei 89,8° schmilzt und sich in 150 Thln. Alkohol löst. Durch Erhitzen auf 100° geht sie in Dimethyläthyldiphenyldithiobiuret über.

c. ***β-Dimethyläthyldiphenylpseudodithiobiuret***
$$\begin{matrix} S:C-N(C_2H_5).C_6H_5 \\ \rangle S \\ C_6H_5.N:C-N(CH_3)_2. \end{matrix}$$
B. Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Stehen von $N(C_2H_5, C_6H_5).CSCl$ mit $NH(C_6H_5).CS.N(CH_3)_2$, gelöst in $CHCl_3$ (Billeter, *B.* 26, 1688). — Das Hydrochlorid löst sich in 2 Thln. Alkohol. Durch 1 Mol. KOH wird daraus die freie Base abgeschieden, die in Prismen krystallisirt, bei 91,2° schmilzt und sich in etwa 30 Thln. Alkohol löst. Bei 100° geht sie in Dimethyläthyldiphenyldithiobiuret über.

Dimethyltriphenyldithiobiuret $C_{22}H_{21}N_3S_2 = N(C_6H_5)[CS.N(CH_3)(C_6H_5)]_2$. *B.* Aus (2 Mol.) $CSCl.N(CH_3, C_6H_5)$ und Anilin (Billeter, Strohl, *B.* 21, 108). Man setzt zu dem Gemische (2 Mol.) Dimethylanilin und erwärmt auf 100°. — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Diäthyltriphenyldithiobiuret $C_{24}H_{25}N_3S_2 = N(C_6H_5)[CS.N(C_2H_5, C_6H_5)]_2$. *B.* Aus (2 Mol.) $CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$ und Anilin (Billeter, Strohl). — Glänzende, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°.

Methyläthyltriphenyldithiobiuret $C_{23}H_{23}N_3S_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).C(N.C_6H_5).S.CS.N(CH_3).C_6H_5 = N(CH_3)(C_6H_5).C(N.C_6H_5).S.CS.N(C_2H_5).C_6H_5$ (?). a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus $CSCl.N(CH_3).C_6H_5$ und $N(C_2H_5)(C_6H_5).CS.NH(C_6H_5)$ (Billeter, Strohl, *B.* 21, 108). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 157,5°.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Aus $CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$ und $N(CH_3)(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5$ (Billeter, Strohl, *B.* 21, 109). — Schmelzp.: 156,5°. Gleicht ganz dem α-Derivat.

Methylpropyltriphenyldithiobiuret $C_{24}H_{25}N_3S_2 = C_2N_3S_2(C_6H_5)_3(CH_3, C_3H_7)$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus $CSCl.N(CH_3)(C_6H_5)$ und $N(C_3H_7, C_6H_5).CS.NH.C_6H_5$ (Billeter, Strohl, *B.* 21, 109). — Kleine, schwefelgelbe, glänzende Pyramiden. Schmelzp.: 110°.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Aus $CSCl.N(C_3H_7).C_6H_5$ und $N(CH_3)(C_6H_5).CS.NH(C_6H_5)$ (Billeter, Strohl). — Gleicht ganz dem α-Derivat. Schmelzp.: 111°.

Dipropyltriphenyldithiobiuret $C_{26}H_{29}N_3S_2 = N(C_6H_5)[CS.N(C_3H_7, C_6H_5)]_2$. Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 153,7° (Billeter, Strohl, *B.* 21, 109).

Aethylpropyltriphenyldithiobiuret $C_{25}H_{27}N_3S_2 = C_2N_3S_2(C_6H_5)_3(C_2H_5, C_3H_7)$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus $CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$ und $N(C_3H_7)(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5$ (Billeter, Strohl, *B.* 21, 109). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 165,8°. Aeufserst wenig löslich in kaltem Alkohol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Aus $CSCl.N(C_3H_7).C_6H_5$ und $N(C_2H_5)(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5$ (Billeter, Strohl, *B.* 21, 109). — Schmelzp.: 165°. Gleicht ganz dem α-Derivat.

c. *α-Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret* $S:C\langle{}^{N(C_2H_5).C_6H_5}_{}\rangle S$ ... $C_6H_5.N:C\langle N(C_3H_7).C_6H_5$. B.

Das Hydrochlorid scheidet sich aus bei 1—2tägigem Stehen von $N(C_2H_5, C_6H_5).CSCl$ und $NH(C_6H_5).CS.N(C_3H_7).C_6H_5$, gelöst in $CHCl_3$ (BILLETER, *B.* 26, 1687). — Das Hydrochlorid krystallisirt und löst sich in etwa 5 Thln. Alkohol. Durch 1 Mol. KHO wird daraus die freie Base abgeschieden; dieselbe krystallisirt (aus Alkohol) in Rhomboëdern, schmilzt bei 68,2° und löst sich leicht in Aether. Wandelt sich bei 100° in α-Aethylpropyltriphenyldithiobiuret um.

d. *β-Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret* $S:C(N(C_3H_7).C_6H_5)-S-C(:N.C_6H_5)-N(C_2H_5).C_6H_5$. B.

Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Stehen von $N(C_3H_7, C_6H_5).CSCl$ mit $NH(C_6H_5).CS.N(C_2H_5)C_6H_5$, gelöst in $CHCl_3$ (BILLETER, *B.* 26, 1688). — Das Hydrochlorid bildet monokline Kryställchen, löslich in 4—5 Thln. Alkohol. Durch 1 Mol. Kali wird die freie Base als ein Harz gefällt, das in Aether äuſserst löslich ist. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt β-Aethylpropyltriphenyldithiobiuret.

Dipropyltriphenyldithiobiuret $C_{26}H_{29}N_3S_2 = N(C_6H_5)[CS.N(C_3H_7, C_6H_5)]_2$. Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 153,7° (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 109).

α-Phenyldithiodi-c-Methylketuret $C_{11}H_{13}N_3S_2 = \frac{C_6H_5.N(HS.C).N.C.SH}{(CH_3)_2.C.N}$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch aus 20 g Phenyldithiobiuret und 10 g Aceton (FROMM, *A.* 275, 36). Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in warmer Natronlauge und fällt die erkaltete Lösung durch HCl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 236°. Löslich in Alkalien.

Dibenzylderivat $C_{25}H_{25}N_3S_2 = C_{11}H_{11}N_3(S.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenyldithiodimethylketuret, gelöst in Natronlauge und Benzylchlorid, gelöst in Alkohol (FROMM). — Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Alkohol. Wird, durch Kochen mit koncentrirter HCl, zerlegt in Iminodicarbonsäuredithiobenzylester $C_2HNO_2(S.C_7H_7)_2$, NH_3, Anilin und Aceton.

Thiuret $C_8H_7N_3S_2 = C_6H_5.N:C\langle{}^{NH.C:NH}_{S.S}$. *B.* Bei der Oxydation von Phenyldithiobiuret durch Jod, H_2O_2, $FeCl_3$ u. s. w. (FROMM, *A.* 275, 42). Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Phenyldithiobiuret scheidet sich alkoholhaltiges Thiurethydrojodid aus. — Krystallinisch. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht Phenyldithiobiuret, neben wenig NH_3 und Anilin. Beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 165° wird Methenylaminothiophenolamin $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.NH_2$ erhalten. Wird von Zn und verd. HCl in Phenyldithiobiuret zurück verwandelt. — $C_8H_7N_3S_2.HCl + 3H_2O$. Entsteht aus dem Hydrojodid und konc. HCl oder aus Phenyldithiobiuret mit $FeCl_3$ (oder H_2O_2) und HCl. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $C_2H_5.OH$, in glasglänzenden, gelben Krystallen, die bei 214° schmelzen. — Das Hydrobromid schmilzt bei 253°. — $C_8H_7N_3S_2.HJ + CH_3.OH$. Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 110°. — $C_8H_7N_3S_2.HJ + C_2H_5.OH$. Schmilzt bei 104° unter Zersetzung.

Phenylselensenföl $C_7H_5NSe = C_6H_5.NCSe$. *B.* Bei eintägigem Stehen von Selennatrium mit Isocyanphenylchlorid $C_6H_5.NCCl_2$ (STOLTE, *B.* 19, 2350). — Schwach riechendes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht destillirbar. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Phenylselenharnstoff $C_7H_8N_2Se = NH_2.CSe.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Einleiten von H_2Se in eine Lösung von Phenylcyanamid in Benzol (STOLTE, *B.* 19, 1579). — Krystalle. Schmelzp.: 182°.

Diphenylselenharnstoff $C_{13}H_{12}N_2Se = CSe(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenylselensenföl, gelöst in Aether, und Anilin (STOLTE, *B.* 19, 2351). — Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung bei 186°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol.

4-Phenylthiosemicarbazid $C_7H_9N_3S = C_6H_5.NH.NH.CS.NH_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und N_2H_4, gelöst in Alkohol (PULVERMACHER, *B.* 26, 2812). — Sechsseitige Säulen. Schmelzpunkt: 140°.

Hydrazindicarbonthiophenylamid $C_{14}H_{14}N_4S_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 6,4 g Hydrazinsulfat mit 13.5 g Phenylsenföl, 5,3 g Na_2CO_3 und verd. Alkohol (FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* 26, 2880). — Schuppen. Schmelzpunkt: 187°. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit $COCl_2$ entsteht das Hydrochlorid einer Base $C_{14}H_{12}N_4S$.

Base $C_{14}H_{12}N_4S$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Hydrazindicarbonthiophenylamid $C_{14}H_{14}N_4S_2$ mit $COCl_2$, gelöst in Toluol (FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* 26, 2880). — Schmelzp.: 239—240°.

Methylphenylthiosemicarbazid $C_8H_{11}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH(CH_3)$. *B.* Aus Methylhydrazin und Phenylsenföl (BRÜNING, *A.* 253, 11). — Kleine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Aethylphenylthiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5.NH.CS.N_2H_2(C_2H_5)$. *B.* Durch Zusammengiefsen koncentrirter, alkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und Aethylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 199, 296). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Wird, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, in Aethylhydrazin und Phenylsenföl gespalten.

Phenyloxyharnstoff $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Phenylcarbonimid in eine stark gekühlte Lösung von (4 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (3,8 Mol.) NaOH in (4 Thln.) Wasser (KALL, *A.* 263, 264). — Feine Krystalle (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 140°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht Carbanilidophenyloxyharnstoff.

Carbanilidophenyloxyharnstoff $C_{14}H_{13}N_3O_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Phenylcarbonimid mit einer Hydroxylaminlösung bei Zimmertemperatur (KALL, *A.* 263, 263). Aus Phenyloxyharnstoff, beim Erwärmen mit Phenylcarbonimid oder anhaltendem Kochen mit Salzsäure (von 20%) (K.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 178°. Schwer löslich in heifsem Wasser und in Aether, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Reducirt FEHLING'sche Lösung, auch beim Kochen, nicht.

Phenyloxythioharnstoff $C_7H_8N_2SO = C_6H_5.NH.CS.NH.OH$. *B.* Man tröpfelt zu einer stark gekühlten Lösung von (2 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (1,8 Mol.) NaOH in 4 Thln. Wasser (1 Mol.) Phenylsenföl hinzu (KALL, *A.* 263, 261; VOLTMER, *B.* 24, 378). Nach 1—2 Stunden schüttelt man das abfiltrirte Produkt mit Ligroïn und wäscht es mit wenig Aether. — Glänzende Blättchen (aus Aceton + Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 108°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroïn, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit verdünntem Natron, mit Alkohol oder bei vorsichtigem Schmelzen entsteht Phenylcyanamid.

Glykolsäureanilid $C_8H_9NO_2 = OH.CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Glykolid und Anilin bei 130° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 104). — Lange, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362) Nadeln. Schmelzp.: 108°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 17,5 Thln. und bei 100° in 1 Thl. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Diphenylhydantoïn $C_{15}H_{12}N_2O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5).CH_2\\ N(C_6H_5).CO\end{matrix}\right.$. *B.* Man löst 5 g Phenylacetanilid in einer Lösung von 0,5 g Natrium in 12 g absolutem Alkohol und fügt, unter Kühlung, 4,5 g $COCl_2$, gelöst in Benzol, hinzu (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2274). Man schüttelt mit Wasser, kocht das abgeschiedene Oel mit koncentrirter KOH und fällt mit HCl. — Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in heifsem Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Säuren $C_9H_{10}N_2SO_2$. a. ***Phenyliminocarbaminthioglykolsäure (Phenylthiohydantoïnsäure, Phenylcarbodiiminothioglykolsäure)*** $\left.\begin{matrix}NH_2\\ N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Gleiche Moleküle Anilin (gelöst in 2 Thln. absolutem Alkohol), Chloressigsäure und Rhodanammonium werden auf dem Wasserbade erwärmt (JÄGER, *J. pr.* [2] 16, 17). $C_6H_5.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H + NH_4.SCN = C_9H_{10}N_2SO_2 + NH_4Cl$. Die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Wasser, krystallisirt sie wiederholt aus absolutem Alkohol um und wäscht sie schliefslich mit kochendem Aether aus. — Bei dieser Reaktion entsteht zunächst Rhodanessigsäure (CLAËSSON, *B.* 14, 732). Wird eine ätherische Lösung dieser Säure mit Anilin versetzt, so scheidet sich sofort Phenylthiohydantoïnsäure aus. — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 148—152°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem. Schwer löslich in Aether. Essigsäureanhydrid und Chlor sind ohne Wirkung. Zerfällt, beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure, in Phenylharnstoff und Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$. Reibt man Phenylthiohydantoïnsäure mit kalter Natronlauge zusammen, so entweicht NH_3, und aus der Lösung wird durch Säuren ein Körper $C_{18}H_{17}N_3S_2O_4$ ($= 2C_9H_{10}N_2SO_2 - NH_3$) gefällt, der aus kochendem Wasser krystallisirt und bei 112—115° schmilzt (LIEBERMANN, *A.* 207, 129).

b. ***o-Phenylthiohydantoïnsäure*** $\frac{NH(C_6H_5)}{NH}\!\!>\!C.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Phenylthioharnstoff und chloressigsaurem Ammoniak (P. MEYER, *B.* 14, 1660). — Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol; etwas löslich in CS_2; ziemlich leicht löslich in Säuren und Alkalien. Geht, bei kurzem Kochen mit Eisessig oder mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, in Phenylthiohydantoïn über. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Phenylsenfölglykolid.

Phenylthiohydantoïn $C_9H_8N_2SO = \frac{NH:C.S.CH_2}{N(C_6H_5)}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Aequivalente Chloressigsäureanilid und Thioharnstoff mit Alkohol; oder: man kocht Chloressigester mit Thiocarbanilid und Alkohol und fügt dann Alkali hinzu (P. MEYER, *B.* 10, 1965). Beim Kochen von o-Phenylthiohydantoïnsäure mit Eisessig (P. MEYER, *B.* 14, 1661). Durch Stehenlassen einer mit Thioglykolsäure versetzten, alkoholischen Lösung von Phenylcyanamid (ANDREASCH, *M.* 2, 775). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 178°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und in Säuren. Giebt mit Natron ein krystallisirendes, sehr lösliches Natriumsalz, aus welchem durch Säure wieder Phenylthiohydantoïn gefällt wird (LIEBERMANN, *A.* 207, 129). Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, Phenylsenfölglykolid.

c. ***Phenylthiohydantoïnsäure (Phenylthiocarbamidessigsäure)*** $NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Zusammenschmelzen von Glycin mit Phenylsenföl (ASCHAN, *B.* 17, 424). — Die freie Säure ist äufserst unbeständig. Durch Behandeln des Anhydrides mit alkoholischem Kali erhält man das Kaliumsalz der Säure, aus welchem Mineralsäuren die freie Säure als ein Oel abscheiden, das sehr bald in das Anhydrid übergeht. — $K.C_9H_9N_2SO_2$.

Anhydrid $C_9H_8N_2SO = \overline{N(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CO}$. Goldgelbe, monokline Blätter. Zersetzt sich bei 200° (ASCHAN). Scheidet, beim Kochen mit Wasser und PbO, fast momentan PbS aus. Beim Kochen mit alkoholischem Kali färbt sich die Lösung roth.

Diphenylthiohydantoïnsäure $C_{15}H_{14}N_2SO_2 = \frac{N.C_6H_5}{NH.C_6H_5}\!\!>\!C.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben Diphenylthiohydantoïn, bei der Einwirkung von monochloressigsaurem Kalium auf Thiocarbanilid (LANGE, *B.* 12, 597). — Hellgelbe Oktaëder.

Diphenylthiohydantoïn $C_{15}H_{12}N_2SO = \frac{N(C_6H_5):C.S.CH_2.CO}{N(C_6H_5)}$. *B.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid mit Monochloressigsäure, in alkoholischer Lösung. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt. In der Mutterlauge bleibt Phenylsenfölglykolid gelöst (LANGE, *B.* 12, 595). — Blättchen. Schmelzp.: 176°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol. Löst sich in Mineralsäuren und wird daraus durch Wasser ausgefällt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilösung, in Carbanilid und Thioglykolsäure (LIEBERMANN, LANGE, *A.* 207, 123), beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Anilin und Phenylsenfölglykolid (S. 386) und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° in Anilin und Thioglykolsäure (L., L.). — $(C_{15}H_{12}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen, welche, durch Wasser, völlig in Platinchlorid und Diphenylthiohydantoïn zersetzt werden.

Diglykolanilsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = O\!<\!\frac{CH_2.CO.NH.C_6H_5}{CH_2.CO_2H}$. *B.* Aus Diglykolsäureanhydrid, gelöst in Aether, und Anilin (ANSCHÜTZ, *A.* 259, 190). — Krystalle. Schmelzpunkt: 118°.

Diglykolsäureanil $C_{10}H_9NO_3 = O(CH_2.CO)_2.N.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Diglykolanilsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* 273, 66). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 111°.

Diglykolsäureanilid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = O(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von (8 Mol.) Anilin in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte, ätherische Lösung von (5 g) Diglykolsäurechlorid (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* 273, 67). — Nadeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 152°.

Thiodiglykolanilsäure $C_{10}H_{11}NSO_3 = C_6H_5.NH.CO.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Thiodiglykolsäureanhydrid und (2 Mol.) Anilin, beide gelöst in $CHCl_3$ (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* 273, 70). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in $CHCl_3$.

Thiodiglykolsäureanilid $C_{16}H_{16}N_2SO_2 = S(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Thiodiglykolsäurechlorid, gelöst in absolutem Aether und (8 Mol.) Anilin bei —18° (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* 273, 71). — Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 168°.

Milchsäureanilid $C_9H_{11}NO_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Milchsäureäthylester auf 150—160° oder einfacher mit Milchsäure (LEIPEN, *M.* 9, 48). — Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 58°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in Benzol. Unlöslich in Ligroïn.

α-**Aethoxylpropionsäureanilid** $C_{11}H_{15}NO_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Diphenyl-*αγ*-Dimethyldiacipiperazinen, beim Kochen von *α*-Brompropionsäureanilid mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2301). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin.

Trichlormilchsäureanilid $C_9H_8Cl_3NO_2 = CCl_3.CH(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Trichloracetanilid, aus Trichlormilchsäure-Perchloräthylidenester und Anilin (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 130). — Schmale Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 164—165° unter Zersetzung.

Phenyl-*α*-Methylthiohydantoïnsäure (*α*-**Phenylthiocarbamidpropionsäure**) $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Schmelzen von Alanin mit Phenylsenföl (ASCHAN, *B.* 17, 421). — Die freie Säure ist ölig, zerfällt aber, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Wasser und Anhydrid. — $K.C_{10}H_{11}N_2SO_2$. Mikroskopische Nadeln.

Anhydrid (Methylphenylthiohydantoïn) $C_{10}H_{10}N_2SO = CS\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{NH——CH.CH_3}$. *B.* Man kocht (1 Mol.) Phenylsenföl mit Alanin, (1 Mol.) koncentrirter Kalilauge (und Alkohol) und fällt dann mit Salzsäure (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3280). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Eisessig. Löslich in Natronlauge; schwerer in NH_3 und daraus durch Säuren fällbar. Scheidet, beim Kochen mit PbO und Wasser, rasch PbS ab. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 150°, in CO_2, H_2S, Anilin und Alanin.

β-**Methyl-*α*-Methoxyl-N-Phenyl-*μ*-Thiomethylimidazol** $C_{12}H_{14}N_2SO = CH_3.SC\langle{}^{N(C_6H_5).C.O.CH_3}_{N\quad\quad C.CH_3}$. *B.* Aus Methylphenylthiohydantoïn mit (2 Mol.) alkoholischem KOH und (etwas mehr als 2 Mol.) CH_3J (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3290). — Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{12}H_{14}N_2SO.HCl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{14}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$. Oeliger Niederschlag, der beim Kochen in gelbrothe Krystalle übergeht. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 213°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2SO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 192°. Leicht löslich in Alkohol.

α-**Chloroxybutyranilidphenylcarbylamin** $C_{17}H_{17}ClN_2O_2 = C_2H_5.CCl(OH).CO.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NC$. *B.* Beim Kochen von *α*-Dichlorbutyranilid mit Sodalösung oder einfacher durch Kochen des Einwirkungsproduktes von (3 Mol.) PCl_5 auf saures äthylmalonsaures Anilin mit Sodalösung (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 21, 303). $2C_2H_5.CCl_2.CO.NH.C_6H_5 + 2H_2O = C_{17}H_{17}ClN_2O_2 + 3HCl + C_2H_5.CO_2H$. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101,5—104,5°. Unlöslich in Soda, löslich in Alkohol.

2-Oxy-2-Methylpropionsäureanilid $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2C(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Aethyläther, aus 2-Brom-2-Methylpropionsäureanilid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2927). — Stäbchen (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethyläther $C_{12}H_{17}NO_2 = (CH_3)_2C(O.C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 57 bis 62° (TIGERSTEDT).

Dimethylphenylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}N_2SO = CS\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{NH——C(CH_3)_2}$. *B.* Aus Phenylsenföl, *α*-Aminoisobuttersäure, Kali u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3283). — Krystalle. Schmelzp.: 67°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol.

β-**Dimethyl-N-Phenyl-*μ*-Thiomethylimidazolon** $C_{12}H_{14}N_2SO = CH_3.SC\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{N——C(CH_3)_2}$. *B.* Aus Dimethylphenylthiohydantoïn mit (1 Mol.) CH_3J und (1 Mol.) alkoholischem Kali (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3295). — Oel. Siedet fast unzersetzt bei 222—225°. — $C_{12}H_{14}N_2SO.HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{14}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2SO.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Dunkelgelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 174°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenyl-α-Butylthiohydantoïn (α-Phenylthiocarbaminocapronsäure) $C_{13}H_{18}N_2SO_2$ = $NH(C_6H_5).CS.NH.CH(C_4H_9).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Zusammenschmelzen von Leucin mit Phenylsenföl (ASCHAN, *B.* 17, 426).

Anhydrid $C_{13}H_{16}N_2SO$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (A.).

Anilide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$. **Brenztraubensäureanilid** $C_9H_9NO_2$ = $CH_3.CO..CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Eingießsen des (rohen) Chlorids C_9H_8ClNO (s. u.) in viel heifses Wasser (NEF, *A.* 270, 299). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 104°. Sehr wenig löslich in Alkohol, kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$.

Brenztraubensäureanilidimidchlorid C_9H_8ClNO = $CH_3.CO.CCl:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Phenylisocyanid mit 8,2 g Acetylchlorid (NEF). — Gelbes, scharf riechendes Oel. Siedep.: 136° bei 30 mm. Wird von Wasser in HCl und Brenztraubensäureanilid zerlegt, während Natronlauge wesentlich in Phenylisocyanid, Essigsäure und HCl spaltet. Alkohol erzeugt Diphenylmethanamidin.

Anilbrenztraubensäure $C_9H_9NO_2$ = $C_6H_5.N.C(CH_3).CO_2H$. *B.* Scheidet sich, bei längerem Stehen einer, mit (2 Mol.) Anilin versetzten, ätherischen Lösung von Brenztraubensäure ab (BÖTTINGER, *A.* 188, 336; 263, 126). $C_3H_4O_3 + C_6H_7N = C_9H_9NO_2 + H_2O$. — Pulver. Schmilzt, unter CO_2-Entwickelung, bei 122°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in $CHCl_3$. Die sauer reagirende Lösung entwickelt, beim Kochen, CO_2, Anilin und hält Aniluvitoninsäure $C_{11}H_9NO_2$. Beim Stehen mit Vitriolöl entstehen Aniluvitoninsäure und der Körper $C_{17}H_{16}N_2O$ (s. u.). — $Ba(C_9H_8NO_2)_2$. Krystallinisch. In Wasser äufserst leicht löslich. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Tribromdianilinobrenztraubensäure $C_{15}H_{13}Br_3N_2O_2$. *B.* Aus Anilbrenztraubensäure und Brom, beide in $CHCl_3$ gelöst (BÖTTINGER, *A.* 263, 126). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 264°. Unlöslich in Wasser, CS_2 und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aceton und Anilin.

Verbindung $C_{17}H_{16}N_2O$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Kochen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 5—6 Thln. Anilin (BÖTTINGER, *B.* 17, 996). Entsteht, neben Aniluvitoninsäure, bei 24stündigem Stehen von 1 Thl. Anilbrenztraubensäure mit 3 Thln. Vitriolöl (*B.*, *A.* 265, 254). — Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. Destillirt, in kleinen Mengen erhitzt, unzersetzt. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in Natronlauge; schwer löslich in Aether. Spaltet, beim Erhitzen mit koncentrirten Säuren, Anilin ab.

Phosphortrihydrobrenztraubensäureanilid $C_{21}H_{23}N_2PO_6 = C_9H_9PO_6 + 2C_6H_5.NH_2$. *B.* Man vertheilt Phosphortrianhydrobrenztraubensäure $C_9H_9PO_6$ in Alkohol und tröpfelt 2 Mol. Anilin hinzu (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 2923). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von HCl zersetzt unter Abscheidung von rothem Phosphor. Mit Phenylhydrazin entsteht der Körper $C_{24}H_{23}N_5O_2$.

Acetessiganilid $C_{10}H_{11}NO_2$ = $CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 120—135°, gleicher Moleküle Acetessigsäureäthylester und Anilin (KNORR, *A.* 236, 75; ROOS, *B.* 21, 624). Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, bringt den Rückstand in ein Kältegemisch, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Benzol + Ligroïn und krystallisirt sie aus Benzol oder Ligroïn um. — Krystalle. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schwer löslich in NH_3, aber leicht in Natronlauge und Säuren. Bei der Destillation für sich, oder glatter mit Anilin, entsteht ab-Diphenylharnstoff. $C_{10}H_{11}NO_2 + C_6H_5.NH_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + CO(CH_3)_2$. Bei längerem Kochen mit Kalilauge entstehen Anilin, CO_2, Aceton u. s. w. Liefert mit HNO_2 ein Nitrosoderivat und mit Brom ein Monobromderivat. NH_3 erzeugt β Aminocrotonsäureanilid. Hydrazinhydrat erzeugt Methylpyrazolon $C_4H_6N_2O$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Geht durch Vitriolöl, heifse Phosphorsäure oder Salzsäure in Oxylepidin $C_{10}H_9NO$ über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanilid. — $Cu(C_{10}H_{10}NO_2)_2 + 2CuO$ (bei 100°). Grüner Niederschlag, erhalten durch Kochen einer wässerigen Lösung des Anilids mit $CuSH_4$ und NH_3.

Oxim $C_{10}H_{12}N_2O_2$ = $CH_3.C(:N.OH).CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 115° (KNORR, *B.* 25, 778).

Bromacetessiganilid $C_{10}H_{10}BrNO_2$ = $CH_3.CO.CHBr.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Acetessiganilid in $CHCl_3$ mit (1 Mol.) Brom (KNORR, *A.* 236, 79). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 138°. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Aether, leicht in heifsem Alkohol und in Alkalien. Verliert das Brom beim Kochen mit alkoholischem Kali. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanilid. Vitriolöl erzeugt Bromoxylepidin.

Isonitrosoacetessiganilid $C_{10}H_{10}N_2O_3 = CH_3.CO.C(N.OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Acetessiganilid in mäfsig verdünnter Natronlauge mit $^1/_2$ Thl. $NaNO_2$ und giefst das Gemisch in überschüssige, kaltgehaltene, verdünnte Schwefelsäure (von 5%) (KNORR, *A.* 236, 80). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 99 bis 100°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien, in Alkohol, Aether und Eisessig.

β-**Aminocrotonylanilid** $C_{10}H_{12}N_2O = CH_3.C(NH_2):CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei eintägigem Stehen von Acetessiganilid mit überschüssigem NH_3 (LEDERER, *J. pr.* [2] 45, 412). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von verdünnten Säuren rasch in Acetessiganilid umgewandelt.

β-**Methylaminocrotonylanilid** $C_{11}H_{14}N_2O = CH_3.C(NH.CH_3):CH.CO.NH.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 145° (LEDERER).

β-**Anilinocrotonsäure** $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2H = CH_3.C(N.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. **Methylester** $C_{11}H_{13}NO_2 = C_{10}H_{10}NO_2.CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester und Anilin (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1968). — Grofse Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 51°. Wird durch rasches Erhitzen auf 240—250° in Py-2,3-Dimethyl-Py-4-Oxychinolin und Wasser zerlegt.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_2 = C_{10}H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetessigsäureäthylester mit Anilin auf dem Wasserbade (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 944; KNORR, *B.* 20, 1397). — Zerfällt, beim Erhitzen auf 240°, in Aceton, Aethylalkohol, Carbanilid, *γ*-Oxychinaldin $C_{10}H_8N.OH$ und wenig Phenyllutidoncarbonsäureester $C_{14}H_{12}NO_3.C_2H_5$. Wird durch Säuren und Alkalien leicht in Anilin und Acetessigester zerlegt. Beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 140° entsteht Phenyllutidonsäure $C_{14}H_{13}NO_3$. Verbindet sich mit HCN zu dem Nitril $CH_3.C(NH.C_6H_5)\langle{}^{CH_2CO_2.C_2H_5}_{CN}$.

Methylacetessiganilid $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von (1 Mol.) Methylacetessigester mit (1 Mol.) Anilin auf 150—160° (KNORR, *A.* 245, 358). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 138—140°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und verdünnter Natronlauge, löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Säuren. Liefert, mit wasserentziehenden Körpern, Py-3,4-Dimethyl-Py-2-Oxychinolin.

Phenyliminomethylpropionylacetonitril $C_{12}H_{14}N_2 = C_2H_5.C(N.C_6H_5).CH(CH_3).CN$. *B.* Beim Kochen von *α*-Propionylpropionitril mit Anilin (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 552). — Flüssig. Siedep.: 316°. Wird von rauchender HCl wieder in Anilin und Propionylpropionitril zerlegt.

4-Acetyl-1-Methyl-2-Phenylpyridonon $C_{14}H_{13}NO_3$. Siehe S. 423.

Anilide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$. **Anilid** $C_{11}H_7Cl_4NO_2 = CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO.NH.C_6H_5$ (?). *B.* Aus Tetrachlor-1-Cyklopentendion (3,5) $\begin{matrix}CCl.CO\\ \ddot{C}Cl.CO\end{matrix}\rangle CCl_2$, gelöst in warmem Eisessig, und etwas überschüssigem Anilin (ZINCKE, *B.* 24, 921). — Feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., löslich in Natronlauge.

Körper $C_{11}H_6Cl_3NO_2$. *B.* Man lässt eine Lösung von Tetrachlor-1-Cyklopentendion (3,5) in Alkohol mit überschüssigem Anilin stehen (ZINCKE, *B.* 24, 921). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Ligroïn und Benzol, leicht in Aether und $CHCl_3$. Unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Perchloracetylakrylsäureanilid $C_{11}H_6Cl_5NO_2 = CCl_3.CO.CCl:CCl.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid dieser Säure (gelöst in Eisessig) und (2 Mol.) Anilin, in der Kälte (ZINCKE, *B.* 25, 2231). — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig.

Anilid $C_{23}H_{17}N_3O_3$. *B.* Entsteht, neben dem Anilide $C_{29}H_{22}N_4O_2$ (s. u.), bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Perchloracetylakrylsäurechlorid (oder des Anilids $C_{11}H_6Cl_5NO_2$ dieser Säure) mit Eisessig und überschüssigem Anilin (ZINCKE, *B.* 25, 2232). Hierbei scheidet sich nur das Anilid $C_{23}H_{17}N_3O_3$ aus. — Messingrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 229°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilid $C_{29}H_{22}N_4O_2$. *B.* Siehe das Anilid $C_{23}H_{17}N_3O_3$ (ZINCKE). Man fällt die essigsauren Mutterlaugen durch Wasser und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. — Gelbe Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 146—147°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig.

Anilid $C_{23}H_{15}N_4O_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Perchloracetylakrylsäureamid, gelöst in Alkohol, mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, *B.* 25, 2233). Man versetzt mit

Wasser und HCl, filtrirt und fällt das Filtrat durch Soda. — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 221°.

Anilid der Säuren $C_nH_{2n}O_4$. **Anilglyoxylsäure** $C_8H_7NO_2 = CH(N.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus Anilin und (wässeriger) Glyoxylsäure, die sehr lebhaft auf einander einwirken (BÖTTINGER, *A.* 198, 222). — $Ba(C_8H_6NO_2)_2$. Gelb, äufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Anilinsalz $C_8H_7NO_2.C_6H_5(NH_2)$.

Anhydrid der Anilglyoxylsäure $C_{16}H_{12}N_2O_3$. *B.* Bei längerem Kochen des Anilinsalzes der Anilglyoxylsäure mit Wasser (BÖTTINGER). — Rothes Pulver. Schwer löslich in heifsem Wasser und in Salzsäure; leicht löslich in heifsem Barytwasser, dabei allmählich in anilglyoxylsaures Salz übergehend.

Anilide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. Anilsäuren lassen sich leicht darstellen durch Vermischen der Lösungen von Säureanhydrid und Anilin in absolutem Aether (ANSCHÜTZ, *B.* 20, 3214).

Oxanilsäure $C_8H_7NO_3 + H_2O = NH(C_6H_5).C_2O_2.OH + H_2O$. *B.* Man schmilzt Anilin mit überschüssiger Oxalsäure 8—10 Minuten lang bei starker Hitze (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 15). Entsteht auch bei kurzem Kochen von Oxanilid mit alkoholischem Kali (DYER, MIXTER, *Am.* 8, 353). Bei der Oxydation von Mesakonanilsäure mit $KMnO_4$ (ANSCHÜTZ, *B.* 22, 747). — *D.* Man erhitzt (20 g) Anilin mit (25 g) entwässerter Oxalsäure eine Stunde lang auf 130—140°, löst das erkaltete Produkt in (300—400 Thln.) kochendem Wasser, und trägt je 50 g des beim Erkalten auskrystallisirenden Anilinsalzes allmählich in ein siedendes Gemisch aus (100 ccm) Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 4 Vol. H_2O) und (400 ccm) Wasser. Der erkalteten Lösung entzieht man die Oxanilsäure durch (200 ccm) Aether (ASCHAN, *B.* 23, 1820). — Krystallisirt (aus Wasser) in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, aus Benzol in Nadeln, aus Aether in Schuppen. Schmilzt wasserfrei bei 149—150° (KLINGER, *A.* 184, 265). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 287. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, weniger in heifsem Benzol. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether, schwer in Ligroïn. Zerfällt, in Alkohol (von 80%) gelöst, durch salpetrige Säure in Phenol, Stickstoff und Oxalsäure.

Salze: GERHARDT, LAURENT; REISSERT, *B.* 21, 1374; ASCHAN, *B.* 23, 182. — $NH_4.C_8H_6NO_3$. Blätter, wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Aus der Lösung des Salzes fällt Salzsäure $NH_4.C_8H_6NO_3 + C_8H_7NO_3$. — $Na.C_{16}H_{13}N_2O_6 + 3H_2O$. Glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (ASCHAN). — $K.C_{16}H_{13}N_2O_6 + H_2O$. Lange Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser — $Ca(C_8H_6NO_3)_2$. — $Ba(C_8H_6NO_3)_2$ (bei 120°). Blättchen. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ erhalten. Hält $1H_2O$ (R.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Tafeln (R.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Flockigkrystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_8H_6NO_3$. Tafeln. — Saures Anilinsalz $C_6H_5(NH_2).2C_8H_7NO_3$. *B.* Man schmilzt Anilin mit Oxalsäure (s. oben) und kocht die Schmelze mit Wasser aus. Beim Erkalten krystallisirt das saure Anilinsalz in Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser lösen.

Methylester $C_9H_9NO_3 = C_8H_6NO_3.CH_3$. Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114° (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 10). Leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_8H_6NO_3.C_2H_5$. *D.* Man kocht 4—5 Stunden lang, am Kühler, 250 Thle. Oxalsäurediäthylester mit 156 Thln. Anilin, zieht die Masse mit warmem Alkohol (von 90%) aus und verdunstet die alkoholische Lösung (KLINGER, *A.* 184, 263). — Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 66—67°. Siedet gröfstentheils unzersetzt bei 260—300°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol u. s. w.; etwas löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, rasch in oxanilsaures Kalium und Alkohol. Ammoniak und Anilin erzeugen sofort Niederschläge von Phenyloxamid, resp. Oxanilid.

Beim Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Kali entsteht eine ***isomere Oxanilsäure,*** die (aus heifsem Wasser) in Nadeln krystallisirt und noch nicht bei 210° schmilzt (NEF, *A.* 270, 295). Dieselbe löst sich in heifsem Wasser, sehr schwer in Benzol. Sie liefert mit PCl_5 das Chlorid der gewöhnlichen Oxanilsäure.

Chlorid des Oxanilsäureesters $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5).CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Ein Gemisch gleicher Moleküle Oxanilsäureäthylester und PCl_5 wird auf höchstens 70° erwärmt und dann mit Ligroïn (Siedep.: 50—70°) gefällt (KLINGER, *A.* 184, 268). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Sehr leicht löslich in Aether, C_6H_6, CS_2. Sehr unbeständig. Zerfällt oberhalb 70° in Salzsäure und das **Chlorid** $N(C_6H_5):CCl.CO_2.C_2H_5$, das (aus Ligroïn) in Nadeln krystallisirt, die bei 91° schmelzen. Dieses Chlorid $C_{10}H_{10}ClNO_2$ ist ebenso zersetzlich wie das Chlorid $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2$. Beide zerfallen, an feuchter Luft, in Salzsäure und Oxanilsäureester. Mit wässerigem Ammoniak entsteht Phenyloxamid. Anilin erzeugt mit beiden Chloriden das **Amidin** $C_{20}H_{17}N_3O = NH(C_6H_5).CO.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$, welches (aus Benzol) in Flittern oder Blättchen krystallisirt und

bei 234—235° schmilzt. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt es in Anilin und Oxanilid. $C_{20}H_{17}N_3O + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2O_2(NH.C_6H_5)_2$.

Propylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_8H_6NO_3.C_3H_7$. a. ***Mit Normalpropyl.*** Nadeln. Schmelzp.: 92° (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 11). Schwer löslich in Ligroïn.
b. ***Mit Isopropyl.*** Lange, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52° (ANSCHÜTZ).

Isobutylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_8H_6NO_3.C_4H_9$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85° (ANSCHÜTZ).

Isoamylester $C_{13}H_{17}NO_3 = C_8H_6NO_3.C_5H_{11}$. Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50° (ANSCHÜTZ).

Chlorid $C_8H_6NO_2Cl = C_6H_5.NH.CO.COCl$. Grofse, glasglänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 82,5° (ASCHAN, *B.* 23, 1823). Bei der Destillation entsteht Carbanil. Wenig Wasser erzeugt Oxanilid.

Methyloxanilsäure $C_9H_9NO_3 = CH_3.N(C_6H_5).CO.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 4,6 g Cyanacetylmethylanilid $C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2.CN$, vertheilt in 50 ccm Wasser, mit 175 ccm Chamäleonlösung (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 82—83,5° und in wasserfreiem Zustande bei 120°, unter Zersetzung.

Aethyloxanilsäure $C_{10}H_{11}NO_3 + H_2O = C_2H_5.N(C_6H_5).CO.CO_2H + H_2O$. Prismen. Schmilzt bei 60—60,5° und in wasserfreiem Zustande bei 94—95° (GUARESCHI).

Phenyloxanilsäure $C_{14}H_{11}NO_3 + H_2O = (C_6H_5)_2.NCO.CO_2H + H_2O$. Nadeln (aus wasserhaltigem Aether). Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 141,5°, unter Zersetzung (GUARESCHI).

Acetyloxanilsäureäthylester $C_{12}H_{13}NO_4 = N(C_6H_5.C_2H_3O).C_2O_2.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Oxanilsäureester und Acetylchlorid (KLINGER, *A.* 184, 268). — Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 64—65°.

2,4-Dichloroxanilsäure $C_8H_5Cl_2NO_3 = NH(C_6H_3Cl_2).C_2O_2.OH$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 4 g 2,4-Dichloroxanilid $C_2O_2(NH.C_6H_3Cl_2)_2$ mit 125 g Alkohol und 5 g KHO, gelöst in Wasser (DYER, MIXTER, *Am.* 8, 353). — Schmelzp.: 122°. 1 Thl. löst sich bei 25° in 808 Thln. Wasser. Löslich in Alkohol und Aether. — K.Ā. Haarförmige Krystalle.

p-Bromoxanilsäure $C_8H_6BrNO_3 = NH(C_6H_4Br).C_2O_2.OH$. *B.* Bei fünf Minuten langem Kochen von 5 g p-Dibromoxanilid $C_2O_2(NH.C_6H_4Br)_2$ mit 200 ccm Alkohol und 5 g KOH, gelöst in H_2O (DYER, MIXTER, *Am.* 8, 355). — Haarförmige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 198°. 1 Thl. löst sich bei 25° in 515 Thln. Wasser. Löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol. — K.Ā. Kleine, monokline (PENFIELD, *Am.* 8, 356) Tafeln. — Ca.Ā₂. Undeutlich krystallinisch. Wenig löslich in heifsem Wasser. — Ba.Ā₂ (bei 100°). Kleine Krystalle. Wenig löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{10}BrNO_3 = NH(C_6H_4Br).C_2O_2.OC_2H_5$. *B.* Man fügt Brom zur Lösung des Oxanilsäureesters in CS_2 (KLINGER, *A.* 184, 267). — Blättchen oder Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 154—156°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, aber leicht löslich in der Wärme.

p-Jodoxanilsäure $C_8H_6JNO_3 = NH(C_6H_4J).C_2O_2.OH$. *B.* Bei fünf Minuten langem Kochen von 5,24 g p-Dijodoxanilid $C_2O_2(NH.C_6H_4J)_2$ mit 100 ccm Alkohol und 5 g KOH, gelöst in H_2O (DYER, MIXTER, *Am.* 8, 357). — Lange Fäden. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 197—200°. 1 Thl. löst sich bei 25° in 1385 Thln. Wasser. — K.Ā (bei 100°). Kleine Tafeln.

Nitrooxanilsäuren $C_8H_6N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).NH.C_2O_2.OH$. a. ***o-Säure.*** *B.* Entsteht, neben o-Nitrooxanilid, beim Erhitzen von 1 Thl. o-Nitranilin mit 3 Thln. möglichst entwässerter Oxalsäure auf 120—140° (HÜBNER, *A.* 209, 367). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. o-Nitranilin mit 1½ Thln. $C_2H_2O_4$ ¾ Stunde lang auf 130—140°, wäscht das Produkt mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt es aus kochendem Wasser um. Man reinigt die Krystalle durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser (ASCHAN, *B.* 18, 2937). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Aether. Wird durch Kochen mit Wasser in Oxalsäure und o-Nitranilin zerlegt.

b. ***m-Säure.*** **Aethylester** $C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_8H_5N_2O_5.C_2H_5$. *B.* Aus Oxaläther und m-Nitranilin bei 120° (L. WEISS, *N. Hndw. d. Chemie*, 4, 965). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol u. s. w.

c. ***p-Säure.*** $C_8H_6N_2O_5 + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Oxanilsäure in 4 Thle. rauchender Salpetersäure (ASCHAN, *B.* 18, 2936). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Wasser). Wird im Exsiccator wasserfrei. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

2,4-Dinitrooxanilsäure $C_8H_5N_3O_7 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_2O_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Oxanilsäure mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, *Soc.* 61, 468). — Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 176—178°.

2,4,6-Trinitrooxanilsäure $C_8H_4N_4O_9 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_2O_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Oxanilsäure mit einem Gemisch aus 2 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) und 1 Thl. Vitriolöl (PERKIN, *Soc.* 61, 469). — Nadeln. Schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

Trinitrooxanil $C_8H_2N_4O_8 = C_2O_2.N.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Auflösen von Trinitrophenyloxamid in einem Gemisch aus gleichen Theilen HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) und Vitriolöl (PERKIN, *Soc.* 63, 1066). — Dünne, glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Nitrobenzol. Löst sich in NH_3, unter Bildung von Trinitrophenyloxamid.

Phenyloxamid $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Zerlegen von Cyananilin mit Salzsäure (HOFMANN, *A.* 73, 183). $C_{14}H_{14}N_4 + 2H_2O = C_8H_8N_2O_2 + NH_3 + NH_2.C_6H_5$. Aus Phenyloxaminsäureester $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Ammoniak (KLINGER, *A.* 184, 279). — Schmelzp.: 224°. Giebt mit PCl_5 einen hellgelben, festen Körper, der von Alkalien zersetzt wird (WALLACH, *B.* 14, 741).

2,4,6-Trinitrophenyloxamid $C_8H_5N_5O_8 = NH_2.C_2O_2.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von 1 Thl. s-Hexanitrooxanilid mit 1 Thl. $KHCO_3$ und 30 Thln. Wasser (MIXTER, WALTHER, *Am.* 9, 359) oder mit wässerigem NH_3 (PERKIN, *Soc.* 63, 1064). $C_2O_2[NH.C_6H_2(NO_2)_3]_2 + NH_3 = C_8H_5N_5O_8 + NH_2.C_6H_2(NO_2)_3$. Man filtrirt und fällt das Filtrat durch HCl. — Glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 255—260°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Eisessig, fast unlöslich in Benzol. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen CO, CO_2 und 2,4,6-Trinitranilin. Löst sich in Salpeterschwefelsäure unter Bildung von Trinitrooxanil. — $NH_3.C_8H_5N_5O_8$. Dünne Schuppen. — $Na.C_8H_4N_5O_8$. — $K.C_8H_4N_5O_8$. Goldglänzende, scharlachrothe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von Trinitranilin.

Methylphenyloxamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(CH_3).C_2O_2.NH(C_6H_5)$. Aus Methyloxamäthan $NH(CH_3).C_2O_2.OC_2H_5$ und Anilin oder aus Phenyloxaminsäureester $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Methylamin (WALLACH, *A.* 184, 70). — Nadeln. Schmelzp.: 179—180°. Sublimirt leicht.

Aethylphenyloxamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_5).C_2O_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus $NH(C_2H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Anilin oder bequemer aus $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Aethylamin (WALLACH, *A.* 184, 66). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem.

Base $C_{10}H_9ClN_2$. *B.* Beim Behandeln von Aethylphenyloxamid mit PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 259). — $(C_{10}H_9ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylphenyldithiooxanilid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = NH(C_2H_5).C_2S_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim aufeinander folgenden Behandeln von Aethylphenyloxamid mit PCl_5 und H_2S (WALLACH, *B.* 14, 740). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 36—37°. Sehr löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Diphenyloxamid $C_{14}H_{12}N_2O_2$. a. ***ab-(s)-Oxanilid*** $C_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von oxalsaurem Anilin auf 160—180° (GERHARDT, *A.* 60, 308). Beim Verdampfen von Cyananilin $C_{14}H_{14}N_4$ mit verdünnter Salzsäure (HOFMANN, *A.* 73, 180). Beim Versetzen einer Mischung aus (2 g) PCl_5 und $POCl_3$ mit (2 g) β-Benzildioxim (GÜNTHER, *A.* 252, 57). Aus Benzildioxim mit P_2O_5 in der Wärme (G.). — *D.* Nach GERHARDT: aus oxalsaurem Anilin. Man entzieht dem Rückstande, durch kalten Alkohol, das Formanilid und krystallisirt das Ungelöste aus Benzol um. Man kocht oxalsaures Anilin einige Minuten lang mit rohem, unter 200° siedendem Kresol (PERKIN, *Soc.* 61, 459). — Schuppen. Schmelzp.: 245°; Siedep.: 320°. Siedet oberhalb 360° (W. WISLICENUS, SPIRO, *B.* 22, 3350). Unlöslich in kaltem Weingeist, kochendem Wasser, Aether. Wenig löslich in kochendem Weingeist, leichter in Benzol. Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, *B.* 12, 1065; 13, 527; 14, 740.

b. ***aa-Diphenyloxamid*** $N(C_6H_5)_2.C_2O_2.NH_2$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Erwärmen von 4 g Cyanacetyldiphenylamin $(C_6H_5)_2.N.CO.CH_2.CN$ mit 120 ccm koncentrirter Chamäleonlösung (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 169—170°. Sehr schwer löslich in Aether.

Oxaniliddioxim $C_{14}H_{14}N_4O_2 = \frac{C_6H_5.NH.C:N.OH}{C_6H_5.NH.C:N.OH}$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen

auf 100° von 3 g Dibromnitroacetonitril $C_2Br_2N_2O_2$ mit 9 g Anilin (HOLLEMAN, *B.* 26, 1406). Man erwärmt einige Minuten lang mit verdünnter HCl, übersättigt mit NH_3 und destillirt unangegriffenes Anilin im Dampfstrom ab. Zum Rückstand fügt man noch etwas NH_3, filtrirt, löst den Filterrückstand in verdünnter HCl und kocht die Lösung mit Thierkohle. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus verdünnter Essigsäure um. Beim Kochen von Dithiooxanilid mit einer alkoholischen Lösung von $NH_3O.HCl$ (+ 1 Mol. NaOH) (H., *R.* 12, 294). — Tetragonale (VAN CALKER, *R.* 12, 296) Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 215°. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 130°, in Oxanilid und NH_3O. Löst sich in Kalilauge.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}N_4O_4 = C_{14}H_{12}N_4O_2(C_2H_3O)_2$. Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 200° (HOLLEMAN).

Trichloroxanilid $C_{14}H_9Cl_3N_2O_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine siedende, eisessigsaure Lösung von Oxanilid (DYER, MIXTER, *Am.* 8, 349). — Schuppen.

2,4-Tetrachloroxanilid $C_{14}H_8Cl_4N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_6H_3Cl_2)_2$. *B.* Wie bei Trichloroxanilid (DYER, MIXTER). — Schmelzp.: 255°. Wenig löslich in kochendem, absolutem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, leicht löslich in kochendem Anilin.

p-Dibromoxanilid $C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Oxanilid (DYER, MIXTER, *Am.* 8, 351). — Schmilzt oberhalb 300°. Nahezu unlöslich in kochendem, absolutem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Löslich in kochendem Anilin.

p-Dijodoxanilid $C_{14}H_{10}J_2N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_6H_4J)_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g Oxanilid in 300 ccm kochendem Eisessig mit 24 g Jod und dann mit 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (DYER, MIXTER, *Am.* 8, 352). — Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Wenig löslich in kochendem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol oder Eisessig. Reichlich löslich in kochendem Anilin.

Nitrosooxanilid $C_{14}H_{11}N_3O_3 = NH(C_6H_5).C_2O_2.N(C_6H_5)(NO)$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Oxanilid (FISCHER, *B.* 10, 960). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser.

Dinitrooxanilid $C_{14}H_{10}N_4O_6 = C_2O_2[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Siehe o-Nitrooxanilsäure (HÜBNER, *A.* 209, 369). — Blassgelbe Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn, Benzol und Aceton; wenig löslich in Eisessig, leicht in kochendem Anilin.

b. ***m-Derivat.*** *B.* Aus Oxaläther und m-Nitranilin bei 130° (L. WEISS, *N. Hndw.* 4, 956). — Blättchen (aus Anilin + Weingeist). Schmilzt nicht bei 270°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Anilin.

c. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Oxanilid mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 209, 366). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 260°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$; ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig.

2,4-Tetranitrooxanilid $C_{14}H_8N_6O_{10} = C_2O_2[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Beim Auflösen von Oxanilid in rother, rauchender Salpetersäure (MIXTER, WALTHER, *Am.* 9, 356; PERKIN, *Soc.* 61, 460). Man kocht noch 10—15 Minuten lang und fällt dann mit Wasser. — Schmelzp.: 182° (M., W.); schmilzt oberhalb 270° (P.). Schwer löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig.

2,4,6-Hexanitrooxanilid $C_{14}H_6N_8O_{14} = C_2O_2[NH.C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Bei ½stündigem Erwärmen von 10 g Oxanilid mit 150 ccm rauchender Salpetersäure und 150 ccm Vitriolöl (MIXTER, WALTHER, *Am.* 9, 356; PERKIN, *Soc.* 61, 462). — Schmelzp.: 300° (M., W.); schmilzt bei 256—260° unter Zersetzung (P.). Schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol. Wird von Vitriolöl erst bei 200° verseift unter Abscheidung von 2,4,6-Trinitranilin. Leicht löslich in heifsen Alkalien. Beim Erhitzen mit NH_3 oder $KHCO_3$ entstehen NH_3, Trinitranilin, Pikrinsäure, Oxalsäure und Trinitrophenyloxamid $NH_2.C_2O_2.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird 1,3,5-Trinitrobenzol abgespalten (PERKIN, *Soc.* 63, 1067).

4-Dibrom-2-Dinitrooxanilid $C_{14}H_8Br_2N_4O_6 = C_2O_2[NH.C_6H_3Br(NO_2)]_2$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von 5 g p-Dibromoxanilid $C_2O_2(NH.C_6H_4Br)_2$ mit 150 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (MIXTER, WILLCOX, *Am.* 9, 361). — Schmelzp.: 285—288°. Unlöslich in kochendem Alkohol und Benzol, löslich in heifsem Anilin.

Dibromtetranitrooxanilid $C_{14}H_6Br_2N_6O_{10} = C_2O_2[NH.C_6H_2Br(NO_2)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. p-Dibromoxanilid mit 30 Thln. rother, rauchender Salpetersäure (MIXTER, WILLCOX, *Am.* 9, 362). — Nadeln. Schmelzp.: 285—287°. Fast unlöslich in

kochendem Alkohol, schwer löslich in kochendem Eisessig. Konnte durch KOH oder H_2SO_4 nicht verseift werden.

Dimethyloxanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2[N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Durch Erhitzen von oxalsaurem Methylanilin auf 160—180° (NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2273). — Flüssig. Siedep.: 249—251°. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure (von 10%), Dinitromethylanilin.

Oxalyltriphenylguanidin $C_6H_5.N:C[N_2(C_6H_5)_2.C_2O_2]$ s. S. 351.

Diphenyl-αβ-Diacipiperazin $C_6H_5.N\langle{CH_2.CH_2 \atop CO\ .\ CO}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt (1 Mol.) Aethylendiphenyldiamin mit (5 Mol.) entwässerter Oxalsäure unter stetem Rühren auf 200° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1805; 23, 2028). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 258—260°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig. CrO_3 (und Eisessig) oxydirt zu Diphenyltetracipiperazin. N_2O_3 erzeugt einen Körper $C_{16}H_{10}N_6O_9$ (Schmelzp.: 290°). Wird von Zinkstaub + Eisessig zu Diphenylacipiperazin reducirt.

Phenylparabansäure $C_9H_6N_2O_3 = CO\langle{NH \atop N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. *B.* Aus Phenylharnstoff und Aethoxalylchlorid (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 20). $NH_2.CO.NH(C_6H_5) + C_2H_5O.C_2O_2.Cl = C_9H_6N_2O_3 + C_2H_5Cl + H_2O$. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenylthioparabansäure mit (1 Mol.) Ag_2CO_3 (HECTOR, *Privatmitth.*). — *D.* Siehe Phenylallophansäureester. — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Phenylthioparabansäure $C_9H_6N_2SO_2 = CS\langle{NH \atop N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Phenylthioharnstoffcyanid mit verd. HCl (HECTOR, *Privatmitth.*). — Goldgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol.

Allylphenyloxalylharnstoff $C_{12}H_{10}N_2O_3 = CO\langle{N(C_3H_5) \atop N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Allylphenyloxalylthioharnstoff mit Silbernitrat, in der Wärme (MALY, *Z.* 1869, 262). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2. Zerfällt, beim Behandeln mit Baryt, in Oxalsäure und Allylphenylharnstoff.

Allylphenyloxalylthioharnstoff $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = CS\langle{N(C_3H_5) \atop N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Allylphenylthioharnstoffcyanid mit verdünnter Schwefelsäure (MALY, *Z.* 1869, 261). $(NH.C_6H_5).CS(NH.C_3H_5).(CN)_2 + H_2SO_4 + 2H_2O = C_{12}H_{10}N_2SO_2 + (NH_4)_2SO_4$. — Citronengelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Löslich in Alkalien. Zerfällt, mit Baryt, in Oxalsäure und Allylphenylthioharnstoff. Beim Behandeln mit einer alkoholischen Silberlösung entsteht Allylphenyloxalylharnstoff.

Oxalylcarbanilid (Diphenylparabansäure) $C_{15}H_{10}N_2O_3 = CO(N.C_6H_5)_2.C_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylguanidincyanid (oder Melanoximid) mit alkoholischer Salzsäure (HOFMANN, *Z.* 1861, 529). $CH_3N_3(C_6H_5)_2(CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 3NH_3$. Aus α-Triphenylguanidincyanid und alkoholischer Salzsäure (HOFMANN, *B.* 3, 764). $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + C_6H_5.NH_2 + 2NH_3$. Beim Erwärmen von Thiocarbanilidothiooxanilid mit Alkohol und $AgNO_3$ (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 9). $C_{21}H_{17}N_3S_2O + 4AgNO_3 + 2H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 2Ag_2S + C_6H_5.NH_2 + 4HNO_3$. Aus ab-Diphenylharnstoff und Aethoxalylchlorid (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 21). $CO(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5O.C_2O_2Cl = C_{15}H_{10}N_2O_3 + C_2H_5Cl + H_2O$. Bei der Oxydation von Aethylendiphenylharnstoff $CO.N(C_6H_5)_2.C_2H_4$ (HANSSEN, *B.* 20, 785) oder von Dioxanilid $(C_2O_2.N.C_6H_5)_2$ (ABENIUS, *J. pr.* [2] 41, 81) mit CrO_3 (und Eisessig). — Nadeln. Schmelzp.: 204° (HOFMANN, *B.* 2, 688). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Sieden mit Kali, in CO_2, Anilin und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrodiphenylparabansäure $C_{15}H_8N_2(NO_2)_2O_3$, die in kleinen Nadeln krystallisirt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 11).

Oxaluranilid $C_9H_9N_3O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_2O_2.NH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Parabansäure mit Anilin (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 25). — Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Oxalyldiphenyldithiobiuret $C_{16}H_{11}N_3S_2O_2 = NH\langle{CS.N(C_6H_5) \atop CS.N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit Aethoxalylchlorid und Benzol (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 16). $2NH(C_6H_5).CS.NH_2 + C_2H_5O.C_2O_2.Cl = C_{16}H_{11}N_3S_2O_2 + C_2H_5Cl + NH_3 + H_2O$. — Haarfeine Nädelchen. Schmelzp.: 215°. Löslich in Natronlauge unter Abspaltung von H_2S und Oxalsäure.

Thiocarbanilidothiooxanilid $C_{21}H_{17}N_3S_2O = NH(C_6H_5).CS.CO.N(C_6H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Aethoxalylchlorid in eine Benzollösung von (2 Mol.) Thiocarbanilid (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 3). $2CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5O.CO.COCl = C_{21}H_{17}N_3S_2O + CO_2 + C_2H_5Cl + NH_2(C_6H_5)$. — Haarfeine, gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 213°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether. Beim Erwärmen mit Alkalien wird H_2S abgespalten. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und $AgNO_3$, in Diphenylparabansäure, H_2S und Anilin. Beim Erwärmen mit Anilin und $AgNO_3$ entstehen Oxalyltriphenylguanidin $C_{21}H_{15}N_3O_2$ und H_2S. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein Körper $C_{14}H_{18}N_4O_3$ (s. u.). Rauchende Salpetersäure erzeugt eine Verbindung $C_{15}H_8N_4SO_5$.

Verbindung $C_{15}H_8N_4SO_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Thiocarbanilidothiooxanilid mit rother, rauchender Salpetersäure (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 31, 6). Man fällt die gebildete Lösung mit Wasser. — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 235°. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn, CS_2, etwas löslich in Eisessig; spurenweise löslich, aber nicht unzersetzt, in heifsem Wasser oder Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien wird p-Nitranilin abgespalten.

Verbindung $C_{14}H_{18}N_4O_3$. *B.* Beim Digeriren von Thiocarbanilidothiooxanilid mit alkoholischem Ammoniak (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 13). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 220°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und Benzol. Liefert, mit rauchender Salpetersäure, einen krystallisirten Körper $C_{18}H_{14}N_5O_6$ (Schmelzp.: 235°.

Dioxanilid (Diphenyltetracipiperazin) $C_{16}H_{12}N_2O_4 = (C_2O_2.N.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer eisessigsauren Lösung von CrO_3 in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Diphenyldiacidihydropiazin $C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$ (ABENIUS, *J. pr.* [2] 41, 80) oder in eine Lösung von Diphenyl-$\alpha\beta$-Diacidihydropiazin $C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO\ .\ CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$ in Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2028). — Kleine, grüne, glänzende Schuppen. Sehr schwer löslich in kochendem Eisessig. Wird durch Kochen mit Natronlauge (nicht aber durch konc. HCl) in Anilin und Oxalsäure zerlegt. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Oxanilid. Wird von CrO_3 zu Diphenylparabansäure oxydirt.

Dithiooxanilid $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_2S_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Oxanilidchlorid und H_2S (WALLACH, *B.* 13, 527; HOLLEMANN, *R.* 12, 293). — Mussivgoldähnliche Blättchen. Schmelzpunkt: 133°. NH_3O erzeugt Oxaniliddioxim $C_{14}H_{14}N_4O_2$. Verbindet sich mit Natron, die Verbindung wird durch CO_2 zerlegt.

Malonanilsäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_6H_5).CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Malonphenylamid mit Kalkwasser bis zum Aufhören der Entwickelung von NH_3 (FREUND, *B.* 17, 136). Beim Erhitzen von acetylphenylcarbaminsaurem Natrium, im Rohr, auf 130 bis 140° (SEIFERT, *B.* 18, 1359). $CH_3.CO.N(C_6H_5).CO_2Na = NH(C_6H_5).CO.CH_2.CO_2Na$. — *D.* Man erhitzt ein Gemisch aus äquivalenten Mengen Malonsäure und Anilin auf 105°, behandelt das Produkt mit Soda, neutralisirt die filtrirte Lösung mit HCl, dampft ein und fällt mit HCl. Die freie Malonanilsäure wird aus Wasser umkrystallisirt (RÜGHEIMER, *B.* 17, 737). — Grofse Krystalle. Schmilzt bei 132°, dabei glatt in CO_2 und Acetanilid zerfallend (S.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 370. Liefert, mit PCl_5, Trichlorchinolin $C_9H_4Cl_3N$ (Schmelzp.: 107°). — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$ (bei 100°). Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Liefert, mit Aethyljodid, keinen Aethylester.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Aethylmalonsäurechlorid $COCl.CH_2.CO_2.C_2H_5$ in Benzol mit einer Benzollösung von Anilin (RÜGHEIMER, R. HOFFMANN, *B.* 17, 739). Man lässt die Benzollösung 24 Stunden stehen, wäscht sie dann mit Salzsäure und Wasser und verdunstet sie an der Luft. Der auskrystallisirte Ester wird auf Gypsplatten getrocknet, dann in Aether gelöst und die Lösung verdunstet. Man krystallisirt den Ester aus Aether und Ligroïn um. — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°. Bleibt leicht lange flüssig. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Malonphenylamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.C_3H_2O_2.NH(C_6H_5)$. *D.* Man erhitzt Malonamid mit 1 Mol. Anilin $^1/_2$ Stunde lang auf 200—220°, kocht das Produkt mit Wasser aus und reinigt die in Lösung gegangene Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol (M. FREUND, *B.* 17, 135). — Sehr feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 163°. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Bildung von Malonanilid.

Malonanilid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_3H_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Malonsäureester oder Malonanilid mit Anilin (FREUND, *B.* 17, 135; RÜGHEIMER, *B.* 17, 235).

Man kocht das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch beim Kochen von Cyanessigsäureester mit Anilin (QUENDA, *Privatmitth.*). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Hexabrommalonanilid $C_{15}H_8Br_6N_2O_2 = C_3H_2O_2(NH.C_6H_2Br_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Malonanilid mit etwas überschüssigem Brom (FREUND, *B.* 17, 782). — Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Alkohol.

Malondimethylanilid $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_3H_2O_2(N.CH_3, C_6H_5)_2$. *B.* Aus Malonamid und Methylanilin (FREUND, *B.* 17, 137). — Rhombische Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser.

Succinanilsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Succinanil mit wässerigem Ammoniak (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 28) oder besser mit Kalk oder Baryt (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 176). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 148,5°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 373. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Erhitzen, in Wasser und Succinanil. Beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas tritt Spaltung in Anilin und Bernsteinsäureester ein.

$Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — Das charakteristische Bleisalz wird erhalten beim Kochen von Succinanil mit Wasser und $Pb(OH)_2$. Es krystallisirt in langen, feinen, kugelförmig vereinigten Nadeln und löst sich schwer in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

p-Bromsuccinanilsäure $C_{10}H_{10}BrNO_3 = NH(C_6H_4Br).CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Man löst Succinanilsäure in KBrO und fällt mit HCl (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 9, 48). — Nadeln. Schmelzp.: 186—187°. Schwer löslich in Aether und Benzol. — $Ag.C_{10}H_9BrNO_3$. Niederschlag.

Diphenylsuccinaminsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = N(C_6H_5)_2.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* und *D.* siehe Tetraphenylsucinamid (PIUTTI, *G.* 14, 468). — Grofse, glänzende, rhombische Tafeln (aus 1 Thl. Alkohol + 3 Thln. Wasser). Schmelzp.: 119°. Ziemlich löslich in Benzol, weniger in Aether, sehr leicht in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Succinanil $C_{10}H_9NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_6H_5$. *B.* Siehe Succinanilid. — *D.* Man erhitzt in einer Retorte 8 Thle. Anilin mit 9 Thln. Bernsteinsäure, bis das Sieden des Gemenges nachgelassen hat, und destillirt dann rasch bei verstärktem Feuer. Das Destillat krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 166). — Nadeln. Schmelzpunkt: 156° (M.); 150° (HÜBNER, *A.* 209, 373). Siedet bei etwa 400° (M.). In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, in Phenylsuccinamid über. Beim Kochen mit Baryt, Kalk oder $Pb(OH)_2$ entstehen succinanilsaure Salze. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5, Dichlormaleïnanil $C_4Cl_2O_2.N.C_6H_5$. Liefert, mit (4 Mol.) PCl_5, Dichlormaleïnanilchlorid $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \ddot{C}Cl\ .\ CO \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$; mit 3 Mol. PCl_5 entsteht eine Verbindung, die, beim Lösen in Holzgeist, einen Körper $C_{11}H_9Cl_2NO_2$ liefert.

Körper $C_{11}H_9Cl_2NO_2$. *B.* Man erwärmt (1 Mol.) Succinanil mit (3 Mol.) PCl_5 und löst das Produkt in Holzgeist (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *B.* 263, 162). — Krystalle. Schmelzp.: 91°.

Dibromsuccinanil $C_{10}H_7Br_2NO_2 = C_4H_2Br_2O_2.N.C_6H_5$. *B.* Aus Maleïnanil, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 143). — Krusten (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 158—159°.

Succinnitroanil $C_{10}H_8N_2O_4 = C_4H_4O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von Succinanil mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Nitrosuccinanile, die man durch $CHCl_3$ trennt. Das darin schwer lösliche ist das p-Derivat, während o-Nitrosuccinanil in $CHCl_3$ löslicher ist (HÜBNER, *A.* 209, 374).

a. ***Succin-o-Nitroanil.*** Grofse, hellgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in kochendem Wasser, in $CHCl_3$ und Alkohol. Wird es mit Zinn und Eisessig, der mit trocknem Salzsäuregas gesättigt ist, behandelt, so entsteht zunächst eine bei 224° (?) schmelzende Base $C_{10}H_{12}N_2O_2$, die dann in die Anhydrobase $C_{10}H_8N_2O$ überzugehen scheint. — $C_{10}H_8N_2O.2HCl$. Nadeln.

b. ***Succin-p-Nitroanil.*** Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—208°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin.

Succinphenylamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Succinanil und alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 182). — Breite Nadeln

(aus Wasser). Schmelzp.: 181°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwierig in kochendem Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, in NH_3 und Succinanil. Giebt, beim Kochen mit Kalkmilch, NH_3 und Succinanilsäure. Liefert mit HBrO das sehr unbeständige Bromderivat $NHBr.C_4H_4O_2.NH.C_6H_5$, welches sich in Alkalien löst und mit Phenol Succinphenylamid regenerirt. In heifsem Alkohol oder Aceton löst sich das Bromderivat, dabei in das isomere Amid $NH_2.C_4H_4O_2.NH.C_6H_4Br$ übergehend. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt das Bromderivat in HBr und Phenylureïdopropionsäure $NH(C_6H_5).CO.NH.C_2H_4.CO_2H$ (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 9, 42). — Die siedende wässerige Lösung des Succinphenylamids nimmt HgO auf unter Bildung einer in kochendem Wasser äufserst schwer löslichen, krystallinischen Verbindung.

Succin-p-Bromphenylamid $C_{10}H_{11}BrN_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH.C_6H_4Br$. *B.* Man löst 15 g Succinphenylamid in einem Gemisch aus 300 g Wasser, 18 g KOH und 15 g Brom, giefst 600 ccm Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure an und kocht den abgesogenen Niederschlag mit 150 g Alkohol (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 10, 43). — Tafeln oder Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 213—215°. Liefert mit HBrO das Bromderivat $NHBr.C_4H_4O_2.NH.C_6H_4Br$, welches, beim Erwärmen mit Kalilauge, in HBr und die Säure $NH(C_6H_4Br).CO.NH.C_2H_4.CO_2H$ zerfällt.

Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O$. *B.* Beim Vermischen von Succinimid-Aethyläther mit Anilin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 525). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. — $C_{10}H_{10}N_2O.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung.

Succinanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_4H_4O_2.(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bernsteinsäure wird 8—10 Min. lang mit Anilin erhitzt und die Masse hierauf mit Wasser aufgekocht. Dabei geht Succinanil in Lösung, während Succinanilid zurückbleibt (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 27). Zur Reinigung löst man das Succinanilid durch Kochen mit alkoholischem Kali und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 187). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226,5—227°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Höchst beständig: löst sich unzersetzt in koncentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung, ebenso alkoholisches Kali. Mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt es in Anilin und Bernsteinsäure. Bei der trocknen Destillation wird es in Anilin und Succinanil gespalten.

Dibromsuccinanilid $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_2 = C_4H_2Br_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Fumaranilid und Brom bei 100° (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 139). — Pulver. Schmilzt nicht bei 300°.

p-Succindinitranilid $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_4H_4O_2[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *D.* Durch Eintragen von Succinanilid in kalte, rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 209, 377). — Lange, gelbe Nadeln (aus Anilin). Schmelzp.: 260°. Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Eisessig, Aceton, Benzol; sehr wenig löslich in Alkohol. Zerfällt, mit Zinn und Salzsäure, in Bernsteinsäure und p-Phenylendiamin.

Tetraphenylsuccinamid (Diphenylaminsuccineïn) $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_4H_4O_2[N(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Entsteht, neben Diphenylsuccinaminsäure, beim Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäure mit 2 Mol. Diphenylamin (PIUTTI, *G.* 14, 467). Man wäscht das Produkt mit Aether, wobei sich nur Diphenylsuccinaminsäure löst. Das Ungelöste krystallisirt man aus Alkohol oder Essigsäure um. Die ätherische Lösung schüttelt man mit wässerigem Ammoniak und fällt dann die ammoniakalische Lösung mit Säuren. Der erste Niederschlag enthält Beimengungen, die späteren bestehen aus reiner Diphenylsuccinaminsäure. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234°. Zerfällt, beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge, in Bernsteinsäure und Diphenylamin.

Diphenylasparagin $C_{16}H_{16}N_2O_3 = CO_2H.C_2H_3(NH_2).CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Phtalimid, bei der Einwirkung von NH_3 auf α-Phtalyldiphenylasparagin (Schmelzpunkt: 112°) (PIUTTI, *G.* 16, 14). $C_8H_4O_2:N.C_2H_3(CO_2H).CO.N(C_6H_5)_2 + NH_3 = C_8H_4O_2.NH + C_{16}H_{16}N_2O_3$. — Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen und mit Säuren.

Diphenylsuccinimidin $C_{16}H_{15}N_3$ s. S. 352.

Phenylsucciniminoäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2$ s. S. 352.

Glutarsäureanil $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (BÖDTKER, *Dissertat.*). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Glutarsäureanilid $C_{17}H_{18}N_2O_2 = CH_2(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Glutarsäure mit Anilin auf 170° (BÖDTKER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223—224°.

Pyrotartranilsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_3.C_2H_3(CO.NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Pyrotartranil mit Alkalien (ARPPE, *A.* 90, 141; BIFFI, *A.* 91, 106). Bei der

Reduktion von Mesakonanilsäure durch Natriumamalgam (ANSCHÜTZ, HENSEL, *A.* 248, 273; vgl. REISSERT, *B.* 21, 1381; 22, 2294). — Nadeln. Schmilzt bei 147°, dabei zum Theil in Wasser und Pyrotartranil zerfallend. Wenig löslich in Wasser und wird daher aus den Salzen durch Säuren (sogar Essigsäure) gefällt. Leicht löslich in Alkohol; schwer in $CHCl_3$. — $Pb(C_{11}H_{12}NO_3)_2$. Niederschlag; wird beim Stehen körnig-krystallinisch. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

p-Brompyrotartranilsäure $C_{11}H_{12}BrNO_3 = NH(C_6H_4Br).C_5H_6O_2.OH$. *B.* Beim Eintragen von 200 ccm Bromwasser in eine neutrale Lösung von 3 g Pyrotartranilsäure in 600 ccm verdünnter Natronlauge; beim Vermischen einer Lösung von Brenzweinsäureanhydrid in Benzol mit p-Bromanilin, gelöst in Benzol (ANSCHÜTZ, HENSEL, *A.* 248, 276; vgl. REISSERT, *B.* 21, 1383; 22, 2295). — Silberglänzende, mikroskopische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 158—158,5° (A., H.); 165° (R.). Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

p-Nitropyrotartranilsäure $C_{11}H_{12}N_2O_5 = NH.C_6H_4(NO_2).C_5H_6O_2.OH$. *B.* Beim Eintragen von Nitropyrotartranil in eine kochende Sodalösung (ARPPE, *A.* 90, 145). — Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schmelzp.: etwas über 150°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Pyrotartranil $C_{11}H_{11}NO_2 = \begin{matrix} CO \quad N.C_6H_5 \\ CH_3.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Man kocht 15 Minuten lang gleiche Moleküle Brenzweinsäure und Anilin und krystallisirt die Masse aus Wasser um (ARPPE, *A.* 90, 139; BIFFI, *A.* 91, 105). — Krystallpulver. Schmelzp.: 98° (A.); 104° (B.). Siedet gröfstentheils unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und sehr leicht in Alkohol.

p-Nitropyrotartranil $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_5H_6O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen von Pyrotartranil in höchst koncentrirter Salpetersäure (ARPPE, *A.* 90, 144). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Aethylmalonanilsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = C_2H_5.CH.(CO_2H).CO.NH.C_6H_5$. Man kocht einige Stunden lang Aethylmalonsäurephenylamid $C_2H_5.CH(CO.NH_2).CO.NH.C_6H_5$ mit Kalkmilch und fällt, nach dem Entfernen des überschüssigen Kalks durch CO_2, mit Salzsäure (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1246). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 150° unter Abspaltung von CO_2. Löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ā. Niederschlag.

Aethylmalonsäurephenylamid $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_2H_5.CH.(CO.NH_2).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Aethylmalonsäureamid mit (1 Mol.) Anilin auf 200—220° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1246). — Krystalle. Schmelzp.: 182°.

Aethylmalonsäureanilid $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_2H_5.CH(CO.NH.C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—215° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1245). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Paradimethylbernsteinsäureanilid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO.NH.C_6H_5 \\ CH_3.\dot{C}H.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. Nadeln. Schmelzp.: 235° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 644).

Antidimethylbernsteinsäureanil $C_{12}H_{13}NO_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ CH_3.\dot{C}H.CO \end{matrix} \rangle N.C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 643). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Antidimethylbernsteinsäureanilid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO.NH.C_6H_5 \\ CH_3.\dot{C}H.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 644).

Tetramethylbernsteinsäureanil $C_{14}H_{17}NO_2 = (CH_3)_4.C_4O_2.N.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 88° (AUWERS, GARDNER, *B.* 23, 3623). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol.

Suberanilsäure $C_{14}H_{19}NO_3 = NH(C_6H_5).C_8H_{12}O_2.OH$. *B.* Siehe Suberanilid (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 31). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Ca- und Ba-Salz sind wenig löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Suberanilid $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_8H_{12}O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Korksäure mit Anilin entstehen Suberanilid und Suberanilsäure. Löst man das Gemenge in kochendem Alkohol, so krystallisirt zunächst Suberanilid (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 30). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 183°. Völlig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Wird durch Kochen mit Kalilösung nicht verändert.

Sebanilid $C_{22}H_{28}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O_2(NH.C_6H_5)_2$. Seideglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (PELLIZZARI, *G.* 15, 553). Siedet oberhalb 360° (GEHRING, *J.* 1887, 1839). Unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in kochendem Aether.

Sebacindinitranilid $C_{22}H_{26}N_4O_6 = C_{10}H_{16}O_2(NH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Beim Nitriren von Sebanilid (GEHRING, *J.* 1887, 1839). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 116°.

Thapsiaanilid $C_{28}H_{40}N_2O_2 = C_{16}H_{28}O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thapsiasäure mit überschüssigem Anilin, im Rohr, auf 170—180° (CANZONERI, *G.* 13, 517). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°.

Roccellanilid $C_{29}H_{42}N_2O_2 = C_{17}H_{30}O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Roccelsäure und überschüssigem Anilin bei 180—200° (HESSE, *A.* 117, 342). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55,3°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether).

Anilide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. **Fumaranilsäure** $C_{10}H_9NO_3 = CO_2H.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (s. u.) und verd. Natron (ANSCHÜTZ, *A.* 259, 141). Beim Kochen von Fumaranilid mit (2 Mol.) Kali und Alkohol (BISCHOFF, *B.* 24, 2003). — Schmelzp.: 230—231°.

Chlorid $C_{10}H_8ClNO_2 = COCl.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin mit überschüssigem Fumarylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 259, 140). — Schwefelgelbe Prismen oder Platten (aus Aether). Schmelzp.: 119—120°.

Methylphenylfumaraminsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = N(C_6H_5,CH_3).CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus Fumarsäure oder Maleïnsäure und Methylanilin (PIUTTI, *G.* 16, 24). — Schmelzpunkt: 128°.

Fumaranilid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_2H_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Fumarylchlorid und Anilin, beide gelöst in Aether (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 138). Aus Aepfelsäureanilid und Essigsäureanhydrid bei 150° (BISCHOFF, *B.* 23, 2041; 24, 2002). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 313—314° (B.).

Methylphenylaminfumarid $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_2H_2\left\langle\begin{array}{l}CO>O\\C[N(C_6H_5,CH_3)]_2\end{array}\right.$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 240° von 15 g Phtalylasparaginsäure mit 20 g Methylanilin (PIUTTI, *G.* 16, 24). $C_8H_4O_2:N.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + 2C_6H_5.NH.CH_3 = C_{18}H_{18}N_2O_2 + C_8H_4O_2.NH + 2H_2O$. Man versetzt das noch warme Gemisch mit dem gleichen Volumen Alkohol und lässt stehen. Hierbei scheidet sich Phtalimid ab; gelöst bleibt Methylphenylaminfumarid. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187, 5°. Löslich in Aether. Wird von koncentrirter HCl bei 180° in Methylanilin und Fumarsäure zerlegt.

Dibrommethylphenylaminfumarid $C_{18}H_{16}Br_2N_2O_2$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Methylphenylfumarid in $CHCl_3$ mit Brom, gelöst in $CHCl_3$ (PIUTTI, *G.* 16, 25). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 206—207° unter Zersetzung. Wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Wird durch Aufkochen mit Alkohol nicht verändert.

Diphenylaminfumarid $C_{28}H_{22}N_2O_2 = C_2H_2\left\langle\begin{array}{l}CO>O\\C[N(C_6H_5)_2]_2\end{array}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit Diphenylamin (PIUTTI, *G.* 16, 22). Beim Erhitzen von α- oder β-Phtalyldiphenylaspartid für sich oder mit alkoholischem NH_3 auf 125° (PIUTTI). $C_8H_4O_2.N.C_2H_3\left\langle\begin{array}{l}C[N(C_6H_5)_2]_2\\CO>O\end{array}\right. = C_{28}H_{22}N_2O_2 + C_8H_4O_2.NH$. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 275—276°. Verliert, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, Diphenylamin.

Dijodfumarsäureanilid $C_{16}H_{12}J_2N_2O_2 = (CO.NH.C_6H_5).CJ:CJ.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 230° (BRUCK, *B.* 26, 848). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Maleïnanilsäure $C_{10}H_9NO_3 = NH(C_6H_5).CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Maleïnanil mit Barytwasser, im Rohr, auf 30—40° (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 144). Man fällt die Lösung durch HCl. Durch Auflösen der Lösungen von Maleïnsäureanhydrid und Anilin in absol. Aether (ANSCHÜTZ, *B.* 20, 3215). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—187,5°. Kaum löslich in Wasser. Wird durch alkoholisches Kali in Anilin und Fumarsäure zerlegt.

Brommaleïnanilsäure $C_{10}H_8BrNO_3 = NH(C_6H_5).CO.CBr:CH.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung von saurem brommaleïnsauren Anilin (MICHAEL, *Am.* 9, 185). — Prismen. Unlöslich in verd. HCl.

Maleïnanil $C_{10}H_7NO_2 = C_4H_2O_2.N.C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von saurem äpfelsauren Anilin (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 280), namentlich unter vermindertem Druck (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 140). Bei der Destillation von saurem maleïnsauren Anilin (A., W.). — Lange, gelbe Nadeln (aus benzolhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 90—91°; Siedep.: 162,1—162,3° bei 12 mm (A., W.). Schwer löslich in heifsem Wasser, in CS_2 und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Alkalien leicht in Fumaranilsäure übergeführt. Verbindet sich mit Anilin, bei 100°, zu Phenylasparaginanil $NH(C_6H_5).C_4H_3O_2.N(C_6H_5)$.

Dichlormaleïnanil $C_{10}H_5Cl_2NO_2 = C_4Cl_2O_2.N.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Succinanil mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 17). $C_4H_4O_2.NC_6H_5 + 3PCl_5 = C_{10}H_5Cl_2NO_2 + 4HCl + 3PCl_3$. Man destillirt das gebildete Phosphortrichlorid ab, trägt das über 130° Siedende in Wasser ein und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus. — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 201°. Sublimirt leicht. Löst sich in kalter, verdünnter Natronlauge.

Dichlormaleïnanilchlorid $C_{10}H_5Cl_4NO = \begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \ddot{C}Cl\ .\ CO \end{matrix} \rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Succinanil mit (4 Mol.) PCl_5, zuletzt auf 130° (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* 263, 158). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 123—124°. Siedep.: 179° bei 11 mm. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Aceton. Wird durch kochendes Wasser allmählich in Dichlormaleïnanil übergeführt. Holzgeist erzeugt Dichlormaleïnanildimethyläther.

Dichlormaleïnanildimethyläther $C_{12}H_{11}Cl_2NO_3 = \begin{matrix} CCl.C(OCH_3)_2 \\ \ddot{C}Cl\qquad CO \end{matrix} \rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Lösen von Dichlormaleïnanilchlorid in warmem Holzgeist (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* 263, 161). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 110°. Bei längerem Kochen mit salzsäurehaltigem Holzgeist entsteht Dichlormaleïnanil.

Dichlormaleïnanildiäthyläther $C_{14}H_{15}Cl_2NO_3 = C_4Cl_2(OC_2H_5)_2O.N.C_6H_5$. *B.* Aus Dichlormaleïnanilchlorid und Alkohol (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* 263, 161). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97°.

Maleïnanilid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_2H_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Maleïnanil, beim Destilliren von saurem äpfelsauren Anilin (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 140). Man behandelt das Destillat mit Alkohol, welcher das Anilid ungelöst lässt. Bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 8 g Maleïnsäureanhydrid mit 7,4 g Anilin und 100 g Wasser (MICHAEL, *Am.* 9, 183). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibrommaleïnanilid $C_{16}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_4Br_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei längerem Stehen von dibrommaleïnsaurem Anilin mit Wasser (MICHAEL, *Am.* 9, 189). — Tafeln. Schmelzpunkt: 138—140°.

Anilmucooxychlorsäure $C_{10}H_8ClNO_3 + H_2O = C_6H_5.N:CH.CCl:C(OH).CO_2H + H_2O$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von mucooxychlorsaurem Baryum in verd. HCl mit (1 Mol.) salzsaurem Anilin (HILL, PALMER, *Am.* 9, 167). — Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und wird dann glänzend gelb. Schmilzt unter Zersetzung bei 145—147°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Verbindet sich, ohne Wasseraustritt, mit Phenylhydrazin. — $K_2C_{10}H_6ClNO_3$. — $Ba(C_{10}H_7ClNO_3)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $Ag_2.C_{10}H_6ClNO_3$. Hellorangegelber, flockiger Niederschlag.

Verbindung mit Phenylhydrazin $C_{10}H_8ClNO_3 + C_6H_5.N_2H_3 + H_2O$. *B.* Aus salzsaurem Phenylhydrazin und Anilmucooxychlorsäure, gelöst in Natriumacetat (HILL, PALMER, *Am.* 9, 169). — Krystallinisch. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Anilmucooxybromsäure $C_{10}H_8BrNO_3 + H_2O = C_4H_3BrO_3.N.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Beim Vermischen der Lösung von mucooxybromsaurem Baryum $Ba.C_4HBrO_4$ in verd. HCl mit (1 Mol.) salzsaurem Anilin (HILL, PALMER, *Am.* 9, 156). — Feine Nadeln (aus Wasser); schiefe Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 131—132°. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und in heißem $CHCl_3$ oder Benzol. Leicht löslich in Alkalien. — $K_2.C_{10}H_6BrNO_3$. — $Ba(C_{10}H_7BrNO_3)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Baryumacetat bereitet. Nadeln (aus heißem Wasser). — $Ag_2C_{10}H_6BrNO_3$. Hellorangegelber Niederschlag.

Verbindung mit Phenylhydrazin $C_{10}H_8BrNO_3 + C_6H_5.N_2H_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser (HILL, PALMER). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Pseudo-Itakonanilsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit überschüssiger Itakonsäure auf etwas über 100° (GOTTLIEB, *A.* 77, 284). Entsteht auch bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. saurem itakonsaurem Anilin in 10 Thln. Wasser (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 200). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von Itabrombrenzweinsäureester mit Anilin und Alkohol auf 100° (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 144). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 189°. Unlöslich in verd. HCl, löslich in verd. Alkalien. Geht bei 260° über in Itakonanilid, Itakonsäure, Citrakonsäure und Citrakonanil. Wird durch Erhitzen mit konc. Kalilauge auf 100° und durch Aufkochen mit konc. HCl nicht verändert (A., R.). — $Ba(C_{11}H_{10}NO_3)_2$ (bei 170°). Gummi. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 160°). — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_{11}H_{10}ClNO_2 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.Cl$. *B.* Aus (5 g) Pseudoitakonanilsäure, übergossen mit 15 ccm $CHCl_3$, und (1 Mol.) PCl_5 (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 147). —

Krystallinisch. Wird von Wasser sofort in Pseudoitakonanilsäure umgewandelt. Liefert mit Anilin Pseudoitakonanilid.

Itakonanilsäure. *B.* Beim Vermischen der Lösung von Itakonsäureanhydrid und Anilin in absol. Aether (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 140). — Schmelzp.: 151,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Aufkochen mit HCl oder Kalilauge, in Itakonsäure und Anilin.

Pseudo-Itakonanilid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Itakonsäure mit überschüssigem Anilin (GOTTLIEB, *A.* 77, 282). Aus Pseudoakonitsäurechlorid (gelöst in $CHCl_3$) und Anilin (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 148). — Kleine Schüppchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist (von 80%), fast gar nicht in kaltem Wasser.

Pentanitroitakonanilid $C_{17}H_{11}N_7O_{12} = NH.C_6H_2(NO_2)_3.C_5H_4O_2.NH.C_6H_8(NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Itakonanilid mit Salpeterschwefelsäure (GOTTLIEB, *A.* 85, 40). — Amorph, unlöslich in Wasser und Weingeist.

Citrakonanilsäure (**Mesakonanilsäure**) $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.OH$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von Citrakonanil mit verdünntem, wässerigem Ammoniak (GOTTLIEB, *A.* 77, 280). Nach dem Erkalten versetzt man mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemenge gleicher Theile Aether und Weingeist (von 80%) um. Dann bleibt das mitgefällte Citrakonanil in Lösung. Entsteht auch bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung von Citrakonsäure mit (1 Mol.) Anilin (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 198). Beim Vermischen der Lösungen von Citrakonsäureanhydrid und Anilin in trocknem Aether (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 135). — Rhombische Prismen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 152—153° (A., R.). Sehr schwer löslich in trocknem Aether und $CHCl_3$. Kaum löslich in kaltem Wasser und verd. HCl. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Citrakonanil. Die Salze gehen, beim Kochen mit Wasser in citrakonsaure Salze über, unter Abscheidung von Anilin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in Mesakonsäure und Anilin. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen CO_2, Oxalsäure und Oxanilsäure (REISSERT, *B.* 22, 2292). Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Pyrotartranilsäure reducirt.

Dinitrocitrakonanilsäure $C_{11}H_9N_3O_7 = [NH.C_6H_3(NO_2)_2].C_5H_4O_2.OH$. *B.* Beim Eintragen von Dinitrocitrakonanil in eine siedende, verdünnte Sodalösung (GOTTLIEB, *A.* 85, 24). — Nadeln. Zerfällt sehr leicht in Citrakonsäure und m-Dinitranilin. — $Ag.C_{11}H_8N_3O_7$. Blassgelbe Schüppchen.

Citrakonanil $C_{11}H_9NO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_5$. *A.* Aus Citrakonsäureanhydrid oder Citrakonsäure und Anilin bei 100°; aus Mesakonsäure und Anilin bei 240° (GOTTLIEB, *A.* 77, 277). Bei der trocknen Destillation von Anilinobrenzweinsäure (SCHILLER, *B.* 18, 1052; REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 623; REISSERT, *B.* 21, 1368; 22, 2287; ANSCHÜTZ, *B.* 23, 893). — Monokline (JENSSEN, *B.* 23, 2980) Krystalle (aus Aether). Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98° (MICHAEL, PALMER, *B.* 19, 1375). Siedep.: 171,7° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 239, 142). Schwer löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heifsem Wasser. Sublimirt unzersetzt. Liefert, beim Kochen mit Baryt, Mesakonanilsäure.

Citrakon-p-Chloranil $C_{11}H_8ClNO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Chloriren von Citrakonanil in Gegenwart von Wasser (MORAWSKI, KLAUDY, *M.* 8, 400). — Sublimirt in langen, glasglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 114,5°.

Bromcitrakonanil $C_{11}H_8BrNO_2 = C_5H_3BrO_2.N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von saurem bromcitrakonsaurem Anilin (MICHAEL, *Am.* 9, 191). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144,5—145,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in kaltem Alkohol.

Bromcitrakon-p-Bromanil $C_{11}H_7Br_2NO_2 = C_5H_3BrO_2.N.C_6H_4Br$. *B.* Beim Eintragen von (4 At.) Brom in, mit Wasser angerührtes, Citrakonanil (MORAWSKI, KLAUDY, *M.* 8, 402). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

p-Jodcitrakonanil $C_{11}H_8JNO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_4J$. *B.* Aus p-Jodanilin und Citrakonsäure in der Wärme (GOTTLIEB). — Feine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

2,4-Dinitrocitrakonanil $C_{11}H_7N_3O_6 = C_5H_4O_2.N.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von (10 Thln.) Citrakonanil in (150 Thle.) eines Gemisches von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. Vitriolöl (GOTTLIEB, *A.* 85, 21). Man fällt mit Schnee und krystallisirt aus Weingeist um (RUDNEW, *Z.* 1871, 203). — Nadeln. Schmelzp.: 120°. Wenig löslich in kaltem Weingeist, sehr leicht in siedendem. Fast unlöslich in kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, in Citrakonsäure und 2,4-Dinitranilin.

Citrakonanilid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH.C_6H_5)_2$. *D.* Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Citrakonsäurechlorid und Anilin (O. STRECKER, *B.* 15, 1641). —

Lange, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser. Zerfällt bei 180° in Anilin und Citrakonanil.

Mesakonanilid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH.C_6H_5)_2$. *D.* Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Mesakonsäurechlorid und Anilin (O. STRECKER, *B.* 15, 1641). — Platte, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185,7°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kochendem Wasser. Zerfällt bei 268° in Anilin und Citrakonanil.

Dimethylfumaraminsäure $C_{12}H_{13}NO_3 = NH(C_6H_5).CO.C(CH_3):C(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der Lösung des Anhydrids dieser Säure in $CHCl_3$ mit (1 Mol.) Anilin (MICHAEL, TISSOT, *B.* 25, 301). — Blättchen. Schmelzp.: 59—64°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dimethylfumarphenylimid $C_{12}H_{11}NO_2 = C_6H_6O_2.N(C_6H_5)$. *B.* Aus dem Anhydrid der Dimethylfumarsäure und Anilin bei 180° (RACH, *A.* 234, 49). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°.

1,2-Tetramethylendicarbonsäureanil $C_{12}H_{11}NO_2 = \begin{matrix} CH_2.CH.CO \\ \dot{C}H_2.CH.CO \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. Blättchen (aus Holzgeist) (PERKIN, *B.* 26, 2244).

Campheranilsäure $C_{16}H_{21}NO_3 = NH(C_6H_5).C_{10}H_{14}O_2.OH$. *B.* Siehe Campheranil (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 36). — Die aus den Salzen (durch Salpetersäure) gefällte Campheranilsäure schmilzt, beim Kochen mit Wasser, harzartig zusammen, wird aber bei langem Kochen krystallinisch. Aus wässerigem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kochendem Wasser. — Ag.Ā.

Campheranil $C_{16}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Camphersäureanhydrid mit Anilin entstehen Campheranil und Campheranilsäure. Durch verdünntes Ammoniak wird letztere ausgezogen (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 35). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 116°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, in Campheranilsäure über.

Anilide der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff. **Malanilsäure** $C_{10}H_{11}NO_4 = NH(C_6H_5).CO.C_2H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Malanil mit wässerigem Ammoniak (ARPPE, *A.* 96, 111). — Krystallkörner. Schmelzp.: 145°. Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, in Malanil und Wasser. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Malanil $C_{10}H_9NO_3 = C_4H_4O_3.N.C_6H_5$. *B.* Siehe Malanilid (ARPPE). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. $[\alpha]_D = -34°$ (GIUSTINIANI, *G.* 23 [1] 179). Beim Erhitzen auf 120° entstehen Fumarsäure und Fumaranilid. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Acetmalanil $C_{12}H_{11}NO_4 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ C_2H_3O_2.\dot{C}H.CO \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. Schmelzp.: 157° (BISCHOFF, *B.* 24, 2007). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Malanilid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_4H_4O_3(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Erhält man ein Gemenge von 2 Mol. Anilin und $1^1/_2$ Mol. Aepfelsäure einige Stunden in gelindem Sieden, so entstehen Malanilid und Malanil. Kochendes Wasser entzieht dem Gemenge das Malanil (ARPPE, *A.* 96, 106). — Krystallflitter (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 175° (A.); bei 197° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2040). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Essigsäureanhydrid erzeugt Fumaranilid $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

1-Phenyl-2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäure $C_{12}H_{13}NO_3 = C_6H_5.N\!\!<\!\begin{matrix} C(CH_3, CO_2H).CH_2 \\ CO \qquad\qquad \dot{C}H_2 \end{matrix}$. *D.* Man erhitzt (1 Mol.) Lävulinsäureäthylester mit (1 Mol.) wasserfreier Blausäure auf 100°, bis der Blausäuregeruch verschwunden ist, und erhitzt dann mehrere Stunden mit Anilin auf dem Wasserbade. Das entstandene ölige Nitril löst man in absol. Alkohol und sättigt die Lösung mit HCl-Gas. Man verjagt den Alkohol, kocht den Rückstand mit Natronlauge und fällt die Lösung mit Salzsäure (KÜHLING, *B.* 22, 2367). — Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba(C_{12}H_{12}NO_3)_2$. Ziemlich leicht löslich in Wasser) — Ag.Ā. Glänzende Schuppen. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_{11}H_{12}NO.CO.NH_2$. *B.* Man löst 1-Phenyl-2-Methylpyrrolidoncarbonsäurenitril (s. d. Säure) in Vitriolöl, verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser und neutralisirt mit Alkali (KÜHLING). — Glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 127°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

1-Phenyl-2-Methylpyrrolidonthiocarbonsäureamid $C_{12}H_{14}N_2SO = C_6H_5.N\!\!<\!\begin{matrix} C(CH_3, CS.NH_2).CH_2 \\ CO \qquad\qquad \dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Einleiten von H_2S in ein Gemenge

von 1-Phenyl-2-Methylpyrrolidoncarbonsäurenitril und verd. Ammoniak (KÜHLING, *B.* 22, 2368). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 193°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethoxalacetanilid $C_{12}H_{13}NO_4 = C_2H_5O.CO.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Man übergiefst alkoholfreies Natriumäthylat (bereitet aus 15 g Natrium) mit ziemlich viel Benzol, fügt (100 g) Diäthyloxalat und darauf eine Lösung von (88 g) Acetanilid hinzu (W. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 24, 1248). Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich die Verbindung $Na.C_{12}H_{12}NO_4$ aus, in Lösung bleibt die Verbindung $Na.C_{10}H_6NO_3$. — Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Sehr unbeständig. — $Na.C_{12}H_{12}NO_4$. Lange Täfelchen (aus Alkohol). Wird von heifsem Wasser zersetzt.

Verbindung (Natriumoxalessigsäureanil) (?) $Na.C_{10}H_6NO_3 = \begin{matrix} CO & CO \\ \dot{C}HNa.CO \end{matrix}\Big\rangle N.C_6H_5$ (?). *B.* Siehe Aethoxalacetanilid (W. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 24, 1250). — Sehr feine, intensiv orangefarbene Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in heifsem Alkohol.

Aethoxaläthylacetanilid $C_{14}H_{17}NO_4 = C_2H_5.CO_2.CO.CH_2.CO.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Aethylacetanilid, Diäthyloxalat und Natriumäthylat (W. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 24, 1254). Zur Reinigung stellt man die Kupferverbindung dar. — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 67—69°. — $Cu(C_{14}H_{16}NO_4)_2$. Feine, hellgrüne Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—139°.

Aniloxalessigsäurediäthylester $C_{14}H_{17}NO_4 = (CO_2.C_2H_5).C(:N.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ oder $(CO_2.C_2H_5).C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von (2 Thln.) auf 0° gekühltem Oxalessigsäurediäthylester mit (1 Thl.) Anilin (W. WISLICENUS, SPIRO, *B.* 22, 3348). Man trocknet das Produkt über Schwefelsäure, löst es in Aether und schüttelt die ätherische Lösung erst mit sehr verd. Schwefelsäure, dann mit verd. Natron. — Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Anilin bei 150° Phenylaminomaleïnsäureanil $\begin{matrix} C_6H_5.NH.C\ .\ CO \\ \ddot{C}H.CO \end{matrix}\Big\rangle N.C_6H_5$.

Oxalpropionsäureanil (Methyloxalessigsäureanil) $C_{11}H_9NO_3 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ CO\ .\ CO \end{matrix}\Big\rangle N.C_6H_5$. *B.* Aus (37 g) Propionanilid, gelöst in Benzol, (45 g) Diäthyloxalat und Natriumäthylat (bereitet aus 5,7 g Natrium) (W. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 24, 1256). Man lässt das Ganze mehrere Tage lang stehen. — Schmilzt bei 191—192°, unter Gelbfärbung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser, CS_2 und Ligroïn.

β-Phenylaminoglutakonsäurephenylimid $C_{17}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C\Big\langle\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH\ .\ CO \end{matrix}\Big\rangle N.C_6H_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und Anilin, in der Kälte (EMERY, *B.* 23, 3764). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275°.

Hydrochelidonanilsäure $C_{13}H_{15}NO_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus (9,5 g) Hydrochelidonsäureanhydrid und (5,5 g) Anilin bei 120—130° (VOLHARD, *A.* 267, 65). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 138 bis 139°. — $Ag.C_{13}H_{14}NO_4$. Niederschlag.

Hydrochelidonsäureanilid $C_{19}H_{20}N_2O_3 = CO(CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187° (VOLHARD).

Oxycampheranilsäure $C_{16}H_{21}NO_4 = CO_2H.C_8H_{13}(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 9 g Camphansäureanilid (s. u.) mit 30 ccm Alkohol und 10 g Kalilauge (von 30%) (AUWERS, SCHNELL, *B.* 26, 1530). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 151°, dabei in Camphansäureanilid übergehend. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Camphansäureanilid $C_{16}H_{19}NO_3 = C_8H_{13}O\Big\langle\begin{matrix} CO.NH.C_6H_5 \\ CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) Bromcamphersäureanhydrid, gelöst in $CHCl_3$, mit (etwas mehr als 2 Mol.) Anilin (AUWERS, SCHNELL, *B.* 26, 1530). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Cineolanilidsäure $C_{16}H_{21}NO_4 = NH(C_6H_5).CO.C_8H_{14}O.CO_2H$. *B.* Aus Cineolsäureanhydrid und Anilin (ELKELES, *A.* 271, 23). — Syrup. — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{23}NO_4 = C_{16}H_{20}NO_4.CH_3$. Schmelzp.: 78—79° (ELKELES).

Krokondianilid $C_{17}H_{12}N_2O_3 = (OH)_2.C_5O.(N.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Krokonsäure mit (1 Mol.) Anilin und Alkohol (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 772). — Mennigrothe, feine Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich nur spurenweise in neutralen

Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak entsteht Krokonaminsäure.

Anilide der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff. **Isosaccharinsäureanilid** $C_{12}H_{17}NO_5 = C_6H_{11}O_5.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Isosaccharin mit (3 Thln.) Anilin (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 318). Man fällt das Reaktionsprodukt mit Aether. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Mesoxanilidimidchlorid $C_{15}H_{10}Cl_2N_2O = CO(CCl:N.C_6H_5)_2$. *B.* Man mischt bei —20° 5 ccm Phenylisocyanid mit 5 ccm $COCl_2$, lässt 1 Stunde stehen, lässt die Temperatur auf 0° steigen, kühlt wieder ab u. s. f. (NEF, *A.* 270, 286). — Dickes, gelbes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 145—152° bei 15—20 ccm. Liefert mit Wasser Mesoxanilidhydrat. Mit verd. Natron entsteht viel Phenylisocyanid.

Mesoxanilid $C_{15}H_{12}N_2O_3 = CO(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrates oder Alkoholates (s. u.) auf 100° und dann auf 115° (NEF, *A.* 270, 288). — Gelb. Schmilzt gegen 190°. Sublimirbar. Nimmt sofort (1 Mol.) Wasser und Alkohol auf.

Mesoxanilidhydrat $C_{15}H_{14}N_2O_4 = CO(CO.NH.C_6H_5)_2 + H_2O = (OH)_2.C_1C(OH):N.C_6H_5]_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Mesoxanilidimidchlorid mit Wasser (NEF, *A.* 270, 291). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Verliert bei 110° nur langsam 1 Mol. H_2O. 1 Thl. löst sich in 1000 Thln. heifsen Wassers. Löst sich in siedendem Alkohol, dabei in das Alkoholat übergehend. Starke Säure; löst sich in Natronlauge. Zerfällt, beim Kochen mit (4 Mol.) Natron, in Anilin und Mesoxalsäure.

Alkoholat $C_{15}H_{12}N_2O_3.C_2H_6O$. *B.* Durch Kochen von Mesoxanilidhydrat mit Alkohol (NEF, *A.* 270, 288). — Nadeln. Schmilzt bei 145—151° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in verd. Natronlauge. Geht, durch heifses Wasser oder Natron, in das Hydrat über.

Anilalloxan $C_{10}H_9N_3O_4 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle C(OH).C_6H_4.NH_2$ (?). *B.* Anilin liefert mit Alloxan ein Additionsprodukt, das beim Erwärmen sich in Anilalloxan umlagert (PELLIZZARI, *G.* 17, 412). — *D.* Man giefst 10 g Anilin in eine erwärmte Lösung von 20 g Alloxan in 100 Thln. Wasser, lässt 2 Tage stehen und wäscht dann die gebildeten Krystalle mit Wasser und hierauf mit etwas Alkohol. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich beim Erwärmen und zersetzt sich bei 248°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser. Entwickelt bei der trocknen Destillation CO_2, NH_3 und p-Toluidin. Alkalien bewirken, schon in der Kälte, Zerlegung in NH_3 und CO_2 und eine Säure $C_9H_8N_2O_3$ (s. u.). — $Ag.C_{10}H_8N_3O_4$. Pulveriger Niederschlag. — $C_{10}H_9N_3O_4.HCl$. Lange Nadeln.

Säure $C_9H_8N_2O_3 = NH_2.CO.C(CO_2H):C_6H_3.NH_2$. *B.* Beim Auflösen von Anilalloxan in 10procentiger Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* 17, 413). $C_{10}H_9N_3O_4 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_9H_8N_2O_3$. Man fällt die Lösung, nach einigen Stunden, durch Essigsäure. — Nadeln (aus Essigäther). Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Löslich in Mineralsäuren. Beim Kochen mit Kalilauge werden CO_2 und NH_3 abgespalten. — $Ag.C_9H_7N_2O_3$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in Nadeln.

Methylanilalloxan $C_{11}H_{11}N_3O_4 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle C(OH).C_6H_4.NH(CH_3)$. *B.* Man trägt 7 g Methylanilin in eine Lösung von 10 g Alloxan in 50 ccm Wasser ein und lässt 1 Tag lang stehen (PELLIZZARI, *G.* 17, 416). — Glänzende Schuppen (aus heifsem Wasser). Mäfsig löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser — $C_{11}H_{11}N_3O_4.HCl$.

Dimethylanilalloxan $C_{12}H_{13}N_3O_4 + H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle C(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$. *B.* Man giefst 20 g Dimethylanilin in die Lösung von 25 g Alloxan in 15 ccm Wasser, erwärmt etwas und lässt dann 1 Tag lang stehen (PELLIZZARI, *G.* 17, 417). — Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und sich bei 230° zersetzen. Krystallisirt, aus Alkohol, in wasserfreien, perlmutterglänzenden Schuppen. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Entwickelt, bei der Destillation, CO_2, NH_3 und Dimethyltoluidin. Wird von Kalilauge in CO_2, NH_3 und die Säure $C_{11}H_{12}N_2O_3$ (s. u.) zerlegt. — $Ag.C_{12}H_{12}N_3O_4$. Niederschlag. — $C_{12}H_{13}N_3O_4.HCl$. Lange Nadeln.

Säure $C_{11}H_{12}N_2O_3 = NH_2.CO.C(CO_2H):C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Auflösen von Dimethylanilalloxan in kalter Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* 17, 419). Man fällt die Lösung, nach einiger Zeit, durch Essigsäure. — Kleine, flache Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 281°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Baryt werden CO_2 und NH_3 abgespalten.

Tartranilsäure $C_{10}H_{11}NO_5 = NH(C_6H_5).CO.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von Tartranil mit Ammoniak (ARPPE, *A.* 93, 355). — Blättchen. Schmilzt,

unter Zersetzung, bei 180°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_5)_2$. — Ag.Ā.

Tartranil $C_{10}H_9NO_4 = \frac{OH.CH.CO}{OH.\dot{C}H.CO} > N.C_6H_5$. *B.* Siehe Tartranilid (Arppe, *A.* 93, 354). — Krystallpulver oder Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tartranilid $C_{16}H_{16}N_2O_4 = \frac{OH.CH.CO.NH.C_6H_5}{OH.\dot{C}H.CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von Weinsäure mit Anilin auf 140—150° entstehen Tartranilid und Tartranil, von denen letzteres durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann (Arppe, *A.* 93, 352). — *D.* Man trägt (1 Thl.) Weinsäure allmählich in 5 Thle. siedendes Anilin ein und destillirt das überschüssige Anilin ab (Polikier, *B.* 24, 2959). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr beständig. Schmilzt und zersetzt sich erst oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol. Beim Erhitzen für sich oder mit $ZnCl_2$ auf 260—280° entstehen Dianilinosuccinanilid, Indol, CO_2, CO und H_2O.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_6 = \frac{CH(O.C_2H_3O).CO.NH.C_6H_5}{\dot{C}H(O.C_2H_3O).CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus Tartranilid mit Essigsäureanhydrid (Polikier, *B.* 24, 2960). — Nadeln. Schmelzp.: 227°.

Triacetylderivat $C_{22}H_{22}N_2O_7 = \frac{CH(O.C_2H_3O).CO.NH.C_6H_5}{\dot{C}H(O.C_2H_3O).CO.N(C_6H_5).C_2H_3O}$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 250° von Tartranilid mit Essigsäureanhydrid (Polikier, *B.* 24, 2960). — Aeufserst feine Nadeln. Schmelzp.: 216°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Tetraacetylderivat $C_{24}H_{24}N_2O_8 = \frac{CH(O.C_2H_3O).CO.N(C_6H_5).C_2H_3O}{\dot{C}H(O.C_2H_3O).CO.N(C_6H_5).C_2H_3O}$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 140° von (3 g) Tartranilid mit (5 g) Acetylchlorid (Polikier, *B.* 24, 2960). — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 2 Mol. $C_2H_5.OH$ in Nadeln, die bei 137° schmelzen.

Chinanilid $C_{13}H_{17}NO_5 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Chinasäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (Hesse, *A.* 110, 342). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Methantricarbonsäure-Diäthylesteranilid $C_{14}H_{17}NO_5 = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Das Natriumsalz $C_{14}H_{16}NaO_5$ entsteht beim Eintragen von Phenylcarbonimid in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäure-Diäthylester (Michael, *J. pr.* [2] 35, 451). Man filtrirt das ausgeschiedene Salz (α) ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser und säuert mit HCl an. — Lange, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 123—124°.

Das zuerst ausgeschiedene Salz (α) zerlegt man durch HCl und erhält dadurch einen Körper $C_{12}H_9NO_3$, der aus Alkohol in grofsen, orangefarbenen Platten krystallisirt, die bei 171,5—172° schmelzen (Michael).

Methantricarbonsäure-Diäthylesterthioanilid $C_{14}H_{17}NSO_4 = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Eintragen von Phenylsenföl in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäure-Diäthylester scheidet sich das Salz $Na.C_{14}H_{16}NSO_4$ aus, das man durch HCl zerlegt (Michael, *J. pr.* [2] 35, 450). — Hellgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 59,5—60,5°.

Tricarballylanilinosäure $C_{12}H_{13}NO_5 = (CO_2H)_2.C_3H_5.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid $C_6H_6O_5$ der Tricarballylsäure, gelöst in Aether, und Anilin (Emery, *B.* 24, 599). — $Ag_2.C_{12}H_{11}NO_5$.

Tricarballylanilsäure $C_{12}H_{11}NO_4 = N(C_6H_5) < \frac{CO}{CO} > C_3H_5.CO_2H$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Tricarballylsäureanhydrid mit Anilin (Emery, *B.* 24, 599). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 137°. — $Ag.C_{12}H_{10}NO_4$.

Tricarballylsäureanilid $C_{24}H_{23}N_3O_3 = C_3H_5(CO.NH.C_6H_5)_3$. Haarfeine Nädelchen (aus siedendem Nitrobenzol). Schmelzp.: 252° (Emery, *B.* 22, 2922). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Akonitanilsäure $C_{12}H_9NO_4 = C_6H_5.N < \frac{CO.CH}{CO.\ddot{C}.CH_2.CO_2H}$. *B.* Man lässt 2 Mol. PCl_5 auf Citranilsäure einwirken und behandelt das Produkt mit Wasser (Pebal, *A.* 98, 83). $C_{12}H_{11}NO_5 + 2PCl_5 = C_{12}H_8NO_3Cl\ (?) + 2POCl_3 + 3HCl$ und $C_{12}H_8NO_3Cl + H_2O = C_{12}H_9NO_4 + HCl$. Beim Erwärmen von Akonitdianil (s. u.) mit Kalilauge (Skinner, Ruhemann, *Soc.* 55, 238). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Schwer löslich in Aether und Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag.C_{12}H_8NO_4$.

Akonitdianilsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4$. *B.* Bei längerem Stehen einer wässerigen Lösung von Akonitsäure mit 2 Mol. Anilin (MICHAEL, *Am.* 9, 193). Man wäscht das ausgeschiedene Produkt mit kaltem Alkohol. — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser und in verd. HCl, löslich in Alkalien. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol.

Akonitdianil $C_{18}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).C_6H_3O_3.N(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von Akonitsäure mit Anilin auf 140°; aus dem Chlorid der Citronensäure [$C_6H_8O_6Cl_2$ (?) aus Citronensäure und PCl_5] oder dem Chloride der Citranilsäure [$C_{12}H_8NO_3Cl$ (?) aus Citranilsäure und 2 Mol. PCl_5] und Anilin (PEBAL, *A.* 98, 79). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 250—252° (MICHAEL, *Am.* 9, 192); schmilzt höher (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 55, 238). Unlöslich in Wasser und Aether. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Anilide der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff. **Glykonsäureanilid** $C_{12}H_{17}NO_6 = C_5H_{11}O_5.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (5 g) Glykonsäure mit (5 g) Anilin, gelöst in Essigsäure (von 50%) und (50 g) Wasser (FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2736). — Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Glykuronsäureanilid $C_{12}H_{15}NO_6 = C_6H_5.N:C_6H_{16}O_6$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei ½stündigem Kochen von einigen Grammen glykuronsaurem Kalium mit 5—10 ccm Anilin und 100—150 ccm Alkohol (von 85—90%) (THIERFELDER, *H.* 13, 277). — $K.C_{12}H_{14}NO_6$. Mikroskopische Blättchen oder Nädelchen. Schmilzt bei 177° unter Zersetzung. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether.

Citranilsäure $C_{12}H_{11}NO_5 = N(C_6H_5).C_6H_5O_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Citronensäure auf 140—150° (PEBAL, *A.* 82, 92). — Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Anilin auf 150°, in Citrodianil über (PEBAL, *A.* 98, 88). — $Ag.C_{12}H_{10}NO_5$. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{12}H_{11}NO_5$. Drusen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Citranilsäure mit NH_3 und $AgNO_3$, so fällt ein käsiger Niederschlag $Ag_2.C_{12}H_{11}NO_6$ aus. Derselbe entspricht offenbar der zweibasischen Citranilsäure $(OH)_2.C_6H_5O_4.NH(C_6H_5)$. Beim Behandeln mit Salzsäure, in der Kälte, entsteht aber daraus wieder einbasische Citranilsäure $C_{12}H_{11}NO_5$.

Citrodianilsäure $C_{18}H_{18}N_2O_5 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_5O_4.OH$. *B.* Beim Kochen von Citrodianil mit koncentrirtem Ammoniak (PEBAL, *A.* 82, 89). — Nadeln. Schmilzt bei 183° (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* 61, 1006), dabei in Citrodianil und Wasser zerfallend. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Geht, beim Erhitzen mit Anilin, in Citranilid über. — $Ba(C_{18}H_{17}N_2O_5)_2$ (bei 80°). Amorpher Niederschlag. — Ag.Ā. — Anilinsalz $(C_6H_7N).C_{18}H_{18}N_2O_5$. Blättchen.

β-Citrodianilsäure $C_{18}H_{18}N_2O_5 = CO_2H.C_3H_5O(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von (2 Mol.) Anilin, gelöst in $CHCl_3$, mit (1 Mol.) Acetylcitronensäureanhydrid (KLINGEMANN, *B.* 22, 985). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°.

Citrodianil $C_{18}H_{16}N_2O_4 = NH(C_6H_5).C_6H_5O_4.N(C_6H_5)$. *B.* Siehe Citranilid (PEBAL, *A.* 82, 87). — Sechsseitige Blättchen oder Tafeln (aus Weingeist). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol. Geht, beim Kochen mit koncentrirtem Ammoniak, in Citrodianilsäure über.

Citranilid $C_{24}H_{23}N_3O_4 = C_6H_5O_4.(NH.C_6H_5)_3$. *B.* Man erhitzt Citronensäure mit Anilin einige Zeit auf 140—150°. Aus dem Produkt wird durch kochendes Wasser Citranilsäure ausgezogen. Den Rückstand löst man in Alkohol, wobei Citranilid, gemengt mit Citrodianil, auskrystallisirt. Durch Kochen mit koncentrirtem Ammoniak entfernt man das Citrodianil (PEBAL, *A.* 82, 85). — Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist. Wird beim Kochen mit koncentrirtem Ammoniak nicht angegriffen, aber beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, auf 165° entsteht Citrodianilsäure.

Trinitrocitranilid $C_{24}H_{20}N_6O_{10} = C_6H_5O_4[NH.C_6H_4(NO_2)]_3$. *B.* Beim Eintragen von je 2 g Citranilid in 10 g rauchende Salpetersäure (SCHNEIDER, *B.* 21, 666). Man fällt mit Wasser und löst den erhaltenen Niederschlag in Eisessig. — Rhombische Krystalle. Schmilzt gegen 108° unter Zersetzung. Löslich in heifsem Alkohol, in Aether, in siedendem Benzol und in Nitrobenzol.

Anilid $C_{18}H_{14}N_4O_3 = NH_2.CO.C\left\langle\begin{matrix}C(N.C_6H_5).CO \\ C(NH.C_6H_5).C(OH)\end{matrix}\right\rangle N$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Trichlorcitrazinamid (Bd. I, S. 1406) in absol. Alkohol mit Anilin (RUHEMANN, *B.* 21, 1248; 27, 579). $C_6H_3Cl_3N_2O_3 + 5C_6H_7N = C_{18}H_{14}N_4O_3 + 3C_6H_7N.HCl$. Man wäscht das Produkt mit verd. HCl, dann mit heifsem Wasser, löst es in starker Salzsäure und neutralisirt die Lösung durch NH_3. — Rothes Pulver. Sehr leicht löslich in konc. Salzsäure, löslich in NH_3, sehr schwer in Alkohol. Wird von HCl, im Rohr bei 100°,

zerlegt in Anilin und Diketooxyisonikotinsäureamid $N\langle {C(OH:C(OH) \atop CO.CO} \rangle C.CO.NH_2$, das, beim Erhitzen mit Natronlauge, in Essigsäure, Oxalsäure und NH_3 zerfällt.

Diketooxyisonikotinsäureamid $C_6H_4N_2O_5 = NH_2.CO.C\langle {CO.CO \atop C(OH).C(OH)} \rangle N$. *B.* Beim Erhitzen des Anilids $C_{18}H_{14}N_4O_3$ (s. o.) mit Salzsäure, im Rohr, auf 100° (RUHEMANN, *B.* 21, 1248). — $C_{18}H_{14}N_4O_3 + 2HCl + 2H_2O = 2C_6H_7N.HCl + C_6H_4N_2O_5$. — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefbraun gefärbt.

Dehydracetcarbonsäureanilid $C_{15}H_{13}NO_5 = CH_3.CO.CH\langle {CO \atop CO.O.\dot{C}.CH_3} \; {C.CO.NH.C_6H_5} \rangle$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erhitzen auf 100° von Dehydracetcarbonsäure, gelöst in möglichst wenig Eisessig, mit (1 Mol.) Anilin (PECHMANN, NEGER, *A.* 273, 208). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in heifsem Alkohol und in Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Bei der Destillation entsteht 4-Acetyl-1-Methyl-2-Phenylpyridonon (s. u.).

Dehydracetcarbonsäureanilid-Anil $C_{21}H_{18}N_2O_4$. *B.* Beim Kochen von Dehydracetcarbonsäure mit überschüssigem Anilin (PECHMANN, NEGER, *A.* 273, 210). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Wird, beim Kochen mit Natronlauge, in Dehydracetcarbonsäure und Anilin gespalten.

4-Acetyl-1-Methyl-2-Phenylpyridonon $C_{14}H_{13}NO_3 = C_6H_5.N\langle {C(CH_3):CH \atop CO.CH(CO.CH_3)} \rangle CO$. *B.* Bei der Destillation von Dehydracetcarbonsäureanilid (PECHMANN, NEGER, *A.* 273, 209). — Diamantglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. Unverändert löslich in siedender Natronlauge.

Anilide der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff. **Anilid der Schleimsäure** (**Mucanilid**) $C_{18}H_{20}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von schleimsaurem Anilin auf 115—120°; beim Erhitzen von Schleimsäureester mit überschüssigem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 141). — Blättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren.

Isozuckersäureanilid $C_{18}H_{18}N_2O_5 = NH(C_6H_5).CO.\overset{-O-}{CH\;CH}.CO.NH(C_6H_5)$ (mit $OH.\dot{C}H.\dot{C}H.OH$). *B.* Beim Erhitzen von Isozuckersäurediäthylester mit Anilin (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1265). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 231°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Anilide der Sulfonsäuren. **Dimethylphenylsulfamid** $C_8H_{12}N_2SO_2 = N(CH_3)_2.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol. Dimethylsulfaminsäurechlorid $N(CH_3)_2.SO_2Cl$ mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin (R. BEHREND, *A.* 222, 127). Das Produkt wird in Alkohol gelöst und die Lösung mit sehr verd. HCl gefällt. — Nädelchen. Schmelzp.: 84—85°. Löslich in Alkohol und Aether.

$Na.C_8H_{11}N_2SO_2$. Wird durch Lösen des Amids in koncentrirter Natronlauge dargestellt. Atlasglänzende, platte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Aus den Lösungen wird durch CO_2 das freie Amid gefällt.

Methansulfanilid $C_7H_9NSO_2 = CH_3.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Methansulfochlorid $CH_3.SO_2Cl$ und Anilin (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 282). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Trichlormethansulfanilid $C_7H_6Cl_3NSO_2 = CCl_3.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Trichlormethansulfochlorid mit Anilin (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 291). — Kleine, breite Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol.

Dichloroxymethansulfanilid $C_7H_7Cl_2NSO_3 = OH.CCl_2.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Dichloroxymethansulfochlorid $OH.CCl_2.SO_2Cl$ und Anilin (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 289). — Grofse, rhombische Krystalle (aus Benzol). Wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Benzol, leicht in Alkohol.

Benzolsulfanilid $C_{12}H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Anilin (BIFFI, *A.* 91, 107). — Tetragonale (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 47, 368) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (B.; vgl. GERICKE, *A.* 100, 217; WALLACH, *A.* 214, 221). Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 4,3 Thle. (MEYER, ASCHER, *B.* 4, 326).

Benzolsulfonsäure-p-Chloranilid $C_{12}H_{10}ClNSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(C_6H_4Cl)$. *B.* Aus Benzolsulfonsäureanilid und PCl_5 oder aus Benzolsulfonsäurechlorid und p-Chloranilin

(WALLACH, HUTH, *B.* 9, 425). — Rhombische Pyramiden (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879. 417). Schmelzp.: 120—122°. Löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar.

Benzolsulfonsäurenitranilid $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitranilid.*** *D.* Man trägt Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ in eine Lösung von 2 Mol. o-Nitranilin in wenig Benzol ein, erwärmt einige Zeit, verdunstet die abfiltrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um (LELLMANN, *A.* 221, 16). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, zerfließlich in Benzol, mäßig löslich in Ligroïn.

b. ***m-Nitranilid.*** *D.* Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und m-Nitranilin (LELLMANN, *B.* 16, 594). — Hellgelbe, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, sehr leicht in Benzol.

c. ***p-Nitranilid.*** Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 139° (LELLMANN). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$ und Ligroïn.

Benzolsulfonmethylanilid $C_{13}H_{13}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_6H_5$. Monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 47, 370) Säulen. Schmelzp.: 79° (BECKMANN, FELLBATH, *A.* 273, 23; OTTO, *J. pr.* [2] 47, 309).

Benzolsulfondiphenylamid $C_{18}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Diphenylamin bei 200° (WALLACH, *A.* 214, 220). — Seideähnliche Nadeln. Schmelzp.: 124°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Benzoltrisulfanilid $C_{24}H_{21}N_3S_3O_6 = C_6H_3(SO_2.NH.C_6H_5)_3$. Dicke, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 237° (JACKSON, WING, *Am.* 9, 346).

p-Chlorbenzolsulfonsäureanilid $C_{12}H_{10}ClNSO_2 = p\text{-}C_6H_4Cl.SO_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 104° (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 426).

p-Brombenzolsulfonsäureanilid $C_{12}H_{10}BrNSO_2 = C_6H_4Br.SO_2.NH.C_6H_5$. Silberglänzende Blättchen (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 119° (NÖLTING, *B.* 8, 597).

Trinitrobenzolsulfonsäureanilid $C_{12}H_8N_4SO_8 = C_6H_4(NO_2).SO_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (?). *B.* Beim Behandeln von Benzolsulfanilid mit rauch. Salpetersäure (MICHLER, BLATTNER, *B.* 12, 1167). — Kleine, blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig.

Toluolsulfonsäureanilid $C_{13}H_{13}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_5)$ (MÜLLER, *B.* 12, 1348). a. ***o-Derivat.*** Schmelzp.: 136°.

b. ***m-Derivat.*** Schmelzp.: 72°.

c. ***p-Derivat.*** Trikline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 47, 369) Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 242).

p-Toluolsulfonmethylanilid $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(CH_3).C_6H_5$. Monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 47, 372) Tafeln. Schmelzp.: 94—95° (OTTO, *J. pr.* [2] 47, 371).

Aethylanilid $C_{15}H_{17}NSO_2 = C_7H_7.SO_2.N(C_2H_5).C_6H_5$. Trimetrische (BRUGNATELLI) Säulen. Schmelzp.: 87—88° (OTTO).

4-Jod-1,3-Xylol-6-Sulfonsäureanilid $C_{14}H_{14}JNSO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2J.SO_2.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 153° (TÖHL, BAUCH, *B.* 26, 1106). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Propylxylolsulfanilid $C_{17}H_{21}NSO_2 = C_3H_7.C_6H_2(CH_3)_2.SO_2.NH.C_6H_5$. a. ***o-Xylolderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 213—214° (UHLHORN, *B.* 23, 2350).

b. ***m-Xylolderivat.*** Schmelzp.: 180—182° (UHLHORN).

c. ***p-Xylolderivat.*** Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 215—216° (UHLHORN).

Isopropylxylolsulfanilid $C_{17}H_{21}NSO_2 = CH(CH_3)_2.C_6H_2(CH_3)_2.SO_2.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 207° (UHLHORN, *B.* 23, 2351).

Das **Anilid der p-Aethylpropylbenzolsulfonsäure** schmilzt bei 97—98° (BECKE, *B.* 23, 3196).

Das **Anilid der p-Aethylisopropylbenzolsulfonsäure** schmilzt bei 92—93° (BECKE, *B.* 23, 3194).

p-Propylisopropylbenzol-α-Sulfonsäureanilid $C_{18}H_{23}NSO_2 = (C_3H_7)_2.C_6H_3.SO_2.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 107—109° (FILETI, *G.* 21, 21). Unlöslich in Ligroïn.

Anilid der Sulfonsäure von Tertiärbutyl-m-Xylol $C_{18}H_{23}NSO_2 = C_4H_9.C_6H_2(CH_3)_2.SO_2.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 143,5—144,5° (NÖLTING, *B.* 25, 791).

α-Naphtalinsulfonsäureanilide $C_{16}H_{13}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_6H_5)$. a. ***Anilid der α-Naphtalinsulfonsäure.*** Nadeln. Schmelzp.: 112° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

b. ***Anilid der β-Naphtalinsulfonsäure.*** Lange Nadeln. Schmelzp.: 132° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

1-Nitronaphtalin-8-Sulfonsäureanilid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH.C_6H_5$ siehe S. 214.

4-Chlor-1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäureanilid $C_{16}H_{11}ClN_2SO_4 = C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_2.NH.C_6H_5$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (CLEVE, *Privatmitth.*).

Anilinoalkohole. **Anilid des Perchlormethylmerkaptans** $C_7H_6Cl_3NS = CCl_3.S.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Anilin in eine ätherische Lösung von Perchlormethylmerkaptan $CCl_3.SCl$ (RATHKE, *A.* 167, 211). — Stark und unangenehm riechendes Oel. Sehr unbeständig. Beim Behandeln mit Anilin entstehen Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$, Triphenylguanidin und Diphenylthioharnstoff. — Fügt man alkoholisches Kali zu einer ätherischen Lösung des Anilids, so wird der Körper $CCl_2:S:N.C_6H_5$ gebildet. Derselbe krystallisirt aus siedendem Alkohol, worin er nicht ganz leicht löslich ist, in kleinen Nadeln; Schmelzp.: 140°. Er löst sich sehr leicht in Aether und wird daraus in grofsen Primen erhalten (RATHKE, *B.* 19, 395).

β-Anilinoäthylalkohol (**Oxäthenanilin, Aethoxylanilin**) $C_8H_{11}NO = NH(C_6H_5).CH_2.CH_2(OH)$. *B.* Gleiche Moleküle Anilin und Aethylenoxyd werden einige Stunden lang auf 50° erwärmt (DEMOLE, *A.* 173, 127). Beim Erhitzen von Aethoxyl-p-Aminobenzoësäure auf 210—260° (LADENBURG, *B.* 6, 131). $(C_2H_5O).NH.C_6H_4.CO_2H = (C_2H_5O).NH(C_6H_5) + CO_2$. Aus Anilin und β-Chloräthylalkohol bei 110° (KNORR, *B.* 22, 2092; OTTO, *J. pr.* [2] 44, 17). — Flüssig, färbt sich am Licht und an der Luft gelb bis braun. Siedep.: 286° (i. D.). Spec. Gew. = 1,110 bei 0°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Färbt sich mit Chlorkalklösung grün. Liefert mit $COCl_2$ die Verbindung $C_6H_5.N\langle{C_2H_4 \atop CO}\rangle O$. Die Salze krystallisiren schwer. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraune Krystalle. Löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

β-Methylanilinoäthylalkohol (**Methylphenyläthylalkin**) $C_9H_{13}NO = N(CH_3)(C_6H_5).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Methylanilin bei 100° (LAUN, *B.* 17, 676). — Flüssig. Siedep.: 218—219° bei 110 mm. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Spec. Gew. = 1,08065 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Wandelt sich, bei längerem Stehen an der Luft, in einen blauen Syrup um, der sich in Wasser löst. Reducirt Gold- und Platinlösung schon in der Kälte. — Die Salze krystallisiren schwer, das Sulfat ist äufserst zerfliefslich.

Jodmethylat $C_{10}H_{16}NJO = C_9H_{13}NO.CH_3J$. *B.* Aus Methylanilinoäthylalkohol und $CH_3.J$ bei 100° (LAUN, *B.* 17, 676). — Tafeln oder Blättchen (aus Aceton). — $C_{10}H_{16}NJO.J_4$. Wird aus der Lösung in heifsem Alkohol, durch Wasser, in grünlichen, stark glänzenden Blättchen gefällt. Schmilzt unter Zersetzung bei 87°.

Aethylanilinoäthylalkohol (**Phenyldiäthylalkin**) $C_{10}H_{15}NO = N(C_2H_5)(C_6H_5).CH_2.CH_2.OH$. Flüssig. Siedep.: 267—268,5° (LAUN, *B.* 17, 677). Schwerer als Wasser.

Diäthoxylanilin $C_{10}H_{15}NO_2 = C_6H_5.N(CH_2.CH_2.OH)_2$. *B.* Aus Aethoxylanilin, β-Chloräthylalkohol und etwas H_2O bei 110° (KNORR, *B.* 22, 2093). — Siedet fast unzersetzt oberhalb 350°. Wird von konc. HCl bei 170° in die Verbindung $C_6H_5.N(C_2H_4Cl).C_2H_4.OH$ umgewandelt.

1-Phenylmorpholin $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.N\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthoxylanilin mit rauch. HCl auf 160—180° entsteht ein Körper $C_6H_5.N(C_2H_4Cl).C_2H_4.OH$, der, beim Destilliren für sich, oder bei einstündigem Kochen mit Natronlauge in HCl und Phenylmorpholin zerfällt (KNORR, *B.* 22, 2094). — Schmelzp.: 53°; Siedep.: 270°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$.

Dianilglycerin (**Oxypropylendiphenyldiamin**) $C_{15}H_{18}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CH(NH.C_6H_5).CH_2.OH$. *B.* Aus Epichlorhydrin und 3 Mol. Anilin bei 140° (FAUCONNIER, *J.* 1888, 1062). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. Siedet nicht unzersetzt bei 290° bei 10 mm. — $C_{15}H_{18}N_2O.2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 201—202°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $C_{15}H_{18}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen. — Oxalat $C_{15}H_{18}N_2O.C_2H_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°.

Dinitrosoderivat $C_{15}H_{16}N_4O_3 = C_{15}H_{16}(NO)_2N_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109° (F., *J.* 1888, 1064).

Acetylderivat $C_{17}H_{20}N_2O_2 + H_2O = C_{15}H_{17}N_2O.C_2H_3O + H_2O$. Blättchen. Schmelzpunkt: 99—100° (F., *J.* 1888, 1063).

β-Methylanilinoisopropylalkohol (**Methylphenylpropylalkylin**) $C_{10}H_{15}NO = N(CH_3)(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Methylanilin und $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ bei 120 bis 130° (LAUN, *B.* 17, 678). — Flüssig. Siedep.: 262°.

β-Aethylanilinoisopropylalkohol (**Aethylphenylpropylalkin**) $C_{11}H_{17}NO = N(C_2H_5)(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CH_3$. Flüssig. Siedep.: 261—263° (LAUN, *B.* 17, 678).

s-Dianilinoisopropylalkohol (**Dianilinhydrin**) $C_{15}H_{18}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 16—20stündigem Erhitzen auf 120—130° von (1 Mol.) Dichlor-

hydrin und (4 Mol.) Anilin (CLAUS, *B.* 8, 243). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). — $C_{15}H_{18}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle.

Erhitzt man Anilin und Dichlorhydrin auf 200°, so entsteht die Base $C_{15}H_{16}N_2$, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A.* 177, 227).

Dianilinobutylenglykol $C_{16}H_{20}N_2O_2$ = $NH(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Durch Zusammenbringen von Erythritanhydrid $C_4H_6O_2$ mit Anilin (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1095). — Krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Abgabe von Wasser. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl$. Grofse, glänzende Blätter.

Anilinosäuren. Die Bildung derselben erfolgt analog jener der Aminosäuren. Nitrile dieser Säuren entstehen durch Anlagern von Blausäure an Anilinderivate $C_6H_5.N:CH.R$ von Aldehyden. $C_6H_5.N:CH.C_4H_9 + HCN = C_6H_5.NH.CH(CN).C_4H_9$.

Phenyltaurin (**Phenylaminoisäthionsäure**) $C_8H_{11}NSO_3$ = $NH(C_6H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in CO_2, Anilin und Phenyltaurin (ANDREASCH, *M.* 4, 137). $C_{15}H_{14}N_2SO_3 + 2H_2O = CO_2 + NH_2(C_6H_5) + C_8H_{11}NSO_3$. Beim Erhitzen von β-Chloräthansulfonsäure $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$ mit absolutem Aether und überschüssigem Anilin, im Rohr, auf 130° (LEYMANN, *B.* 18, 871; JAMES, *J. pr.* [2] 31, 415). — Silberglänzende Blättchen. Schmilzt unter Bräunung gegen 260° (*A.*); 277—280° (J.). Unlöslich in Alkohol und Aether; löst sich mäfsig leicht, mit stark saurer Reaktion, in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalk intensiv violett gefärbt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne, warzenförmig vereinigte Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Anilid $C_{14}H_{16}N_2SO_2$ = $NH(C_6H_5).C_2H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben öligem β-Chloräthansulfanilid $CH_2Cl.CH_2.SO_2.NH.C_6H_5$ und Anhydrophenyltaurin $C_8H_9NSO_2$, beim Vermischen von β-Chloräthansulfochlorid mit der ätherischen Lösung von 3 Mol. Anilin (LEYMANN, *B.* 18, 870). Man schüttelt das Produkt mit verdünnter Salzsäure und verdunstet die wässerige Lösung, wobei das Hydrochlorid des Anilids auskrystallisirt. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, in Anilin und Phenyltaurin. — $C_{14}H_{16}N_2SO_2.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 169°. Verliert leicht Salzsäure.

Anhydrophenyltaurin $C_8H_9NSO_2$ = $C_2H_4\langle{}^{N.C_6H_5}_{SO_2}$ (?). *B.* Siehe Phenyltaurinanilid. Die ätherische Lösung des Einwirkungsproduktes wird verdunstet und der Rückstand erst aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisirt (LEYMANN, *B.* 18, 871). — Krystalle. Schmelzp.: 69°. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° wird Phenyltaurin gebildet.

Methylphenyltaurin $C_9H_{13}NSO_3$ = $N(CH_3.C_6H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus β-Chloräthansulfonsäure und Methylanilin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 417). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol).

Anilinoessigsäure (**Phenylglycin**) $C_8H_9NO_2$ = $NH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Bromessigsäure und Anilin (MICHAELSON, LIPPMANN, *Z.* 1866, 15). — *D.* Man löst 25 g Chloressigsäure und 45 g Anilin in möglichst wenig Aether, kocht das Gemisch ½ Stunde lang mit 1½ l Wasser und verdunstet dann die Lösung (REBUFFAT, *G.* 17, 234; vgl. SCHWEBEL, *B.* 10, 2046). Man erhitzt 30—40 Minuten lang, auf dem Wasserbade, 25 g Anilin mit 25 g Chloressigsäure, 40 g krystallisirtem Natriumacetat und einigen Kubikcentimetern Wasser und giebt dann Wasser bis zur starken Trübung hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle löst man in kohlensaurem Ammoniak, säuert die Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether (welcher Phenyliminodiessigsäure aufnimmt). Die saure Lösung wird neutralisirt und koncentrirt (HAUSDÖRFER, *B.* 22, 1799). — Kleine undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 126—127° (MEYER, *B.* 8, 1156). Verliert bei 140° 1 Mol. Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 639. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Beim Glühen des Calciumsalzes für sich, oder besser mit Calciumformiat, entsteht Indol C_8H_7N. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Indigo. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Indigodisulfonsäure. — $Ca(C_8H_8NO_2)_2 + 2H_2O$. Fettglänzende Nadeln (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 10, 25). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird nicht zersetzt durch CO_2. — Phenylglycin löst weder Silber-, noch Quecksilberoxyd, wohl aber $Cu(OH)_2$. Das Kupfersalz bildet dunkelgrüne Blättchen (SCHWEBEL).

Methylester $C_9H_{11}NO_2$ = $NH(C_6H_5).CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Chloressigsäuremethylester wird mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade erwärmt (MEYER, *B.* 8, 1157). Durch Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester mit Anilin (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 437). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Salzsäure. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Wie der Methylester (MEYER; BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2270; CURTIUS). — Blättchen. Schmelzp.: 57—58°; Siedep.: 273—274°. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Aether, Salzsäure und in heifsem Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Amid $C_8H_{10}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäureamid mit 1 Mol. Anilin (MEYER, *B.* 8, 1157) und (1 Mol.) Natriumacetat auf 120° (BISCHOFF, *B.* 22, 1809). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Anilid $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäureester mit 4 Mol. Anilin und Wasser auf 130—140° (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 74). Beim Erhitzen von Chloressigsäureamid, Chloressiganilid, Chloracetylchlorid oder Phenylglycin mit Anilin (MEYER, *B.* 8, 1156). Bei 20—30stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Glyoxalnatriumdisulfit mit Anilin und verd. Alkohol (HINSBERG, *B.* 21, 112). $C_2H_2O_2.2NaHSO_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{14}H_{14}N_2O + 2NaHSO_3 + H_2O$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110—111° (M.); 112—113° (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sowie in Alkohol und Aether. Liefert mit $COCl_2$ Aethandiphenylamidin.

Glykolphenylguanidin $C_9H_{11}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_2.NH.C:NH \\ CO_2H \quad NH(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Durch Stehenlassen einer ammoniakalischen Lösung von Phenylcyanamid und Glycin in schwachem Alkohol (BERGER, *B.* 13, 992). — Kleine, rundliche, nicht krystallinische Körner. Bräunt sich bei 240° und schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 260°. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und daraus durch NH_3 fällbar. Wird beim Eindampfen mit HCl, unter Abscheidung von Glycin, zersetzt.

Nitril $C_8H_8N_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracetonitril $CH_2Cl.CN$ mit 2 Mol. Anilin und Aether auf 80—90° (ENGLER, *B.* 6, 1004). Beim Stehen von (50 g) absol. HCN, die unter Kühlung mit 50 g Methylenanilin $[C_6H_5.N:CH_2]_3$ versetzt ist (HOFER, *B.* 25, 2029). — Blätter (aus Ligroïn + Aether). Schmelzp.: 43°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Bei der Reduktion mit Zinkstaub + HCl entsteht Methylanilin.

p-Bromphenylglycin $C_8H_8BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO_2H$. *D.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von (1 Mol.) Chloressigsäure und (2 Mol.) p-Bromanilin, destillirt den Aether ab und kocht den Rückstand kurze Zeit mit Wasser (DENNSTEDT, *B.* 13, 236). — Sehr unbeständige Krystalle. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{12}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und p-Bromanilin (DENNSTEDT). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem und in Aether.

p-Bromanilid $C_{14}H_{12}Br_2N_2O = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO.NH(C_6H_4Br)$. *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem p-Bromanilin; beim Zusammenbringen einer ätherischen Lösung von (4 Mol.) p-Bromanilin mit Chloracetylchlorid (DENNSTEDT). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 161°, sublimirt aber schon bei 145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Wasser.

Tribromphenylglycin $C_8H_6Br_3NO_2 = NH(C_6H_2Br_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Phenylglycin und Bromwasser (SCHWEBEL, *B.* 11, 1131). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren.

Nitrosophenylglycin $C_8H_8N_2O_3 = N(C_6H_5)(NO).CH_2.CO_2H$. *B.* Man löst Phenylglycin in Schwefelsäure und setzt so lange Kaliumnitrit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht (SCHWEBEL, *B.* 11, 1132). — Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 105°. Leicht löslich in warmem Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerlegt kohlensaure Salze. Wird von alkoholischer Salzsäure, in der Kälte, zerlegt in Essigsäure und das Diazosalz $C_6H_6N_2OCl$ (siehe Diazoderivate des p-Phenylendiamins).

o-Nitrophenylglycin $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen gleicher Moleküle Bromessigsäure und o-Nitranilin auf 120—130° (PLÖCHL, *B*, 19, 7). Man zieht das Produkt mit verdünntem NH_3 aus und fällt die Lösung mit HCl. — Dunkelrothe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 192—193°. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol. Wird von Sn + HCl zu Oxydihydrochinoxalin $C_8H_8N_2O$ reducirt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Methylphenylglycin $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3,C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei 8stündigem Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit Dimethylanilin (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2661). $CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = N(CH_3,C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3Cl$. Der erhaltene Ester wird durch konc. HCl zerlegt. — Flüssig. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit konc. HCl, in CO_2 und Dimethylanilin. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in kalter, koncentrirter Salzsäure.

Amid $C_9H_{12}N_2O = N(CH_3, C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Chloracetamid mit Methylanilin (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2663). Beim Erhitzen des Chlorids des Dimethylphenylglycinamids (S.). $ClN(CH_3, CH_3, C_6H_5).CH_2.CO.NH_2 = N(CH_3, C_6H_5).CH_2.CO.NH_2 + CH_3Cl$. — Atlasglänzende Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Zerfällt bei der Destillation in NH_3, Dimethylanilin u. s. w. Wird durch Kochen mit Alkalien in NH_3 und Methylphenylglycin zerlegt.

Dimethylphenylglycin $C_{10}H_{15}NO_3 = (OH)N(C_6H_5, CH_3, CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Das salzsaure Salz $ClN(C_6H_5)(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von Monochloressigsäure mit Dimethylanilin und Aether (ZIMMERMANN, *B.* 12, 2206). — Lange Nadeln. Silberoxyd scheidet daraus die freie Base ab, die stark basisch und äufserst zerfliefslich ist, deren Salze aber nicht krystallisiren. Das salzsaure Salz zerfällt, bei der Destillation, in CH_3Cl, Dimethylanilin und CO_2.

Aethylesterchlorid $Cl(CH_3)_2N(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigäthylester und Dimethylanilin bei 100° (ZIMMERMANN). — Lange Nadeln. Zerfällt, beim Erhitzen, in CH_3Cl und Methylphenylglycinäthylester. — $(C_{12}H_{18}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

Diphenylmonoacipiperazin $C_{16}H_{16}N_2O = C_6H_5.N\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Monoacetyläthylendiphenyldiamin und sehr wenig Diphenylpiperazin, bei 4stündigem Kochen am Kühler von (2 Mol.) Aethylendiphenyldiamin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und (1 Mol.) entwässertem Natriumacetat (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1784; 23, 2026). Man kocht die erkaltete Schmelze mit verd. Schwefelsäure aus und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol (von 96 %) um. Durch Reduktion von Diphenyl-1,2-Diacipiperazin mit Zinkstaub + Eisessig (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2932). — Blättchen. Schmelzp.: 146—147°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Alkoholisches Kali erzeugt Anilinoäthylenphenylaminoessigsäure. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Diphenyl-$\alpha\beta$-Diacipiperazin $C_{16}H_{14}N_2O_2$ oxydirt. HNO_2 erzeugt ein Nitrosoderivat.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{15}N_3O_2 = C_{16}H_{14}N_2O(N.OH)$. *B.* Aus Diphenylmonoacipiperazin, gelöst in Eisessig, und $NaNO_2$ (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2027). — Amorphes, gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 220—235°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in Aceton und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig.

Anilinoäthylenphenylglycin $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Diphenylmonoacipiperazin mit überschüssigem alkoholischen Kali (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2026). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 116°. Geht, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in Diphenylmonoacipiperazin über.

Formylanilinoessigsäure $C_9H_9NO_3 = C_6H_5.N(COH).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Natriumformanilid mit Chloressigsäureäthylester (und Benzol) (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2592). — Grofse Nadeln (aus Wasser); kurze Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 123—124°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Na.C_9H_8NO_3$. Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser, mäfsig in Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2592). — Oel. Siedep.: 290—295°.

Acetylphenylglycin $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.N(C_2H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 7stündigem Kochen von (8 g) Phenylglycin mit (10 g) Essigsäureanhydrid und (100 g) Benzol (REBUFFAT, *G.* 17, 231). Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 140° von (1 Thl.) Anilin mit (1 Thl.) Chloressigsäure und (1 Thl.) entwässertem Natriumacetat (HAUSDÖRFER, *B.* 22, 1797). Der Aethylester entsteht aus Natriumacetanilid mit Chloressigsäureäthylester (und Benzol) (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2594). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191° (R.; P., O.); 194—195° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2271). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther, schwer in kaltem Wasser, in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. — $Na.C_{10}H_{10}NO_3$. Krystallkruste. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Grünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2594). — Dicke Tafeln. Siedep.: 298—300°.

Chloracetylphenylglycin $C_{10}H_{10}ClNO_3 = CO_2H.CH_2.N(C_6H_5).CO.CH_2Cl$. Tafeln oder Prismen (aus Benzol). Schmelzp: 132—133° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 429). Elektr. Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 639. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin auf 140°, Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin $C_6H_5.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_6H_5$.

Bromacetylphenylglycin $C_{10}H_{10}BrNO_3 = C_2H_2BrO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.) Bromacetylbromid mit (1 Mol.) Phenylglycin (HAUSDÖRFER, *B.* 22,

1803). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 153°. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 640. Liefert, mit Anilin und Natriumacetat, Phenylglycinylphenylglycin (s. u.) und Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin.

Acetylbromanilinoessigsäure $C_{10}H_{10}BrNO_3 = C_6H_4Br.N(C_2H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Acetylphenylglycin in überschüssiges Brom (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2596). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 176—177°.

Glykolphenylglycin $C_{10}H_{11}NO_4 = OH.CH_2.CO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von Chloracetylphenylglycin $CH_2Cl.CO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ mit konc. Sodalösung (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 499). Man übersättigt mit HCl und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Tafeln (aus alkoholhaltigem Benzol). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Geht bei 160° in das Anhydrid über. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Lange Prismen.

Anhydrid $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Glykolphenylglycin auf 160° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 500). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = OH.CH_2.CO.N(C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des Anhydrides (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 501). — Glänzende Blättchen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 128—129°.

Phenylglycinylphenylglycin $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2.NH.C_6H_5\\CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperacin $C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$ (s. u.) mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 432; HAUSDÖRFER, *B.* 22, 1803). Beim Aufkochen von Bromacetylphenylglycin mit (1 Mol.) Anilin, (1 Mol.) Natriumacetat und etwas Wasser (H.). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt bei 129°, dabei in Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin übergehend.

Diphenyldiacipiperazin $C_{16}H_{14}N_2O_2$. a. ***Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin (Diphenyldiacidihydropiazin)*** $C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylglycin auf 140—150° (P. MEYER, *B.* 10, 1967). Beim Kochen von Chloracetanilid oder Bromacetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_2Br$ mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 430). Beim Erhitzen von Chloracetylphenylglycin $CO_2H.CH_2.N(C_6H_5).CO.CH_2Cl$ für sich oder mit Anilin auf 140° (A.). Beim Erhitzen von 100 g Chloressigsäure mit (100 g) Anilin und (100 g) entwässertem Natriumacetat auf 110—120° und dann auf 140—150° (HAUSDÖRFER, *B.* 22, 1797). Aus Phenylglycinanilid mit Chloressigester und Natriumäthylat (H.). Beim Erhitzen von Phenylglycinylphenylglycin über den Schmelzpunkt (H.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 263°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn; schwer löslich in Alkohol. Sublimirbar. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu Dioxanilid $(C_2O_2)_2(N.C_6H_5)_2$ oxydirt. Liefert, mit 1 Mol. Kali, Phenylglycinylphenylglycin und mit überschüssigem Kali Phenylglycin. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CCl\\CCl.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$.

Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiazin $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CH.CO\\CO.CH\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. Diphenyl-$\beta\delta$-Dichlor-$\alpha\gamma$-Diacipiazin mit 20 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,7) und 1 Thl. rothem Phosphor (ABENIUS, *J. pr.* [2] 47, 190). — Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, etwas leichter in Aceton.

Diphenyldichlordiacipiazin $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_2 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CCl\\CCl.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diphenyldiacidihydropiazin mit PCl_5 (ABENIUS, *J. pr.* [2] 41, 84). — Krystallisirt aus Alkohol mit (1 Mol.) C_2H_6O in Prismen. Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Alkalien zersetzt, nicht aber von Säuren.

b. ***Diphenyl-$\alpha\delta$-Diacipiperazin*** $C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyliminodiessigmonoanilid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (HAUSDÖRFER, *B.* 22, 1802). Man versetzt die noch warme Lösung mit Aether, solange noch ein Niederschlag erfolgt, filtrirt rasch und krystallisirt die, beim Erkalten sich ausscheidenden,

Krystalle aus absol. Alkohol um. — Seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in Alkohol und Aether. HNO_2 erzeugt einen Körper $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Körper $C_{16}H_{14}N_2O_2$ oder $C_{16}H_{12}N_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) KNO_2 in die eisessigsaure, abgekühlte Lösung von (1 Mol.) Diphenyl-$\alpha\delta$-Diacipiperazin (Bischoff, Hausdörfer, *B.* 23, 1991). — Goldgelbe Blätter (aus Xylol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Amid. Das Chlorid $C_{10}H_{15}ClN_2O = ClN(C_6H_5,CH_3,CH_3).CH_2.CO.NH_2$ entsteht beim Digeriren von Dimethylanilin mit Chloracetamid und Alkohol (Silberstein, *B.* 17, 2662). Man fällt die Lösung mit Aether und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Aether. — Krystalle. Zerfällt, beim Erhitzen, in CH_3Cl und Methylphenylglycinamid.

Diphenyldiaminoessigsäure $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.CH.CO_2H$. *B.* Fällt als farbloser, schnell hellgelb werdender Niederschlag aus, beim Versetzen von wässeriger Glyoxylsäure mit Anilin (Böttinger, *B.* 11, 1559). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Ammoniak unter Abspaltung von Anilin. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Anilin u. a. Körper.

Diglykolphenylamidsäure (Phenyliminodiessigsäure) $C_{10}H_{11}NO_4 = N(C_6H_5).(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Das Anilinsalz dieser Säure entsteht, neben Phenylglycin, beim Kochen von (2 Mol.) Anilin mit (1 Mol.) Chloressigsäure und Wasser. Es bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Phenylglycins (P. Meyer, *B.* 14, 1325). Beim Erhitzen auf 110—120° von (1 Mol.) Phenylglycin mit (1 Mol.) Chloressigsäure, $1^1/_2$ Mol. Soda und wenig H_2O (Hausdörfer, *B.* 22, 1798; 23, 1990). Man fällt fraktionnirt durch HCl. — Seideglänzende Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 150—155°. Elektrisches Leitvermögen: Walden, *Ph. Ch.* 10, 643. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Zerfällt, bei der Destillation, in Dimethyl-p-Toluidin, CO_2 u. A. — **Anilinsalz** $C_6H_7N.C_{10}H_{11}NO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 99°. Zersetzt sich bei 150—151°, unter Bildung von Phenyliminodiessigsäuremonoanilid.

Anhydrid $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 2 g Phenyliminodiessigsäure mit 3 g Essigsäureanhydrid (Bischoff, Hausdörfer, *B.* 25, 2272). — Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in Ligroïn.

Imid (Phenyl-$\alpha\delta$-Diacipiperazin) $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracetamid mit (1 Mol.) Anilin (Bischoff, *B.* 22, 1809). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°.

Phenyliminodiessigsäuremonoanilid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = CO_2H.CH_2.N(C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen im Salzbade von (1 Mol.) Chloressigsäure mit (2 Mol.) Anilin (Rebuffat, *G.* 17, 234). Aus (1 Mol.) Phenylglycinanilid mit (1 Mol.) Chloressigsäure bei 140—150° (Hausdörfer, *B.* 22, 1798; 23, 1990). Beim Erhitzen von phenyliminodiessigsaurem Anilin auf 170—180° (H.). Entsteht auch, neben dem Dianilid, aus (1 Mol.) Phenyliminodiessigsäure mit (1 Mol.) Anilin bei 170—180° (H.). — Seideglänzende Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 211—213° (H.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, mit Chloressigester und Natriumäthylat, Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin. Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht Diphenyl-$\alpha\delta$-Diacipiperazin.

Aethylester $C_{18}H_{20}N_2O_3 = C_{16}H_{15}N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben sehr wenig Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin, bei 3—4stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Phenylglycinanilid, Chloressigester und entwässerten Natriumacetats auf 140 bis 150° (Hausdörfer, *B.* 22, 1801). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenyliminodiessigsäuredianilid $C_{22}H_{21}N_3O_2 = C_6H_5.N(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Phenyliminodiessigsäure und (2 Mol.) Anilin bei 170—180° (Hausdörfer, *B.* 22, 1800). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Ammoniumcarbonat.

Phenylthiohydantoïnsäure $NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CO_2H$ und Isomere s. S. 294.

Anilinopropionsäure $C_9H_{11}NO_2$. a. ***α-Anilinopropionsäure*** $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des zugehörigen Amids $C_9H_{12}N_2O$ (s. u.) mit HCl (Tiemann, Stephan, *B.* 15, 2036). Der Aethylester entsteht aus (1 Mol.) Anilin und (1 Mol.) α-Brompropionsäureäthylester bei 100° (Nastvogel, *B.* 22, 1793; 23, 2010). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 162°. Elektrisches Leitvermögen: Walden, *Ph. Ch.* 10, 647. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirt unzersetzt. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, zwei isomere Di-

phenyl-$\alpha\gamma$-Dimethyl-$\beta\delta$-Diacipiperazine $C_6H_5.N\langle{}^{CH(CH_3).CO}_{CO.CH(CH_3)}\rangle N.C_6H_5$. Verbindet sich mit Säuren und Basen; das salzsaure Salz wird schon durch Wasser zerlegt.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_9H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (NASTVOGEL). — Oel. Siedep.: 272° bei 757 mm; spec. Gew. = 1,060 bei 19,5°.

Amid $C_9H_{12}N_2O = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *D.* Man lässt die Lösung des Nitrils $C_9H_{10}N_2$ (s. u.) in 10 Thln. H_2SO_4 einige Zeit, in der Kälte, stehen, versetzt dann mit Wasser und neutralisirt mit NH_3 (TIEMANN, STEPHAN). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 140—141°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Wird, beim Kochen mit HCl, in NH_3 und Anilinopropionsäure gespalten; beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge wird aber Anilin entwickelt.

Anilid $C_{15}H_{16}N_2O = CH_3.CH.(NH.C_6H_5)CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Anilinopropionsäure mit überschüssigem Anilin (NASTVOGEL, *B.* 22, 1794). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol u. s. w.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Beim Erwärmen von Aldehydhydrocyanid $CH_3.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) Anilin auf 100° (TIEMANN, STEPHAN). — *D.* Man versetzt eine ätherische Anilinlösung mit (1 Mol.) konc. HCN und dann mit (1 Mol.) Acetaldehyd (ECKSTEIN, *B.* 25, 2032). — Blättchen. Schmelzp.: 92°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Schwache Base; löst sich in koncentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl, unter Abscheidung von NH_3 und Anilin. Liefert mit Vitriolöl das Amid $C_9H_{12}N_2O$.

α-**Nitrosoanilinopropansäure** $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N(NO).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von α-Anilinopropionsäure in 14 g konc. HCl, unter Kühlung, in eine konc. wässerige Lösung von 8,5 g KNO_2 (REISSERT, *B.* 25, 2704). — Krystalle. Schmelzp.: 88,5°. Aufserordentlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in warmem Wasser, schwer in Ligroïn.

α-**Formylanilinopropionsäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.N(COH).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei 12—15stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von α-Brompropionsäureäthylester mit Natriumformanilid (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2597). — Grofse Prismen (aus Aether). Löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ba.(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

α-**Acetanilinopropionsäure** $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_3.CH[N(C_2H_3O)C_6H_5].CO_2H$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Diphenyl-$\alpha\gamma$-Dimethyl-$\beta\delta$-Diacipiperazinen, bei 5—6stündigem Erhitzen auf 160—180° von (30 g) α-Anilinopropionsäure mit (21 g) Essigsäureanhydrid (NASTVOGEL, *B.* 23, 2011). Alle zwei Stunden destillirt man die gebildete Essigsäure im CO_2-Strom ab und übersättigt den letzten Rückstand mit verd. NH_3, wobei nur Acetanilinopropionsäure in Lösung geht. Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von Natriumacetanilid mit (Benzol und) α-Brompropionsäureäthylester (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2597). — Grofse Prismen (aus heifsem Wasser); Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 143°. Elektr. Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 648. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol. — $Na.C_{11}H_{12}NO_3 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2597).

Aethylester $C_{13}H_{17}NO_3 = C_{11}H_{12}NO_3.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2598). — Gelbes Oel. Siedep.: 294—298°.

Diphenyl-2-Methyl-1-Acipiperazin $C_{17}H_{18}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH(CH_3)}_{CH_2 \quad CH_2}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Aethylendiphenyldiamin mit 1 Mol. 2-Brompropionsäureäthylester und 1 Mol. entwässertem Natriumacetat auf 145° (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2935). — Glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 137—138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, in Aether und CS_2.

Diphenyl-$\alpha\gamma$-Dimethyl-$\beta\delta$-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.N\langle{}^{CH(CH_3).CO}_{CO.CH(CH_3)}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Acetanilinopropionsäure, in drei isomeren Formen, beim Erhitzen von α-Anilinopropionsäure mit Essigsäureanhydrid (NASTVOGEL, *B.* 23, 2011). Beim Erwärmen von 2-Brompropionsäureanilid mit alkoholischem Kali entstehen das Para- und Antiderivat (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2920).

a. ***Paraderivat.*** *B.* Entsteht, neben dem Antiderivat, bei vierstündigem Kochen von 45,6 g α-Brompropionsäureanilid mit einer Lösung von 11,2 g KOH in 200 ccm Alkohol (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2300). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 183,5° (N.). In kochendem Wasser schwerer löslich als das β-Derivat. Kalilauge erzeugt Anilinopropionylanilinopropionsäure.

b. β-***Derivat.*** Nädelchen. Schmelzp.: 144—146° (N.). Leichter löslich als das α-Derivat. Kalilauge erzeugt Anilinopropionylanilinopropionsäure.

c. ***Antiderivat.*** Glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 172—173° (NASTVOGEL).

α-Anilino-α-Cyanpropionsäureäthylester $C_{12}H_{14}N_2O_2$ = $CH_3.C(CN)(NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 24stündigem Digeriren bei 80° einer alkoholischen Lösung von α-Cyanmilchsäureäthylester $CH_3.C(OH)(CN).CO_2.C_2H_5$ mit Anilin (GERSON, *B.* 19, 2964). — Grofse, trimetrische (OEBBECKE, *B.* 19, 2964) Würfel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Geht, durch kaltes Vitriolöl, in Anilinoisosuccinaminsäureester über.

Anilinopropionylanilinopropionsäure $C_{18}H_{20}N_2O_3$ = $CH_3.CH(CO_2H).N(C_6H_5).CO.CH(CH_3)NH.C_6H_5$. *B.* Beim Aufkochen der α- oder β-Form des Diphenyl-αγ-Dimethyl-βδ-Diacipiperazins $C_{18}H_{18}N_2O_2$ (1 Thl.) mit Kalilauge (3 Thle. KOH, 10 Thle. H_2O) (NASTVOGEL, *B.* 23, 2016). — Schmilzt, nicht ohne Zersetzung, bei 79—80°.

β-Anilinopropionsäure (Phenyl-β-Alanin) $C_9H_{11}NO_2$ = $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. Glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 59—60° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2351). Elektr. Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 649. Unlöslich in Ligroïn.

Anilinoameisensäure $NH(C_6H_5).CO_2H$ = Carbanilsäure s. S. 371.

ab-Phenyl-β-Ureïdopropionsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3$ = $NH(C_6H_5).CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Aminopropionsäure mit (1 Mol.) Harnstoff auf 135—140° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 9, 60). Beim Erwärmen von Succinphenylbromamid mit Kalilauge auf 60° (H., D.). $NHBr.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_5 + H_2O = C_{10}H_{12}N_2O_3 + HBr$. — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 171—172°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, reichlich in Alkohol, leicht in Aceton, sehr wenig in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen CO_2 und Carbanilid. Acetylchlorid erzeugt das Anhydrid $C_{10}H_{10}N_2O_2$. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Amorph.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_3$ = $C_{10}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und H_2SO_4 (HOOGEWERFF, DORP). — Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Anhydrid (Phenylhydrouracil) $C_{10}H_{10}N_2O_2$ = $CO\left<\begin{matrix}N(C_6H_5).CO\\NH\text{———}CH_2\end{matrix}\right>CH_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen (im Rohr) auf 100° von 3 Thln. Säure mit 2 Thln. Acetylchlorid (H., D., *R.* 9, 57). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 231—234°. Sehr schwer löslich in Aether und Ligroïn, schwer in Alkohol und Benzol. Wird von Alkalien sofort in Phenylureïdopropionsäure umgewandelt.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}N_2O_3$ = $CO\left<\begin{matrix}N(C_6H_5)\ .\ CO\\N(C_2H_3O).CH_2\end{matrix}\right>CH_2$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen (im Rohr) auf 100° von 1 Thl. Säure (oder Anhydrid) mit 3 Thln. Acetylchlorid (HOOGEWERFF, DORP). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135—138°. Wird von Kalilauge in Essigsäure und Phenylureïdopropionsäure zerlegt.

p-Bromphenyl-β-Ureïdopropionsäure $C_{10}H_{11}BrN_2O_3$ = $NH(C_6H_4Br).CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Man löst 2,5 g Succin-p-Bromphenylamid $NH_2.C_4H_4O_2.NH.C_6H_4Br$ in einem Gemisch aus 2 g KOH, 50 g H_2O und 1,5 g Brom, übersättigt mit Essigsäure und erwärmt den (abgesogenen) Niederschlag ½ Stunde lang auf 25—30° mit einem Gemisch aus 50 ccm Wasser, 5 ccm Kalilauge (von 40%) und 60 ccm Kalilauge (von 50%). Man säuert schliefslich mit HCl an (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 9, 63). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 229°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in Aether und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

2,4-Dibromphenyl-β-Ureïdopropionsäure $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_3$ = $NH(C_6H_3Br_2).CO.NH.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phenylureïdopropionsäure mit einer alkalischen Bromlösung (1 Mol.) (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 9, 65). Man übersättigt mit HCl. — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 201—202° unter Zersetzung.

2,4,6-Tribromphenyl-β-Ureïdopropionsäure $C_{10}H_9Br_3N_2O_3$ = $NH(C_6H_2Br_3).CO.NH.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Phenyl-β-Ureïdopropionsäure und (3 Mol.) BrOH (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 9, 66). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 219—220° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Phenylureïdopropionsäure zurückverwandelt.

Anilinobuttersäuren $C_{10}H_{13}NO_2$. a. ***α-Anilinobuttersäure*** $CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Brombuttersäure mit einer ätherischen Anilinlösung (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 203). Das Nitril entsteht beim Versetzen einer Lösung von Anilin in Aether mit Blausäure und dann mit Propionaldehyd (SENDER, *B.* 25, 2035). — Glänzende Körner. Schmelzp.: 139—140° (NASTVOGEL, *B.* 22, 1794); 140—141° (S.). Elektr. Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 653. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silbersalze und salpetersaures Quecksilberoxydul.

Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diäthyl-$\beta\delta$-Diacipiperazin $C_{20}H_{22}N_2O_2$. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Aethylester $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{12}NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Anilin mit (1 Mol.) α-Brombuttersäureäthylester (NASTVOGEL, *B.* 22, 1794; 23, 2010). — Oel. Siedep.: 272° (i. D.) bei 754 mm; spec. Gew. = 1,045 bei 19°.

Amid $C_{10}H_{14}N_2O = CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 122—123° (SENDER, *B.* 25, 2036).

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Siehe die Säure (SENDER, *B.* 25, 2036). — Nädelchen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 39°.

Acetanilinobuttersäure $C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_5.N(C_2H_3O).CH(C_2H_5).CO_2H$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 118° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2316). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 653. Schwer löslich in Ligroïn.

Diphenyl-2-Aethyl-1-Acipiperazin $C_{18}H_{20}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH(C_2H_5)}_{CH_2 \quad -CH_2}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen auf 125° von (21,5 g) Aethylendiphenyldiamin mit (17 g) α-Brombuttersäure und (8,5 g) entwässertem Natriumacetat (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2938). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr leicht in kaltem $CHCl_3$ und CS_2, sehr schwer in Ligroïn.

Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diäthyl-$\beta\delta$-Diacipiperazin $C_{20}H_{22}N_2O_2 = C_6H_5.N\langle{}^{CH(C_2H_5).CO}_{CO.CH(C_2H_5)}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Bei sechsstündigem allmählichen Erhitzen auf 170—205° von (27 g) α-Anilinobuttersäure mit (16 g) Essigsäureanhydrid entstehen zwei isomere Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diäthyl-$\beta\delta$-Diacipiperazine (NASTVOGEL, *B.* 23, 2014).

a. ***Paraderivat.*** *B.* Beim Kochen von α-Brombuttersäureanilid mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2317; TIGERSTEDT, *B.* 25, 2924). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 268° (B., M.). Unlöslich in Aether. Kali erzeugt eine Säure $C_{20}H_{24}N_2O_3$ und einen Körper, der bei 120° in γ-Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diäthyl-$\beta\delta$-Diacipiperazin übergeht.

b. ***β-Derivat.*** Seideglänzende Nädelchen (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: 163° (NASTVOGEL). Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol u. s. w.

c. ***Antiderivat.*** *B.* Man kocht eine Lösung von (8 g) Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diäthyl-$\beta\delta$-Diacipiperazin vier Stunden lang im Wasserstoffstrom mit (24 g) Kali und (200 ccm) Alkohol, fügt dann das gleiche Volum Wasser hinzu und versetzt die Lösung, nach dem Verjagen des Alkohols, mit Salzsäure. Den entstandenen Niederschlag erhitzt man auf 120° (NASTVOGEL, *B.* 23, 2023). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Wird durch Aufkochen mit alkoholischem Kali in das Para-Derivat umgewandelt.

b. ***β-Anilinobuttersäure*** $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 6—8stündigem Kochen von β-Chlorbuttersäureester mit (3—4 Mol.) Anilin entsteht salzsaures β-Anilinobuttersäureanilid und β-Butyranilbetaïn, neben harzigen Produkten. Aether nimmt aus dem Reaktionsprodukte das Butyranilbetaïn auf. Das in Aether Unlösliche giebt an Wasser salzsaures Anilin ab und hinterlässt salzsaures Anilinobuttersäureanilid (BALBIANO, *B.* 13, 312). — β-Anilinobuttersäure krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 127—128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{10}H_{12}NO_2)_2$ (bei 100°). Kleine Schuppen.

Anilid $C_{16}H_{18}N_2O = CH_3.CH(NH.C_6H_5)CH_2.CO.NH(C_6H_5)$ (BALBIANO). — $C_{16}H_{18}N_2O.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 206—207°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

β-Butyranilbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH\langle{}^{NH_2(C_6H_5)}_{CH_2.CO}\rangle O$. *B.* Siehe β-Anilinobuttersäure. Das rohe, durch Aether ausgezogene Butyranilbetaïn wird auf 190° erhitzt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und dann an Oxalsäure gebunden. Das Oxalat zerfällt beim Behandeln mit Baryt, in der Kälte, in freies Butyranilbetaïn (das durch Aether ausgezogen werden kann) und in β-anilinobuttersaures Baryum (BALBIANO, *B.* 13, 313). — β-Butyranilbetaïn bildet eine undeutlich krystallinische, neutral reagirende Masse. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. — Oxalat $C_{10}H_{13}NO_2.C_2H_2O_4$. Warzen. Schmelzpunkt: 137—139°. Ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol.

c. ***γ-Anilinobuttersäure*** $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Nitril** $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Bei zwei-stündigem Kochen von 10 g γ-Chlorbuttersäurenitril mit 30 g Anilin (BLANK, *B.* 25, 3042). — $C_{10}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Nadeln. Schmilzt bei 191° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2.C_6H_3N_3O_7$.

d. ***α-Anilinoisobuttersäure*** $(CH_3)_2.C(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht, neben β-Anilinoisobuttersäureäthylester, bei 3½stündigem Erhitzen auf 160° und dann noch kurze Zeit auf 190° von 250 g Anilin mit 215 g α-Bromisobuttersäureäthylester (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2327). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei

142°. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 658. Schwer löslich in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt bei der Destillation in Isopropylanilin und CO_2.

Aethylester $C_{12}H_{17}NO_2 = C_6H_5.NH.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 150—160° von (2 Mol.) Anilin mit (1 Mol.) α-Bromisobuttersäureäthylester (BISCHOFF, *B.* 24, 1044). — Dicke Säulen. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 270—271° (i. D.).

Diphenyl-2-Dimethyl-1-Acipiperazin $C_{18}H_{20}N_2O = C_6H_5.N\langle{C(CH_3)_2.CO \atop CH_2 \quad CH_2}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 140° von (22 g) Aethylendiphenyldiamin mit (18 g) α-Bromisobuttersäure und (9 g) entwässertem Natriumacetat (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2939). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°.

e. ***β-Anilinoisobuttersäure*** $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Wie bei α-Anilinoisobuttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2328). — *D.* Durch gelindes Erwärmen des Anilinoisobuttersäureamids mit HCl (TIEMANN, *B.* 15, 2042). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 184—185° (T.). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 658. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer löslich in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Zerfällt, bei der Destillation, in Anilin und Oxyisobutyryl-β-Anilinoisobuttersäureanhydrid $C_{14}H_{17}NO_3$.

Amid $C_{10}H_{14}N_2O = (CH_3)_2.C(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Behandeln des Nitrils $C_{10}H_{12}N_2$ (s. u.) mit Vitriolöl, wie bei α-Anilinopropionsäureamid (TIEMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und in Säuren.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_2.C(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von (3 Mol.) rohem Acetonhydrocyanid $C_3H_6O.CHN$ (dargestellt durch Einwirkung von HCl auf, mit einer koncentrirten ätherischen Acetonlösung überschichtetes, KCN) mit (1 Mol.) Anilin auf 100° (TIEMANN). — Lange, glänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich unzersetzt in kalter, koncentrirter Salzsäure; beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien tritt aber Zersetzung in HCN, Aceton und Anilin ein. Wird von kaltem Vitriolöl in das Amid $C_{10}H_{14}N_2O$ übergeführt.

β-Acetanilinoisobuttersäure $C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_5.N(C_2H_3O).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 174° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2330). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 659. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Oxyisobutyryl-β-Anilinoisobuttersäureanhydrid $C_{14}H_{17}NO_3$ $= {C_6H_5.N.CO.C(CH_3)_2O \atop CH_2.CH(CH_3).CO}$ oder ${C_6H_5.N.CO.CH(CH_3).CH_2 \atop CH_2.CH(CH_3).CO}\rangle O$. *B.* Entsteht, neben Anilin, bei der Destillation von β-Anilinoisobuttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 244). — Schmelzpunkt: 120°. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 663. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2 und Ligroïn. Unlöslich in kalter Natronlauge, löslich in heifser.

β-Anilinovaleriansäure $C_{11}H_{15}NO_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Versetzen einer gekühlten, ätherischen Lösung von Anilin und HCN mit Butyraldehyd (RAMPINI, *B.* 25, 2038). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 147—148°.

Amid $C_{11}H_{16}N_2O = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Man löst das Nitril in Vitriolöl und lässt 12 Stunden lang stehen (RAMPINI, *B.* 25, 2039). — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 99°.

Nitril $C_{11}H_{14}N_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Siehe die Säure (RAMPINI). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51°.

α-Anilinoisovaleriansäure $C_{11}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus α-Bromisovaleriansäure und Anilin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 21, 445). Das Nitril entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Anilin und HCN mit Isobutyraldehyd bei 0° (LETTENMAYER, *B.* 25, 2040). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 135° (L.). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 6—7 Thle.; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt, schon in der Kälte, Silberlösung. — $C_{11}H_{15}NO_2.HCl$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Amid $C_{11}H_{16}N_2O = C_4H_8(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Nitril und Vitriolöl (LETTENMAYER). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Nitril $C_{11}H_{14}N_2 = C_4H_8(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Siehe die Säure (LETTENMAYER). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und warmem Ligroïn.

α-Anilinocapronsäure $C_{12}H_{17}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Zersetzen eines Gemisches aus Anilin und überschüssiger HCN, gelöst in 2 Vol. Aether, mit (1 Mol.) Isovalerianaldehyd (EIBNER, *B.* 25, 2047). — Quadra-

tische Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 168—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in heißem Benzol.

Amid $C_{12}H_{18}N_2O = C_5H_{10}(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Beim Stehen des Nitrils mit Vitriolöl (EIBNER). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, heißem Aether und Benzol.

Nitril $C_{12}H_{16}N_2 = C_5H_{10}(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Siehe die Säure (EIBNER). — Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 67°; Siedep.: 210—230°.

α-**Anilinoönanthsäure** $C_{14}H_{21}NO_2 = C_6H_5.NH.C_7H_{14}.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Einträpfeln von Oenanthol in ein Gemisch aus gleichen Theilen Anilin, Aether und konc. HCN (KREMPELHUBER, *B.* 25, 2050). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 147,3°.

Amid $C_{14}H_{22}N_2O = C_6H_5.NH.C_7H_{14}.CO.NH_2$. *B.* Beim Stehen des Nitrils mit Vitriolöl (KREMPELHUBER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105,3°.

Nitril $C_{14}H_{20}N_2 = C_6H_5.NH.C_7H_{14}.CN$. *B.* Siehe die Säure (KREMPELHUBER). — Schmelzp.: 39,8°.

Anilinomyristinsäure $C_{20}H_{33}NO_2 = NH(C_6H_5).C_{13}H_{26}.CO_2H$. *B.* Bei 2—3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Brommyristinsäure mit überschüssigem Anilin (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* 22, 1748). — Talkähnliche Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser und koncentrirter Salzsäure, leicht löslich in heißem Aether und in Alkohol, schwer in Benzol.

α-**Anilinopalmitinsäure** $C_{22}H_{37}NO_2 = C_6H_5.NH.C_{16}H_{31}O_2$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von *α*-Brompalmitinsäure mit überschüssigem Anilin (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 942). — Pulver. Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

α-**Anilinostearinsäure** $C_{24}H_{41}NO_2 = C_{16}H_{33}.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus *α*-Bromstearinsäure und Anilin bei 180—185° (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2395). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 84,5°; Siedep.: 273—275° bei 15 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn.

β-**Anilinoakrylsäure** $C_9H_9NO_2 = NH(C_6H_5).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Anilinomaleïnsäureanilid oder Anilinomaleïnsäureanil mit Kalilauge (REISSERT, *B.* 20, 3106; 26, 1761). $NH(C_6H_5).C_2H(CO_2H).CO.NH.C_6H_5 + H_2O = CO_2 + NH_2.C_6H_5 + C_9H_9NO_2$. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt mit Essigsäure und bindet die freie Säure an Natron. — Krusten. Schmilzt unter Zersetzung bei 160°. Ziemlich löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. — Na.Ā. Undeutliche Kryställchen (aus Alkohol).

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_2 = C_9H_8NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (REISSERT). Man versetzt eine Lösung von (7 g) Anilin in (40 g) verd. Essigsäure und (160 g) Wasser mit einer Lösung von Natriumformylessigester (PECHMANN, *B.* 25, 1051). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106° (P.); 143—144° (R.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Ligroïn.

β-**Anilinocrotonsäure** siehe S. 406.

Anilinophenylmilchsäure $C_{15}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH(OH).CO_2H$ (?). *B.* Beim Stehen von phenyloxyakrylsaurem Natrium mit Anilin und Wasser (ERLENMEYER, *A.* 271, 157). — Schmelzp.: 144—145°. Na.Ā.

Anilinomalonylanilid $C_{21}H_{19}N_3O_2 = NH(C_6H_5).CH(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Chlormalonsäureester mit Anilin (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 231). — Prismen. Schmelzpunkt: 162°. Löslich in kochendem Alkohol.

Phenylasparaginsäure (Anilinobernsteinsäure) $C_{10}H_{11}NO_4$ $= \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ NH(C_6H_5).CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Phenylasparagindianilid mit alkoholischem Kali (PIUTTI, *G.* 14, 474). Beim Kochen einer konc. wässerigen Lösung von Brombernsteinsäure mit Anilin (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 151). Bei längerem Stehen einer wässerigen Lösung von saurem maleïnsauren Anilin (ANSCHÜTZ, WIRTZ; vgl. PERKIN, *B.* 14, 2547). — Kleine Krystalle. Wird bei 121° teigig und schmilzt unter Zersetzung bei 131—132°. — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{11}NO_4.HCl$. Monokline (HINTZE, *A.* 239, 152) Prismen (aus Wasser).

Diäthylester $C_{14}H_{19}NO_4 = C_{10}H_9NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brombernsteinsäurediäthylester und (2 Mol.) Anilin bei 100° (KUSSEROW. *A.* 252, 168). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 214°. Mischbar mit Alkohol und Aether.

Imid $C_{10}H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ NH(C_6H_5).CH.CO \end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Aus Bromsuccinimid und überschüssigem Anilin bei 100° (KUSSEROW, *A.* 252, 161). — Kleine, gelbe Blättchen (aus

Alkohol). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether und Benzol. — $Hg(C_{10}H_9N_2O_2)_2$. Hellgelbes Krystallpulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{10}N_2O_2.HCl + H_2O$. Unbeständig.

Nitrosoderivat $C_{10}H_9N_3O_3 = N(NO)(C_6H_5).C_2H_3(CO)_2.NH$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte, alkoholische Lösung des Imids (KUSSEROW). — Hellgelbe, dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 187° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilinosuccinphenylamidsäureäthylester $C_{18}H_{20}N_2O_3$
$= \begin{matrix} NH(C_6H_5).CH.CO.NH.C_6H_5 \\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Anilinosuccinanilid und Anilinosuccinanil, bei 3—4stündigem Erhitzen auf 140—160° von (1 Mol.) Brombernsteinsäurediäthylester mit 3 Mol. Anilin (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 649). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether.

Phenylasparaginphenylimid (Phenylasparaginanil, Anilinosuccinanil)
$C_{16}H_{14}N_2O_2 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ NH(C_6H_5).CH.CO \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. Entsteht, neben Phenylasparagindianilid, beim Kochen von Asparagin mit Anilin (PIUTTI, *G.* 14, 474). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es dann aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst das weniger lösliche Phenylimid aus. Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Anilin (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* 239, 154). Beim Erhitzen von Malonsäureanhydrid mit Anilin (ANSCHÜTZ, WIRTZ; vgl. PERKIN, *B.* 14, 2547; MICHAEL, *B.* 19, 1373). Bei längerem Erwärmen von Maleïnanil mit Anilin auf 100° (ANSCHÜTZ, WIRTZ). Beim Erhitzen von Brombernsteinsäure (KUSSEROW, *A.* 252, 165) oder Brombernsteinsäurediäthylester mit überschüssigem Anilin auf 140—160° (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 651). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 211°. Unlöslich in Wasser. Wird von alkoholischem Kali oder rauchender Salzsäure bei 100° zerlegt in Anilin und Phenylasparaginsäure. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{13}N_3O_3 = N(NO)(C_6H_5).C_2H_3(CO)_2.N.C_6H_5$. Kleine, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180° (KUSSEROW, *A.* 252, 166). Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

Acetanilinosuccinimid $C_{12}H_{12}N_2O_3 = N(C_2H_3O)(C_6H_5).C_2H_3(CO)_2.NH$. *B.* Aus Anilinosuccinimid und Essigsäureanhydrid bei 100° (KUSSEROW, *A.* 252, 163). — Goldgelbe Tafeln. Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in heifsem Wasser.

Anilinosuccinamid $C_{10}H_{13}N_3O_2 = NH(C_6H_5).C_2H_3(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Anilinosuccinimid und alkoholischem NH_3 bei 100° (KUSSEROW, *A.* 252, 164). — Blätter. Schmelzpunkt: 175°.

Anilinosuccinamidsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).C_2H_3\!<\!\begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei ein bis zwei Minuten langem Kochen von Anilinosuccinimid mit etwas Kalkmilch (KUSSEROW, *A.* 252, 164). — Pulver. Geht, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in das Imid über. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag. Scheidet sich, aus heifsem Wasser, in kleinen Krystallen ab.

Anilinosuccinanilamid $C_{16}H_{17}N_3O_2 = NH(C_6H_5).C_2H_3\!<\!\begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Anilinosuccinanil $C_{16}H_{14}N_2O_2$ und alkoholischem NH_3 bei 100° (KUSSEROW, *A.* 252, 167). — Warzen. Schmelzp.: 200°. Kaum löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, in NH_3, Anilin und Fumarsäure zerlegt.

Phenylasparagindianilid $C_{22}H_{21}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH(C_6H_5) \\ NH(C_6H_5).CH.CO.NH(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Siehe Phenylasparaginphenylimid (PIUTTI, *G.* 14, 474). Beim Erwärmen von Anilinobernsteinsäureester oder von Brombernsteinsäureester mit Anilin (KUSSEROW, *A.* 252, 168). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (K.); 204—206° (P.). Kaum löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol.

Nitrosoderivat $C_{22}H_{20}N_4O_3 = N(NO)(C_6H_5)C_2H_3(CO.NH.C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 190° unter Zersetzung (KUSSEROW). Kaum löslich in Wasser und Aether, schwer in siedendem Alkohol.

Dianilinobernsteinsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4 = \begin{matrix} NH(C_6H_5).CH.CO_2H \\ NH(C_6H_5).CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) Dibrombernsteinsäureäthylester mit (4 Mol.) Anilin auf dem Wasserbade (LOPATINE, *Bl.* 48, 728; GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1796). Man fällt mit Aether, saugt ab, wäscht den Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser, krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um und zerlegt dann den Ester durch alkoholisches Natron.

Entsteht auch bei anhaltendem Kochen einer Lösung von 35 g Dibrombernsteinsäure in 350 g Wasser mit 71 g Anilin und darauffolgendes 2—3stündiges Kochen von je 50 g des gebildeten Niederschlages mit 50 g NaOH und 500 g H_2O (REISSERT, *B.* 26, 1763). — Glänzende Blättchen (aus heifsem Eisessig). Wird aus den Salzen, durch Säuren, amorph gefällt. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190°. Kaum löslich in Wasser, Benzol und Ligroïn, etwas leichter in Alkohol, warmem Aether und in $CHCl_3$. Unbeständig. — $Na_2.C_{16}H_{14}N_2O_4$. Glänzende Spiefse. Schwer löslich in Natronlauge. — $K_2.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. — $Pb.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{24}N_2O_4 = C_{16}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* S. oben. — Feine, seidenglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145° (LOPATINE); 150° (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1797); 152° (KUSSEROW, A. 252, 170). Schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in heifsem Alkohol und in $CHCl_3$. Liefert mit Brom Hexabromdianilinobernsteinsäure.

Dianilinosuccinanilid $C_{28}H_{26}N_4O_2 = \frac{C_6H_5.NH.CH.CO.NH.C_6H_5}{C_6H_5.NH.\dot{C}H.CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Bei der Destillation von Tartranilid (POLIKIER, *B.* 24, 2961). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Siedet gegen 300°.

Acetylderivat $C_{30}H_{28}N_4O_3 = C_{28}H_{25}N_4O_2.C_2H_3O$. Grofse, gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 252° (POLIKIER, *B.* 24, 2962).

Dinitrosodianilinobernsteinsäure $C_{16}H_{14}N_4O_6 = \frac{N(NO)(C_6H_5).CH.CO_2H}{N(NO)(C_6H_5).\dot{C}H.CO_2H}$. Kleine Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 142,5° (REISSERT, *B.* 26, 1765). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Dianilinobernsteinsäure und eine Säure $C_{16}H_{15}N_3O_4$ $= NH\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5).CH.CO_2H\\N(C_6H_5).\dot{C}H.CO_2H\end{matrix}\right.$ (?) (amorph, schmilzt bei 95° unter Zersetzung).

Hexabromdianilinobernsteinsäure $C_{16}H_{10}Br_6N_2O_4 = C_2H_2(NH.C_6H_2Br_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von (6 Mol.) Brom auf eine Lösung von (1 Mol.) Dianilinobernsteinsäurediäthylester in $CHCl_3$ (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1799). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 230°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den anderen Lösungsmitteln. — $Na_2.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Nadeln (aus Wasser). 0,53 Thle. lösen sich in 100 Thln. Wasser von 20°. — $K_2.\bar{A}$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{18}Br_6N_2O_4 = C_{16}H_8Br_6N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—104° (G., H.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, schwerer in Alkohol.

Diacetanilinobernsteinsäure $C_{20}H_{20}N_2O_6 + H_2O = \frac{C_6H_5.N(C_2H_3O).CH.CO_2H}{C_6H_5.N(C_2H_3O).\dot{C}H.CO_2H} + H_2O$. *B.* Beim Aufkochen des Anhydrids $C_{20}H_{18}N_2O_5$ (s. u.) (2 g) mit (30 ccm) Natronlauge (von 5%) (JUNGHAHN, REISSERT, *B.* 26, 1772). — Kleine Säulen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 172—173° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn; wenig löslich in Holzgeist. — $Na_2.C_{20}H_{18}N_2O_6 + 6H_2O$. Blättchen. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Rhomboëdrische Kryställchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{20}H_{18}N_2O_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g dianilinobernsteinsaurem Natrium mit 25 g Essigsäureanhydrid auf 50—60° (JUNGHAHN, REISSERT). Man giefst sofort in Wasser. — Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Ligroïn.

Anilinoisosuccinaminsäureäthylester $C_{12}H_{16}N_2O_3 = CH_3.C(CO.NH_2)(NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man löst α-Anilino-α-Cyanpropionsäureäthylester $CH_3.C(CN)(NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ in kaltem Vitriolöl, giefst die Lösung in Wasser und neutralisirt, unter Abkühlen, mit NH_3 (GERSON, *B.* 19, 2965). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 86°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und HCl, unlöslich in Ligroïn. Verbindet sich mit HCl. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3, Alkohol, CO_2 und α-Anilinopropionsäure.

Anilinobrenzweinsäure $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O = CH_3.C(NH.C_6H_5)(CO_2H).CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei 4—5stündigem Kochen von 50 g Anilinobrenzweinaminsäureäthylester (s. u.) mit 75 g KOH und 200 g Wasser (SCHILLER, *B.* 18, 1046; REISSERT, *B.* 21, 1362). Man neutralisirt die Lösung mit HCl, fällt mit $CuSO_4$, unter Zusatz von Natriumacetat, und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Prismen. Gröfsere Krystalle schmelzen bei 141°, die gepulverte Säure bei 171° (R.). Krystallisirt aus heifsen, sehr koncentrirten Lösungen auch wasserfrei. Unlöslich in Benzol, Aceton und Ligroïn, fast unlöslich in Aether, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, löslich in heifsem Chloroform. Reducirt, bei längerem Erhitzen, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Zerfällt, oberhalb des Schmelzpunktes in H_2O, Anilinobrenzweinsäureanil und Citrakonanilsäure, und bei der Destillation in Wasser und Citrakonanil. — $Cu.C_{11}H_{11}NO_4 + H_2O$. Hellbläulich-grüner, krystallinischer Niederschlag (H.). — $Cu.C_{11}H_{11}NO_4.NH_3$. Hellgrün; krystallinisch. — $Ag_2.C_{11}H_{11}NO_4 + 2NH_3$ (?). — $C_{11}H_{13}NO_4.HCl + H_2O$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol, durch Aether, krystallinisch gefällt.

Acetanilinobrenzweinsäureanhydrid $C_{13}H_{13}NO_4 = N(C_2H_3O, C_6H_5).C(CH_3)\langle{}^{CO.O}_{CH_2.CO}$. *B.* Bei 4stündigem Kochen von Anilinobrenzweinsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 261, 146). — Monokline (JANDER, *A.* 261, 147) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Anilinobrenzweinaminsäureäthylester $C_{13}H_{18}N_2O_3 = CH_3.C(NH.C_6H_5)(CO.NH_2).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von β-Cyan-β-Anilinobuttersäureäthylester $CH_3.C(NH.C_6H_5)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt durch 6—7stündiges Digeriren bei 70—80° einer ätherischen Lösung von β-Cyan-β-Oxybuttersäure mit 1 Mol. Anilin) in Vitriolöl (SCHILLER, *B.* 18, 1039). (Den Cyanoxybuttersäureester $CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$ bereitet man durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Acetessigsäureäthylester mit 1 Mol. KCN und dann mit 1 Mol. HCl.) Man giefst die Lösung, unter stetem Kühlen, in Wasser neutralisirt mit Soda und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Blättchen. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht, durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Säuren, ebenso bei längerem Kochen mit Wasser, Alkohol, Ammoniak oder Anilin, in Anilinobrenzweinsäureimid über. Bei längerem Kochen mit Kalilauge erfolgt Spaltung in NH_3 und Anilinobrenzweinsäure.

Dieselbe (?) Verbindung entsteht, wenn man 1 Vol. β-Anilinocrotonsäureäthylester zwei Tage lang mit 1 Vol. koncentrirter HCN stehen lässt und das mit verd. Natronlauge gewaschene, gebildete Oel einen Tag lang mit Vitriolöl stehen lässt (STRAUSS, *B.* 25, 2068). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 163°.

Anilinobrenzweinanilsäure $C_{17}H_{18}N_2O_3 = NH(C_6H_5).C(CH_3)\langle{}^{CO.NH.C_6H_5}_{CH_2.CO_2H}$. *B.* Beim Kochen von Anilinobrenzweinsäureanil mit Natronlauge und Neutralisiren der Lösung mit H_2SO_4 (REISSERT, *B.* 21, 1387). — Krystallpulver. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. — Na.Ā. Seideglänzende Blättchen.

β-Acetanilinobrenzweinanilsäure $C_{19}H_{20}N_2O_4 + H_2O = N(C_2H_3O)(C_6H_5).C_4H_5O(NH.C_6H_5).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von β-Acetanilinobrenzweinsäureanhydrid in Benzol mit 1 Mol. Anilin (ANSCHÜTZ, *A.* 261, 148). — Wasserfreie, kleine, monokline (JENSSEN, *A.* 261, 149) Prismen (aus Aceton). Krystallisirt aus Wasser mit H_2O. Schmelzp.: 140—141°.

Dichloranilinobrenzweinanilsäure $C_{17}H_{16}Cl_2N_2O_3$. *B.* Beim Kochen des Anils $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_2$ mit Natronlauge (REISSERT, *B.* 13, 552). Man fällt durch HCl. — Undeutliche Krystalle (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

Bromanilinobrenzweinanilsäure $C_{17}H_{17}BrN_2O_3 = NH(C_6H_5).CHBr.CO.C(CH_3, NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen des Anils $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$ (s. S. 440) in heifser Natronlauge (REISSERT, *B.* 23, 550). Man fällt durch HCl. — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Löst sich in kochenden, koncentrirten Säuren, dabei in den Körper $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$ übergehend. — Na.Ā + $3H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Natronlauge.

Nitrosoderivat $C_{17}H_{16}BrN_2(NO)O_3$ (R.).

Phenylhydrazinderivat $C_{23}H_{21}BrN_4O$. *B.* Aus der Säure $C_{17}H_{17}BrN_2O_3$ und Phenylhydrazin bei 140—150° (REISSERT, *B.* 23, 551). — Eigelbe, undeutlich krystallinische Masse. Zersetzt sich von 70° an und ist bei 80° geschmolzen.

Anilinobrenzweinsäureimid $C_{11}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C(CH_3)\langle{}^{CO.NH}_{CH_2.CO}$. *B.* Beim Verdampfen der Lösung von Anilinobrenzweinaminsäureäthylester in Salzsäure (SCHILLER, *B.* 18, 1040). Man löst den Rückstand in wenig Wasser, neutralisirt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether, unlöslich in Ligroïn. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — Das Silbersalz scheidet, beim Erhitzen, Silber ab. — Das Hydrochlorid ist ein Syrup.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{11}N_3O_3 = C_{11}H_{11}N_2O_2(NO)$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Anilinobrenzweinsäureimid mit $NaNO_2$ (SCHILLER, *B.* 18, 1043). —

Feine, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Schwer löslich in Säuren, leicht in Alkalien.

Anilinobrenzweinsäuremethylimid $C_{12}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C(CH_3)\begin{cases}CO.N.CH_3\\CH_2.CO\end{cases}$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von Anilinobrenzweinsäureimid mit Holzgeist, 1 Mol. CH_3J und 1 Mol. KOH (SCHILLER, *B.* 18, 1043). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 103°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Säuren und Alkalien.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{13}N_3O_3 = N(NO)(C_6H_5).C(CH_3)\begin{cases}CO.N.CH_3\\CH_2.CO\end{cases}$. *B.* Aus salzsaurem Anilinobrenzweinsäuremethylimid und $NaNO_2$ (SCHILLER, *B.* 18, 1044). — Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 147°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in heifsem Benzol, schwer in Aether. Unlöslich in Ligroïn, in Alkalien und verd. Säuren.

Methylderivat $C_{15}H_{22}N_2O_2J_2 = JN(C_6H_5)(CH_3)_2.C(CH_3)\begin{cases}CO.N.(CH_3)_2J\\CH_2.CO\end{cases}$. Aus Anilinobrenzweinsäuremethylimid, 3 Mol. CH_3J und Holzgeist bei 150° (SCHILLER, *B.* 18, 1045). Man reinigt die Verbindung durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether. — $C_{15}H_{22}N_2O_2Cl_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser.

Anilinobrenzweinsäureanil $C_{17}H_{16}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C(CH_3)\begin{cases}CO.N.C_6H_5\\CH_2.CO\end{cases}$. *B.* Beim Erhitzen von Anilinobrenzweinsäure mit (1 Mol.) Anilin (ANSCHÜTZ, *A.* 261, 143) auf 150—180° (REISSERT, *B.* 21, 1386). — Glänzende, monokline (FOCK, *B.* 21, 1386) Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Benzol.

Nitrosoderivat $C_{17}H_{15}N_3O_3 = N(NO)(C_6H_5).C(CH_3).C_3H_2O_2.N.C_6H_5$. Glänzende Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 204° (REISSERT, *B.* 21, 1388). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Dichloranilinobrenzweinsäureanil $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Anilinobrenzweinsäureanil mit (3 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ (REISSERT, *B.* 23, 552). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Geht, beim Kochen mit Natronlauge, in die Säure $C_{17}H_{16}Cl_2N_2O_3$ über.

Bromanilinobrenzweinsäureanil $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$. *B.* Das chloroformhaltige Hydrobromid scheidet sich aus beim Eintröpfeln einer Chloroformlösung von (2 At.) Brom in eine abgekühlte Lösung von (1 Thl.) Anilinobrenzweinsäureanil in (10 Thln.) $CHCl_3$ (REISSERT, *B.* 23, 546). — Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 141°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Löst sich in heifser Natronlauge unter Bildung der Säure $C_{17}H_{17}BrN_2O_3$. — $C_{17}H_{15}BrN_2O_2.HBr + CHCl_3$. Krystalle. Verliert bei 100° das Chloroform und ist dann leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Nitrosoderivat $C_{17}H_{14}BrN_2(NO)O_2$. Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 199,5° (REISSERT).

Dibromanilinobrenzweinsäureanil $C_{17}H_{14}Br_2N_2O_2$. *B.* Ist ein Nebenprodukt der Darstellung des Monobromderivates $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$ und bleibt im Chloroform gelöst (REISSERT, *B.* 23, 549). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°.

Acetanilinobrenzweinsäureimid $C_{13}H_{14}N_2O_3 = C_{11}H_{11}N_2O_2(C_2H_3O)$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von (1 Mol.) Anilinobrenzweinsäureimid mit (etwas mehr als 1 Mol.) Essigsäureanhydrid (SCHILLER, *B.* 18, 1041). — Nadeln. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Phenylderivat $C_{19}H_{18}N_2O = N(C_2H_3O)(C_6H_5).C_5H_5O_2.N.C_6H_5$. *B.* Aus Anilinobrenzweinsäureanil und Acetylchlorid bei 100°; beim Kochen von Acetanilinobrenzweinanilsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 261, 145). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 168—169°. Schwer löslich in Aether.

Benzoylanilinobrenzweinsäureimid $C_{18}H_{16}N_2O_3 = C_{11}H_{11}N_2O_2(C_7H_5O)$. *B.* Aus Anilinobrenzweinsäureimid und Benzoylchlorid (SCHILLER, *B.* 18, 1042). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Anilinomaleïnimid (Anilinofumarimid) $C_{10}H_8N_2O_2 = NH(C_6H_5).C_2H\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH$. *B.* Aus Brommaleïnimid (Schmelzp.: 150°) und Anilin (LÖSCHER, KUSSEROW, *B.* 21, 2178). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 202°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in siedendem Alkohol.

Chloranilinomaleïnimid $C_{10}H_7ClN_2O_2 = C_6H_5.NH.C_2Cl\langle^{CO}_{CO}\rangle NH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (3 g) Dichlormaleïnsäureimid in (30 ccm) Alkohol (von 90%) mit (6 g) Anilin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2491). — Kleine, gelbe Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Wenig löslich in heifsem Wasser.

Anilinomaleïnanil $C_{16}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C_2H\langle^{CO}_{CO}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Siehe Anilinomaleïnanilsäure (REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 626; MICHAEL, *Am.* 9, 185). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130—150° von (1 Mol.) Oxalessigsäurediäthylester $C_4H_2O_5(C_2H_5)_2$ mit (2 Mol.) Anilin (W. WISLICENUS, SPIRO, *B.* 22, 3350). Aus Aniloxalessigester und (1 Mol.) Anilin bei 150° (W., SP.). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 231—232°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Anilin und β-Anilinoakrylsäure.

Bromanilinomaleïnanil $C_{16}H_{11}BrN_2O_2 = \begin{matrix} NH(C_6H_5).C & CO \\ CBr & CO \end{matrix} \rangle N.C_6H_5$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von 3 Thln. Dibrommaleïnsäure mit 60 Thln. Wasser und 2,2 Thln. Anilin (MICHAEL, *Am.* 9, 190). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 182—183°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol.

Anilinomaleïnanilidsäure $C_{16}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.C_2H(NH.C_6H_5).CO_2H = \begin{matrix} C_6H_5.N—CH.CO_2H \\ CO.CH.NH.C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben Anilinomaleïnanil, beim Kochen einer wässerigen Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Anilin (REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 626) und beim Kochen von Brommaleïnsäure, Chlorfumarsäure oder Bromfumarsäure mit Anilin und Wasser (MICHAEL, *Am.* 9, 185). Hierbei bleibt Anilinomaleïnanil ungelöst, während Anilmaleïnanilidsäure in Lösung geht. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkalien (Unterschied von Anilinomaleïnanil). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in Anilin und β-Anilinoakrylsäure.

Methylanilinomaleïnsäureanil $C_{17}H_{14}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.NH.C.CO \\ CH_3.C.CO \end{matrix} \rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 180° von (1 Mol.) Methyloxalessigsäurediäthylester mit (2 Mol.) Anilin (W. WISLICENUS, SPIRO, *B.* 22, 3351). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—160°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilinomethylenglutakonsäure $C_{12}H_{11}NO_4 = CO_2H.CH:CH.C(CO_2H):CH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 3 Thln. roher Cumalinsäure, gelöst in 10 Thln. Alkohol, und 2 Thln. Anilin (PECHMANN, *A.* 273, 179). — Kanariengelber Niederschlag. Schmelzp.: 120—121°. Sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 1,4-Phenylpyridoncarbonsäure. Essigsäureanhydrid erzeugt einen bei 220—223° schmelzenden, in gelben Blättchen krystallisirenden Körper $C_{12}H_9NO_3$.

Methylester (Cumalanilidsäuremethylester) $C_{13}H_{13}NO_4 = C_{12}H_{10}NO_4.CH_3$. *B.* Bei 1—2tägigem Stehen einer ätherischen Lösung von (10 Thln.) Cumalinsäuremethylester mit (6 Thln.) Anilin (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 2393; *A.* 273, 180). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 140°, unter Schäumen. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, 1,4-Phenylpyridoncarbonsäure. Essigsäureanhydrid erzeugt einen bei 154—155° schmelzenden Körper $C_{13}H_{13}NO_4$.

Dimethylester $C_{14}H_{15}NO_4 = (CO_2.CH_3).CH:CH.C(CO_2.CH_3):CH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Formylglutakonsäuredi- oder -trimethylester, gelöst in Holzgeist, und Anilin (PECHMANN, *A.* 273, 178). — Krystallisirt (aus heifsem Alkohol) in Nadeln, die bei 117—118° schmelzen und, beim Stehen unter der Mutterlauge, in gelbe Prismen vom Schmelzp.: 119—120° übergehen. Unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht wenig Phenylpyridoncarbonsäure.

Anilakonitsäurediäthylesteranhydrid $C_{16}H_{17}NO_5 = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ CO \end{matrix} \rangle C:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Phenylpyrrolondicarbonsäureester, beim Erwärmen von Dibromcarballylsäureester $(CO_2.C_2H_5).CBr(CO_2.C_2H_5).CHBr.CO_2.C_2H_5$ mit überschüssigem Anilin, auf dem Wasserbade (RUHEMANN, ALLHUSEN, *Soc.* 65. 11). Man behandelt das Produkt mit Aether, schüttelt die (filtrirte) ätherische Lösung mit verd. H_2SO_4 und verdunstet sie dann, wobei zunächst das Anhydrid $C_{16}H_{17}NO_5$ auskrystallisirt. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Anilin, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Verbindungen des Anilins mit Aldehyden. Das Anilin verbindet sich direkt und unter Wasseraustritt mit Aldehyden. Die tertiären Diamine $N_2(C_6H_5)_2.R_2$ scheinen leichter zu entstehen als die sekundären $N_2H_2(C_6H_5)_2R_2$. Wie das Anilin verhalten sich seine Alkylderivate: $2C_6H_5.NH(C_2H_5) + C_7H_{14}O = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_7H_{14} + H_2O$. Die entstehenden Diamine haben kaum basische Eigenschaften. Derivate von der Form $C_6H_5.N:CH.R$ verbinden sich direkt mit Blausäure zu Nitrilen von Phenylaminosäuren $C_6H_5.N:CH.C_4H_9 + CNH = C_6H_5.NH.CH(CN).C_4H_9$.

Die Verbindungen $(C_nH_{2n}.N.C_6H_5)_2$ entstehen durch Erhitzen der Verbindungen von m-Aminobenzoësäure mit Aldehyden (SCHIFF, *A.* 210, 117). $2CH_3.CH:N.C_6H_4.CO_2H = 2CO_2 + (C_2H_4.N.C_6H_5)_2$. Erwärmt man Anilin (oder seine Homologen oder Analogen) mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$ und konc. HCl, so entstehen Chinaldinbasen $C_nH_{2n-11}N$.

Anhydroformaldehydanilin $C_{21}H_{21}N_3 = [C_6H_5.N:CH_2]_3$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von rohem Formaldehyd mit Anilin (TOLLENS, *B.* 17, 657; WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3309). Daneben entstehen die isomere Base (Methylenanilin) und Methylendiphenyldiamin (PRATESI, *G.* 14, 351). Entsteht auch aus Trioxymethylen und Anilin, namentlich in Gegenwart von Alkohol (von 95%) (KOLOTOW, *Ж.* 17, 237). — Seideglänzende Nadeln oder Blätter. Schmilzt unzersetzt bei 140—141° (P.). Schmilzt unter Zersetzung bei 137—138° (KOLOTOW). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Die Lösung in koncentrirten Säuren wird bald roth. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, im Rohr, in Anilin und Trioxymethylen. Vereinigt sich mit HCN zu Anilidoessigsäurenitril. Bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ HCl) entsteht Methylanilin. — $(C_7H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch (P.).

Methylenanilin $C_7H_7N = C_6H_5.N:CH_2$. *B.* Siehe Anhydroformaldehydanilin (PRATESI, *G.* 14, 355). — Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas löslicher in Benzol.

Phenylisocyanidchlorid $C_6H_5.N.CCl_2$ und **p-Bromphenylisocyanchlorid** $C_6H_4Br.N.CCl_2$ s. S. 360.

Methylendiphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = CH_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von 20 ccm einer koncentrirten wässerigen Lösung von Formaldehyd mit 500 ccm Wasser und 500 ccm einer wässerigen Anilinlösung (PRATESI, *G.* 14, 353). — Tafeln. Schmelzp.: 48 bis 49°. Löst sich sehr leicht in Alkohol, aber aus der Lösung scheidet sich Anhydroformaldehydanilin ab. Liefert mit Salzsäuregas eine sehr unbeständige Verbindung. — $C_{13}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Röthlichgelbe Tafeln.

Methylendiphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = CH_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Eintropfen von Methylenjodid auf, im Wasserbade erwärmtes, Anilin (LERMONTOW, *B.* 7, 1255). — Die freie Base ist dickflüssig, nicht flüchtig. Die Salze krystallisiren meist nicht. — $(C_{13}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. In Wasser sehr leicht löslich; wird durch Alkohol krystallinisch niedergeschlagen.

Identisch mit dem obigen Methylendiphenyldiamin von PRATESI (?).

Methylendinitrodiphenyldiamin $C_{13}H_{12}N_4O_4 = CH_2(NH.C_6H_4.NO_2)_2$. a. ***2-Nitroderivat.*** *B.* Man versetzt eine fast siedende Lösung von 2-Nitranilin in Alkohol (von 5—10%) mit einer 40-procentigen Lösung von überschüssigem Formaldehyd (PULVERMACHER, *B.* 25, 2764; 26, 955). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in kaltem Alkohol.

b. ***3-Nitroderivat.*** *B.* Wie das 2-Nitroderivat (PULVERMACHER). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird beim Kochen mit Kali nicht verändert. — $C_{13}H_{12}N_4O_4.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Stäbchen. — Pikrat $C_{13}H_{12}N_4O_4.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 120°.

c. ***4-Nitroderivat.*** *B.* Wie das 2-Nitroderivat (PULVERMACHER). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 232°. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

Derivate des Acetaldehyds (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 344). **Additionsprodukt** $C_6H_5.NH_2 + C_2H_4O.SO_2$. *B.* Beim Vermischen einer ätherischen Aldehydlösung mit schwefligsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* 140, 127). — Kleine Säulen, löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. Zersetzt sich, beim Aufbewahren, in Aethylidenanilin, H_2SO_4 u. s. w. (SCHIFF, *A.* 210, 129).

Base $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5.N:CH.CH_2.CH(CH_3)NH.C_6H_5$ oder $C_6H_5.NH.CH(CH_3).C_6H_4.N:CH.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Anilin in Alkohol (von 90%) oder von Anilinhydrochlorid in Wasser (MILLER, *B.* 25, 2072) mit (1 Mol.) Acetaldehyd (ECKSTEIN, *B.* 25, 2030). — Große, rhomboëdrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Siedep.: 300°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aether. Beim Erhitzen mit HCl und Eisessig entsteht Chinaldin. Verbindet sich nicht mit HCN.

Acetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O = C_{16}H_{17}N_2.C_2H_3O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (Eckstein).

Benzoylderivat $C_{23}H_{22}N_2O = C_{16}H_{17}N_2.C_7H_5O$. Seidenglänzende Blättchen. Schmelzp.: 218° (Eckstein). Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol.

Base $C_{18}H_{20}N_2$. *B.* Aus Paraldehyd und salzsaurem Anilin (G. Schultz, *B.* 16, 2601). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Alkohol, gefällt.

Aethylidendiäthyldiphenyldiamin $C_{18}H_{24}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2:CH.CH_3$ *B.* Aus Aethylanilin und Aldehyd (Schiff, *A.* 140, 95). — Dicke, bittere Flüssigkeit. — $(C_{18}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Verbindung $C_{11}H_{15}N_3S = CS\begin{cases}N(C_6H_5).CH(CH_3)\\NH.CH(CH_3)\end{cases}NH$. *B.* Beim Vermischen der koncentrirten alkoholischen Lösungen von Phenylsenföl und Aldehydammoniak (R. Schiff, *B.* 9, 567; Dixon, *Soc.* 53, 416). $C_6H_5.NCS + 2C_2H_4O.NH_3 = C_{11}H_{15}N_3S + 2H_2O$. — Silberweifse, feine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 148—149°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien, unter Entbindung von Aldehyd. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, ab-Acetylphenylthioharnstoff. — Leitet man Salzsäuregas in eine Chloroformlösung der Substanz, so fällt das salzsaure Salz gallertartig aus.

Chloräthylidenanilid $C_8H_8ClN = CH_2Cl.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus Dichloräther und Anilin (Berlinerblau, Polikiev, *M.* 8, 187). — *D.* Man schüttelt 1 Thl. Dichloräther mit dem gleichen Vol. Wasser, bis er sich gelöst hat, giebt dann noch Wasser (im ganzen 150—200 Thle.) hinzu, kocht ¼—½ Stunde lang, kühlt ab und giefst die Lösung von 2 Thln. Anilin in 300—400 Thle. Wasser hinzu. Der nach 12—24 Stunden gebildete Niederschlag wird mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen. — Amorph. Schmelzp.: 86—87°. Wird beim Trocknen im Luftbade rothbraun und schmilzt dann bei 135—136°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich Alkohol, schwieriger in Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Anilinoäthylidenanilid.

Anilinoäthylidenanilid $C_{14}H_{14}N_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4 Thln. Chloräthylidenanilid mit 5 g Anilin (Berlinerblau, Polikiev, *M.* 8, 189). — Braun, amorph. Schmelzp.: 103—105°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen auf 200°, Indol C_8H_7N.

Chloralanilindisulfit $C_2HCl_3O.C_6H_5(NH_2).H_2SO_3$. *D.* Durch Eintragen von Chloral in eine mit SO_2 gesättigte, wässerige Anilinlösung (Schiff, *A.* 210, 129). — Krystalle, sehr löslich in Wasser. Zersetzt sich rasch an der Luft.

Trichloräthylidendiphenamin $C_{14}H_{13}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Anilin wirkt sehr heftig auf Chloral ein (Wallach, *B.* [illegible] Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen damit. Wird von Säuren sehr leicht zerlegt unter Abscheidung von Anilin. — Nach Amato (*B.* 9, 198) lassen sich leicht Verbindungen mit 1 und 2 Mol. Salzsäure darstellen. Das Monohydrochlorid ist krystallinisch, unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 196°. Es ist in Alkohol leichter löslich als die freie Base. Die Lösung zersetzt sich schon in der Kälte. Im trockenen Zustande kann es noch 1 Mol. HCl aufnehmen, welches oberhalb 60° sich wieder abtrennt. — $(C_{14}H_{13}Cl_3N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (Amato).

Versetzt man ein Gemenge von Chloral und überschüssigem **Dimethylanilin**, in der Kälte, allmählich mit $ZnCl_2$, so entsteht das Kondensationsprodukt $C_{42}H_{51}N_5$. Erwärmt man Chloral mit (weniger) Dimethylanilin und Chlorzink, so entsteht Hexamethyltriaminotriphenylmethan. Arbeitet man bei niederer Temperatur, so entsteht zunächst der Alkohol $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH(CCl_3).OH$. Ebenso wirkt Methylanilin.

Jodäthylidendiphenamin $C_{14}H_{15}JN_2 = CH_2J.CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Jodaldehyd mit Anilin (Chautard, *A. ch.* [6] 16, 154). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, Benzol und CS_2.

Cyanäthylidendiphenamin $C_{15}H_{15}N_3 = CH_2(CN).CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 300—320° von Cyanaldehyd mit überschüssigem Anilin (Chautard, *A. ch.* [6] 16, 181). — Lange, prismatische Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 113°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit Säuren.

Acetalylphenylthioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen von Aminoacetal mit Phenylsenföl (Wohl, Marckwald, *B.* 22, 569). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 30%), in Phenylimidazolylmerkaptan $C_9H_8N_2S$ (s. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$) und Alkohol. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung der Verbindung $C_{11}H_{16}N_2SO_2$.

Verbindung $C_{11}H_{16}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CH(OH).OC_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Acetalylphenylthioharnstoff in kaltem Vitriolöl (WOHL, MARCKWALD, *B.* 22, 577). $C_{13}H_{20}N_2SO_2 + H_2SO_4 = C_{11}H_{16}N_2SO_2 + (C_2H_5)HSO_4$. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit Natron. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 30%), in Alkohol und Phenylimidazolylmerkaptan. Verbindet sich mit Säuren, unter Wasseraustritt. — $(C_{11}H_{14}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{11}H_{16}N_2SO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Acetalylphenylthiosemicarbazid $C_{13}H_{21}N_3SO_2 = NH(C_6H_5).CS.N_2H_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von Hydrazinoacetal mit Phenylsenföl (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* 27, 184). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht eine Base $C_{11}H_{15}N_3SO$.

Base $C_{11}H_{15}N_3SO$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Acetalylphenylthiosemicarbazid mit 20 Thln. HCl (von 5%) (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* 27, 184). — $C_{11}H_{15}N_3SO.HCl$ (bei 100°). Schmilzt gegen 175°, unter Zersetzung. Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol.

Derivat des Propionaldehyds. **Base** $C_{18}H_{22}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N:CH.CH.CH_3 \\ C_6H_5.NH.\dot{C}H.CH_2.CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5.N.CH.CH_2.CH_3 \\ C_6H_4.N:CH.CH_2.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Thl. Anilin in 2 Thln. Alkohol mit 1 Mol. Propionaldehyd und lässt das Ganze zwei bis drei Tage stehen (SENDER, *B.* 25, 2033) — Krystallinisch. Schmelzp.: 103°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

Benzoylderivat $C_{25}H_{26}N_2O = C_{18}H_{21}N_2.C_7H_5O$. Grofse Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (SENDER, *B.* 25, 2034). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Ligroïn, leicht in Aether und Benzol.

β-Jodpropylidendiphenamin $C_{15}H_{17}JN_2 = CH_2J.CH_2.CH.(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus β-Jodpropionaldehyd und Anilin (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 159). — Gelbe Nadeln oder Tafeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr löslich.

β-Cyanpropylidendiphenamin $C_{16}H_{17}N_3 = CH_2(CN).CH_2.CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Analog dem β-Jodpropylidendiphenamin (CHAUTARD). — Seideglänzende Schuppen. Schmelzp.: 102—103°.

Derivat des Isobutyraldehyds. **Isobutyraldehydäthylenanilin** $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2.CH.CH\langle\begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Isobutyraldehyd mit Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ auf dem Wasserbade (MOOS, *B.* 20, 734). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, leicht in Aether, Ligroïn und Benzol. Wird durch Säuren zerlegt.

Derivate des Isovaleraldehyds. **Isoamylidenanilin** $C_{22}H_{30}N_2 = [C_6H_5.N:CH.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Anilin und Isovaleraldehyd in der Kälte (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 74). — Schiefprismatische Krystalle (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 97°. Siedep.: 227° (EIBNER, *B.* 25, 2042). Sehr leicht löslich in kaltem Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Aceton, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren gespalten. Koncentrirte HCl erzeugt α-Isobutyl-β-Isopropylchinolin. Bei der Reduktion mit Natrium + Fuselöl entsteht Isoamylanilin, mit Natrium + Alkohol entsteht eine Base $C_{22}H_{32}N_2$. Verbindet sich mit wasserfreier Blausäure zu dem Nitril der Anilinoisovaleriansäure, während mit wässeriger Blausäure das Nitril $C_{23}H_{31}N_3$ entsteht. — $C_{22}H_{30}N_2.2HCl$. Krystalle. — $C_{22}H_{30}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Diisoamylidendiphenamin $C_{22}H_{30}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_5H_{10})_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Anilin bei 100° (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 350). — Gelbes, dickes Oel. Verbindet sich nicht mit Säuren und Platinchlorid (SCHIFF, *B.* 12, 298).

Nitril $C_{23}H_{31}N_3 = (C_6H_5.N.C_5H_{10})_2.HCN$. *B.* Aus Isoamylidenanilin und wässeriger HCN (von 40%) (EIBNER, *B.* 25, 2047). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Siedet bei 200—230°, dabei in Anilin und α-Anilinoisovaleriansäure zerfallend. Vitriolöl scheidet das Amid der Anilinoisovaleriansäure ab.

Base $C_{22}H_{32}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.NH.CH_2.CH.CH(CH_3)_2 \\ C_6H_5.NH.CH_2.\dot{C}H.CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Man übergiefst (24 g) Isoamylidenanilin mit (200 g) absolutem Alkohol und fügt allmählich 25 g Natrium hinzu (EIBNER, *B.* 25, 2043). — Oel. Siedep.: 300—315°. Mit HCN entsteht Anilinocapronsäurenitril.

Dinitrosoderivat $C_{22}H_{30}(NO)_2N_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83 bis 84° (EIBNER, *B.* 25, 2045).

Diacetylderivat $C_{26}H_{36}N_2O_2 = C_{22}H_{30}(N.C_2H_3O)_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 132° (EIBNER).

Benzoylderivat $C_{29}H_{36}N_2O = C_{22}H_{31}N_2.C_7H_5O$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 132—134° (EIBNER).

Verbindung $C_{17}H_{27}N_3S = CS\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5).CH[CH_2.CH(CH_3)_2] \\ NH.CH[CH_2.CH(CH_3)_2]\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Phenylsenföl (DIXON, *Soc.* 53, 417). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 152—153°.

Jodisoamylidenanilin $C_{11}H_{14}JN = C_4H_8J.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus Jodisovaleraldehyd und 1 Mol. Anilin (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 168). — Gelbe Nadeln oder Tafeln. Nicht schmelzbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Jodisoamylidendiphenamin $C_{17}H_{21}JN_2 = C_4H_8J.CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Jodisovaleraldehyd und 2 Mol. Anilin (CHAUTARD). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Derivate des Oenanthols. **Oenantholanilin** $C_7H_{14}O.C_6H_7N$. *D.* Man vermischt 70 g Oenanthol mit 57 g Anilin, löst das Produkt in 150 g Eisessig, erhitzt die Lösung einige Stunden auf 100° und fällt dann mit Wasser (LEEDS, *B.* 16, 287). — Aetherisch riechendes Oel. Verflüchtigt sich theilweise unzersetzt.

Anilinönantholsulfit $(C_6H_5.NH_2)_2.SO_2.2C_7H_{14}O$. *B.* Beim Vermischen von Oenanthol mit einer ätherischen Lösung von Anilinsulfit (SCHIFF, *A.* 140, 129). — Nadeln.

Anilinönantholanhydrodisulfit $C_{13}H_{21}NSO_3 = C_6H_5(NH_2).C_7H_{14}O.SO_2$. *B.* Die Darstellung der obigen Verbindung $2(C_6H_7N.C_7H_{14}O).SO_2$ gelang SCHIFF (*A.* 210, 127) bei neueren Versuchen nicht mehr, sondern es wurde stets nur das Anhydrodisulfit erhalten. — Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser auf 60—70°, zu einem grofsen Theile in SO_2 und Isoönanthylidenanilin $C_7H_{14}.N(C_6H_5)$; gleichzeitig krystallisirt, beim Erkalten, die Verbindung $C_6H_7N.C_7H_{14}O.H_2SO_3 + H_2O$ in langen, atlasglänzenden Krystallen, welche über H_2SO_4 Wasser verlieren.

Diönanthylidendiphenamin $C_{26}H_{38}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_7H_{14})_2$ oder $C_7H_{14}.N(C_6H_5)$ (?). *B.* Aus Oenanthol und Anilin (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 351). Beim Erhitzen von Carbanilid mit Oenanthol (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Gelbes Oel, ohne basische Eigenschaften. — Verbindet sich mit Isoamyljodid bei 100° zu $C_{26}H_{38}N_2.C_5H_{11}J$ — terpentinartig, in H_2O unlöslich.

Diäthylönanthylidendiphenamin $C_{23}H_{34}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2:CH.C_6H_{13}$. *B.* Aus Aethylanilin und Oenanthol (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 362). — Gelbes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 215—220°. Verbindet sich nicht mit Säuren und Chloriden.

Diallylönanthylidendiphenamin $C_{25}H_{34}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_3H_5)_2.C_7H_{14}$. *B.* Aus Allylanilin und Oenanthol (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 364). — Gelbes Oel, ohne basische Eigenschaften.

Oenantholäthylenanilin $C_{21}H_{28}N_2 = C_6H_{13}.CH\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Oenanthol mit Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ (MOOS, *B.* 20, 734). — Lange, glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Aether, sehr schwer in Benzol und Ligroïn. Wird durch Säuren zerlegt.

Oenanthylidenthiocarbanilid $C_{20}H_{24}N_2S = N_2.CS(C_6H_5)_2.C_7H_{14}$. *B.* Aus Oenanthol und Thiocarbanilid bei niedriger Temperatur; bei 150—160° entsteht nur Diönanthylidendiphenamin (SCHIFF, *A.* 148, 335). $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_{14}O = 3N_2(C_6H_5)_2(C_7H_{14})_2 + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2$. — Undeutlich krystallinisch, ohne basische Eigenschaften. Löslich in Aether (Unterschied von Thiocarbanilid).

Jodönanthylidendiphenamin $C_{19}H_{25}JN_2 = C_6H_{12}J.CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Jodönanthol und Anilin (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 172). — Citronengelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Derivate des Akroleïns. **Diallylidendiphenamin** $C_{18}H_{18}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(:CH.CH:CH_2)_2$. *B.* Aus Anilin und Akroleïn bei starker Abkühlung (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 358). — Gelb, firnissartig, wenig löslich in Alkohol. Giebt bei der trockenen Destillation Chinolin — $(C_{18}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Diphenylaminakroleïn $C_{27}H_{24}N_2 = CH_2:CH.CH:[N(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch Vermischen einer alkoholischen Diphenylaminlösung mit Akroleïn (LEEDS, *B.* 15, 1158). — Amorphes, rothes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, etwas mehr in Eisessig. Löst sich in $CHCl_3$ mit dunkelrother Farbe. Aus der essigsauren Lösung fällt Brom einen dunkelrothen Niederschlag (Additionsprodukt?).

Derivat des Glyoxals. **Verbindung** $C_{28}H_{24}N_4$. *B.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Glyoxal und Anilin (SCHIFF, *B.* 11, 831). $4C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_2O_2 = C_{28}H_{24}N_4 + 4H_2O$. — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (*A.* 140, 124). Geht, bei längerem Schmelzen, in einen isomeren, dunkelrothen Körper über. Beim Behandeln der Verbindung $C_{28}H_{24}N_4$ mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure entstehen die Nitroderivate $C_{28}H_{20}(NO_2)_4N_4$ und $C_{28}H_{16}(NO_2)_8N_4$. — $(C_{28}H_{24}N_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Beim Erwärmen von Glyoxalnatriumdisulfit mit Anilin entsteht Anilinoessigsäureanilid.

Dicarbanilidomethylpropylglyoxim $C_{20}H_{22}N_4O_4 = \begin{matrix} CH_3.C:N.O.CO.NH.C_6H_5 \\ C_3H_7.C:N.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Methylpropylglyoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3108). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 164—170°. Sehr schwer löslich in warmem Benzol.

Verbindungen des Anilins mit Ketonen. **Acetonanilindisulfit** $C_3H_6O.C_6H_5(NH_2).SO_2 = (CH_3)_2.C(OH).SO_2.NH.C_6H_5$. Zersetzt sich, sowie es aus der Flüssigkeit genommen wird (SCHIFF, *A.* 210, 129).

Verbindung $C_9H_{11}N = (CH_3)_2.C:N(C_6H_5)$. *B.* Man mengt äquivalente Mengen Anilin und Aceton, unter Abkühlung, mit P_2O_5 und erhitzt hierauf 2 Tage lang auf 180° (ENGLER, HEINE, *B.* 6, 642). Entsteht auch, neben anderen, höher siedenden Basen, durch Erhitzen von Aceton mit salzsaurem Anilin auf 180° (PAULY, *A.* 187, 222; RIEHM, *A.* 238, 10). — Flüssig. Siedep.: 227—229° (R.). — $(C_9H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Krystalle (aus Aetheralkohol). Zersetzt sich bei 235° (R.).

Isonitrosoanilaceton $C_9H_{10}N_2O = CH_3.C(N.C_6H_5).CH:N.OH$. *B.* Beim Auflösen von Isonitrosoaceton in Anilin, das mit dem gleichen Vol. Alkohol verdünnt ist (HOLLEMAN, *R.* 10, 223). — Briefcouvertförmige Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien.

Isonitrosoanilaceton (?) $C_9H_{10}N_2O = N(C_6H_5):C(CH_3).CH:N.OH$. *B.* Beim Versetzen einer abgekühlten, wässerigen Lösung von Phenyl-β-Imidobuttersäure mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (KNORR, *B.* 17, 1637). $N(C_6H_5):C(CH_3).CH_2.CO_2H + HNO_2 = C_9H_{10}N_2O + CO_2 + H_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt.

Diacetonphenylthioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2SO = NH(C_6H_5).CS.NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Vermischen von Phenylsenföl mit Diacetonamin (W. TRAUBE, *B.* 27, 279). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Benzol. Beim Versetzen der siedenden wässerigen Lösung mit HCl entsteht Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff.

Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff $C_{13}H_{16}N_2S$. *B.* Beim Versetzen einer siedenden wässerigen Lösung von Diacetonphenylthioharnstoff mit etwas HCl (TRAUBE, *B.* 27, 280). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Carbanilidoacetoxim $C_{10}H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_2C:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Acetoxim und Phenylcarbimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3103). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 108°.

Derivat des Isodulcits $C_{12}H_{17}NO_4$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer konzentrirten wässerigen Lösung von Isodulcit mit Anilin (RAYMAN, KRUIS, *Bl.* 48, 633). — Krystalle. Schmelzp.: 118°.

Amylenketoanilid $C_{11}H_{15}NO = CH_3.CO.C(CH_3)_2.NH.C_6H_5$. *D.* Man kocht (5 g) Amylennitrolanilin (s. u.) 20 Minuten lang mit (60 ccm) Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 15 Vol. Wasser), filtrirt heifs, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) und kühlt die Lösung rasch auf 0° ab (WALLACH, *A.* 241, 298; 262, 336). — Oel, das allmählich zu einer Krystallmasse erstarrt. Schmelzp.: 61—62°. Merklich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Amylennitrolanilin $C_{11}H_{16}N_2O = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.NH.C_6H_5$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 8 g Amylennitrosat $NO_3.C_5H_{10}.NO$ mit 9 ccm Anilin und 15—20 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 241, 296). Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Amylenketoanilid mit $NH_3O.HCl$ (WALLACH). — Trimetrische (KRANTZ, *J.* 1888, 682) Krystalle. Schmelzp.: 140—141°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, verd. HCl und in warmem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in NH_3O und das Anilid $C_{11}H_{15}NO$ (s. o.). — $C_{11}H_{16}N_2O.HCl$. Monokline (KRANTZ) Krystalle. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{15}N_3O_2 = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.N(NO).C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Amylennitrolanilin und $NaNO_2$ (WALLACH, *A.* 241, 297). — Trimetrische (KRANTZ) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Unlöslich in Wasser und Säuren, sehr leicht löslich in Kalilauge.

Carbanilidoisonitrosomethylbutylketon $C_{13}H_{16}N_2O_3 = \frac{CH_3}{CH_3}.CH_2.CH_2 \Big> \frac{CO}{} C:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Isonitrosomethylbutylketon und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3108). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 92—93°.

Monocarbanilidomethylpropylglyoxim $C_{13}H_{17}N_3O_3 = \begin{matrix} CH_3.C:N.OH \\ C_3H_7.\dot{C}:N.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Carbanilidoisonitrosomethylbutylketon, gelöst in Alkohol, und salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3108). — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 129—131°.

Anilinopentachlorpentenon $C_{11}H_8Cl_5NO = CHCl_2.CO.C(NH.C_6H_5):CCl.CHCl_2$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Thl. des Ketons $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CHCl_2$ in 2 Thln. Eisessig mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2693). Entsteht ebenso aus der Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$ (Z., F.). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, weniger in Alkohol.

Anilinohexachlorpentenon $C_{11}H_7Cl_6NO = CCl_3.CO.C(NH.C_6H_5):CCl.CHCl_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Ketons $CCl_3.CO.CCl:CCl.CHCl_2$ oder der Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure $C_6HCl_7O_3$ mit viel Anilin (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2696). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.

Anilid $C_{11}H_6Cl_5NO = C_5Cl_5O.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Hexachlorketopenten $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \dot{C}Cl.CCl_2 \end{matrix} \Big> CO$ mit Anilin (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2728). — Kleine, glänzende Nadeln und Blätter. Schmelzp.: 194—196°.

Biacetyldianil $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).C(N.C_6H_5).CH_3$. *B.* Bei zweistündigem Erwärmen von Biacetyl mit Anilin und Alkohol (PECHMANN, *B.* 21, 1415). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol und Ligroïn. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Säuren leicht in Anilin und Biacetyl zerlegt.

Acetylacetonanilid $C_{11}H_{13}NO = CH_3.CO.CH_2.C.(N.C_6H_5).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylaceton mit Anilin (COMBES, *Bl.* 49, 89). — Siedep.: 285—286°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Py-2,4-Dimethylchinolin und Wasser.

Base $C_{11}H_{12}NO = CH_2 \Big< \begin{matrix} CH : C.N(CH_3).C_6H_5 \\ CHCl.\dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer konz. neutralen Lösung von Methylanilinhydrochlorid mit Natrium-Chlor-1,2-Diketopentamethylen (INCE, *B.* 23, 1481). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 126—127°.

Base $C_{17}H_{15}ClN_2 = CH_2 \Big< \begin{matrix} CH_2 . C:N.C_6H_5 \\ CHCl.\dot{C}:N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von (2 Mol.) Anilin in verd. Essigsäure mit Natrium-Chlor-1,2-Diketopentamethylen (INCE, *B.* 23, 1479). Man fällt durch HCl das Hydrochlorid. — Krystallpulver (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 129°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{17}H_{15}ClN_2.HCl + H_2O$ (über H_2SO_4). Blutrothe Nädelchen oder Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 142°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Anilinopentachlor-p-Diketo-r-Hexen, 1-Anilinopentachlor-1-Cyklohexendion(3,5) $C_{12}H_6Cl_5NO_2 = CO \Big< \begin{matrix} C(NH.C_6H_5):CCl \\ CCl_2 \quad\quad CCl_2 \end{matrix} \Big> CO$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 10 g Hexachlor-p-Diketohexen $C_6Cl_6O_2$ in 50 g warmem Eisessig 3/4 Stunde lang mit 10 g Anilin, auf dem Wasserbade (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 24). — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 144°. Sehr beständig gegen HCl. Wird von kalter Natronlauge in Trichlorphenylpyridoncarbonsäure $C_{12}H_6Cl_3NO_3$ umgewandelt.

Verbindungen des Anilins mit Zuckerarten. **Glykosanilid** $C_{12}H_{17}NO_5 = (OH)_5.C_6H_7.N(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Theile Anilin und Glykose (SCHIFF, *A.* 154, 30). $C_6H_{12}O_6 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{17}NO_5 + H_2O$. — *D.* Man kocht 10 g Glykose mit 26 g Anilin und 150 ccm Alkohol (von 98%) bis Lösung erfolgt, destillirt dann die Hälfte des Alkohols ab und fällt den Rückstand mit dem 2—3 fachen Vol. Aether. Der mit Aether gewaschene Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 292). — Scheidet sich aus heifsen, konc. Lösungen gelatinös ab, aus verdünnten in

Häuten; bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 147°. Linksdrehend; für die Lösung in Holzgeist (vom spec. Gew. = 0,7907) ist bei 20—23° und p = 3,3255 $[\alpha]_D = -49,15°$; für p = 5,0289 ist $[\alpha]_D = -48,32°$. Wird von Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in Anilin und Glykose gespalten. Beim Eintröpfeln von Brom in die wässerige Lösung erfolgt Spaltung in Glykose und Tribromanilin. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen Anilin, Oxalsäure, Zuckersäure u. s. w.

Galaktoseanilid $C_{12}H_{17}NO_5$. *D.* Wie Glykoseanilid (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 304. — Krystallinisch. Bei 20—23°, für die Lösung in Weingeist (spec. Gew. = 0,8294), bei p = 2,0989 ist $[\alpha]_D = -31,44$.

Lävuloseanilid $C_{12}H_{17}NO_5$. *D.* Wie Glykoseanilid (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 292). — Krystallinisch. Bei 20—23° für die Lösung in Weingeist (spec. Gew. = 0,8294) bei p = 0,7119; 1,0438; 2,0159, ist $[\alpha]_D = -215,7°$; 194,3°; 185,5°.

Milchzucker und Anilin. Beim Erhitzen von 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Anilin entstehen, unter noch nicht ermittelten Umständen, zwei Körper $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ (SACHSSE, *B.* 4, 834). I. $2C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{49}NO_{21} + H_2O$ und II. $2C_{12}H_{22}O_{11} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{36}H_{54}N_2O_{20} + 2H_2O$. — Beide Körper krystallisiren in Nadeln. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol und fast unlöslich in reinem Aether. Sie reduciren alkalische Kupferoxydlösung.

Caramel und Anilin $C_{30}H_{31}N_3O_5$. *B.* Aus Caramel und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 908). $2C_6H_8O_4 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{31}N_3O_5 + 3H_2O$. — Braune Flocken. Schmilzt und erstarrt glasartig. Leicht löslich in warmem Alkohol. — $(C_{30}H_{31}N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilin und Säurenitrile. **Methenylanilidoxim** $C_7H_8N_2O = CH(N.OH).NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Thioformanilid und Hydroxylamin, bis kein H_2S mehr entweicht (MÜLLER, *B.* 22, 2410). — Glänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Löslich in Alkalien und in Säuren. — $C_7H_8N_2O.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol.

Aethenylanilidoxim $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C(N.OH).NH.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von salzsaurem Aethenylamidoxim $CH_3.C(N.OH).NH_2.HCl$ mit (2 Mol.) Anilin (NORDMANN, *B.* 17, 2753). Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus heifsem um. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Thiacetanilid mit (1 Mol.) Hydroxylamin, bis die H_2S-Entwickelung beendet ist (MÜLLER, *B.* 22, 2408). — Bräunlichgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 121°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich mit Säuren und Salzen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid zunächst tiefviolett und durch mehr Eisenchlorid dunkelolivengrün gefärbt. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol + Aether) (M.). — $(C_8H_{10}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln.

Amenylphenylamidin $C_{11}H_{16}N_2 = (CH_3)_3C.C(NH_2):N.C_6H_5$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 170° von (4,7 g) Anilinhydrochlorid mit (3 g) Trimethylacetonitril (FREUND, LENZE, *B.* 24, 2155). — Syrup. — Oxalat $C_{11}H_{16}N_2.C_2H_2O_4$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Phenyliminomethylpropionylacetonitril $C_{12}H_{14}N_2 = C_2H_5.C(N.C_6H_5).CH(CH_3).CN$. *B.* Beim Kochen von Methylpropionylacetonitril mit (1 Mol.) Anilin (BOUVEAULT, *thèse*, S. 70). — Krystalle. Schmelzp.: 48—50°. Aeufserst löslich in Alkohol u. s. w. Sehr schwache Base. Wird von konz. HCl bei 120° zerlegt in CO_2, NH_3, Anilin und $CO(C_2H_5)_2$.

Cyanderivate des Anilins.

Cyananilin (**Oxalendiphenyldiamin**) $C_{14}H_{14}N_4 = (C_6H_5.NH_2)_2.(CN)_2 = \begin{matrix}NH:C.NH(C_6H_5)\\NH:C.NH(C_6H_5)\end{matrix}$. *D.* Man leitet Cyangas in eine Lösung von Anilin in 5—6 Thln. Weingeist (HOFMANN, *A.* 66, 129). Die nach etwa 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erhitzen von Oximinoäthyläther $C_2H_5O.C(NH).O(NH).OC_2H_5$ mit Anilin (SENF, *J. pr.* [2] 35, 515). — Blättchen. Schmelzp.: 210—220°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Nicht unzersetzt flüchtig. Cyananilin zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in Anilin, NH_3, Oxamid, Oxanilid und Phenyloxamid. Wässerige Alkalien sind ohne Wirkung (HOFMANN, *A.* 73, 183). Mit CH_3J entsteht viel Dimethylanilin. Salpetrige Säure erzeugt, bei Abwesenheit von Wasser (in Gegenwart von absol. Aether), Cyananilinnitrat; in Gegenwart von wässeriger Essigsäure entstehen Oxanilid, Phenylisocyanid und 2,4-Dinitrophenol (SENF, *J. pr.* [2] 35, 518).

Brom wirkt substituirend. In Gegenwart von absol. Alkohol bewirkt Natriumamalgam allmählich Spaltung in NH_3, Anilin und Ameisensäure. Mit Phenylcarbonimid entsteht Carbanilid; mit Phtalsäureanhydrid: Phtalanil (S.). Cyananilin liefert mit Hydroxylamin, in der Kälte, Oxaldiamidoxim CH.N.C(NH).C(NH_2):N.OH, in der Wärme entsteht aber die Verbindung OH.N:C(NH_2).C(NH.C_6H_5):N.OH. Beim Erhitzen mit CS_2 entstehen Phenylsenföl, CNSH und H_2S. — Zweisäurige Base, deren Salze aber nicht sehr beständig sind.

$C_{14}H_{14}N_4.2HCl$. Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl.2AuCl_3$. Löslich in Aether. — $C_{14}H_{14}N_4.2HBr$. — $C_{14}H_{14}N_4.2HNO_3$. *B.* Aus Cyananilin und verd. HNO_3 (Hofmann). Beim Einleiten von trockner salpetriger Säure in ein Gemisch aus Cyananilin und absol. Aether (Senf, *J. pr.* [2] 35, 517). — Schmilzt bei 192° unter heftiger Zersetzung, wobei Phenylisocyanid C_6H_5.NC auftritt. Ebenso wirkt Wasser.

p-Dibromcyananilin $C_{14}H_{12}Br_2N_4$ = NH:C(NH.C_6H_4Br).C(NH.C_6H_4Br):NH. *B.* Beim Erhitzen einer Eisessiglösung von Cyananilin mit Brom (Senf, *J. pr.* [2] 35, 525). Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von p-Bromanilin (Senf). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°. — $C_{14}H_{12}Br_2N_4.HBr.Br_2$. *B.* Aus Cyananilin, suspendirt in Chloroform von 0°, und überschüssigem Brom. — Gelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol. Bei Destilliren mit Wasserdampf wird Tribromanilin gebildet.

m-Dinitrocyananilin $C_{14}H_{12}N_6O_4$ = NH:C[NH.C_6H_4(NO_2)].C[NH.C_6H_4(NO_2)]:NH. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von m-Nitroanilin (Senf, *J. pr.* [2] 34, 530). — Braun.

Phenylharnstoffcyanid $C_9H_8N_4O$ = CO<N(C_6H_5).C:NH / NH——C:NH. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Phenylharnstoff, wie bei dem Thioderivat (s. u.) (Hector, *Privatmitth.*). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Phenylthioharnstoffcyanid $C_9H_8N_4S$ = CS<N(C_6H_5).C:NH / NH——C:NH. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine abgekühlte Lösung von 5 g Phenylthioharnstoff in 100 g Alkohol (Hector, *Privatmitth.*). Sowie ein Niederschlag entstanden, lässt man das Gemisch, im verstöpselten Kolben, einige Stunden stehen und kocht dann den gebildeten Niederschlag mit Alkohol aus. — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in NH_3 und Phenylthioparabansäure. — $C_9H_8N_4S.HNO_3$. Wird durch Wasser zersetzt.

Carbonylphenylthioharnstoffcyanid $C_{10}H_6N_4SO$ = CS<N(C_6H_5).C:N / NH——C:N>CO. *B.* Bei 24stündigem Stehen von Phenylthioharnstoffcyanid mit einer Benzollösung von $COCl_2$ (Hector). — Krystalle (aus Alkohol).

Cyananilid (Phenylcyanamid) $C_7H_6N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ = C_6H_5.NH.CN + $\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Trockenes Chlorcyan wird in eine Lösung von Anilin in wasserfreiem Aether geleitet und die vom Salmiak abfiltrirte Lösung verdunstet (Cloëz, Cahours, *A.* 90, 91). Entsteht auch beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenylthioharnstoff mit Bleioxyd (Hofmann, *B.* 3, 266). NH_2.CS.NH(C_6H_5) = CN.NH.C_6H_5 + H_2S. Aus Phenylhydroxylthioharnstoff, beim Erhitzen für sich oder besser beim Kochen mit Alkohol (Voltmer, *B.* 24, 379). — *D.* Man löst 50 g Phenylthioharnstoff in überschüssiger Kalilauge (von 33%), auf dem Wasserbade und setzt allmählich eine koncentrirte heifse Lösung von 125 Thln. krystallisirtem Bleizucker hinzu. Man filtrirt und neutralisirt das völlig erkaltete Filtrat vorsichtig mit Essigsäure (Berger, *M.* 5, 219; vgl. Rathke, *B.* 12, 773; Hofmann, *B.* 18, 3220). — Cyananilid hinterbleibt, beim Verdunsten seiner Lösung, als ein zäher Syrup. Bei längerem Stehen mit Alkohol wird es krystallinisch und schiefst dann (aus Aether) in langen Nadeln an (Feuerlein, *B.* 12, 1602). Aus der Lösung in Alkalien wird es, durch Essigsäure, in Blättchen gefällt (Rathke). Schmelzp.: 47° (H.). Schwer löslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet sich Phenylharnstoff ab. Ebenso bewirkt H_2S, in eine Benzollösung von Cyananilid eingeleitet, die Bildung von Phenylthioharnstoff (Weith, *B.* 9, 820). Verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach längerer Zeit, in das polymere Triphenylisomelamin. — $Ag.C_7H_5N_2$ (Hofmann, *B.* 18, 3223; vgl. Feuerlein; Berlinerblau, *J. pr.* [2] 30, 114). — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (Feuerlein). — $(C_7H_6N_2.2HCl)_2.PtCl_4$ (Hofmann, *B.* 18, 3222).

Phenylcyanamid und Acetamid. Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. Acetamid mit 2 Thln. Phenylcyanamid entstehen NH_3, CO_2, Acetanilid, die Basen $C_{39}H_{35}N_{11}$ und $C_{15}H_{16}N_6$ und ein unlöslicher Körper (Berger, *M.* 5, 453).

a. **Base** $C_{39}H_{35}N_{11}$ (?). *D.* Man erhält ein Gemisch aus 1 Thl. Acetamid und 2 Thln. Phenylcyanamid 2 Stunden lang in gelindem Sieden und kocht dann das Produkt mehrmals mit Wasser aus. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholischen Auszüge stark eingedampft und dann mit Salzsäuregas gesättigt. Hierbei fällt das Salz $C_{39}H_{35}N_{11}.2HCl$ nieder, das man nach 12 Stunden abfiltrirt, mit kaltem absolutem Alkohol wäscht und aus salzsäurehaltigem, heifsem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Die Lösung des Salzes in heifsem absoluten Alkohol wird mit Kalilauge versetzt (Berger, *M.* 5, 457). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Benzol. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240—250°, in NH_3, Anilin u. s. w. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit Brom scheidet sich bald ein körnig-krystallinischer, schwer löslicher Körper $C_{39}H_{29}Br_6N_{11}$ (?) aus. — $C_{39}H_{35}N_{11}.2HCl$. Krystallisirt (aus absolutem Alkohol) mit 3—4 Mol. Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die, über H_2SO_4, den Alkohol verlieren und dann bei 254—256° schmelzen.

b. **Base** $C_{15}H_{16}N_6$. *D.* Siehe die Base $C_{39}H_{35}N_{11}$. Das Filtrat vom Salze $C_{39}H_{35}N_{11}.2HCl$ wird mit fester Soda gesättigt, das gefällte Kochsalz abfiltrirt, das Filtrat stark eingeengt und dann mit viel Wasser versetzt. Die gefällte Base löst man in kochendem Eisessig und fällt die Lösung mit Wasser (Berger, *M.* 5, 467). — Flocken (aus Fuselöl). Schmelzp.: 212—213°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwierig in heifsem Benzol. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit $KMnO_4$ entsteht eine krystallisirte, bei 228° schmelzende Base $C_{15}H_{16}N_6O$. — $C_{15}H_{16}N_6.HCl$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 252°.

Polyphenylcyanamid $C_{21}H_{18}N_6$. a. ***Normales, 3-exo-Triphenylmelamin*** $C_6H_5.N:C\langle{NH.C(N.C_6H_5) \atop NH.C(N.C_6H_5)}\rangle NH$. *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von Cyanurchlorid mit Anilin und erhitzt den gebildeten Niederschlag mit Anilin auf 150° (Klason, *J. pr.* [2] 33, 294). Durch Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit Anilin (Hofmann, *B.* 18, 3218) oder beim Erhitzen von 1-eso-Triphenylmelamin mit Alkohol und etwas NH_3 auf 150° (Rathke, *B.* 21, 870). — Feine Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 225° (Kl.); 228° (H.). Sublimirt bei 360° unzersetzt. Schwer oder gar nicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; ziemlich löslich in siedendem Eisessig. Verbindet sich mit Säuren zu in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Salzen (Rathke). Wird von rauch. HCl gegen 200° in Cyanursäure und Anilin zerlegt. — $(C_{21}H_{18}N_6.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (Rathke).

b. ***1-eso-Triphenylmelamin*** $NH:C\langle{N(C_6H_5).C(N.C_6H_5) \atop NH \quad C(N.C_6H_5)}\rangle NH$. *B.* Durch Erhitzen des Aethylderivates des Triphenylthioammelins mit alkoholischem NH_3 auf 100° (Rathke, *B.* 21, 869). Der abgedampfte Röhreninhalt wird mit verd. HCl gelinde erwärmt, wodurch die Salze vom 3-exo-Triphenylmelamin, Diphenylmelamin und Anilin zurückbleiben, während 1-eso-Triphenylmelamin in Lösung geht und durch Na_2CO_3 gefällt werden kann. — Kleine Prismen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 221°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 125°, Triphenylammelin, und bei 160° Phenylisocyanursäure. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol und etwas NH_3, in 3-exo-Triphenylmelamin über. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich.

c. ***2-eso-Triphenylmelamin*** $NH:C\langle{N(C_6H_5).C(N.C_6H_5) \atop N(C_6H_5) \quad C(NH)}\rangle NH$. *B.* Man kocht Phenylthioharnstoff mit Alkohol (von 95%) und frisch gefälltem HgO, filtrirt, kocht das Filtrat 5—8 Stunden lang am Kühler und destillirt dann den Alkohol ab. Der überdestillirte Alkohol wird auf den Rückstand zurückgegossen, wobei dieser sich nicht klar auflösen darf. (Löst sich der Rückstand, so muss das Kochen mit Alkohol erneuert werden.) Man kocht nun ½ Stunde lang mit viel Alkohol und verdunstet die filtrirte Lösung. Der erhaltene Rückstand wird mit kaltem Alkohol gewaschen, in wenig $CHCl_3$ gelöst und mit Alkohol ausgefällt (Hofmann, *B.* 18, 3226). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$. Schwer löslich in siedendem Alkohol, bleibt aber, beim Erkalten, gröfstentheils gelöst. Sehr leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Koncentrirte Salzsäure erzeugt bei 100° Triphenylammelin (s. u.) und bei 150° Diphenyl-o-Isocyanursäure $C_{15}H_{11}N_3O_3$. — $C_{21}H_{18}N_6.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Sehr schwer lösliche Warzen. — $C_{21}H_{18}N_6.2HCl.2AuCl_3$. Amorpher, gelber Niederschlag. Krystallisirt, aus Alkohol, in Nadeln.

d. ***3-eso-Triphenylisomelamin*** $NH:C\langle{N(C_6H_5).C(NH) \atop N(C_6H_5).C(NH)}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von wasserhaltigem Phenylcyanamid im Wasserbade (Hofmann, *B.* 3, 267; 18,

3223). Durch Erhitzen des Aethylderivates des Triphenylthioammelins (S. 398) mit alkoholischem NH_3 auf 100° (RATHKE, *B.* 20, 1071). $C_{21}H_{16}N_5S.C_2H_5 + NH_3 = C_{21}H_{18}N_6 + C_2H_5.SH$. — Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei kurzem Kochen mit Salzsäure entsteht erst die Verbindung $C_{21}H_{17}N_5O$, dann die Verbindung $C_{21}H_{16}N_4O_2$ (s. u.) und zuletzt Triphenylisocyanurat. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 150° entstehen CN.SH, $C_6H_5.N.CS$, Triphenylthiammelin und 3-exo-Triphenylmelamin (RATHKE, *B.* 23, 1678). — $(C_6H_5.NH.CN)_3.2HCl.PtCl_4$. Kleine Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

Verbindung $C_{21}H_{16}N_4O_2 = NH.C\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5).CO \diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5).CO \diagup\end{smallmatrix}N(C_6H_5)$. *B.* Beim Kochen von Triphenylisomelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 18, 3225). $C_{21}H_{18}N_6 + 2H_2O = C_{21}H_{16}N_4O_2 + 2NH_3$. Man fällt die Lösung mit Kali. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 272°. — $(C_{21}H_{16}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Amorph.

Triphenylammelin $C_{21}H_{17}N_5O$. a. ***1,2,5-Derivat*** $NH(C_6H_5).C\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5).CO \diagdown \\ \diagdown N - C(NH) \diagup\end{smallmatrix}N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-eso-Triphenylmelamin mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 3229). $C_{21}H_{18}N_6 + H_2O = C_{21}H_{17}N_5O + NH_3$. Man fällt die Lösung durch Natron. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 265°. Wird durch HCl bei 150° in NH_3 und Diphenyl-o-Isocyanursäure gespalten.

b. ***1,2,4-Derivat*** $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH \quad - C(N.C_6H_5) \diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5).C(N.C_6H_5) \diagup\end{smallmatrix}NH$. *B.* Bei einstündigem Kochen des Aethylderivates des Triphenylthioammelins mit alkoholischer Kalilauge (RATHKE, *B.* 20, 1069). $C_{21}H_{16}N_5S.C_2H_5 + H_2O = C_{21}H_{17}N_5O + C_2H_5.SH$. Bei vierstündigem Erhitzen auf 140° von Tetraphenylmelamin mit rauch. HCl (RATHKE). — Wird aus den Salzen, durch Soda, in kleinen Blättchen gefällt. Schmelzp.: 275°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$. Löslich in Natronlauge. Liefert, beim Erhitzen mit rauch. HCl auf 150—160°, Phenylisocyanursäure $C_9H_7N_3O_3$.

Phenylmelamin $C_9H_{10}N_6 = NH(C_6H_5).(CN)_3.(NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chlorcyanamid mit Anilin auf 150° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 295). — Prismen, Schmelzp.: 284°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Das Hydrochlorid ist ziemlich schwer löslich. — $(C_9H_{10}N_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Phenylammelin $C_9H_9N_5O = C_6H_5.N\begin{smallmatrix}\diagup CO \quad - NH \diagdown \\ \diagdown C(NH).NH \diagup\end{smallmatrix}C:NH$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 185—190° von Dicyandiamid mit (1 Mol.) Carbanilid (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 11, 4). $C_2H_4N_4 + CO(NH.C_6H_5)_2 = C_9H_9N_5O + C_6H_5.NH_2$. — Pulver; mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Mineralsäuren und Natronlauge, schwerer in NH_3 und Soda, sehr schwer in kochendem Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit konc. HCl, in NH_3 und Phenylisocyanursäure. — $C_9H_9N_5O.HCl$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_9H_9N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $2C_9H_9N_5O.AgNO_3$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_9H_9N_5O.H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 125—130°.

Carboäthylphenylimid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5N:C:N.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer Benzollösung von Aethylphenylthioharnstoff $NH(C_2H_5).CS.NH(C_6H_5)$ mit PbO (WEITH, *B.* 8, 1530). — Glasige Masse, die nach monatelangem Stehen krystallinisch wird. Beim Einleiten von HCl in die Benzollösung fällt ein krystallinischer Niederschlag $(C_6H_5N.C.NC_2H_5).HCl$ aus. Beim Einleiten von H_2S entsteht Aethylphenylthioharnstoff. Verbindet sich mit Anilin zu Aethyldiphenylguanidin.

Aethylcyananilid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5.N(C_2H_5).CN$. CLOËZ und CAHOURS (*A.* 90, 94) leiteten Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Aethylanilin und erhielten Aethylcyananilid als unzersetzt bei 271° siedende Flüssigkeit von schwach basischem Charakter. Giebt ein Platindoppelsalz.

Carboallylphenylamid (**Allylcyananilid**?) $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5.N:C:N.C_3H_5$ (?). *B.* Beim Behandeln von Allylphenylthioharnstoff $NH(C_3H_5).CS.NH(C_6H_5)$ mit $Pb(OH)_2$ in alkoholischer Lösung (BIZIO, *J.* 1861, 497). — Seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_{10}N_2.HgCl_2$. Amorph. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, kleine Krystalle.

Diphenylcyanamid $C_{13}H_{10}N_2 = (C_6H_5)_2.N.CN$. *B.* Aus aa-Diphenylthioharnstoff und ammoniakalischer Silberlösung (WERNER, *B.* 26 [2] 607). — Grofse Prismen. Schmelzpunkt: 73—74°.

Bis-Diphenylcyanamid $[N(C_6H_5)_2.CN]_x$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in Diphenylamin, das über 250° erhitzt ist (WEITH, *B.* 7, 848). — Krystallisirt (aus Anilin)

in stumpfen Rhomboëdern. Schmelzp.: 292°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser, nur spurenweise löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 250° in CO_2, NH_3 und Diphenylamin. Anilin wirkt selbst bei 330° nicht ein.

Tetraphenylmelamin $C_{27}H_{22}N_6$ s. S. 353.

Hexaphenylmelamin $C_{39}H_{30}N_6 = [CN.N(C_6H_5)_2]_3$. *B.* Aus Cyanurchlorid und Diphenylamin (HOFMANN, *B.* 18, 3219). — Rhombische Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Verbindet sich nicht mit HCl. Wird von Salzsäure bei 200° in Diphenylamin und Cyanursäure zerlegt.

Carbodiphenylimid $C_{13}H_{10}N_2 = N(C_6H_5):C:N(C_6H_5)$. *B.* Beim Eintragen von HgO in eine heiſse Benzollösung von Thiocarbanilid (WEITH, *B.* 7, 10). Bei der Destillation von α-Triphenylguanidin, neben Anilin (WEITH, *B.* 7, 1306). $C_{19}H_{17}N_3 = C(N.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2$. Carbonylthiocarbanilid zerfällt, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in COS und Carbodiphenylimid (W. WILL, *B.* 14, 1486). $N(C_6H_5).C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle CO = COS + C(N.C_6H_5)_2$. — Syrup, erstarrt allmählich glasig. Siedep.: 330—331° (kor.). Geht beim Kochen mit Alkohol, rascher mit alkoholischer Salzsäure, in Carbanilid über. Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 175° entsteht Aethylisodiphenylharnstoff $C_6H_5.NH.C(OC_2H_5):N.C_6H_5$. H_2S in die Benzollösung geleitet, erzeugt Thiocarbanilid. Leitet man aber H_2S bei 170° über Carbodiphenylimid, so entstehen, neben Thiocarbanilid, α-Triphenylguanidin, Anilin und CS_2. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 140—150°, im Rohr, wird Phenylsenföl gebildet. Verbindet sich lebhaft mit Anilin zu α-Triphenylguanidin. Thiocarbanilid wirkt bei 150° ein unter Bildung von Phenylsenföl und α-Triphenylguanidin (WEITH, *B.* 9, 810). $C(N.C_6H_5)_2 + CS(NH.C_6H_5)_2 = C_6H_5.N.CS + CH_2(C_6H_5)_3N_3$. Dieselbe Umwandlung erfolgt viel rascher und schon bei 100°, wenn eine Benzollösung von Carbodiphenylimid mit Thiocarbanilid und alkoholischer Salzsäure versetzt wird. Ebenso entsteht, beim Erhitzen von salzsaurem Carbodiphenylimid mit Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ auf 140°, Carbanil und α-Triphenylguanidin. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 250° in CO_2 und Anilin gespalten (WEITH, *B.* 7, 851). — Carbodiphenylimid wandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure — und auch beim Stehen seiner Lösung in Benzol — in eine porzellanartige, später krystallinische Masse einer polymeren Verbindung um. Dieselbe schmilzt bei 168 bis 170°, löst sich nur sehr wenig in Benzol und den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{13}H_{20}N_2.HCl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung von Carbodiphenylimid. — Krystallinischer Niederschlag (vgl. *B.* 9, 816).

Carbodiphenylimid besteht aus 2 Isomeren (SCHALL, PASCHKOWETZKY, *B.* 25, 2886).

a. ***α-Oeliges Carbodiphenylimid.*** *B.* Man destillirt Carbodiphenylimid im Vakuum und extrahirt das Destillat mit Ligroïn, in welchem sich nur die ölige Modifikation löst (SCH., P.). — Geht, beim Reiben mit Alkohol, in die feste Modifikation über. Geht, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol, rasch in Carbanilid über.

b. ***β-Festes Carbodiphenylimid.*** *B.* Beim Verreiben der öligen Modifikation mit einem Tropfen Alkohol (SCH., P.). — Pulver. Schmelzp.: 158—160°. Siedep.: 235—236° bei 65 mm. Leicht schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in absol. Aether und Ligroïn. Geht, bei anhaltendem Erhitzen auf 110°, allmählich in die ölige Form über. Geht, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol, zum Theil in Carbanilid über.

Durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Carbodiphenylimid entsteht die ***γ-Modifikation*** desselben, die bei 96—98° schmilzt, amorph ist und sich leicht in absol. Alkohol löst (SCHALL, *Ph. Ch.* 12, 148). Geht, bei weiterem Erwärmen, in β-Carbodiphenylimid über (SCH., *B.* 26, 3064).

Hydrocyancarbodiphenylimid $C_{14}H_{11}N_3 = NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).CN$. *B.* Beim Einleiten von überschüssiger Blausäure in eine frisch bereitete Benzollösung von Carbodiphenylimid und 2—3tägigem Stehenlassen der Lösung in der Kälte; entsteht auch bei langem Kochen von Diphenylthioharnstoff mit Alkohol und $Hg(CN)_2$ (LAUBENHEIMER, *B.* 13, 2155). — Monokline Prismen (aus Alkohol); Nadeln (aus Benzol u. s. w.) Schmelzp.: 137°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und H_2SO_4. Gieſst man von der Lösung in Vitriolöl einige Tropfen in Wasser und versetzt mit Natronlauge, so entsteht eine intensiv blaugefärbte Lösung, deren Färbung allmählich verschwindet. Mit $AgNO_3$ entsteht kein Cyansilber. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in NH_3, Anilin und Oxalsäure.

Chlorocyananilid $C_{15}H_{12}ClN_5$. *B.* Aus festem Chlorcyan und Anilin (LAURENT, *A.* 60, 273). $2C_6H_5.NH_2 + C_3N_3Cl_3 = C_{15}H_{12}N_5Cl + 2HCl$. — Blätter (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen, in Salzsäure und den Körper $C_{15}H_{11}N_4$. Beim Behandeln mit Kali wird ein Körper $C_{14}H_{13}N_5O$ gebildet.

Phenylderivate des Hydroxylamins. **a-Phenyl-b-Oxyharnstoff** $C_7H_8N_2O_2$ = $NH(C_6H_5).CO.NH.OH$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und NH_3O, beide gelöst in Benzol (KJELLIN, *B.* 26, 2384). Beim Eintröpfeln von Phenylcarbonimid in stark überschüssiges Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 22, 1935). — Pulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 144°. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Alkalien. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Diphenyloxybiuret $C_{14}H_{13}N_3O_3$. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen $CO(NH.C_6H_5)_2$, Anilin, NH_3O und CO_2. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

a-Methyl-b-Phenyl-a-Oxyharnstoff $C_8H_{10}N_2O_2$ = $NH(C_6H_5).CO.N(CH_3).OH$. *B.* Aus $CH_3.NH.OH$ und $C_6H_5.N:CO$, gelöst in Aether (KJELLIN, *B.* 26, 2382). — Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93—94° (?). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt. Zerfällt, durch Kochen mit Natronlauge, in CO_2, Anilin, $CO(NH.C_6H_5)_2$ und $CH_3.NH.OH$.

a-Aethyl-b-Phenyl-a-Oxyharnstoff $C_9H_{12}N_2O_2$ = $NH(C_6H_5).CO.N(C_2H_5).OH$. *B.* Aus $C_2H_5.NH.OH$ und $CO:N.C_6H_5$, gelöst in Aether (KJELLIN, *B.* 26, 2381). — Krystalle (aus Ligroïn + Essigäther). Schmelzp.: 98°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkel blauviolett gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in CO_2, Anilin, $CO(NH.C_6H_5)_2$ und $C_2H_5.NH.OH$.

Diphenyloxybiuret $C_{14}H_{13}N_3O_3$ = $NH(C_6H_5).CO.N(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus a-Phenyl-b-Oxyharnstoff, durch Behandeln mit Phenylcarbonimid oder beim Kochen mit Alkohol (KJELLIN, *B.* 26, 2384). Beim Schütteln von Phenylcarbonimid mit einer kalten wässerigen Lösung von Hydroxylamin (E. FISCHER, *B.* 22, 1934). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 178°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in CO_2, NH_3O, Anilin und $CO(NH.C_6H_5)_2$. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Oxyphenylthioharnstoff $C_7H_8N_2OS$ = $NH(C_6H_5).CS.NH.OH$. *B.* Beim Schütteln von Phenylsenföl mit einer gut gekühlten, wässerigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (E. FISCHER, *B.* 22, 1935). — Krystallmasse. Schmilzt bei 108° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkalien; beim Kochen mit Alkalien wird Phenylcyanamid gebildet.

Verbindung $C_8H_{10}N_4O_2$ = $OH.N:C(NH_2).C(N.OH).NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erwärmen von Cyananilin mit Hydroxylamin (TIEMANN, *B.* 22, 1937). — Platten. Schmelzp.: 148°.

Pikrylhydroxylamin $C_6H_4N_4O_7$ = $C_6H_2(NO_2)_3.NH.OH$. *B.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäureäthylester mit einer koncentrirten wässerigen Hydroxylaminlösung (MICHAEL, BROWNE, *J. pr.* [2] 35, 359). — Gelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die wässerige Lösung wird durch die kleinste Menge NH_3 tief braun gefärbt.

Dipikrylhydroxylamin $C_{12}H_5N_7O_{13}$ = $[C_6H_2(NO_2)_3]_2N.OH$. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid) mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (MICHAEL, BROWNE). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 169,5°. Sublimirbar.

2. Basen C_7H_9N.

1. ***o-Toluidin, (2-Aminomethylphen)*** $CH_3.C_6H_4.NH_2$ ($CH_3:NH_2$ = 1:2). *B.* Durch Reduktion von o-Nitrotoluol; bei der Destillation von m-Amino-p-Toluylsäure mit Kalk (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 77). Bei 40stündigem Erhitzen auf 330—340° von 1 Thl. o-Kresol mit 1 Thl. NH_4Cl und 4 Thln. Chlorzinkammoniak (MERZ, MÜLLER, *B.* 20, 547). — *D.* Da es nur schwer gelingt, ein von p-Nitrotoluol freies o-Nitrotoluol darzustellen, so ist das aus Letzterem bereitete o-Toluidin meist verunreinigt durch p-Toluidin und wohl auch durch Anilin. Eine annähernde Trennung gelingt durch Ausfrieren des festen p-Toluidins. — Die Trennung des o-Toluidins vom p-Toluidin geschieht nach ROSENSTIEHL (*Bl.* 17, 7):

1. Durch Darstellung einer übersättigten Lösung der salzsauren Salze. Man giebt einen Krystall reinen o- oder p-Toluidinsalzes hinzu und bewirkt dadurch die Ausscheidung des einen oder anderen Salzes. — 2. Durch Destillation mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Schwefelsäure (3 Thle. Toluidin, 1 Thl. Schwefelsäure). Das p-Toluidin ist eine stärkere Base und bleibt daher vorzugsweise im Rückstande. — 3. Durch Umkrystallisiren der Dioxalate aus Wasser. Das o-Toluidinsalz ist bedeutend löslicher. Eine genaue Trennung erfolgt durch Behandeln der Dioxalate mit Aether, wodurch nur das o-Salz ausgezogen wird. Bei gröfseren Mengen an Basen löst man in Aether und fällt mit einer ätherischen Oxalsäurelösung. Erst fällt das p-Salz aus (IHLE, *J. pr.* [2] 14, 449). Ist das o-Toluidin stark p-toluidinhaltig, so löst man 10 Thle. desselben in einem heifsen Gemisch von 25 Thln. Wasser, $2^1/_2$ Thln. Oxalsäure und 6 Thln. kon-

centrirter Salzsäure. Man lässt auf 60° erkalten und filtrirt das reine p-Toluidinoxalat ab. Zum Filtrat fügt man 2 Thle. Oxalsäure, wodurch ein schon o-toluidinhaltiges Salz ausfällt. Giebt die kalte Lösung mit Oxalsäure keinen Niederschlag mehr, so ist nur noch sehr wenig p-Toluidin in Lösung (BINDSCHEDLER, *B.* 6, 448). — SCHAD (*B.* 6, 1361) löst rohes o-Toluidin in heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und krystallisirt das ausgeschiedene Salz zweimal aus kochendem Wasser um. o-Toluidinnitrat ist in Wasser schwerer löslich als p-Toluidin- und Anilinnitrat. Man setzt nun die Base in Freiheit, bindet sie an Salzsäure und krystallisirt das salzsaure Salz zweimal aus Wasser um. Dadurch werden höher siedende Basen entzogen. — o-Acettoluid lässt sich genau wie Acetanilid vom p-Acettoluid trennen, durch Lösen in Essigsäure und Versetzen mit Wasser (s. p-Toluidin).

Trennung von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Man versetzt die Hydrochloride der 3 Basen mit der äquivalenten Menge Na_2HPO_4 und erwärmt, wobei ein Theil des o-Toluidins, frei von Anilin und p-Toluidin, ausfällt. Beim Erkalten der warm abgegossenen Lösung krystallisiren die schwer löslichen Phosphate des Anilins und p-Toluidins. Gelöst bleibt saures o-Toluidinphosphat (LEWY, *Fr.* 23, 269; *B.* 19, 2728).

Quantitative Bestimmung von Anilin und (o + p)-Toluidin durch Titriren der Lösung der Basen in HBr und $KBrO_3$: REINHARDT, *Fr.* 33, 90. — Man löst in Aether und fällt das p-Toluidin mit Oxalsäure (s. p-Toluidin). Bestimmung von wenig p-Toluidin im o-Toluidin: HÄUSSERMANN, *Fr.* 26, 750. — Bestimmung von o-Toluidin, neben p-Toluidin, durch Ermittelung des spec. Gewichtes des Gemenges, Tabellen hierzu: LUNGE, *Fr.* 24, 459.

o-Toluidin ist eine bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep.: 197°. Siedepunkt und spec. Gewicht bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 657. Spec. Gew. = 1,003 bei 20,2° und 0,998 bei 25,5° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Siedep.: 198,4—198,5° bei 735,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 189). Wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0{,}4706 + 0{,}0_37.t$ (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 383). Verbrennungswärme = 963,8 Cal. (bei konst. Vol.) (PETIT, *A. ch.* [6] 18, 152). Beim Erhitzen mit 1,3-Chlorbrompropan entsteht zunächst das Salz $C_{13}H_{19}ClBrN.HBr$, dann Tetrahydro-o-Toluchinolin.

Reaktionen des o-Toluidins. o-Toluidin in Schwefelsäure ($H_2SO_4.H_2O$) gelöst, giebt mit einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4.H_2O$ eine blaue Färbung, die, beim Verdünnen mit Wasser, in ein beständiges Rothviolett übergeht (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 200). Giebt man zur Lösung von o-Toluidin in $H_2SO_4.H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht eine Orangefärbung (LORENZ, *A.* 172, 180). Zur ätherischen Lösung der Base wird ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung gegeben. Die wässerige Schicht färbt sich gelb bis braun. Bei Gegenwart von Anilin würde sie blau gefärbt sein. (Nachweis von Anilin neben o-Toluidin. Vgl. ROSENSTIEHL, *J.* 1876, 700). Der Aether wird abgehoben und mit verd. Schwefelsäure geschüttelt. Er färbt sich dadurch rothviolett (ROSENSTIEHL). — Fügt man zur Lösung eines p-Toluylendiaminsalzes eine Spur o-Toluidinsalz und dann $FeCl_3(K_2Cr_2O_7$ oder $MnO_2)$, so tritt eine grüne Färbung auf (Unterschied von p- und m-Toluidin) (NIETZKI, *B.* 10, 1157).

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 75. — $C_7H_9N.HCl + H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 37,4 Thle. (ROSENSTIEHL). Löslich in 1 Thl. Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 322. — $5(C_7H_9N.HCl) + CuCl_2$ (COMEY, *J.* 1887, 903). — $C_7H_9N.HBr$. Grofse, trimetrische (BERTRAM, *J.* 1882, 368) Prismen (STÄDEL, *B.* 16, 28). — $C_7H_9N.HJ$. Dünne, rhombische Prismen (STÄDEL). — $C_7H_9N.HNO_3$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19,2° lösen 10,01 Thle.; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 16,5° 23,5 Thle. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 7,8 Thle.; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 21,5° 1,6 Thle. — $C_7H_9N.H_2SO_4$ (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3313). — $C_7H_9N.H_3PO_4$ (LEWY, *B.* 19, 1718). Salze $(C_7H_9N)_2.H_3PO_4$ und $(C_7H_9N)_3.H_3PO_4$ existiren nicht. Versetzt man die Lösung von $C_7H_9N.H_3PO_4$ mit Anilin oder p-Toluidin, so wird freies o-Toluidin gefällt, weil sekundäre Phosphate des Anilins oder p-Toluidins entstehen (LEWY). $o\text{-}C_7H_9N.H_3PO_4 + 2C_6H_5.NH_2 = (C_6H_7N)_2.H_3PO_4 + o\text{-}C_7H_9N$. — Chloracetat $C_7H_9N.C_2H_3ClO_2$. Schmelzp.: 95° (REISSER, *B.* 21, 1260). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. — Das Oxalat bildet kleine Blättchen. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 2,38 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 21° 2,68 Thle.; 100 Thle. käuflichen Aethers lösen bei 21° 0,65 Thle. — $(C_7H_9N)_4.4HCN.Fe(CN)_2$ (EISENBERG, *A.* 205, 271). — Benzolsulfonsaures Salz $C_7H_9N.C_6H_6SO_3$. Wollige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 137° (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* 10, 135). Löslich in 30 Thln. kaltem Wasser und in 1½ Thln. Alkohol. Unlöslich in CS_2 und Benzol. — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_7H_9N.C_7H_8SO_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 180° (NORTON, OTTEN, *Am.* 10, 144).

Additionsprodukte. $3C_7H_9N + 2SiFl_4$. Sublimirt unzersetzt, und ohne vorher zu schmelzen (COMEY, JACKSON, *Am.* 10, 172). — $(C_7H_9N)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Krystallinischer

Niederschlag (BIBANOW, *J.* 1874, 747; LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 513). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Aether. — $C_7H_9N.CdCl_2$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (LACHOWICZ, *M.* 10, 898). — $C_7H_9N.HgCl_2$ (LACHOWICZ, *M.* 10, 893). — $2C_7H_9N.HgCl_2$ (?). Krystallinisch. Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei 113—115° (KLEIN, *B.* 11, 744). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — $2C_7H_9N.HgBr_2$. Blätterige Krystalle. Schmelzp.: 103—104° (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_7H_9N.HgJ_2$. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 40—50° (KLEIN). — $4C_7H_9N + AgNO_3$; — $5C_7H_9N + AgNO_3$ (L., *M.* 10, 887). — $3C_7H_9N + 2CuSO_4 + H_2O$ (L., *M.* 10, 894). — $CH_3.C_6H_4.NH_2.HSCN.Cr(NH_3)_2(SCN)_3$ (bei 100°) (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 362).

LEEDS (*J.* 1882, 503) stellte folgende Salze dar: $2C_7H_9N.ZnBr_2$. — $2C_7H_9N.ZnJ_2$. — $2C_7H_9N.CdJ_2$. — $2C_7H_9N.HgCl_2$. — $2C_7H_9N.Hg(CN)_2$. — $2C_7H_6N.MnCl_2$.

Chlortoluidin $C_7H_8ClN = CH_3.C_6H_3Cl.NH_2$. a. ***4-Chlorderivat.*** *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-2-Nitrotoluol (GOLDSCHMIEDT, HÖNIG, *B.* 19, 2441; vgl. ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). — Aus 2,4-Dinitrotoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 337). — Schmelzp.: 21—22°; Siedep.: 237° bei 722 mm. — $C_7H_8ClN.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Feine gelbe Nadeln.

b. ***5-Chlorderivat.*** *B.* Durch Chloriren von o-Acettoluid u. s. w. (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 317). — Krystalle. Schmelzp.: 29—30°; Siedep.: 236—238° bei 730 mm (L., KL.).

c. Dasselbe (?) ***Chlortoluidin*** entsteht, neben o-Toluidin, beim Behandeln von o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 81). — Blättchen. Schmelzp.: 29,5°. Siedep.: 241°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Kleine Tafeln. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 3,71 Thle. Salz.

Dichlortoluidin $C_7H_7Cl_2N = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH_2$. a. ***3,5-Dichlortoluidin.*** *B.* Beim Kochen einer Lösung von 3,5-Dichlor-2-Acettoluid in 120 ccm Alkohol mit einer Lösung von 60 g KOH in 75 ccm Wasser (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 292). — Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53°.

b. ***4,6-Dichlortoluidin*** (?). B. Durch Reduktion von Dichlornitrotoluol (WROBLEWSKI, *A.* 168, 213). — Blätter. Schmelzp.: 88°; Siedep.: 259°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Trichlortoluidin $C_7H_6Cl_3N = CH_3.C_6HCl_3.NH_2$. a. ***2,3,4-Trichlortoluidin.*** *B.* Aus 2,3,4-Trichlornitrotoluol mit salzsaurem Zinnchlorür (SEELIG, *A.* 237, 142). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 105°.

b. ***3,4,6-Trichlortoluidin.*** *B.* Aus 2,4,5-Trichlornitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *A.* 187, 278). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91° (SCH.); 94—95° (SEELIG, *A.* 237, 141). Färbt sich bei einigem Stehen rosa; die Färbung verschwindet auf Zusatz von viel Alkohol.

Das **Benzoylderivat** schmilzt bei 213° (SCHULTZ).

Bromtoluidin $C_7H_8BrN = CH_3.C_6H_3Br.NH_2$. a. ***3-Brom-2-Toluidin.*** *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-2-Nitrotoluol (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Flüssig. Giebt mit Brom Dibrom-o-Toluidin (Schmelzp.: 46°). Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°, dasselbe Dibromtoluidin und daneben Bromtoluidin (Schmelzp.: 55°).

b. ***4-Brom-2-Toluidin.*** *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-2-Nitrotoluol (KÖRNER, *Z.* 1869, 636; HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 298; vgl. WROBLEWSKI, *A.* 168, 177). Aus Dinitrotoluol durch Ueberführung in 2-Nitro-p-Toluidin und Austausch der NH_2-Gruppe gegen Br und der NO_2-Gruppe gegen NH_2 (HEINEMANN, *A.* 158, 340). — Blätter. Schmelzp.: 32° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 799). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253—257°. — $C_7H_8BrN.HCl$. Rhombische, sechsseitige Tafeln (H., R.). — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange, rhombische Tafeln. 1000 Thle. Wasser von 11,5° lösen 8,27 Thle. (WROBLEWSKI) und bei 17° 9 Thle. Salz (HEINEMANN). — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4$. Schwer lösliche Blätter.

c. ***5-Brom-2-Toluidin.*** *B.* Beim Bromiren von o-Toluidin (WROBLEWSKI, *A.* 168, 162). Aus 5-Brom-2-Nitrotoluol (GRETE, *A.* 177, 249). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,5° (ALT, *A.* 252, 321); 58° (NIEMENTOWSKI, *B.* 25, 869). Siedep.: 240°. — $C_7H_8BrN.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8BrN.HBr$. Perlmutterglänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 280° (N.). Sehr schwer löslich in siedendem Eisessig, leichter in Fuselöl. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 183°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 4,92 Thle. (W.). — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$ (ALT). Blättchen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. — Oxalat $(C_7H_8BrN)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (G.).

3,5-Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf (4 Mol.) in salzsaures o-Toluidin (WROBLEWSKI, *A.* 168, 187). Beim Kochen von Bromacetdibrom-o-Toluid $CH_3.C_6H_2Br_2.NH.C_2H_2BrO$ mit überschüssigem alkoholischen Kali (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 288). Findet sich in den Mutterlaugen von der

Darstellung des Bromacetdibromtoluids (s. d.). — Nadeln. Schmelzp.: 50° (W.; MÖHLAU, ÖHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 478; vergl. NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 966; A., W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verbindet sich nur mit koncentrirten Mineralsäuren. — $(C_7H_7Br_2NHCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (A., W.). Hält $1^1/_2 H_2O$ (CLAUS, IMMEL, *A.* 265, 70).

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N = CH_3.C_6HBr_3.NH_2$. *B.* Aus o-Toluidin und Brom (GERVER, *A.* 169, 379). — Schmelzp.: 105—106°. — Durch Zusatz von Brom zu o-Toluidindisulfonsäure erhielt GERVER ein mit obigem übereinstimmendes Tribromtoluidin, das aber bei 112° schmolz. — NEVILLE und WINTHER erhielten durch Bromiren von o-Toluidin nur Dibromtoluidin.

4-Jodtoluidin $C_7H_8JN = CH_3.C_6H_3J.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Jod-1-Nitrotoluol (HEINEMANN, *A.* 158, 338). — Nadeln. Schmelzp.: 48—49°. Siedet unter starker Zersetzung bei 273°. — $C_7H_8J.HNO_3$. Blättchen. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 9,5 Thle. Salz.

3,5-Dibrom-4-Jodtoluidin $C_7H_6Br_2JN = CH_3.C_6HBr_2J.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Dibromjodnitrotoluol (Schmelzp.: 69°) (WROBLEWSKI, *A.* 192, 210). — Nadeln. Schmelzpunkt: 64°. Wird von Natriumamalgam in o-Toluidin übergeführt.

5-Nitrosotoluidin $C_7H_8N_2O = CH_3.C_6H_3(NO).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Nitroso-o-Kresol mit 5 Thln. NH_4Cl und 15 Thln. trocknem Ammoniumacetat (MEHNE, *B.* 21, 731). — Kleine, grüne Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 115—116° unter schwacher Verpuffung. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, heifsem Benzol und $CHCl_3$, sehr wenig in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronlauge, in NH_3 und Nitrosokresol. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Toluchinondioxim $CH_3.C_6H_3(N.OH)_2$.

Nitrotoluidin $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH_2$. a. ***3-Nitrotoluidin.*** *B.* Das Acetylderivat entsteht, neben dem Acetylderivat des 5-Nitrotoluidins, beim Eintragen von 40 g o-Acettoluid in ein, durch Eis gekühltes, Gemisch von 150 g rauchender Salpetersäure und 50 g Eisessig (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 240). Man lässt einige Stunden stehen, fällt dann mit Wasser, löst den Niederschlag in Alkohol, kocht die Lösung einige Minuten lang mit (1 Mol.) Kalilauge und fällt hierauf mit $^1/_3$ Vol. heifsem Wasser. Hierbei fällt 5-Nitrotoluidin in Nadeln aus, während 3-Nitroacettoluid in Körnern ausfällt, die man durch Absieben von den Nadeln befreit. Die Körner des Nitroacettoluids werden durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure zerlegt. — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol von 45%). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Acetnitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Siehe 3-Nitrotoluidin (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 241). — Krystallkörner. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether.

b. ***4-Nitrotoluidin.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. o-Toluidin in (10 Thln.) Vitriolöl mit einem Gemisch aus (1 Mol.) koncentrirter HNO_3 und Vitriolöl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 265, 268). Entsteht, neben dem 6-Nitroderivat, beim Nitriren von Phtalyl-o-Toluid und Verseifen der gebildeten Phtalylnitrotoluide (STÄDEL, *A.* 225, 385). Entsteht, neben 2-Nitro-4-Toluidin, beim Behandeln von 2,4-Dinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Wärme (GRAEFF, *A.* 229, 343). Beim Behandeln von 2,4-Dinitrotoluol mit $SnCl_2$ und einer alkoholischen Lösung von HCl (ANSCHÜTZ, HEUSLER, *B.* 19, 2161). Bei mäfsigem Erwärmen von 2,4-Toluylendiamin mit Na_2O_2 (gelöst in Wasser) (O. FISCHER, TROST, *B.* 26, 3085). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 107° (N., C.); 109° (STÄDEL); 104—105° (A., H.). Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Natriumnitrit erzeugt, in saurer Lösung, 4-Nitro-o-Kresol und Nitroindazol $C_7H_5N_2(NO_2)$. Schmeckt sehr süfs. Mit Natriumamalgam entsteht Azoxytoluidin. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Gelbliche Blätter.

c. ***5-Nitrotoluidin.*** *B.* Das Acetylderivat entsteht beim Eintragen von o-Acettoluid in Salpetersäure von 45° B. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). — Citronengelbe, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Verbindet sich nicht mit Säuren.

d. ***6-Nitrotoluidin.*** *B.* Durch partielle Reduktion des 2,6-Dinitrotoluols (CUNERTH, *A.* 172, 223). Entsteht auch beim Behandeln von o-Toluidin mit $HNO_3 + H_2SO_4$ (GREEN, LAWSON, *Soc.* 59, 1014). — *D.* Trennung von 2-Nitro-4-Toluidin: BERNTHSEN, *B.* 15, 3018. — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 91,5°. Geschmacklos. Löslich in etwa 75 Thln. siedenden Wassers. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (ULLMANN, *B.* 17, 1959). — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Lange, flache, glasglänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser. Verliert, beim Waschen mit Wasser, Säure (ULLMANN).

3,5-Dinitrotoluidin $C_7H_7N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Dinitro-o-Kresoläthyläther oder Dinitro-o-Kresol-p-Nitrobenzyläther mit alkoholischem Ammoniak (STÄDEL, *A.* 217, 183, 184). Bei 20stündigem Erhitzen auf 175—185° von 3 g Dinitro-o-Kresol mit 10 ccm Ammoniak (von 27%) (BARR, *B.* 2, 1543). — Gelbe Säulen, oder breite, lange Tafeln. Schmelzp.: 208°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, löslich in über 100 Thln. siedendem Toluol. Indifferent. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat.

Chlornitrotoluidin $C_7H_7ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2)NH_2$. a. ***5-Chlor-3-Nitrotoluidin.*** *B.* Entsteht, neben 5-Chlor-4-Nitro-2-Toluidin, bei sechsstündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. 5-Chlor-2-Toluidinnitrat in 25 Thln. Schwefelsäure (von 66%) (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 295). Beim Eingießen der Lösung in Eiswasser scheidet sich nur das 4-Nitroderivat aus. — Gelbe, metallglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***5-Chlor-4-Nitrotoluidin.*** *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-2-Toluidinnitrat mit Vitriolöl (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 295). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 128°.

Bromnitrotoluidin $C_7H_7BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH_2$. ***5-Brom-3-Nitrotoluidin.*** *B.* o-Acettoluid wird bromirt und dann das Brom-o-Acettoluid in rauchende Salpetersäure eingetragen. Man zerlegt die Acetylverbindung durch Kochen mit Kalkmilch (WROBLEWSKI, *A.* 192, 206). — Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 139° (W.); 143° (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 969).

b. ***3-Brom-5-Nitrotoluidin.*** *B.* Durch Bromiren von 5-Nitro-o-Toluidin (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 180,3—181,3°.

Alkylderivate des o-Toluidins. **Methyltoluidin** $C_8H_{11}N = C_7H_7.NH(CH_3)$. *D.* Aus Nitrosomethyltoluidin mit Zinn und Salzsäure (NÖLTING, u. A., *B.* 11, 2279). Beim Erhitzen auf 200—210° von o-Tolylglycin (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 303). — Siedepunkt: 207—208°; spec. Gew. = 0,973 bei 15°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (A., W.).

5-Nitrosomethyltoluidin $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_3(NO).NH(CH_3)$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von o-Tolylmethylnitrosamin $CH_3.C_6H_4.N(NO).CH_3$ mit alkoholischer Salzsäure (KOCK, *A.* 243, 308). Man fällt die Lösung durch NH_3. — Moosgrüne, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 151°. Wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Methylamin und Nitroso-o-Kresol zerlegt. — $C_8H_{10}N_2O.HCl + H_2O$. Gelbe Würfel. Schmelzp.: 110°.

5-Nitro-2-Methyltoluidin $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(CH_3)$. *B.* Bei der Oxydation einer verdünnten Lösung von 5-Nitroso-o-Methyltoluidin mit $KMnO_4$ (KOCK, *A.* 243, 309). Entsteht, neben 5-Nitro-2-Dimethyltoluidin, bei 8—10stündigem Erhitzen auf 110° von 60 g 5-Nitro-2-Toluidin mit 150 g CH_3J, 180 ccm Holzgeist und 35 g NaOH (BERNTHSEN, *B.* 25, 3131). Man kocht das Produkt 12 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid, gießt in Wasser und destillirt im Dampfstrom, wobei nur Nitrodimethyltoluidin übergeht, während das Acetylderivat des Nitromethyltoluidins zurückbleibt. — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Fast unlöslich in verdünnter H_2SO_4. Bildet mit H_2SO_4 kein Sulfat.

5-Nitrotolyl-2-Methylnitrosamin $C_8H_9N_3O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(NO)CH_3$. Krystallinisch erstarrendes Oel. Schmelzp.: 65° (BERNTHSEN).

3,5-Dinitro-o-Tolylmethylnitramin $C_8H_8N_4O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dimethyl-o-Toluidin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,5) (ROMBURGH, *R.* 3, 396). Man fällt die hellgelb gewordene Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 119—120°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigäther, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol, wenig in Aether, CS_2 und in kochendem Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit 5procentiger Kalilauge. in Methylamin und Dinitro-o-Kresol. Wird von Sn und HCl in in die Base $CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.NH.CH_3$ umgewandelt.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat (THOMSEN, *B.* 10, 1586; NÖLTING, *B.* 11, 2279). — Flüssig. Siedep.: 183°. Liefert mit Formaldehyd und Chlorzinklösung eine Base $CH_2[CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_3Fe(CN)_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Dimethylbromtoluidin $C_9H_{12}BrN = CH_3.C_6H_3Br.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine eisessigsaure Lösung von Dimethyltoluidin; durch Erhitzen von 5 Thln. Brom-o-Toluidin mit 10 Thln. Holzgeist und 8 Thln. Salzsäure auf 180—200° (MICHLER, SAMPAIO, *B.* 14, 2172). — Flüssig. Siedep.: 244—245°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, in der Kälte, Tetramethyldiamino-o-Ditolyl (Schmelzp.: 80°). Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200° entsteht sehr wenig Dibromtetramethyldiaminoditolyl.

5-Nitro-2-Dimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *B.* Siehe 5-Nitro-2-Methyltoluidin (Bernthsen, *B.* 25, 3133). — Täfelchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 47,5°. Sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol, Aether u. s. w. Ziemlich leicht löslich in verdünnter H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,15) (Trennung von der Monomethylverbindung).

Trimethyltoluidinjodid $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7.N(CH_3)_3J$. *B.* o-Toluidin wird wiederholt mit Methyljodid behandelt (Thomsen, *B.* 10, 1586). Beim Erhitzen von Trimethylanilinjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230° (Hofmann, *B.* 10, 1585). — Nadeln.

Aethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7.NH(C_2H_5)$. Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 213 bis 214° (Reinhardt, Städel, *B.* 16, 31). Siedep.: 204—206°; spec. Gew. = 0,9534 bei 15,5° (Norton, *Am.* 7, 118).

Nitrosoderivat $C_9H_{12}N_2O$. a. ***Aethyltolylnitrosamin*** $C_7H_7.N(NO,C_2H_5)$. Dunkles Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (Norton, *Am.* 7, 119).

b. ***Aethyl-5-Nitrosotoluidin*** $CH_3.C_6H_3(NO).NH.C_2H_5$. *B.* Beim Stehen von Aethyltolylnitrosamin mit absolutem Alkohol, der vorher mit Salzsäuregas gesättigt war (O. Fischer, Hepp, *B.* 19, 2994). — Grüne Blättchen mit blauem Schimmer (aus Benzol). Schmelzpunkt: 140°.

5-Nitro-2-Aethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben wenig 5-Nitro-2-Diäthyltoluidin, aus 5-Nitro-2-Toluidin, mit C_2H_5J, Alkohol und NaOH (Bernthsen, *B.* 25, 3137). Man trennt die beiden Basen durch Umkrystallisiren aus wenig heifsem Alkohol, wobei fast nur das Diäthylderivat in Lösung bleibt. Letzteres befreit man, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid, vom Rest des Monoäthylderivats. — Grofse, dunkelgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,15).

Dinitro-o-Tolyläthylnitramin $C_9H_{10}N_4O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthyl-o-Toluidin mit rauchender Salpetersäure (Romburgh, *R.* 3, 402). — Krystalle. Schmelzp.: 71—72°.

Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = C_7H_7.N(C_2H_5)_2$. Siedep.: 208—209° bei 755 mm (Reinhardt, Städel, *B.* 16, 31). Siedep.: 210° (i. D.) bei 768 mm (Romburgh, *R.* 3, 402). — $C_{11}H_{17}N.HJ + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 72—73° (Norton, *Am.* 7, 119).

5-Nitro-2-Diäthyltoluidin $C_{11}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe 5-Nitro-2-Aethyltoluidin (Bernthsen, *B.* 25, 3137). — Oel. Leicht löslich in verdünnter H_2SO_4.

Propyltoluidin $C_{10}H_{15}N = CH_3.C_6H_4.NH.C_3H_7$. *B.* Bei rascher Destillation von α-o-Toluidobuttersäure (Bischoff, Mintz, *B.* 25, 2319). — Oel. Siedep.: 230° bei 766 mm.

Base $C_{13}H_{19}ClBrN$ (?) $= CH_3.C_6H_4.N\langle{}^{C_3H_6Cl}_{C_3H_6Br}$ oder $C_{13}H_{19}Br_2N$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 9stündigem Kochen von 10 ccm o-Toluidin mit 50 ccm 1,3-Chlorbrompropan (Pinkus, *B.* 25, 2804). — $C_{13}H_{19}ClBrN.HBr$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°.

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = C_7H_7.NH(C_6H_5)$. *B.* Entsteht, neben Diphenylamin und Ditolylamin, beim Erhitzen von o-Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 280° (Girard, Willm, *Bl.* 25, 248). Bei achtstündigem Erhitzen auf 390° von 1 Thl. Brombenzol mit 3 Thln. o-Toluidin und 8 Thln. Natronkalk (Merz, Paschkowezky, *J. pr.* [2] 48, 461). — Schmelzp.: 41°. Siedep.: 305° (i. D.) bei 727,5 mm (Graebe, *A.* 238, 363). Giebt mit Salpetersäure eine violettblaue Färbung.

2,4-Dinitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol und o-Toluidin (Leymann, *B.* 15, 1236). — Schmelzp.: 101—102°.

Phenyl-3,5-Dinitro-2-Toluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-3,5-Dinitrotoluol und Anilin (Nietzki, Rehe, *B.* 25, 3007). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 169°.

Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$. *B.* Siehe Phenyltoluidin (Girard, Willm). Aus o-Kresol, Chlorzinkammoniak und NH_4Cl bei 330—340° (Merz, Müller, *B.* 20, 547). — Flüssig. Siedep.: 312° (i. D.) bei 727,5 mm (Graebe).

o-Tolyldiamine. **Aethylentolyldiamin** $C_9H_{14}N_2 = NH_2.C_2H_4.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von o-Toluidoäthylphtalimid mit Salzsäure (Newman, *B.* 24, 2195). — Oel. Siedet gegen 267°. Das Hydrochlorid schmilzt bei 168—173°. — Pikrat $C_9H_{14}N_2.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Grüne Nadeln. Schmelzp.: 148°.

Aethylenditolyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_2H_4(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Entsteht, neben Diäthylenditolyldiamin, beim Kochen von (2 Mol.) o-Toluidin mit (1 Mol.) Aethylenbromid (Mauthner, Suida, *M.* 7, 231; Colson, *Bl.* 48, 799; Bischoff, Hausdörfer, *B.* 23, 1982). — *D.* Man

erhitzt (50 g) o-Toluidin mit (25 g) entwässertem Natriumacetat auf 120°, fügt (44 g) $C_2H_4.Br_2$ hinzu und erhitzt, unter Umrühren, 15 Minuten lang auf 140° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2031). Man versetzt das Produkt mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei sich das Monoäthylenderivat löst und das Diäthylenderivat ungelöst bleibt. — Große Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig. Löslich in 7 Thln. Aether und in 10 Thln. kaltem Alkohol (C.). Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Indol. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$. Wenig löslich in Wasser (C.). — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{16}H_{20}N_2.2HBr$. Krystalle (C.). — $C_{16}H_{20}N_2.H_2SO_4$ (bei 100°).

Diäthylenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = (C_2H_4)_2(N.C_7H_7)_2$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Siehe Aethylenditolylamin (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 233). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (M. S.); 174° (BISCHOFF, *B.* 22, 1781). Schwer löslich in Alkohol. Liefert, mit HNO_2, ein bei 282° schmelzendes Dinitroderivat $C_{18}H_{16}N_4O_4$ (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1982). Liefert, beim Kochen mit Zinkstaub, Indol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen von (10 g) Aethylenditolyldiamin mit (34 g) Chloressigsäure und (3,4 g) entwässertem Natriumacetat auf 160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2031). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153,5—154,5°.

Propylenditolyldiamin $C_{17}H_{22}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 150—160° von 65 g o-Toluidin mit 30 g 1,2-Dibrompropan (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3276). — Oel. Siedep.: 250—265° bei 70 mm; 280° bei 120 mm.

Trimethylen-o-Tolyldiamin $C_{10}H_{16}N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine kochende Lösung von o-Tolylpyrazolin $C_{10}H_{12}N_2$ in absol. Alkohol (BALBIANO, *G.* 18, 372). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 280—282°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$. Feine Nadeln. Schmilzt bei 224° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $C_{10}H_{16}N_2.C_2H_4O_4$. Feine Nadeln. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 194—196°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Methandi-o-Tolylamidin, Ditolylformamidin $C_{15}H_{16}N_2 = N(C_7H_7).CH.NH(C_7H_7)$. *B.* Bei längerem Kochen von o-Formotoluid für sich; aus Formotoluid, o-Toluidin und PCl_3 (LADENBURG, *B.* 10, 1260). Beim Erwärmen von Formotoluid mit P_2S_5 (SENIER, *B.* 18, 2294). Durch Erhitzen von o-Tolylisocyanid mit o-Toluidin auf 200° (NEF, *A.* 270, 312). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Unlöslich in verdünnter Natronlauge. Löst sich in verdünnter Salzsäure erst beim Kochen. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — Bromid $C_{15}H_{16}N_2.Br_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Methanditolylamidin in CS_2 (LADENBURG). — Gelbe Prismen (aus Eisessig).

Aethandi-o-Tolylamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7).NH(C_7H_7)$. *B.* Aus o-Toluidin, Eisessig und PCl_3 (LADENBURG, *B.* 10, 1262). Aus Acet-o-Toluidimidchlorid und o-Toluidin (WALLACH, *A.* 214, 208). Durch Erhitzen von o-Acettoluid mit salzsaurem o-Toluidin; durch Behandeln von Aethylisothiacet-o-Toluid mit o-Toluidin, in der Kälte (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 148). — Nadeln. Schmelzp.: 136° (W., W.); 140,5° (L.). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure. — $C_{16}H_{18}N_2.HCl$ (W.). — $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

o-Carboditolylimid $C_{15}H_{14}N_2 = C(N.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Alkylderivate des Di-o-Tolylthioharnstoffes (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1317). $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.CH_3 = C(N.C_7H_7)_2 + CH_3.SH$. — Amorph. Siedet oberhalb 300°. Leicht löslich in Benzol. Liefert mit verd. HCl Di-o-Tolylharnstoff. — Das salzsaure Salz krystallisirt.

o-Tolyltriamine. **Di-o-Tolylguanidin** $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Entschwefeln von Ditolylthiocarbamid mit Bleizucker und Kali, in Gegenwart von NH_3 (BERGER, *B.* 12, 1855). — Krystalle. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Aether. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{17}H_{17}N_5 = C_{15}H_{17}N_3(CN)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine ätherische Lösung von Ditolylguanidin (BERGER). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 173,5—174,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Phenylditolylguanidin $C_{21}H_{21}N_3$. a. ***Symmetrisches*** $N(C_6H_5).C(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus Carbodi-o-Tolylimid und Anilin; aus Di-o-Tolylthioharnstoff mit Anilin und PbO (HUHN, *B.* 19, 2412). — Platte Körner (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{21}H_{21}N_3.HCl$. Große Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{21}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln.

2. ***Unsymmetrisches*** $N(C_7H_7).C(NH.C_6H_5).NH(C_7H_7)$. *B.* Aus Carbophenyl-o-Tolylimid und o-Toluidin; aus Phenyl-o-Tolylthioharnstoff mit o-Toluidin und PbO (HUHN, *B.* 19, 2411). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol,

Aether und Benzol. — $C_{21}H_{21}N_3.HCl$. Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{21}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln.

β-Phenyldi-o-Tolylguanidincyanid $C_{23}H_{21}N_5$. *B.* Beim Kochen von Di-o-Tolylguanidincyanid mit Anilin (Berger, *B.* 13, 994). — $C_{23}H_{21}N_5.HCl + H_2O$. Braunrothe, feine Nadeln mit violettem Flächenschimmer (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 100°. Aeuſserst schwer löslich in heiſsem absoluten Alkohol.

Tri-o-Tolylguanidin $C_{22}H_{23}N_3 = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus o-Ditolylharnstoff, o-Toluidin und PCl_3; durch Erhitzen von o-Ditolylthioharnstoff mit o-Toluidin oder mit o-Toluidin, Alkohol und PbO (Girard, *B.* 6, 445). — Blättchen. Schmelzp.: 130—131° (Berger, *B.* 12, 1857). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit CS_2 bei 180° in Di-o-Tolylthioharnstoff und o-Tolylsenföl. — $(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ (Berger).

Cyanid $C_{24}H_{23}N_5 = C_{22}H_{23}N_3(CN)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine ätherische Lösung von Tritolylguanidin und Verdunsten der Lösung im Vakuum (Berger, *B.* 12, 1857). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Löst sich leicht in kaltem Alkohol und wird daraus durch Wasser harzig gefällt.

Säurederivate des o-Toluidins.

o-Thionyltoluidin $C_7H_7NSO = CH_3.C_6H_4.N:SO$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem o-Toluidin mit Thionylchlorid und Benzol (Michaëlis, *A.* 274, 226). — Flüssig. Siedep.: 184° bei 100 mm.

Thionyl-5-Brom-2-Toluidin $C_7H_6BrNSO = CH_3.C_6H_3Br.N:SO$. Prismen oder Rhomboëder (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50° (Michaëlis, *A.* 274, 231).

Di-o-Toluidophosphorsäure $C_{14}H_{17}N_2PO_2 = OH.PO(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Man tröpfelt 25 g $POCl_3$ in 50 g o-Toluidin, kocht und gieſst in Wasser (Rudert, *B.* 26, 567). Man erwärmt das gefällte Chlorid mit verd. Natronlauge und fällt die Lösung mit HCl. — Krystallpulver. Schmelzp.: 95°. Schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn und Benzol. — $Ba(C_{14}H_{16}N_2PO_2)_2$. Niederschlag; Nadeln (aus Wasser).

Orthophosphorsäure-o-Toluid $C_{21}H_{24}N_3PO = PO(NH.C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 16,6 g $POCl_3$ in 70 g o-Toluidin (Rudert, *B.* 26, 565). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, fast unlöslich in Aether und Benzol.

Orthophosphorsäure-Brom-o-Toluid $C_{21}H_{21}Br_3N_3PO = PO(NH.C_6H_3Br.CH_3)_3$. *D.* Durch Erhitzen von o-Phosphorsäure-o-Toluid mit wenig Wasser und überschüssigem Brom (Rudert, *B.* 26, 566). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 253°.

Orthothiophosphorsäure-o-Toluid $C_{21}H_{24}N_3PS = PS(NH.C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Beim Eintröpfeln, unter Erhitzen, von 17 g $PSCl_3$ in 64 g o-Toluidin (Rudert, *B.* 26, 569). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 134,5°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Silicotetratolylamid $C_{28}H_{32}N_4Si = Si(NH.C_7H_7)_4$. *B.* Wie die analoge Anilinverbindung (Reynolds, *Soc.* 55, 480). — Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Benzol, CS_2 und Ligroïn. Wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

Dichlorsilicon-Ditolyldiamid $C_{14}H_{16}N_2Cl_2Si = SiCl_2(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von $SiCl_4$ und o-Toluidin (Harden, *Soc.* 51 44). — Gleicht ganz der analogen Anilinverbindung.

o-Formotoluid $C_8H_9NO = C_7H_7.NH.CHO$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von o-Toluidin mit Ameisensäure (Ladenburg, *B.* 10, 1129). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62° (Nef, *A.* 270, 310). Siedep.: 288°. Sehr löslich in Alkohol. Längere Zeit für sich zum Kochen erhitzt, entstehen o-Toluidin, Methenylditolylamin, CO und CO_2. — $Ag.C_8H_8NO$. Amorpher Niederschlag (Comstock, Clapp, *Am.* 13, 526).

Formotoluidmethyläther $C_9H_{11}NO$. *B.* Aus Silberformotoluid und CH_3J (Comstock, Clapp, *Am.* 13, 526). — Flüssig. Siedep.: 211—213°.

Thioformotoluid $C_8H_9NS = C_7H_7.NH.CHS$. *B.* Beim Erwärmen von 5 Thln. Formotoluid mit 3 Thln. P_2S_5 auf höchstens 120° (Senier, *B.* 18, 2293). Man erhitzt o-Tolylisocyanid, das bei 0° mit H_2S gesättigt ist, auf 100° (Nef, *A.* 270, 313). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—96°. Löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei der Destillation, in H_2S, CS_2 und Methanditolylamidin. Koncentrirte Natronlauge bewirkt, in der Wärme, Abspaltung von o-Toluidin und Ameisensäure. Liefert, beim Erhitzen auf 190°, die Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S$.

Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S$. *B.* Bei 7stündigem Erhitzen von o-Thioformotoluid, im Rohr, auf 190° (Senier, *B.* 18, 2297). $2C_7H_7.NH.CHS = C_{16}H_{16}N_2S + H_2S$. Man wäscht das Produkt mit Alkohol und krystallisirt es aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser.

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH.C_2H_3O$. Lange Nadeln. Monokline Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 110° (ALT, *A.* 252, 319). Siedep.: 296°. 1000 Thle. Wasser von 19° lösen 8,6 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 77). Wird von $KMnO_4$ zu Acetyl-o-Aminobenzoësäure oxydirt. Liefert mit PCl_5 ein unbeständiges Imidchlorid $CH_3.CCl:N.C_7H_7$. Liefert, beim Bromiren in der Hitze, das Derivat $CH_3.C_6H_2Br_2.NH.C_2H_2BrO$. Sehr giftig. Geht, Hunden eingegeben, in den Harn als eine gepaarte Verbindung des Methyloxycarbanils über (JAFFÉ, HILBERT, *H.* 12, 317).

Diacetyläthylenditolyldiamin $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4[N(C_2H_3O),C_6H_4.CH_3]_2$. *B.* Aus Aethylendi-o-Tolyldiamin und (3 Mol.) Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3257). — Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Unlöslich in Ligroïn.

Diacettoluid $C_{11}H_{13}NO = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Erhitzen, im Oelbade auf 170—190°, von 1 Thl. Acet-o-Toluid mit 1 Thl. Acetylchlorid (KAY, *B.* 26, 2855). — Oel. Siedep.: 144—145° bei 11 mm; 166—167° bei 30 mm; 200,5—201° bei 100 mm.

Chloracetotoluid $C_9H_{10}ClNO = CH_3.C_6H_4NH(C_2H_2ClO)$. *B.* Beim Vermischen der gekühlten Lösungen in Benzol von (2 Mol.) o-Toluidin und (1 Mol.) Chloracetylchlorid (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 299). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Liefert, mit (etwas mehr als 1 Mol.) alkoholischem Kali, o-Ditolyldiacidihydropiazin $CH_3.C_6H_4.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_4.CH_3$.

Dichloracetyläthylenditolyldiamin $C_{20}H_{22}Cl_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_2H_2ClO).C_6H_4.CH_3]_2$. *B.* Bei tropfenweisem Versetzen einer Lösung von Aethylendi-o-Tolyldiamin in Benzol mit, in Benzol gelöstem Chloracetylchlorid (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2032). — Krystallinisch. Schmelzp.: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Dichloracettoluid $C_9H_9Cl_2NO = C_7H_7.NH.C_2HCl_2O$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von saurem malonsauren o-Toluidin mit PCl_5 (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2987). Man zieht das gebildete Toluid durch Kochen mit verd. HCl aus. — Nadeln (aus Alkohol). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Trichloracettoluid $C_9H_8Cl_3NO = C_7H_7.NH.CO.CCl_3$. *B.* Aus Perchloraceton und o-Toluidin (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 215). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 66—67°. Verflüchtigt sich bei 215°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Bromacettoluid $C_9H_{10}BrNO = C_7H_7.NH.C_2H_2BrO$. *B.* Bei vorsichtigem Vermischen der gekühlten Lösungen (in Benzol) von (2 Mol.) o-Toluidin und (1 Mol.) Bromacetylbromid (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 298). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 113°.

Dibromdiacetyläthylenditolyldiamin $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(CO.CH_2Br).C_6H_4.CH_3]_2$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 205° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3258). Schwer löslich in Aether, Ligroïn und kaltem Eisessig.

Diacetylpropylenditolyldiamin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH(CH_3).CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3276). Schwer löslich in Ligroïn.

Thioacettoluid $C_9H_{11}NS = C_7H_7.NH.CS.CH_3$. Schmelzp.: 67—68° (WALLACH, *B.* 13, 529).

Aethylisothioacettoluid $C_{11}H_{15}NS = C_2H_5S.C(CH_3):N(C_7H_7)$. *B.* Aus Thioacettoluid, Natriumäthylat und Aethylbromid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 147). — Gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 261—262°. Fast unlöslich in Wasser.

Acetchlortoluid $C_9H_{10}ClNO = C_7H_6Cl.NH.C_2H_3O$. a. ***4-Chloracettoluid.*** Blättchen. Schmelzp.: 139—140° (ENGELBRECHT, *B*, 7, 797). Schmelzp.: 130—131° (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2441). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether.

b. ***5-Chloracettoluid.*** *B.* Beim Chloriren von o-Acettoluid (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 317). — *D.* Man versetzt eine heifse Lösung von 50 g 2-Acettoluid in 100 g Eisessig mit dem doppelten Vol. kalten Wassers, kühlt auf 0° ab und fügt, in kleinen Portionen, 1 l Chlorkalklösung (von 15%) hinzu (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 286). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 140°.

c. ***6-Chloracettoluid.*** Schmelzp.: 136° (HÖNIG, *B.* 20, 2417).

3,5-Dichlor-2-Acettoluid $C_9H_9Cl_2NO = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Chloriren von 2-Acettoluid, gelöst in Alkohol + Eisessig (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 291). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Acet-5-Bromtoluid $C_9H_{10}BrNO = C_7H_6Br.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Bromiren von o-Acettoluid (WROBLEWSKI, *A.* 168, 162; ALT, *A.* 252, 319). — *D.* NIEMENTOWSKI, *B.* 25, 868. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol.

Bromacet-3,5-Dibromtoluid $C_9H_8Br_3NO = CH_3.C_6H_2Br_2.NH.C_2H_2BrO$. *B.* Beim Eintröpfeln von (32 g) Brom in (10 g), auf 160° erhitztes, o-Acettoluid (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 287). Aus 3,5-Dibrom-o-Toluidin und Monobromacetylchlorid (A., W.). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 207°. Schwer löslich, selbst in kochendem Alkohol, etwas leichter in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und $CHCl_3$. Liefert, mit (1 Mol.) alkoholischem Kali, Di-Dibromtolyldiacidihydropiazin $C_{18}H_{14}Br_4N_4O_2$ und mit überschüssigem alkoholischem Kali Dibrom-o-Toluidin. Mit Acetamid entsteht Acetylglykolyldibrom-o-Toluid $C_7H_5Br_2.NH.CO.CH_2O.C_2H_3O$, mit Sodalösung: Glykolyldibrom-o-Toluid $C_9H_9Br_2NO_2$.

Diacetyldibromtoluid $C_{11}H_{11}Br_2NO_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 3,5-Dibrom-o-Toluidin mit Essigsäureanhydrid (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2], 38, 290). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Acetdibromjodtoluid $C_9H_8Br_2JNO = C_7H_4Br_2J.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Dibromjodtoluidin und Acetylchlorid (WROBLEWSKI, *A.* 192, 211). — Kleine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°.

Acetnitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_7H_6(NO_2).NH.C_2H_3O$. a. ***Acet-3-Nitrotoluid*** s. S. 456.

b. ***Acet-4-Nitrotoluid.*** *B.* Aus p-Nitro-o-Toluidin und Essigsäureanhydrid (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 269). — Gelblichweifse Nädelchen. Schmelzp.: 150—151°.

c. ***Acet-5-Nitrotoluid.*** *B.* Beim Eintragen von o-Acettoluid in Salpetersäure von 45° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol.

d. ***Acet-6-Nitrotoluid.*** *B.* Aus 6-Nitro-2-Toluidin und Essigsäureanhydrid bei 150° (CUNERTH, *A.* 172, 266). — Prismen. Schmelzp.: 157,5—158° (ULLMANN, *B.* 17, 1959). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acet-5-Chlor-3-Nitrotoluid $C_9H_9ClN_2O_3 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Stehen einer allmählich mit (10 ccm) HNO_3 (spec. Gew. = 1,45) versetzten Lösung von (3 g) 5-Chlor-2-Acettoluid in (50 g) eiskaltem Vitriolöl (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 297). — Glasglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Acet-5-Brom-3-Nitrotoluid $C_9H_9BrN_2O_3 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH.CO.CH_3$. *B.* Man trägt 5-Brom-o-Acettoluid in (4 Thle.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) unterhalb 25° ein (NIEMENTOWSKI, *B.* 25, 869; CLAUS, BECK, *A.* 269, 219). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 205°. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Wird, beim Lösen in Alkohol, partiell verseift. Bei der Reduktion mit Sn + HCl entsteht Isoäthenyl-5-Brom-o-Toluylenamidin.

Acet-5-Brom-3,6(?)-Dinitrotoluid $C_9H_8N_3BrO_5 = CH_3.C_6HBr(NO_2)_2.NH.CO.CH_3$. *B.* Man lässt (1 Thl.) 5-Brom-o-Acettoluid mit einem Gemisch aus (1 Thl.) $NaNO_3$ und (20 Thln.) Vitriolöl stehen (NIEMENTOWSKI, *B.* 25, 870). — Haarfeine Nadeln (aus Essigsäure von 50%). Schmilzt bei 244°, unter Schäumen. Aeufserst schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.N(CH_3).C_2H_3O$. Schmelzp.: 55—56°. Siedep.: 260° (NÖLTING, *B.* 11, 2279). Siedep.: 250—251° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 30).

Methylacet-5-Nitrotoluid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(CH_3).C_2H_3O$. Rhomboëderähnliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 97° (BERNTHSEN, *B.* 25, 3133). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Aethylacettoluid $C_{11}H_{15}NO = C_7H_7.N(C_2H_5).C_2H_3O$. Siedep.: 254—256° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 31).

Aethylacet-5-Nitrotoluid $C_{11}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(C_2H_5).C_2H_3O$. Tafeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96—97° (BERNTHSEN, *B.* 25, 3137). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Propionyltoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.NH.C_3H_5O$. Zolllange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 87°; Siedep.: 298—299° (kor.) bei 730 mm (PICTET, DUPARC, *B.* 20, 3421). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

2-α-Brompropionyltoluid $C_{10}H_{12}BrNO = CH_3.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 131° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2920). Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Alkoholisches Kali erzeugt Anti- und Para-Di-o-Tolyl-2,4-Dimethyl-1,3-Diacipiperazin.

Di-2-Brompropionyläthylenditolyldiamin $C_{22}H_{26}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_6H_4.CH_3)CO.CHBr.CH_3]_2$. Schiefe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 181° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3258). Unlöslich in kaltem Aether, schwer löslich in Ligroïn.

2-Brombutyryltoluid $C_{11}H_{14}BrNO = CH_3.CH_2.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 109° (Tigerstedt, *B.* 25, 2924). Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in kaltem Ligroïn.

Di-2-Bromdibutyryläthylenditolyldiamin $C_{24}H_{30}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(CO.CHBr.C_2H_5).C_6H_4.CH_3]_2$. Krystallisirt (aus Benzol) in undeutlichen Krystallen, die bei 190° schmelzen (Bischoff, Hausdörfer, *B.* 25, 3260).

2-Bromisobutyryltoluid $C_{11}H_{14}BrNO = (CH_3)_2CBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Spieſse (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 63° (Tigerstedt, *B.* 25, 2928). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in Ligroïn. Alkoholisches Kali erzeugt 2-Methylpropionyltoluid und 2-Aethoxyl-2-Methylpropionyltoluid.

2-Bromisobutyryläthylenditolyldiamin $C_{20}H_{25}BrN_2O = CH_3.C_6H_4.NH.C_2H_4.N(CO.C_3H_6Br).C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 135—137° (Bischoff, Hausdörfer, *B.* 25, 3260).

Di-2-Bromdiisobutyryläthylenditolyldiamin $C_{24}H_{30}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(CO.C_3H_6Br).C_6H_4.CH_3]_2$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 172—173° (Bischoff, Hausdörfer). Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Akrylsäuretoluid $C_{10}H_{11}NO = CH_2:CH.CO.NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 109—110° (Moureu, *Bl.* [3] 9, 423).

Körper $C_{17}H_{17}BrN_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten alkoholischen Lösung von 2,3-Dibromakrylsäure mit (2 Mol.) o-Toluidin (Mabery, Krause, *B.* 22, 3309). — Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. — $C_{17}H_{17}BrN_2.HBr$. Glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 208—209°.

Körper $C_{17}H_{18}N_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten alkoholischen Lösung von Brompropiolsäure mit (2 Mol.) o-Toluidin (Mabery, Krause, *B.* 22, 3308). — Nadeln (aus heiſsem Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol.

o-Tolylcarbaminsäure $C_8H_9NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2H$. **Aethylester (o-Tolylurethan)** $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureester und o-Toluidin; bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf o-Toluylisonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.N.CCl_2$ (Lachmann, *B.* 12, 1349). — Krystalle. Schmelzp.: 45—46° (Nevile, Winther, *B.* 12, 2324; vgl. Cosack, *B.* 12, 1450; 13, 1090). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroïn.

4-Nitrotolylurethan $C_{10}H_{12}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureester und 4-Nitro-o-Toluidin (gelöst in 5 Thln. Weingeist) (Schiff, Vanni, *A.* 268, 323). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

Isobutylester $C_{12}H_{17}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_4H_9$. Oel. Wird bei —10° nicht fest (Mylius, *B.* 5, 974). Siedet bei 275—280°, dabei zum Theil in Tolylcarbonimid und Isobutylalkohol zerfallend.

4-Nitro-o-Tolylurethan $C_{10}H_{12}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 137° (Schiff, Vanni, *B.* 24, 688).

γ-Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\Big\langle{CO.NH \atop CO.CH_2}$. *B.* Bei 16stündigem Erhitzen auf 150° von 5 g Glycin mit 10 g o-Tolylharnstoff (Quenda, *Privatmitth.*). — Schmelzp.: 150°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

o-Tolylthiohydantoïn $C_{10}H_{10}N_2SO = CS\Big\langle{N(C_6H_4.CH_3).CO \atop NH \quad\quad CH_2}$. *B.* Wie bei Methylphenylthiohydantoïn $CS\Big\langle{N(C_6H_5).CO \atop NH —CH.CH_3}$ (Marckwald, Neumark, Stelzner, *B.* 24, 3281). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

o-Tolylcarbonimid (o-Tolylisocyanat) $C_8H_7NO = CH_3.C_6H_4.N.CO$. *B.* Aus Tolylcarbaminsäureäthylester und P_2O_5 (Girard, *B.* 6, 445). Aus Diazo-o-Toluolchlorid, KCNO und Kupferpulver (Gattermann, Cantzler, *B.* 25, 1086). — Flüssig. Siedep.: 186°. Riecht heftig. Wird durch wenig Triäthylphosphin in eine feste, polymere Modifikation übergeführt (Nevile, Winther).

Polymeres Tolylcarbonimid $(C_8H_7NO)_x$. *B.* Aus Tolylcarbonimid und essigsaurem Kali bei 100° (Frentzel, *B.* 21, 413). Entsteht sehr langsam auch aus Tolylcarbonimid und Triäthylphosphin (F.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Bleibt beim Erhitzen mit Alkohol unverändert.

o-Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185° (Cosack, *B.* 13, 1089). Leicht löslich in Alkohol und Aether, mäſsig leicht in heiſsem Wasser, gar nicht in kaltem.

Phenyltolylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Beim Erwärmen von Carbophenyl-o-Tolylimid mit verdünntem Weingeist (HUHN, *B.* 19, 2410). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 212°.

Di-o-Tolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus o-Toluidin und $CO.Cl_2$ oder durch Erhitzen von o-Toluidin mit Harnstoff (GIRARD, *B.* 6, 444). Bei der Einwirkung von Wasser oder alkoholischem Kali auf o-Toluylisonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NCCl_2$ (LACHMANN, *B.* 12, 1349). Beim Erhitzen von salzsaurem o-Toluidin mit Cyanamid auf 100° (BERGER, *B.* 12, 1859). Aus o-Tolylcarbonimid und Wasser (NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2325). Beim Erhitzen auf 200—210° von o-Tolylglycin (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 303). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 243° (N., W.); 250° (L.); 256° (BARR, *B.* 19, 1769). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leichter in Nitrobenzol. Sublimirt leicht. Beim Erhitzen, im Rohr, auf 310°, entstehen CO_2 und o-Toluidin (BARR).

Propylenditolylharnstoff $C_{18}H_{20}N_2O = CO\langle\begin{smallmatrix}N(C_6H_4.CH_3).CH_2\\N(C_6H_4.CH_3).CH.CH_3\end{smallmatrix}\rangle$. Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 93° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3276).

Tolylcarbaminthiolsäure $NH(C_7H_7).CO.SH$. **Methylester** $C_9H_{11}NSO = NH(C_7H_7).CO.SCH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tolyliminotolylcarbaminthiomethyl mit 20 procentiger Schwefelsäure auf 130—140° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1317). $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).SCH_3 + H_2O = C_9H_{11}NSO + C_7H_7.NH_2$. — Blättchen. Schmelzp.: 70°.

Aethylester $C_{10}H_{13}NSO = NH(C_7H_7).CO.S.C_2H_5$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 66° (W., B.).

o-Tolylthiourethan $C_{10}H_{13}NSO = C_7H_7.N.C(SH).OC_2H_5$. *D.* Durch Erhitzen von (3 Thln.) o-Tolylsenföl mit (4 Thln.) absolutem Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 161). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Niederschlag, unlöslich in NH_3.

Der **Methyläther** $C_7H_7N.C(SCH_3)(OC_2H_5)$ und **Aethyläther** $C_7H_7N.C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ werden aus dem Silbersalze des Tolylthiourethans mit CH_3J, resp. C_2H_5J bereitet. Es sind Oele, die nicht ganz ohne Zersetzung oberhalb 250° sieden.

Tolylcarbaminthiomilchsäure $C_{11}H_{13}NO_3S = C_7H_7.NH.CO.S.CH_2.CH_2.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 149,5° (LANGLET, *Privatmitth.*). Aeufserst löslich in Alkohol.

o-Tolyldiacitetrahydromiazin $C_{11}H_{11}NO_2S = CH_3.C_6H_4.N\langle\begin{smallmatrix}CO.S\\CO.CH_2\end{smallmatrix}\rangle CH_2$. Nadeln (aus verd. HCl). Schmelzp.: 147° (LANGLET). Leicht löslich in Alkohol.

Tolylcarbamindithiosäure $C_8H_9NS_2 = NH(C_7H_7).CS.SH$. — $Ba(C_8H_8NS)_2$. *B.* Beim Stehen von o-Toluidin mit Alkohol, CS_2 und Aetzbarytlösung (LOSANITSCH, *B.* 24, 3027). — Blättchen. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. — $Ni.\bar{A}_2$. Braune Nadeln. Löslich in Alkohol.

Methylester $C_9H_{11}NS_2 = NH(C_7H_7).CS.SCH_3$. *B.* Aus dem Baryumsalz und CH_3J (LOSANITSCH, *B.* 24, 3027). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°.

Aethylester $C_{10}H_{13}NS_2 = NH(C_7H_7).CS.S.C_2H_5$. *B.* Aus $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.C_2H_5$ und CS_2 bei 160° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1317). — Dicke Prismen. Schmelzpunkt: 72°.

Aethylenester $C_{10}H_{11}NS_2 = \overline{CS.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (S-bridged). *B.* Aus $\overline{N(C_7H_7).C.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (S-bridged) und CS_2 bei 200° (W., B.). — Schmelzp.: 129°.

Jodmethylat $C_{10}H_{11}NS_2.CH_3J$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (W., B.). Liefert, beim Behandeln mit Kali, den Ester der Tolylcarbaminthiolsäure $\overline{CO.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (—S—) und, beim Behandeln mit o-Toluidin, den Aether $\overline{N(C_7H_7).C.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (S—).

o-Tolylsenföl $C_7H_7.N:CS$. *B.* Beim Kochen von Ditolylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure (GIRARD, *B.* 6, 445). — *D.* Durch Erhitzen von o-Ditolylthioharnstoff mit zwei bis drei Theilen Phosphorsäurelösung (HOFMANN, *B.* 15, 986). Man kocht 10 Min. lang und setzt dem Gemisch, vor dem Destilliren mit Wasser, Salzsäure zu (MAINZER, *B.* 16, 2017). — Flüssig. Siedep.: 339°.

o-Tolylsenfölglykolid $C_{10}H_9NSO_2 = C_7H_7.N:C\langle\begin{smallmatrix}S.CH_2\\O.CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von o-Tolylsenföl (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579) oder o-Tolyldithiourethan $NH(C_7H_7).CS_2.C_2H_5$ (EVERS, *B.* 21, 976) mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150°. — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in CO_2, o-Toluidin und Thioglykolsäure.

o-Tolylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und NH_3 (STAATS, *B.* 13, 136). — Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether.

Methyltolylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH(CH_3).CS.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Methylsenföl und o-Toluidin (DIXON, *Soc.* 55, 621). — Rhomische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152—153°.

Aethyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und Aethylamin (STAATS). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

Diäthyltolylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = N(C_2H_5)_2.CS.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Diäthylamin und o-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3038). — Glasglänzende Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Liefert, beim Kochen mit Anilin, Diäthylamin, o-Toluidin und Thiocarbanilid.

ab-Allyltolylthioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH.C_7H_7$. Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75—76° (DIXON, *Soc.* 55, 622); 98° (PRAGER, *B.* 22, 2998). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und Benzol, schwerer in Aether, schwer in Ligroïn. Geht, beim Erhitzen mit Salzsäure, in N-o-Tolylpropylenpseudothioharnstoff über.

N-o-Tolylpropylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!CNH.C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen von ab-Allyl-o-Tolylthioharnstoff mit konc. Salzsäure auf 100° (PRAGER, *B.* 22, 2999). — Rhombische Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — Das Platinchloriddoppelsalz schmilzt bei 177—178°. — Das Pikrat schmilzt bei 177—178°.

Methyl-o-Tolylpropylenpseudothioharnstoff $C_{12}H_{16}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.N(CH_3).C_7H_7$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Stehen von N-o-Tolylpropylenpseudothioharnstoff mit überschüssigem CH_3J (PRAGER, *B.* 22, 2999). — Oel. Siedet gegen 295°. — $(C_{12}H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Undeutlich krystallinisch. Zersetzt sich oberhalb 200°. — Das Hydrojodid bildet mikroskopische Täfelchen, die bei 165—166° schmelzen. — Pikrat $C_{12}H_{16}N_2S + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 137—138°.

ab-Phenyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* 13, 137). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 139° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Salzsäure in Anilin, o-Toluidin, Phenylsenföl und o-Tolylsenföl (MAINZER, *B.* 15, 1419).

Methylphenyltolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = N(CH_3)(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus Methylanilin und o-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3035). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 121°. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Methylanilin, o-Toluidin und Thiocarbanilid.

Di-o-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus o-Toluidin, CS_2 und Alkohol (GIRARD, *B.* 4, 985). — Nadeln. Schmelzp.: 165° (G.); 158° (BERGER, *B.* 12, 1854); 156°. Siedep.: 216—218° (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in o-Toluidin und Thiocarbanilid (GEBHARDT, *B.* 17, 3045).

Alkylderivate: W. WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1316. Durch Erhitzen von Ditolylthioharnstoff mit Alkyljodiden entstehen die Hydrojodide des alkylirten Ditolylthioharnstoffs. Die freien Alkylderivate zerfallen, bei der Destillation, in Merkaptane und Carboditolylimid. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° liefern sie Tolyldithiocarbaminsäureester und beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 130—140° die Ester der Tolylcarbaminthiosäure.

Methyläther (**Tolyliminotolylcarbaminthiomethyl**) $C_{16}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 60°.

Aethyläther $C_{17}H_{20}N_2S = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 51°.

Aethylenäther $C_{17}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).\overset{S}{C}.N(C_7H_7).C_2H_4$. Blättchen. Schmelzp.: 91°. Unzersetzt flüchtig.

Acetyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2OS = NH(C_2H_3O).CS.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Acetylsenföl $C_2H_3O.N.CS$ und o-Toluidin (DIXON, *Soc.* 55, 304). — Blass citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°.

o-Tolylhydroxylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2SO = CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.OH$. *B.* Beim Stehen von Tolylsenföl, gelöst in $CHCl_3$, mit einer wässerigen Lösung von $NH_2.OH$ (VOLTMER, *B.* 24, 381). — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 92°. Löslich in Alkohol und

Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Beim Stehen erfolgt Spaltung in o-Tolylcyanamid, Schwefel und H_2O.

Glykolyl-o-Toluid $C_9H_{11}NO_2 = OH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Schmelzen eines Gemisches aus Dichloracetyläthylenditolyldiamin $C_2H_4[N(C_2H_2ClO).C_6H_4.CH_3]_2$, o-Toluidin und Natriumacetat (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2033). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°.

Glykolyldibrom-o-Toluid $C_9H_9Br_2NO_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.NH.CO.CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Acetylglykolyldibromtoluid (s. u.) mit sehr verdünnter Kalilauge (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 294). Bei längerem Kochen von Bromacetdibrom-o-Toluid mit Sodalösung (A., W.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Ziemlich leicht löslich in verd. Kalilauge, sehr leicht in Alkohol.

Acetylglykolyldibrom-o-Toluid $C_{11}H_{11}Br_2NO_3 = CH_3.C_6H_2Br_2.NH.CO.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen auf 150—170° von (2 g) Bromacetdibrom-o-Toluid $CH_3.C_6H_2Br_2.NH.C_2H_2BrO$ mit (etwa 6 g) Acetamid oder beim Kochen desselben mit Silberacetat (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 291). $C_7H_5Br_2.NH.C_2H_2BrO + Ag.C_2H_3O_2 = C_{11}H_{11}Br_2NO_3 + AgBr$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Liefert, mit verd. Kalilauge oder beim Kochen mit wenig Salzsäure, Glykolyldibromtoluid. Bei anhaltendem Kochen mit überschüssiger Salzsäure entstehen Dibrom-o-Toluidin, Essigsäure und Glykolsäure.

Milchsäuretoluid $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit o-Toluidin (LEIPEN, *M.* 9, 49). — Krystallpulver (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 72°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in Ligroïn.

a-Chloroxybutyrtoluid-o-Tolylcarbylamin $C_2H_5.CCl(OH).CO.NH(C_7H_7) + CN.C_7H_7$. *B.* Entsteht, neben Chloräthyloxytoluchinolin $C_{12}H_{12}ClNO$, beim Kochen des Einwirkungsproduktes von (3 Mol.) PCl_5 auf saures äthylmalonsaures o-Toluidin mit Sodalösung (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 21, 305). — Nadeln. Schmelzp.: 105—107°. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Ligroïn, unlöslich in Soda. Wird durch Kochen mit Soda oder mit koncentrirter HCl nicht verändert.

2-Aethoxyl-2-Methylpropionsäuretoluid $C_{13}H_{19}NO_2 = (CH_3)_2C(OC_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, neben 2-Methylpropionsäure-o-Toluid, aus 2-Brom-2-Methylpropionsäure-o-Toluid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2928). — Allmählich erstarrendes Oel; Spiefse. Schmelzp.: 57°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

Brenztraubensäuretoluid $(C_{10}H_{11}NO_2)_x = (CH_3.CO.CO.NH.C_6H_4.CH_3)_x$. *B.* Man erhitzt o-Tolylisocyanid 5 Minuten lang mit Acetylchlorid auf 100°, giefst dann in viel Wasser und schüttelt, nach einstündigem Stehen, mit Aether aus. Die ätherische, durch $CaCl_2$ entwässerte Lösung scheidet, beim Stehen, das Toluid aus (NEF, *A.* 270, 317). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol und in verdünnter Natronlauge.

Oxaltoluidsäure $C_9H_9NO_3 + H_2O = NH(C_7H_7).C_2O_2.OH + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 30 g Kaliummonoäthyloxalat mit 25 ccm o-Toluidin auf 180—190° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 234). Man zieht das Produkt mit Wasser aus, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Beim Erwärmen von Di-o-Tolyltetracipiazin $C_7H_7N\langle{C_2O_2 \atop C_2O_2}\rangle N.C_7H_7$ mit verdünnter Natronlauge (ABENIUS, *J. pr.* [2] 47, 188). Der Aethylester entsteht, neben wenig Oxal-o-Toluid, beim Erhitzen von (1 Mol.) o-Toluidin mit (1 Mol.) Diäthyloxalat (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 737). — Feine Nadeln (aus Wasser). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 83—84°, die wasserfreie bei 130° (A.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 288. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwieriger in $CHCl_3$ und Aether. Spaltet sich, bei vorsichtigem Erhitzen, für sich oder mit Acetylchlorid, in Oxal-o-Toluid, CO_2, CO und H_2O. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Indol. Auch bei der trocknen Destillation ihres Baryumsalzes entsteht Indol, neben ab-o-Ditolylharnstoff. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Schwer lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln, schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Tolyloxamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Entsteht, neben Oxaltoluid, NH_3 und o-Toluidin, beim Abdampfen von Toluidincyanid mit Eisessig (BLADIN, *Bl.* 41, 129). $C_{16}H_{18}N_4 + 2H_2O = C_9H_{10}N_2O_2 + C_7H_7NH_2 + NH_3$. — Sublimirbar.

Oxaltoluid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Siehe Tolyloxamid (BLADIN). Beim Erhitzen von 13,6 g Diäthyloxalat mit 20 g o-Toluidin (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 233). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Oxalsäure (LADENBURG, *B.* 10, 1129). Beim Erhitzen von Oxal-o-Toluidsäure für sich oder mit Acetylchlorid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 739). —

Kleine Blättchen. Schmelzp.: 210° (L. WEISS, *N. Handw.* 4, 957); 207—208° (M., S.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Anilin. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Indol.

5-Dinitrooxaltoluid $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_2O_2[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. B. Beim Eintragen von Oxaltoluid in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) und (2 Thln.) Eisessig (PERKIN, *Soc.* 61, 463). — Flache Nadeln (aus Phenol). Schmilzt oberhalb 260°.

3,5-Tetranitrooxaltoluid $C_{16}H_{12}N_6O_{10} = C_2O_2[NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3]_2$. *B.* Man löst allmählich 19,7 g Oxaltoluid in 210 ccm rauchender Salpetersäure und erwärmt hierauf auf dem Wasserbade (MIXTER, KLEEBERG, *Am.* 11, 237; PERKIN, *Soc.* 61, 464). — Schmilzt nicht bei 270°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) und Vitriolöl wird 3,5-Dinitrotoluol abgespalten (PERKIN, *Soc.* 63, 1068).

o-Ditolyl-$\alpha\beta$-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CO.CO \atop CH_2.CH_2}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Di-o-Tolyläthylendiamin $C_2H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$ und Oxalsäure bei 200° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1805). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 183,5—184°.

Säure $C_{18}H_{20}N_2O_3 + xH_2O = CH_3.C_6H_4.N\langle{CO.CO_2H \atop CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3}\rangle + xH_2O$. *B.* Beim Kochen von o-Ditolyl-$\alpha\beta$-Diacipiperazin mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2035). — Krystallinisch. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 100°. — $Ba(C_{18}H_{19}N_2O_3)_2 + 10H_2O$ (im Vakuum).

Ditolyltetracipiazin $C_{18}H_{14}N_2O_4 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Oxydation einer eisessigsauren Lösung von Di-o-Tolyl-$\alpha\gamma$-Diacipiazin oder Ditolyldichlordiacipiazin mit CrO_3 (ABENIUS, *J. pr.* [2] 47, 188). — Glänzende Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 274°. Krystallisirt, aus Aceton, mit 2 Mol. C_3H_6O. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Wird von CrO_3 zu Ditolylparabansäure oxydirt. Verdünnte Kalilauge erzeugt Oxalsäure und Oxaltoluidsäure. Beim Erhitzen mit Toluidin entsteht Ditolyloxamid.

Ditolylparabansäure $C_{17}H_{14}N_2O_3 = CO\langle{N.C_7H_7.CO \atop N.C_7H_7.CO}$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxalylditolylguanidin mit koncentrirter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1856). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Di-o-Tolyldiacidihydropiazin $CH_3.C_6H_4.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$ mit CrO_3 (gelöst in Eisessig) (ABENIUS, *J. pr.* [2] 41, 82). — Krystallisirt, aus Benzol, mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6. Schmelzp.: 202,5—203,5°. Schwer löslich in Aether, sehr leicht in Benzol.

Oxalylditolylguanidin $C_{17}H_{15}N_3O_2 = NH.C\langle{N.C_7H_7.CO \atop N.C_7H_7.CO}$. *B.* Beim Uebergießsen von Ditolylguanidincyanid mit verd. Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1856). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 206—207,5°.

Oxalyltritolylguanidin $C_{24}H_{21}N_3O_2 = C_7H_7.N.C\langle{N.C_7H_7.CO \atop N.C_7H_7.CO}$. *B.* Beim Versetzen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Tritolylguanidincyanid mit koncentrirter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1858). — Gelbe, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Aether. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure, Ditolylparabansäure.

o-Malontoluidsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_7).CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Wie p-Malontoluidsäure (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2973). — Lange Nadeln. Schmilzt, unter Abgabe von CO_2, bei 138—143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grünblaue Prismen.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Lange, schmale Säulen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 73—74° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2975).

o-Tolylsuccinamidsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = C_7H_7.NH.C_4H_4O_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Tolylsuccinimid mit Barytwasser (BECHI, *B.* 12, 322). — Nadeln. Schmelzp.: 97°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 374. Zerfällt in höherer Temperatur in Wasser und o-Tolylsuccinimid. — $Ba(C_{11}H_{12}NO_3)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Körnige Masse.

o-Tolylsuccinimid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_7H_7.N.C_4H_4O_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Bernsteinsäure (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Krystallbüschel. Schmelzp.: 75°. Siedet unzersetzt bei 338—340° bei 733 mm (BECHI, *B.* 12, 25, 321). In Wasser leicht löslich. Wird von $KMnO_4$ zu Oxysuccinyl-p-Aminobenzoësäure oxydirt.

o-Tolylsuccinamid $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Beim Erhitzen von o-Tolylsuccinimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BECHI). — Blättchen. Schmelzpunkt: 160°.

o-Succintoluid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol. o-Toluidin und Entfernen des gleichzeitig entstandenen Tolylsuccinimids durch Ausziehen mit Wasser (BECHI). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Zerfällt, beim Erhitzen, in o-Toluidin und Tolylsuccinimid. In Wasser sehr wenig löslich, ziemlich leicht in Alkohol.

Dibromsuccintoluid $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2 = [-CHBr.CO.NH.C_7H_7]_2$. *B.* Aus Fumarsäure-o-Toluid und Brom (GIUSTINIANI, *G.* 23 [1] 183). — Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

o-Toluidoäpfelsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = CO_2H.CH(OH).CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus (2 Mol.) o-Toluidin und (1 Mol.) Aepfelsäure bei 140—150° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2043). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Aepfelsäuretoluid $C_{18}H_{20}N_2O_3 = \frac{OH.CH.CO.NH(C_7H_7)}{CH_2.CO.NH(C_7H_7)}$. *B.* Entsteht, neben Aepfelsäuretoluil, beim Erhitzen von (1 Mol.) o-Toluidin mit (1 Mol.) Aepfelsäure auf 140° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2044). — Krystallisirt (aus Wasser) mit $^1/_2H_2O$ (GIUSTINIANI, *G.* 23 [1] 183). Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180,5—181,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Aepfelsäuretoluil $C_{11}H_{11}NO_3 = \frac{OH.CH.CO}{CH_2.CO}>N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Siehe Aepfelsäuretoluid (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2044). — Schmelzp.: 114,5—116°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

o-Weinsäuretoluid $C_{18}H_{20}N_2O_4 = C_2H_4O_2(CO.NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus o-Toluidinbitartrat und Toluidin bei 160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2049). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelp.: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, in heifsem Eisessig und Aceton, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, unlöslich in Aether.

Diacetylderivat $C_{22}H_{24}N_2O_6 = C_2H_2(O.C_2H_3O)_2(CO.NH.C_7H_7)_2$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 221—222° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2050).

Tricarballyltoluidosäure $C_{13}H_{15}NO_5 = (CO_2H)_2.C_3H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem Anhydrid $C_6H_6O_5$ der Tricarballylsäure, gelöst in Aether, und o-Toluidin (EMERY, *B.* 24, 600). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 143°. Acetylchlorid erzeugt Tricarballyltoluilsäure.

Tricarballyltoluylsäure $C_{13}H_{13}NO_4 = CH_3.C_6H_4.N<\frac{CO}{CO}>C_3H_5.CO_2H$. *B.* Aus Tricarballyl-o-Toluidosäure und Acetylchlorid (EMERY, *B.* 24, 600). — Krystallwarzen.

Mesoxaltoluid $C_{17}H_{18}N_2O_4 = CO(CO.NH.C_7H_7)_2 + H_2O = (OH)_2.[C(OH):N.C_7H_7]_2$. *B.* Man mengt o-Tolylisocyanid bei —20° mit $COCl_2$ und zerlegt das Produkt durch Wasser (NEF, *A.* 270, 315). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Wasserabgabe, bei 127—131°. Schwer löslich in Wasser. Reagirt sauer; löst sich in Soda.

Akonitditoluid $C_{20}H_{18}N_2O_3 = C_7H_7.N<\frac{CO.CH}{CO.C.CH_2.CO.NH.C_7H_7}$. *B.* Aus Citronensäurechlorid und o-Toluidin (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 55, 239). — Krystallinisch. Schmelzp.: 214°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

Benzolsulfonsäuretoluid $C_{13}H_{13}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125—126° (HINSBERG, *A.* 265, 184); 124° (BECKMANN, FELLRATH, *A.* 273, 13). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Toluolsulfonsäuretoluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_4.CH_3)$. Schmelzp.: 134° (MÜLLER, *B.* 12, 1348).

Toluid des Perchlormethylmerkaptans $C_8H_8Cl_3NS = CCl_3.S.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Perchlormethylmerkaptan und o-Toluidin (RATHKE, *B.* 19, 396). — Flüssig. Versetzt man die ätherische Lösung von $C_8H_8Cl_3NS$ mit 1 Mol. alkoholischem Kali, so entsteht die Verbindung $CCl_2.S.N.C_7H_7$, die sich bei 134° bräunt und dann unter Zersetzung schmilzt.

Toluidosäuren. **o-Tolylglycin** $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 15 bis 20 Minuten langem Kochen von o-Toluidin mit Chloressigsäure und Wasser (STAATS, EHRLICH, *B.* 16, 204). Speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 149—150° (STAATS; EHRLICH, *B.* 16, 204). Blättchen (COSACK, *B.* 13, 1091). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 640 Reducirt, in der Wärme, Silberlösung unter Spiegelbildung. Liefert, bei 200—210°,

Methyl-o-Toluidin $C_7H_7.NH.CH_3$ und ab-o-Ditolylharnstoff. Bei allmählichem Erhitzen auf 220° entsteht Di-o-Tolyldiacidihydropiazin $CH_3.C_6H_4.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende, lange Nadeln (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 11, 377). — Kupfersalz $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Lange, blaugrüne Nadeln (COSACK).

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 1½ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 175 g o-Toluidin mit 100 g Chloressigester (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2275). — Oel. Siedep.: 281° bei 746 mm. Spec. Gew. = 1,058 bei 20°.

o-Tolylglycintoluid $C_{16}H_{18}N_2O = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von 1 Mol. Chloressigester mit 2 Mol. o-Toluidin (EHRLICH, *B.* 16, 205). Man erwärmt das Produkt mit Salzsäure und gieſst es dann in Wasser. Der Niederschlag wird, durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Salzsäure (zuletzt mit Wasser), gereinigt. — Speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 91—92°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation entsteht ab-o-Ditolylharnstoff.

Acetyl-o-Tolylglycin $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 5 g Tolylglycin und 4 g Essigsäureanhydrid bei 180° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2276). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210—212°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 641. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in kaltem Aether, in CS_2, Ligroïn und Benzol.

Chloracetyl-o-Tolylglycin $C_{11}H_{12}ClNO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_2ClO).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus (1 Mol.) o-Tolylglycin und (1 Mol.) Chloracetylchlorid, in ätherischer Lösung (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 304). — Vierseitige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 116—117°. Schwer löslich in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol und warmem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen mit o-Toluidin auf 160°, Ditolyldiacidihydropiazin $C_7H_7.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_7H_7$.

Bromacetyl-o-Tolylglycin $C_{11}H_{12}BrNO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_2BrO).CH_2.CO_2H$. Vierseitige Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124° (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 305). Schwer löslich in heiſsem Wasser.

Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2 = {NH \atop CO.N(C_7H_7).CH_2.CO}$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Harnstoff und Tolylglycin auf 180° (EHRLICH, *B.* 16, 742). — Strohgelbe, abgerundete Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Eisessig und kalter Salzsäure, sehr leicht in heiſsem Alkohol. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Tolylhydantoïnsäure über, welche aber, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Tolylhydantoïn zerfällt.

Di-o-Tolylhydantoïn $C_{17}H_{16}N_2O_2 = CO\langle{N(C_6H_4.CH_3).CH_2 \atop N(C_6H_4.CH_3).CO}$. *B.* Man vermischt die Lösungen von (1 Mol.) o-Tolylglycintoluid und (2 Mol.) $COCl_2$ in Benzol und erhitzt den entstandenen Niederschlag drei Stunden lang auf 170—175° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2275). — Krystallpulver (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmilzt, unter Rothfärbung, bei 273—275°. Schwer löslich in heiſsem CS_2 und Benzol, leichter in heiſsem $CHCl_3$, unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton.

Phenyltolyldiacidihydropiazin $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Chloracetyl-o-Tolylglycin und (2 Mol.) Anilin bei 160° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 443). Aus o-Toluidin mit Chloracetylphenylglycin und Natriumacetat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1996). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Unlöslich in Aether. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Ditolylparabansäure oxydirt. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_6H_5.N.C_4Cl_2O_2.N.C_7H_7$.

Phenyl-o-Tolyldichlordiacipiazin $C_{17}H_{12}Cl_2N_2O_2 = C_6H_5.N\langle{CO.CCl \atop CCl.CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenyltolyldiacidihydropiazin mit PCl_5 (ABENIUS, *J. pr.* [2] 41, 85). — Nadeln. Schmelzp.: 174—175°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

o-Tolyliminodiessigsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = CH_3.C_6H_4.N(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei halbstündigem Erhitzen auf 135—140° von (1 Mol.) o-Tolylglycin mit (1 Mol.) Chloressigsäure und (1½ Mol.) entwässerter Soda und wenig Wasser (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1994). — Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 158—162°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 644. Schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, unlöslich in Ligroïn. — $(NH_4)_2.C_{11}H_{11}NO_4 + 2C_2H_6O$. Sechs-

seitige Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2278). Beim Erhitzen auf 165° entsteht das Imid.

Amid $C_{11}H_{15}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4N(CH_2.CO.NH_2)_2$. Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 163—164° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2279). Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn.

Monotoluid $C_{18}H_{20}N_2O_3 = C_{10}H_{12}NO_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Tolyliminodiessigsäure und (1 Mol.) o-Toluidin bei 150° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1994). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 146—148°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aceton, sehr schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Essigsäureanhydrid erzeugt ab-Di-o-Tolylharnstoff.

Ditoluid $C_{25}H_{27}N_3O_2 = C_9H_{11}N(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Wie das Monotoluid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1995). — Schmelzp.: 149—150°.

Imid $C_{11}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle NH$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 165° von o-tolyliminodiessigsaurem Ammonium (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2279). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn.

Glykolyl-o-Tolylglycin $C_{11}H_{13}NO_4 = OH.CH_2.CO.N(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von Chloracetyl-o-Tolylglycin $CH_2Cl.CO.N(C_7H_7).CH_2.CO_2H$ mit Soda (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 502). — Lange Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 143 bis 144°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton; schwer in Benzol. Geht bei 160° in das Anhydrid über. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Tafeln oder Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{11}H_{11}NO_3 = C_7H_7.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Glykolyl-o-Tolylglycin auf 160° (ABENIUS). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Alkalien in Glykolyltolylglycin zurückverwandelt.

Amid $C_{11}H_{14}N_2O_3 = OH.CH_2.CO.N(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Anhydrid und NH_3 (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 504). — Tafeln aus (Alkohol). Schmelzp.: 152°.

o-Tolylglycinyl-o-Tolylglycin $C_{18}H_{20}N_2O_3 = C_7H_7.N\langle{CO.CH_2.NH.C_7H_7 \atop CH_2.CO_2H}$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von (2 g) Ditolyldiacidihydropiazin $C_7H_7.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_7H_7$ mit (4 g) KOH und Alkohol (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 308). Man säuert mit Essigsäure an und schüttelt mit Aether. Das, nach dem Verdunsten des Aethers, hinterbleibende Oel wird mit Ligroïn zerrieben. — Schmelzp.: 129°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Die Lösungen verharzen leicht. Liefert, beim Aufkochen mit verdünnter Salzsäure, Ditolyldiacidihydropiazin. Wird beim Erhitzen auf 150 bis 160° mit einem Gemisch gleicher Volumina rauchender und verdünnter Salzsäure in CH_3Cl, o-Toluidin und o-Tolylglycin gespalten. Sehr beständig gegen alkoholisches Kali.

Di-o-Tolylacipiperazin $C_{18}H_{20}N_2O = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Di-o-Tolyl-1,2-Diacipiperazin mit Zinkstaub und Eisessig (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2933). — Undeutliche Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzpunkt: 79°. Schwer löslich in Ligroïn.

Di-o-Tolyldiacidihydropiazin (**Ditolyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin**) $C_{18}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Chlor- oder Bromacet-o-Toluid mit (etwas über 1 Mol.) alkoholischem Kali (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 299). $2C_7H_7.NH.C_2H_2ClO = C_{18}H_{18}N_2O_2 + 2HCl$. Man verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser, schüttelt die wässerige Lösung mit Aether, filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Beim Erhitzen auf 160° von Chloracetyl o-Tolylglycin $CH_3.C_6H_4.N(C_2H_2ClO).CH_2.CO_2H$ mit etwas über 2 Mol. o-Toluidin (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 305). Man erhitzt o-Tolylglycin im Wasserstoffstrom erst auf 150° und dann, sobald kein Wasser mehr abgespalten wird, allmählich auf 220° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1787). — Lange Tafeln. Schmelzp.: 159—160°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol. Unlöslich in siedenden Alkalien und in verdünnten Mineralsäuren. Unverändert löslich in kalter, rauchender Salzsäure. Liefert, mit alkoholischem Kali, o-Tolylglycinyl-o-Tolylglycin $C_7H_7.N\langle{CO.CH_2.NH.C_7H_7 \atop CH_2.CO_2H}$. Mit PCl_5 entsteht Di-o-Tolyldiacidichlorpiazin. Mit KNO_3 (+ Vitriolöl) entsteht, in der Kälte, ein Dinitroderivat, in

der Wärme werden dabei die Körper $C_{18}H_{16}N_5O_8$ (Schmelzp.: 262—265°) und $C_{18}H_{16}N_5O_6$ (schmilzt oberhalb 300°) gebildet (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1992). Wird von Natriumamalgam + Eisessig nicht verändert. Mit Natrium + Fuselöl entsteht o-Tolylglycin. — $(C_{18}H_{18}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe, breite Prismen. Schmelzp.: 176°.

Bis-Dibrom-o-Tolyldiacidihydropiazin $C_{18}H_{14}Br_4N_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.N\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CO}N.C_6H_2Br_2.CH_3$. *Bei* einstündigem Kochen von (1 Mol.) Bromacetdibrom-o-Toluid $CH_3.C_6H_2Br_2.NH.CO.CH_2Br$ mit (1 Mol.) KOH und Alkohol (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 296). — Sechsseitige Blättchen oder monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 277°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Indifferent. Unlöslich in Alkalien und starken Mineralsäuren.

Dinitroditolyl-αγ-Diacidihydropiazin $C_{18}H_{16}N_4O_6 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CO}N.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 bei 0° in eine Lösung von o-Ditolyl-αγ-Diacipiperazin in Vitriolöl (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1992). — Pulver. Schmelzp.: 253—254°. Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Xylol, leicht in Eisessig und Aceton, unlöslich in Ligroïn.

Di-o-Tolyl-αγ-Diacipiazin $C_{18}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO}{CO.CH}N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von (1 Thl.) Di-o-Tolyl-βδ-Dichlor-αγ-Diacipiazin mit (1 Thl.) rothem Phosphor und 20 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,7) (ABENIUS, *J. pr.* [2] 47, 185). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 231—232°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Eisessig, Benzol und siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, unter Spiegelbildung. Wird von CrO_3 + Eisessig zu Ditolyltetracipiazin $C_{18}H_{14}N_2O_4$ oxydirt.

Di-o-Tolyl-βδ-Dichlor-αγ-Diacipiazin $C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CCl}{Cl.CCO}N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei 2—3 Minuten langem Erwärmen auf 140° von (1 Thl.) Di-o-Tolyldiacidihydropiazin (s. o.) mit (7 Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 310). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 201°. Unlöslich in kalter Natronlauge und in rauchender Salzsäure.

Ditoluidoessigsäure $C_{16}H_{18}N_2O_2 = (NH.C_7H_7)_2.CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dichloressigsäure mit (4 Mol.) o-Toluidin auf 100° (P. MEYER, *B.* 16, 925). Man erwärmt, bis die Masse mit gelben Krystallen durchsetzt ist, laugt dieselbe mit warmem Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Gelbliche, durchsichtige Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 239—240°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Säuren und Basen. — $Ag.C_{16}H_{17}N_2O_2 + 2Ag.NO_3$. Flockige Masse.

α-Toluidopropionsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Amids dieser Säure mit HCl (TIEMANN, STEPHAN, *B.* 15, 2039). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 116° (GERSON, *B.* 19, 2967). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 648. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Bei 2—3stündigem Kochen von 5 Thln. o-Toluidin mit 2 Thln. α-Brompropionsäureäthylester (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2304). — Oel. Siedep.: 277—278°; spec. Gew. = 1,047 bei 20°.

Amid $C_{10}H_{14}N_2O = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO.NH_2$. *B.* Durch Behandeln des Nitrils mit Vitriolöl, in der Kälte, wie bei α-Anilinopropionsäureamid (TIEMANN, STEPHAN). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CN$. *B.* Beim Digeriren von Aldehydhydrocyanid $CH_3.CH(OH).CN$ mit o-Toluidin (TIEMANN, STEPHAN). — Schmelzp.: 72—73°.

Acet-o-Toluidopropionsäure $C_{12}H_{15}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH(CH_3).CO_2H$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2305). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 648. Schwer löslich in kaltem Aether, CS_2, Ligroïn und Benzol.

α-o-Toluido-α-Cyanpropionsäureäthylester $C_{13}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C(CN)(NH.C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch achtstündiges Erwärmen von α-Cyanmilchsäureäthylester $CH_3.C(CN)(OH).CO_2.C_2H_5$ mit o-Toluidin auf 80° (GERSON, *B.* 19, 2966). — Nädelchen. Schmelzpunkt: 93°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

Methyl-o-Tolylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}N_2SO = CS\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4.CH_3).CO}{NH \quad CH.CH_3}$. *B.* Aus o-Tolylsenföl mit KOH, Alanin u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3281). — Schmelzp.: 198°.

β-**Methyl-α-Methoxyl-N-o-Tolyl-μ-Thiomethylimidazol** $C_{13}H_{16}N_2SO = CH_3.S.C\langle{N(C_6H_4.CH_3).C.OCH_3 \atop N\text{——}C.CH_3}$. *B.* Aus Methyl-o-Tolylthiohydantoïn mit (2 Mol.) CH_3J und (2 Mol.) alkoholischem Kali (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3292). — Groſse Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118—120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{13}H_{16}N_2SO.HCl$. Schmelzp.: 120°. — $(C_{13}H_{16}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. Zersetzt sich bei 205°, ohne zu schmelzen. — **Pikrat** $C_{13}H_{16}N_2SO.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelber, flockiger Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 200°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Ditolyl-2,4-Dimethyl-1,3-Diacipiperazin $C_{20}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CO.CH(CH_3) \atop CH(CH_3).CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, in zwei isomeren Formen, beim Erwärmen von 2-Brompropionsäure-o-Toluid mit alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2920).

a. ***Paraderivat.*** Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 183 bis 184° (T.). Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether.

b. ***Antiderivat.*** Warzen. Schmelzp.: 155—162° (T.). Etwas leichter löslich als das Paraderivat.

α-**Toluidonormalbuttersäure** $C_{11}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH(C_2H_5).CO_2H$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2317). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 654. — Schwer löslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und Benzol und in Ligroïn.

Aethylester $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{11}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 278°; spec. Gew. = 1,019 bei 20° (BISCHOFF, MINTZ).

Acetylderivat $C_{13}H_{17}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH(C_2H_5).CO_2H$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 114—116° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2318). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 654. Schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem CS_2, unlöslich in Ligroïn.

Ditolyl-2,4-Diäthyl-1,3-Diacipiperazin $C_{22}H_{26}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CO.CH(C_2H_5) \atop CH(C_2H_5).CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen aus 2-Brombuttersäure-o-Toluid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2924).

a. ***Paraderivat.*** Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 218° (T.). Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Ligroïn.

b. ***Antiderivat.*** Stäbchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 178—180° (T.). Leichter löslich als das Paraderivat.

α-**Toluidoisobuttersäure** $C_{11}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{11}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Lange, trikline (DOSS, *B.* 25, 2335) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 57°; Siedep.: 272,8° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2334). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 656.

β-**Toluidoisobuttersäure** $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 112° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2334). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 658. Bei der Destillation entstehen o-Acettoluid und β-Oxyisobutyryltoluidoisobuttersäureanhydrid.

Der **Aethylester** schmilzt bei 108—110° (B., M.).

β-**Acettoluidoisobuttersäure** $C_{13}H_{17}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Warzen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 219° (BISCHOFF, MINTZ). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 659. 1 Thl. löst sich bei 25° in 2040 Thln. Wasser (WALDEN). Leicht löslich in heiſsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in CS_2 und Benzol.

β-**Oxyisobutyryl-o-Toluidoisobuttersäureanhydrid** $C_{15}H_{19}NO_3 = CH_3.C_6H_4.{N.CO.CH_2.CH(CH_3)O \atop CH_2\text{———}CH(CH_3)CO}$. *B.* Bei der Destillation von β-o-Toluidoisobuttersäure (BISCHOFF, *B.* 25, 2337). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 663. Schwer löslich in kalter Kalilauge.

Dimethyl-o-Tolylthiohydantoïn $C_{12}H_{14}N_2SO = CS\langle{N(C_6H_4.CH_3).CO \atop NH\text{————}C(CH_3)_2}$. *B.* Aus o-Tolylsenföl, α-Aminoisobuttersäure, Kali u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3284). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich, in der Hitze, in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

β-**Dimethyl-N-o-Tolyl-μ-Thiomethylimidazolon** $C_{13}H_{16}N_2SO = CH_3.S.C\langle{N(C_6H_4.CH_3).CO \atop N\text{————}C(CH_3)_2}$. *B.* Aus β-Dimethyl-o-Tolylthiohydantoïn mit (1 Mol.)

CH_3J und (1 Mol.) alkoholischem Kali (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3297). — Oel. — $C_{13}H_{16}N_2SO.HCl$. Nädelchen. Schmelzp.: 118°. — $(C_{13}H_{16}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{16}N_2SO.H_2SO_4$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 208°. — Pikrat $C_{13}H_{16}N_2SO.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 212°. Leicht löslich in Alkohol.

o-Toluidoisosuccinaminsäureäthylester $C_{13}H_{18}N_2O_3 = CH_3.C(CO.NH_2)(NH.C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man löst o-Toluidocyanpropionsäureester $CH_3.C(CN)(NH.C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ in Vitriolöl, gieſst nach 24 Stunden in Wasser und neutralisirt mit NH_3 (GERSON, *B.* 19, 2966). — Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3, CO_2, Alkohol und o-Toluidopropionsäure.

o-Tolyl-β-Iminobuttersäure, o-Tolylaminocrotonsäure $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_4.N:C(CH_3).CH_2.CO_2H$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 110—112°; spec. Gew. = 1,24201 bei 20° (PAWLEWSKI, *B.* 22, 2203).

Methylester $C_{12}H_{15}NO_2 = CH_3.C(NH.C_7H_7):CH.CO_2.CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines äquivalenten Gemisches aus Acetessigsäuremethylester und Toluidin (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 523). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 31°.

o-Toluidobrenzweinsäureimid $C_{12}H_{14}N_2O_2 = NH(C_7H_7).C(CH_3)\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.NH}$. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester, (1 Mol.) KCN und (1 Mol.) HCl entsteht der Ester $CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$, der durch 15stündiges Digeriren mit (1 Mol.) o-Toluidin bei 90° den Ester $CH_3.C(NH.C_7H_7)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$ liefert. Dieser löst sich in Vitriolöl; aus der Lösung wird, durch Soda, ein Oel gefällt, das sich in koncentrirter Salzsäure löst, unter Abscheidung von Toluidinhydrochlorid. Man verdunstet das Filtrat, kocht den Rückstand mit Sodalösung (um Toluidin zu entfernen) und fällt dann den Rückstand durch Essigsäure (SCHILLER, *B.* 18, 1050). — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — Verbindet sich mit Säuren und Basen.

o-Toluidin und Aldehyde. **Anhydroformaldehyd-o-Toluidin** $C_8H_9N = CH_3.C_6H_4.N:CH_2$. *B.* Aus rohem o-Formaldehyd und o-Toluidin (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 19, 3307). — Oel.

Methylendi-o-Toluidin $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3.C_6H_4.NH)_2CH_2$. *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen auf 110—115° von (4 Mol.) o-Toluidin mit (1 Mol.) Methylenchlorid entstehen zwei Methylenditoluidine, die nicht flüchtig mit Wasserdämpfen sind und sich durch Aether trennen lassen (GRÜNHAGEN, *A.* 256, 303).

a. ***Flüssige Verbindung.*** Dickes Oel. Siedet, unter Zersetzung, oberhalb 350° (GR.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{15}H_{18}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Amorph.

b. ***Feste Verbindung.*** Sehr kleine, trimetrische (GRÜNHAGEN, *A.* 256, 307) Säulen. Schmelzp.: 135° (GR.). Siedet nicht unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in Aether. — $C_{15}H_{18}N_2.2HCl$. Krystallmasse. — $C_{15}H_{18}N_2.2HBr$. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{18}N_2.H_2SO_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{18}N_2.2H_3PO_4$. Krystalle; leicht löslich in Wasser. — Oxalate $C_{15}H_{18}N_2.2C_2H_2O_4$. Krystallmasse, — $C_{15}H_{18}N_2.3C_2H_2O_4$. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{17}N_3S = CS\langle{}^{N(C_6H_4.CH_3).CH(CH_3)}_{NH\qquad\qquad CH(CH_3)}\rangle NH$. *B.* Beim Vermischen der koncentrirten, warmen alkoholischen Lösungen von o-Tolylsenföl und Aldehydammoniak (DIXON, *Soc.* 53, 418; 61, 519). — Kurze Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 158—159°. Unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetyltolylthioharnstoff, Aldehyd u. s. w. — $C_{12}H_{17}N_3S.2AgNO_3$. Unbeständiger Niederschlag.

Amylennitroltoluidin $C_{12}H_{18}N_2O = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus 2 Mol. o-Toluidin, 1 Mol. Amylennitrosat $NO_3.C_5H_{10}.NO$ und etwas Alkohol (WALLACH, *A.* 241, 302). — Schmelzp.: 115°. — $C_{12}H_{18}N_2O.HCl$. Monokline (KRANTZ, *J.* 1888, 682) Krystalle.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{17}N_3O = CH_3.CO.C(CH_3)_2.N(NO).C_6H_4.CH_3$. Monokline (KRANTZ) Krystalle. Schmilzt bei 149—150° unter Zersetzung (WALLACH).

o-Toluidin und Nitrile. **o-Toluidomethylpropionylacetonitril** $C_{13}H_{16}N_2 = C_2H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).CH(CH_3).CN$. *B.* Beim Kochen von α-Propionylpropionitril mit o-Toluidin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 4, 645). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Nicht destillirbar. Wird von koncentrirter HCl in o-Toluidin und Propionylpropionitril zerlegt.

o-Toluidodimethylpropionylacetonitril $C_{14}H_{18}N_2 = C_2H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).C(CH_3)_2.CN$. *B.* Aus Dimethylpropionylacetonitril und o-Toluidin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 4, 646). — Flüssig. Siedep.: 266°.

o-Tolylcyanamid $C_8H_8N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CN$. *B.* Man versetzt die Lösung von Hydroxylamin in verdünntem Alkohol mit (etwas weniger als 1 Mol.) o-Tolylsenföl und kocht zuletzt einmal auf (VOLTMER, *B.* 24, 381). Man versetzt die filtrirte Lösung mit Aether und Kalilauge und schüttelt um. Die abgehobene alkalische Lösung fällt man durch Essigsäure. — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 77°. Aeuſserst leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ag.C_8H_7N_2$. Niederschlag.

Toluidincyanid $C_{16}H_{18}N_4 = (C_7H_7.NH_2.CN)_2 = \left\langle \begin{matrix} C_7H_7.NH.C:NH \\ C_7H_7.NH.\dot{C}:NH \end{matrix} \right.$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von o-Toluidin (BLADIN, *Bl.* 41, 128). — Glänzende Nadeln. Verhält sich gegen Essigsäure wie die isomere p-Toluidinverbindung. — $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$. Kleine, rechtwinklige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{16}H_{18}N_4.2HNO_3$. Kleine, rechtwinklige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Carbophenyl-o-Tolylimid $C_{14}H_{12}N_2 = N(C_6H_5).C.N(C_7H_7)$. *B.* Beim Eintragen von HgO in ein warmes Gemisch aus Phenyl-o-Tolylthioharnstoff und Benzol (HUHN, *B.* 19, 2410). — Syrup, der allmählich zu einer bei 71° schmelzenden, glasartigen Masse erstarrt. Leicht löslich in Benzol, wenig in Aether.

2. ***m-Toluidin*** $CH_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von m-Nitrotoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 83). Aus m-Kresol, Chlorzinkammoniak und NH_4Cl bei 330—340° (MERZ, MÜLLER, *B.* 20, 548). — *D.* Man löst m-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$ in Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure hinzu und trägt allmählich Zinkstaub ein (oder stellt Zinkplatten hinein — EHRLICH, *B.* 15, 2011), doch so, dass die Temperatur nicht über 12° steigt. Wird die alkoholische Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt, so erwärmt man und unterhält zwei Stunden lang eine kräftige Wasserstoffentwickelung, um alle gechlorte Base zu reduciren (WIDMAN, *B.* 13, 677). — Nach STEINER und VIENNE (*Bl.* 35, 429) entsteht bei dieser Darstellungsweise (auch bei Anwendung von Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure oder elektrolytischem Wasserstoff, an der Stelle von Zinkstaub und HCl) ein gelber, in Alkohol löslicher Körper $C_{14}H_{13}N_2ClO_2$. Die Bildung dieses Körpers wird vermieden, wenn man das Gemenge von Nitrobenzylidenchlorid, HCl und Zn nicht eher erwärmt, als bis alles Chlorid reducirt worden ist (WIDMAN, *Bl.* 36, 216; HARZ, *B.* 18, 3398).

Nachweis und Trennung vom o-Toluidin. Man bindet die Basen an HCl, scheidet das meiste o-Salz durch Krystallisation ab und führt die Basen der Mutterlauge in Dimethylderivate über. Letztere werden fraktionnirt, oder: durch Behandeln der salzsauren Salze mit Natriumnitrit wird das schwer lösliche salzsaure Nitrosodimethyl-m-Toluidin dargestellt (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1802). — Flüssig. Wird bei —13° nicht fest. Siedep.: 197°. Siedep. und spec. Gew. bei vermindertem Druck: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 658. Spec. Gew. = 0,998 bei 25° (B., K.). Siedep.: 202—205° (M., M.); 199—202° (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 840); 199—199,5° (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* 26, 579). Molek. Verbrennungswärme = 964,6 Cal. (bei konst. Vol.) (PETIT, *A. ch.* [6] 18, 154). Die Lösung der Base in $H_2SO_4.H_2O$ färbt sich, auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4.H_2O$, blos gelbbraun. Setzt man zu der Lösung von m-Toluidin in $H_2SO_4.H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht sehr bald eine dunkelrothe Färbung. Eine ätherische Lösung der Base mit dem gleichen Volumen Wasser und einigen Tropfen klarer Chlorkalklösung versetzt, giebt eine trübe, bräunlichgelbe Wasserschicht und eine röthlich schimmernde Aetherschicht. Die abgehobene ätherische Schicht, mit dem gleichen Volumen Wasser und einem Tropfen verdünnter H_2SO_4 versetzt, liefert eine schwach violette Färbung der unteren Schicht (LORENZ, *A.* 172—180). — Ein Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali giebt mit m-Toluidin eine bei 219° schmelzende und in hellgelben Nadeln sublimirende Verbindung (BARSILOWSKY, *B.* 11, 2155).

Salze: LORENZ, *A.* 172, 181. — $C_7H_9N.HCl$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 96,30 Thle.; 100 Thle. Weingeist (von 94%) lösen bei 9° 61,91 Thle. Salz. Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 323. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (WIDMAN). — $C_7H_9N.HJ + BiJ_3$ (KRAUT, *A.* 210, 323). — $C_7H_9N.HNO_3$. Groſse, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 16,42 Thle.; 100 Thle. Alkohol (94%) lösen bei 15° 46,09 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 6,25 Thle.; 100 Thle. Weingeist (94%) lösen bei 15° 0,41 Thle.

Neutrales Oxalat $(C_7H_9N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, sehr unbeständig. Verliert, beim Waschen mit Aether, Toluidin und geht, beim Abdampfen mit Alkohol, in das zweidrittelsaure Salz $(C_7H_4N)_3(C_2H_2O_4)_2$ über. Dieses bildet rhombische Blättchen; 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,45 Thle. dieses zweidrittelsauren Salzes; 100 Thle. Alkohol (94%) lösen bei 14° 0,96 Thle.; 100 Thle. Aether bei 15,5° 0,128 Thle. Salz. — Das Dioxalat

$C_7H_9N.C_2H_2O_4$ bildet Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 2,65 Thle.; 100 Thle. Alkohol (94%) lösen bei 15° 1,77 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 15° 0,130 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_4.4HCN.Fe(CN)_2$ (EISENBERG, *A.* 205, 270).

Chlortoluidin $C_7H_8ClN = CH_3.C_6H_3Cl.NH_2$. a. ***4-Chlor-3-Toluidin*** ($CH_3 = 1$). *B.* Aus 4-Chlor-3-Nitrotoluol (GATTERMANN, KAISER, *B.* 18, 2601; GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2442; vgl. ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). — Dünne Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 29—30°; Siedep.: 230° (G., K.). Sehr flüchtig. — $C_7H_8ClN.HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser theilweise zerlegt.

b. ***5-Chlor-3-Toluidin.*** *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-3-Nitrotoluol (HÖNIG, *B.* 20, 2419). — Flüssig. Siedep.: 242° bei 730 mm. — $C_7H_8ClN.HCl$. Kleine Nadeln. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Nadeln. Schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

c. ***6-Chlortoluidin.*** *B.* Durch Reduktion von nitrirtem (rohem) Chlortoluol (WROBLEWSKI, *A.* 168, 206). Durch Reduktion von 6-Chlor-3-Nitrotoluol (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 20, 200). Aus m-Nitrotoluol mit Sn und HCl (KOCK, *B.* 20, 1567). — Tafeln. Schmelzp.: 83°. Siedep.: 241°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Blättchen. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,014 Thle. Salz. — $(C_7H_8ClN)_2.H_2SO_4$. In Wasser schwer löslich (KOCK).

Bromtoluidin $C_7H_8BrN = CH_3.C_6H_3Br.NH_2$. a. ***4-Brom-3-Toluidin.*** *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-Bromtoluol. — Prismen. Schmelzp.: 30,6—32° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972); 35° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 25; vgl. WROBLEWSKI, *A.* 168, 177; HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 800).

b. ***5-Brom-3-Toluidin.*** *B.* Aus 5-Brom-3-Nitrotoluol (WROBLEWSKI, *A.* 192, 203). — Schmelzp.: 35—36° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). Siedep.: 255—260°. Spec. Gew. = 1,1442 bei 19°. Bleibt lange flüssig.

$C_7H_8BrN.HCl$. Tafeln. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 2,49 Thle. Salz. — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4$. Tafeln.

c. ***6-Brom-3-Toluidin.*** *B.* Beim Bromiren von m-Acettoluid (WROBLEWSKI, *A.* 168, 172). Durch Reduktion von 6-Brom-3-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 969). — Krystalle. Schmelzp.: 78,4—78,8° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). Siedep.: 240°. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Prismen.

Vielleicht ist dieses Bromtoluidin identisch mit demjenigen, welches HÜBNER und ROOS (*B.* 6, 801) durch Reduktion von nitrirtem o-Bromtoluol erhielten. Dasselbe war flüssig. Das salzsaure Salz bildete rhombische Täfelchen; 1 Thl. löst sich in 31,84 Thln. Wasser von 16,5°. — Vom salpetersauren Salze (kleine rhombische Tafeln) löste sich 1 Thl. in 79,36 Thln. Wasser von 19°. — Das Sulfat war sehr wenig löslich in Wasser.

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.NH_2$. a. ***5,6-Dibromtoluidin.*** *B.* Durch Bromiren von 5-Brom-3-Toluidin. Durch Reduktion von 5,6-Dibrom-3-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 83—85°; 86,4°.

b. ***4,6-Dibrom-3-Toluidin.*** *B.* Entsteht, neben 2,6-Dibrom-3-Toluidin, beim Bromiren von m-Acettoluid. Man trennt beide Dibromtoluidine durch Alkohol, in welchem das 4,6-Derivat viel weniger löslich ist, als das 2,6-Derivat. Beim Bromiren von 4-Brom-m-Acettoluid u. s. w. (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 971). — Schmelzp.: 74,5—75,5°.

c. ***2,6-Dibrom-3-Toluidin.*** *B.* Siehe 4,6-Dibromtoluidin (NEVILE, WINTHER, — Schmelzp.: 33—35°.

d. ***2,5-Dibrom-3-Toluidin.*** *B.* Durch Reduktion von 2,5-Dibrom-3-Nitrotoluol (Schmelzp.: 70°) NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 72,4—73,1°.

e. ***4,5-Dibrom-3-Toluidin.*** *B.* Durch Reduktion von 4,5-Dibrom-3-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 58—59°.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N = CH_3.C_6HBr_3.NH_2$. a. ***2,4,6-Tribrom-3-Toluidin.*** *B.* Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine Lösung von salzsaurem m-Toluidin (WROBLEWSKI, *A.* 168, 195). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (W.); 100—101,6° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). Schwer löslich in Alkohol.

b. ***2,5,6-Tribrom-3-Toluidin.*** *B.* Durch Bromiren von 2,5-Dibrom-3-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 93—94°.

a. ***4,5,6-Tribrom-3-Toluidin.*** *B.* Durch Bromiren von 4,5-Dibrom-3-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 96—96,8°.

Tetrabromtoluidin $C_7H_5Br_4N = CH_3.C_6Br_4.NH_2$. *B.* Durch Bromiren von 5-Brom-3-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Schmelzp.: 223—224°. Nicht sehr löslich in Alkohol.

4 (p)-Jod-3-Toluidin $C_7H_8JN = CH_3C_6H_3J.NH_2$ (?). *B.* Aus nitrirtem p-Jodtoluol (GLASSNER, *B.* 8, 561). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_8JN.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8JN.HNO_3$. Blätter. — $C_7H_8JN.H_2SO_4$. Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

6-Nitrosotoluidin $C_7H_8N_2O = CH_3.C_6H_3(NO).NH_2$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Nitroso-m-Kresol mit 15 Thln. trocknem Ammoniumacetat und 5 Thln. NH_4Cl (MEHNE, *B.* 21, 730). — Stahlblau schillernde Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Toluchinondioxim $CH_3.C_6H_3(N.OH)_2$.

Nitrotoluidin $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH_2$. a. ***2-Nitro-3-Toluidin.*** *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Dinitrotoluols mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Wärme (LIMPRICHT, *B.* 18, 1402). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 53°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Tafeln. Wenig löslich in Alkohol.

b. ***4-Nitro-3-Toluidin.*** *B.* Aus 4-Nitro-m-Kresoläthyläther und Ammoniak, wie das 6-Nitroderivat (STÄDEL, KOLB, *A.* 259, 224). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

c. ***5-Nitro-3-Toluidin.*** *B.* Durch Behandeln von 3,5-Dinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium (STÄDEL, *A.* 217, 199; NEVILLE, WINTHER, *B.* 15, 2985). — Gelbrothe oder braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 98—98,4° (N., W.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether.

d. ***6-Nitro-3-Toluidin.*** *B.* Durch Nitriren von m-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). Beim Erhitzen von 6-Nitro-3-Amino-p-Toluylsäure (CH_3 = 1) mit rauchender Salzsäure auf 150° (FILETI, CROSA, *G.* 18, 304). Bei achtstündigem Erhitzen auf 140—150° von 6-Nitro-3-Kresoläthyläther mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,9) (STÄDEL, KOLB, *A.* 259, 214). Entsteht, neben dem 4-Nitroderivat, aus (32 g) m-Toluidin, gelöst in (32 g) Eisessig und (640 g) Schwefelsäure (von 66° B.), mit (30 g) Salpetersäure (von 63%) + (60 g) Vitriolöl bei 0° (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 564). Man trennt die beiden Isomeren durch Destillation im Dampfstrom. — Lange, feine, safrangelbe Nadeln. Schmelzp.: 138° (N., ST.). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Säuren, dabei wenig beständige Salze bildend.

4,6-Dinitro-3-Toluidin $C_7H_7N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 3,4,6-Trinitrotoluol mit alkoholischem Ammoniak (HEPP, *A.* 215, 368). Beim Erhitzen von m-Bromdinitrotoluol mit alkoholischem NH_3 (BENTLEY, WARREN, *Am.* 12, 2). Beim Erhitzen von 4,6-Dinitro-m-Kresoläthyläther mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100° (STÄDEL, KOLB, *A.* 259, 220). — Kleine, harte, goldgelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—193° (H.); 195° ST., K.). Sehr schwer löslich in Aether, Benzol, kaltem Eisessig und siedendem Alkohol; leicht löslich in Aceton und in heifsem Eisessig. Unlöslich in konc. Salzsäure.

2,4,6-Trinitro-3-Toluidin $C_7H_6N_4O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.NH_2$. *B.* Aus Trinitro-m-Kresoläthyläther und koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1864; STÄDEL, KOLB, *A.* 259, 222). Beim Erhitzen von m-Bromtrinitrotoluol mit alkoholischem Ammoniak (BENTLEY, WARREN, *Am.* 12, 5). — Kleine Würfel (aus Aether). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Natron, NH_3 und Barytwasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in NH_3 und Trinitrokresol.

4,5,6-Trichlor-2-Nitro-3-Toluidin $C_7H_5Cl_3N_2O_2 = CH_3.C_6Cl_3(NO_2).NH_2$. *B.* Aus 4,5,6-Trichlordinitrotoluol und alkoholischem NH_3 bei 80—100° (SEELIG, *A.* 237, 140). — Orangerothe, lange Nadeln. Schmelzp.: 192°.

Bromnitrotoluidin $C_7H_7BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH_2$. a. ***6-Brom-2-Nitro-3-Toluidin.*** *B.* Siehe das 6-Brom-4-Nitroderivat. — Schmelzp.: 102—103°.

b. ***5-Brom-6-Nitro-3-Toluidin.*** *D.* Durch Nitriren von 5-Brom-3-Toluidin (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Schmelzp.: 87—88°.

c. ***6-Brom-4-Nitro-3-Toluidin.*** *B.* Entsteht, neben dem 5-Nitroderivat, beim Nitriren von 6-Brom-3-Acettoluid (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 972). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. Schmelzp.: 179—181°.

2,6-Dibrom-4-Nitro-3-Toluidin $C_7H_6Br_2N_2O_2 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Bromiren von 6-Brom-4-Nitro-3-Toluidin (NEVILLE, WINTHER). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. Schmelzp.: 124°.

Methyltoluidin $C_8H_{11}N = C_7H_7.NH(CH_3)$. *B.* Aus m-Toluidin und CH_3J (NÖLTING, *B.* 11, 2279). Man befreit das Produkt, durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit verd. H_2SO_4, vom freien Toluidin und behandelt dann den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, welches das Dimethyltoluidin unangegriffen lässt. — Flüssig. Siedep.: 206—207°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Trinitrokresylmethylnitramin $C_8H_7N_5O_8 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.N(CH_3)(NO_2)$. *B.* Beim Eingiefsen einer Lösung von 1 Vol. Dimethyltoluidin in 2 Vol. Vitriolöl in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,5) (ROMBURGH, *R.* 3, 414). Man kocht die Lösung, unter zeitweiligem

Zusatz von Salpetersäure, bis sie gelb geworden ist, und fällt dann mit Wasser. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Löslich in Benzol, Aceton, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, wenig löslich in Ligroïn. Entwickelt, beim Kochen mit Sodalösung, Methylamin.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Toluidin und Methyljodid oder durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat $C_7H_7.N(CH_3)_3.OH$ (Nölting). — Siedep.: 215° (Wurster, Riedel, *B.* 12, 1797); 208° (Reinhardt, Städel, *B.* 16, 31). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$; — $(C_9H_{13}N)_2.H_3Fe(CN)_6 + 1^1/_2H_2O$ (Wurster, Roser, *B.* 12, 1826).

Bromdimethyltoluidin $C_9H_{12}BrN = CH_3.C_6H_3Br.N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem Dimethyl-m-Toluidin und Brom (Wurster, Riedel, *B.* 12, 1800). — Blättchen. Schmelzp.: 98°; Siedep.: 276°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Ligroïn u. s. w. Das salzsaure Salz giebt mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat. — $(C_9H_{12}BrN)_2.H_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$; — $(C_9H_{12}BrN)_2.H_3Fe(CN)_6 + 4^1/_2H_2O$ (Wurster, Roser, *B.* 12, 1825).

Nitrosodimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. *D.* Je 10 g Dimethyl-m-Toluidin werden in 20 g Salzsäure und 30 g Wasser gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge Aethylnitrit versetzt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz versetzt man mit Soda (Wurster, Riedel, *B.* 12, 1797). — Grüne Blättchen. Schmelzp.: 92°. Die Lösungen in Aether, Benzol u. s. w. sind intensiv grün. Giebt nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Wird von $KMnO_4$ zu Nitrodimethyltoluidin oxydirt. Giebt mit Anilin, o-Toluidin u. s. w. tief stahlblaue Doppelverbindungen. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Hellgelbe bis grüngelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. — $(C_9H_{12}N_2O)_2.H_4Fe(CN)_6 + H_2O$; — $(C_9H_{12}N_2O)_2.H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$ (Wurster, Roser, *B.* 12, 1825).

Nitrodimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Nitrosodimethyltoluidin mit Chamäleonlösung (Wurster, Riedel). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°.

Dinitrodimethyltoluidin $C_9H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. a. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Dimethyl-m-Toluidin mit (1 Mol.) Salpetersäure (Wurster, Riedel, *B.* 12, 1800). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 107°.

b. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-m-Toluidin mit verdünnter Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure. Daneben entsteht etwas der isomeren, bei 107° schmelzenden Verbindung (Wurster, Riedel). — Kleine, gelbe Krystalldrusen. Schmelzp.: 168°. In Alkohol viel schwerer löslich als die bei 107° schmelzende Verbindung.

Trimethyltoluidinhydrat $C_7H_7.N(CH_3)_3.OH$. — $(C_{10}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Würfel (Nölting, *B.* 11, 2280).

Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = C_7H_7.N(C_2H_5)_2$. Siedep.: 227—228° (Reinhardt, Städel, *B.* 16, 31).

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *B.* Durch Glühen von 5-Phenylaminokresol (3) $NH(C_6H_5).C_6H_3(CH_3).OH$ mit Zinkstaub (Zega, Buch, *J. pr.* [2] 33, 542). — Röthliches Oel. Siedep.: 300—305°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch etwas HNO_3 intensiv grün gefärbt.

4-Nitro-3-Phenyltoluidin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_5$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 145° von 5-Phenylamino-4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure mit Schwefelsäure (von 25%) (Schraube, Romig, *B.* 26, 581). — Breite, gelbrothe Blätter (aus Alkohol); sechsseitige Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Ligroïn.

3-Anilino-2,4,6-Trinitrotoluol $C_{13}H_{10}N_4O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.NH.C_6H_5$. *B.* Aus m-Bromtrinitrotoluol und Anilin (Bentley, Warren, *Am.* 12, 6). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol. — $Na.C_{13}H_9N_4O_6$. Kastanienbraunes Pulver (Jackson, Bentley, *Am.* 14, 344). Wird durch Wasser zerlegt.

3-Anilino-6-Brom-2,4-Dinitrotoluol $C_{13}H_{10}BrN_3O_4 = CH_3.C_6HBr(NO_2)_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Dibromdinitrotoluol (Schmelzp.: 142°) mit Anilin (Claus, *J. pr.* [2] 37, 17). — Orangerothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 116°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

m-Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$. *B.* Aus salzsaurem m-Toluidin und m-Toluidin bei 210—240° (Cosack, *B.* 13, 1091). Aus m-Kresol, Chlorzinkammoniak und NH_4Cl bei 330—340° (Merz, Müller, *B.* 20, 549). — Bleibt bei —12° flüssig. Siedep.: 319—320°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Säurederivate des m-Toluidins.

Thionyl-m-Toluidin $C_7H_7NSO = CH_3.C_6H_4.N:SO$. Gelbes Oel. Siedep.: 220° (Michaelis, *A.* 274, 226).

Formotoluid $C_8H_9NO = C_7H_7.NH.CHO$. Bleibt bei —18° flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei etwa 278° bei 724 mm (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1892). Zerfällt, bei längerem Sieden, in CO und Methanditolylamidin. Löst sich in abgekühlter rauch. Salpetersäure unter Bildung von Nitrotoluidin.

Methanditolylamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH.(N.C_7H_7).NH.C_7H_7$. *B.* Bei längerem Kochen von m-Formotoluid (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1893). — Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. — $C_{15}H_{16}N_2.HCl$. Glänzende Nädelchen. Schmilzt unter Schwärzung bei 214°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Dibrommethanditolylamidin $C_{15}H_{14}Br_2N_2 = CBr(N.C_7H_7).N(C_7H_7)Br$. *B.* Aus Methanditolylamidin und Brom, beide gelöst in CS_2 (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1894). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schwärzt sich bei 150° und zersetzt sich bei 262°. Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in siedendem $CHCl_3$.

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 65,5°. Siedepunkt: 303°. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 0,44 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 83).

Dichloracettoluid $C_9H_9Cl_2NO = C_7H_7.NH.C_2HCl_2O$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von saurem malonsauren m-Toluidin mit PCl_5 (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2988). Man entfernt die Beimengungen durch koncentrirte Salzsäure und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um. — Seideglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 98—100°. Sublimirbar.

Acetchlortoluid $C_9H_{10}ClNO = CH_3.C_6H_3Cl.NH(C_2H_3O)$. a. ***4-Chlortoluid.*** Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 96° (GATTERMANN, KAISER, *B.* 18, 2601; GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2442; ENGELBRECHT, *B.* 7, 798); 124° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 29).

b. ***5-Chlortoluid.*** Nadeln. Schmelzp.: 146° (HÖNIG, *B.* 20, 2419).

c. ***6-Chlortoluid.*** Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 89° (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 20, 201).

Acettrichlortoluid $C_9H_8Cl_3NO = CH_3.C_6HCl_3.NH(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191° (SCHULTZ, *A.* 187, 279).

Acetbromtoluid $C_9H_{10}BrNO = CH_3.C_6H_3Br.NH(C_2H_3O)$. a. ***4-Brom-3-Acettoluid.*** Schmelzp.: 113,7—114,6° (NEVILE, WINTHER); 164° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 24).

b. ***5-Brom-3-Acettoluid.*** *B.* Durch Kochen von 5-Brom-3-Toluidin mit Eisessig (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 167—168°.

Acetdibromtoluid $C_9H_9Br_2NO = CH_3.C_6H_2Br_2.NH(C_2H_3O)$. a. ***5,6-Dibromacet-3-Toluid.*** *B.* Durch Bromiren von Acet-5-Bromtoluid (NEVILE, WINTHER). — Schmelzpunkt: 204—205°.

b. ***4,6-Dibromacet-3-Toluid.*** Schmelzp.: 168—168,6° (NEVILE, WINTHER).

c. ***4,5-Dibromacet-3-Toluid.*** Schmelzp.: 162—163° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975).

d. ***2,5-Dibromacet-3-Toluid.*** Schmelzp.: 144—154° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974).

Acettribromtoluid $C_9H_8Br_3NO = CH_3.C_6HBr_3.NH(C_2H_3O)$. a. ***2,5,6-Tribrom-3-Acettoluid.*** *D.* Durch Bromiren von 2,5-Dibrom-3-Acettoluid (Schmelzp.: 144°) (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 179—181°.

b. ***4,5,6-Tribrom-3-Acettoluid.*** *D.* Durch Bromiren von 4,5-Dibrom-3-Acettoluid (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 171—173°.

Acetnitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$. a. ***4-Nitroderivat*** (?). *B.* Beim Eintragen von m-Acettoluid in Salpetersäure (45° B.) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). — Kleine rhombische Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°.

b. ***6-Nitroderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 136° (LIMPRICHT, *B.* 18, 1402). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.N(CH_3).C_2H_3O$. *B.* Aus Methyl-m-Toluidin und Essigsäureanhydrid (NÖLTING u. a., *B.* 11, 2279). — Schmelzp.: 66°.

Acet-m-Ditolylamin $C_{16}H_{17}NO = N(C_7H_7)_2(C_2H_3O)$. Tafeln. Schmelzp.: 43°. Siedep.: 324° (bei 300 mm?) (COSACK, *B.* 13, 1092). Leicht löslich in Alkohol und Aether, scheidet sich aber aus diesen Lösungsmitteln flüssig ab.

m-Tolylurethan $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. Bleibt bei —47° flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether (COSACK, *B.* 13, 1090).

m-Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus salzsaurem m-Toluidin und KCNO (COSACK, *B.* 12, 1450; 14, 1090). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 142°.

ab-Phenyl-m-Tolylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.NH.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus m-Toluidin und Phenylcarbonimid (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 840). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°.

ab-Di-m-Tolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus m-Toluidin und Chlorameisenester (COSACK, *B.* 13, 1090). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217° (C.); 203° (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1089). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

Di-6-Chlorditolylharnstoff $C_{15}H_{14}Cl_2N_2O = CO(NH.C_6H_3Cl.CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-3-Toluidin und $COCl_2$ (gelöst in Benzol) (KOCK, *B.* 20, 1568). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 271°.

m-Tolylthiourethan $C_{10}H_{13}NSO = N(C_7H_7).C(SH).OC_2H_5$. *D.* Wie die entsprechende o-Verbindung (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 171). — Schmelzp.: 67—68°. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Niederschlag.

Aethyläther $C_{12}H_{17}NSO = N(C_7H_7).C(SC_2H_5).OC_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz $Ag.C_{12}H_{12}NSO$ und C_2H_5J (L., N.). — Oelig.

m-Tolyldithiocarbaminsäure $C_8H_9NS_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CS.SH$. — $Ba(C_8H_8NS_2)_2$. *B.* Beim Stehen von m-Toluidin mit Alkohol, CS_2 und Aetzbarytlösung (LOSANITSCH, *B.* 24, 3027). — Nädelchen. Unlöslich in kaltem Alkohol. — $Ni.\bar{A}_2$. Gelbbraune, glänzende Blättchen.

Methylester $C_9H_{11}NS_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CS.SCH_3$. *B.* Aus dem Baryumsalz und CH_3J (LOSANITSCH, *B.* 24, 3027). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°.

m-Tolylsenföl $C_8H_7NS = C_7H_7.N.CS$. *B.* Beim Kochen von ab-Di-m-Tolylharnstoff mit koncentrirter Salzsäure (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 719). — Flüssig. Siedep.: 244° bei 732,2 mm. Giebt, beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—230°, m-Toluylsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CN$.

m-Tolylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus m-Tolylsenföl und Ammoniak (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 719). — Prismen. Schmelzp.: 110—111° (DIXON, *Soc.* 63, 328). Mäfsig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

ab-Phenyl-6-Chlortolylthioharnstoff $C_{14}H_{13}ClN_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_3Cl.CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und 6-Chlor-3-Toluidin (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 20, 201). — Körnchen. Schmelzp.: 107—109°.

ab-Di-m-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Alkohol und CS_2 (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 718). — Nadeln. Schmelzp.: 111—111,5° (DIXON, *Soc.* 63, 328). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2, kaum in siedendem Wasser.

ab-Di-6-Chlorditolylthioharnstoff $C_{15}H_{14}Cl_2N_2S = CS(NH.C_6H_3Cl.CH_3)_2$. Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 177° (KOCK, *B.* 20, 1568).

Oxatoluid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (BLADIN, *Bl.* 41, 130).

m-Malontoluidsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_7).CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Wie p-Malontoluidsäure (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2975). — Grofse, glänzende Blätter. Schmelzp.: 99—101°.

m-Toluolsulfonsäure-m-Toluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2NH(C_6H_4.CH_3)$. Schmelzp.: 103° (MÜLLER, *B.* 12, 1349).

m-Tolylglycin $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von 2 Mol. m-Toluidin mit 1 Mol. Chloressigsäure (EHRLICH, *B.* 15, 2011). — Feste Masse. — $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Grasgrüne, glänzende Schuppen.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus Chloressigester und m-Toluidin, in ätherischer Lösung (EHRLICH). — Flache, sechsseitige Platten. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Salzsäure, sehr schwer in heifsem Wasser.

Toluidincyanid $C_{16}H_{18}N_4 = \frac{C_7H_7.NH.C:NH}{C_7H_7.NH.\dot{C}.NH}$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von m-Toluidin (BLADIN, *Bl.* 41, 129). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 200°. Verhält sich gegen Eisessig wie die isomere p-Toluidinverbindung. — $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $C_{16}H_{18}N_4.2HNO_3$. Nadel. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. ***p-Toluidin*** $CH_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von p-Nitrotoluol (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 54, 1). Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist oder von salzsaurem Methylanilin für sich auf 350° (HOFMANN, *B.* 5, 720). $C_6H_5.NH.(CH_3).HCl = CH_3.$

$C_6H_4.NH_2.HCl$. Aus jodwasserstoffsaurem Methylanilin entsteht, bei gleicher Behandlung, flüssiges Toluidin. Entsteht, neben Ditolyloxyd, beim Erhitzen von p-Kresol mit Chlorzinkammoniak auf 300° (BUCH, *B.* 17, 2637; MERZ, MÜLLER, *B.* 20, 545). Bei der Reduktion von p-Nitrobenzylchlorid mit Zn-Staub (RUDOLF, *J.* 1885, 2082). — *D.* Geht man von reinem p-Nitrotoluol aus, so ist auch das erhaltene Toluidin rein. Da in der Technik aber stets ein mit Nitrobenzol und o-Nitrotoluol mehr oder weniger verunreinigtes p-Nitrotoluol angewendet wird, so haften dem p-Toluidin noch Anilin und o-Toluidin an. Man reinigt das Rohprodukt zunächst durch Destillation, fängt das bei 195—205° Siedende für sich auf und bringt es im Kältegemisch zum Erstarren. Eine Reinigung des festen p-Toluidins erfolgt am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroïn (H. MÜLLER, *J.* 1864, 424). — Um p-Toluidin von Anilin zu trennen, löst man 1 Thl. desselben in $^1/_2$ Thl. Oxalsäure und 4 Thln. siedendem Wasser, kühlt die klare Lösung bis auf 80° ab und filtrirt das ausgeschiedene p-Toluidinoxalat ab (BRIMMEYER, *Z.* 1865, 513). Zur Scheidung des Anilins von p-Toluidin kann man auch beide Basen in Acetylderivate überführen, 1 Thl. der letzteren in 4 Thln. Eisessig lösen und 80 Thle. Wasser zugeben. Es fällt dann nur p-Acettoluid aus, das man durch Destillation mit Natronlauge zerlegt (WEITH, MERZ, *B.* 2, 433). — Ist dem p-Toluidin o-Toluidin beigemengt, so bindet man die Base an Oxalsäure und entfernt, durch Waschen mit Aether, das in Letzterem lösliche o-Toluidinoxalat (ROSENSTIEHL). Trennung nach WÜLFING: *J.* 1886, 2066; 1887, 2570 und 2571. Tennung des p-Toluidins vom o-Toluidin s. S. 454.

Um Anilin im p-Toluidin zu erkennen, löst man die Base in Aether, giebt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und dann tropfenweise Chlorkalklösung. Beim Umschütteln färbt sich der Aether blau, sobald Anilin vorhanden ist (ROSENSTIEHL).

Quantitative Bestimmung des p-Toluidins. Man löst 0,2 g der Base in 80 ccm Aether und fügt eine ätherische Oxalsäurelösung (1,062 g wasserfreie Oxalsäure in 250 ccm Aether) hinzu, solange noch ein Niederschlag entsteht. 1 ccm der Oxalsäurelösung entspricht 5 mg p-Toluidin (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 26, 249). Bequemer ist es, überschüssige Oxalsäurelösung zuzusetzen, zu filtriren, das Filtrat zu verdunsten und den Rückstand, nach dem Lösen in wenig Wasser, mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zu titriren (LORENZ, *A.* 172, 190). Prüfung und Analyse des käuflichen p-Toluidins: RAABE, *Fr.* 30, 720.

p-Toluidin krystallisirt (aus wässerigem Alkohol) in Blättchen. Schmelzp.: 45° (STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 425), 42,77° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Siedep.: 198° (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 54, 16). Siedepunkt bei vermindertem Druck und spec. Gew.: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 659. Spec. Gew. = 1,046 (RÜDORFF, *B.* 12, 252). Molek.-Verbrennungswärme = 957,9 Cal. (bei konst. Vol.) (PETIT, *A. ch.* [6] 18, 152). Latente Schmelzwärme = 35,789 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 162). Elektr. Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 15, 401. Molek.-Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 278. 1 Thl. löst sich in 285 Thln. Wasser von 11,5° (STÄDELER, ARNDT). Liefert, mit Brom und Vitriolöl, 3-Brom-4-Toluidin und 2-Brom-4-Toluidin (HAFNER, *B.* 22, 2903). Beim Behandeln eines Toluidinsalzes mit einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entstehen p-Azotoluol und Di-p-Tolylimid $CH_3.C_6(NH_2)(N.C_7H_7)_2$. Beim Versetzen von Toluidinsulfat mit $K_2Cr_2O_7$ wird ein Gemenge desselben Ditolylimids und Toluyltritoluyltriamin gefällt, während bei der Oxydation von p-Toluidin mit CrO_3 und Essigsäure nur p-Azotoluol gebildet wird (PERKIN, *Soc.* 37, 546). Beim Erwärmen von p-Toluidin mit Schwefel auf 140° entsteht Thiotoluidin $C_{14}H_{16}N_2S$, erhitzt man aber auf 185°, so resultirt Dehydrothiotoluidin $C_{14}H_{12}N_2S$. Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Toluidin entstehen Tolylpyrrol $C_{11}H_{11}N$, Tetrolditolyl $C_{18}H_{18}N_2$ und sehr wenig Tetrolditolylhydrat (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933, 2093; KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 152). Während o-Toluidin mit Dichloressigsäure Ditoluidoessigsäure $[NH(C_7H_7)]_2.CH.CO_2H$ liefert, entsteht aus p-Toluidin und Dichloressigsäure zunächst Tolylaminomethyloxindol und, aus diesem, p-Methylisatin-p-Tolylimid (s. Isatin). Mit Chlorkalk entsteht keine violette Färbung. Die Lösung des p-Toluidins in Schwefelsäure ($H_2SO_4.H_2O$) färbt sich, auf Zusatz von CrO_3 (gelöst in $H_2SO_4.H_2O$), nur gelblich (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 200). Gießt man aber zur Lösung des p-Toluidins in $H_2SO_4.H_2O$ einen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine blaue Färbung, die nach einer Minute in Violett, Roth und zuletzt in Braun übergeht. Enthält das p-Toluidin Anilin oder o-Toluidin, so entsteht keine blaue, sondern eine blutrothe Färbung (R.).

Salze: MUSPRATT, HOFMANN; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 73.

$C_7H_9N.HCl$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 22,9 Thle. Salz (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 199); 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 17° 25 Thle. (B., K.). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 323. — $(C_7H_9N.HCl)_2.SnCl_4$. Grofse, monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 535). — $2(C_7H_9N.HCl) + CuCl_2$ (POMEY, *J.* 1887, 903). — $C_7H_9N.HBr$. Blätter (STÄDEL, *B.* 16, 28). — $C_7H_9N.HJ$. Blätter (STÄDEL). — $C_7H_9N.HJ + BiJ_3$.

Glänzende Blättchen (KRAUT, *A.* 210, 324). — $C_7H_9N.HNO_3$. Lange Spieſse; bei raschem Erkalten entstehen groſse rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 23,5° lösen 17,7 Thle.; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 20° 42 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 5,06 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 23° 1,3 Thle. (B., K.). — $C_7H_9N.H_2SO_4$ (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3311). — $(C_7H_9N)_2.H_3PO_4$. Groſse, glänzende Blätter. Aeuſserst schwer löslich in H_2O (LEWY, *B.* 19, 1717). Ein Salz $C_7H_9N.H_3PO_4$ existirt nicht (LEWY). — Chloracetat $C_7H_9N.C_2H_3ClO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 101—102° (BARALIS, *J.* 1884, 698); 97,5° (SUCHIN, *B.* 21, 1259). — Dichloracetat $C_7H_9N.C_2H_2Cl_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 135—136° (DUISBERG, *B.* 18, 194); 140 bis 141° (BARALIS). — Trichloracetat $C_7H_9N.C_2HCl_3O_2$. Schmelzp.: 137° (BARALIS). — Trichlorlaktat $C_7H_9N.C_3H_3Cl_3O_3$. Prismen. Schmelzp.: 135° (BARALIS). — Dioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4$. p-Toluidin bildet mit Oxalsäure nur ein saures Salz. Es krystallisirt in orthorhombischen Prismen (Nadeln). Dieselben halten ½ Mol. H_2O (BORNEMANN, *B.* 22, 2710). 100 Thle. Wasser von 10° lösen 0,87 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 22° 0,483 Thle. 1 Thl. löst sich in 6660 Thln. alkoholfreien Aethers (ROSENSTIEHL, *Bl.* 17, 4). — Cholsaures Toluidin $C_{25}H_{42}O_5.C_7H_9N$. Nadeln. Schmelzp.: 140—180° LATSCHINOW, *B.* 20, 3282). — Schleimsaures Toluidin $(C_7H_9N)_2.C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalle, löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich leicht. Zerfällt, beim Erhitzen, in H_2O und Schleimsäuretoluid. — Zuckersaures Toluidin liefert dieselben Destillationsprodukte wie schleimsaures Toluidin (s. S. 480). — 1,8-Nitronaphtalinsulfinsaures Toluidin $C_7H_9N_2.C_{10}H_6(NO_2).SO_2H$. Glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (ERDMANN, SÜVERN, *A.* 275, 306).

Salze verschiedener organischer Säuren: DACCOMO, *J.* 1884, 1385.

Additionsprodukte und Doppelsalze. $[(C_7H_9N)_2.H_2SO_4]_3.HJ.J_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 386). — $3C_7H_9N + 2SiFl_4$. Sublimirbar (COMEY, JACKSON, *Am.* 10, 173). — $(C_7H_9N)_2.ZnCl_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 513). — $(C_7H_9N.HCl)_2.ZnCl_2$ (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — $3C_7H_9N + 2ZnSO_4$ (LACHOWICZ). — $2C_7H_9N.CdCl_2$ (LACHOWICZ, *M.* 10, 898). — $(C_7H_9N)_2.HgCl_2$. Schmelzp.: 123—125° (KLEIN, *B.* 11, 744). — $2C_7H_9N.HgBr_2$. Lange Blätter. Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_7H_9N.HgJ_2$. Schmelzp.: 81° (KLEIN). — $C_7H_9N.HSCN.Cr(NH_3)_2(SCN)_3$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 362). — $(C_7H_9N.HCN)_3.Co(CN)_3 + 2H_2O$; — $(C_7H_9N.HCN)_2 + (C_6H_7N.HCN).Co(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1869, 314). — $2C_7H_9N.CoCl_2$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 81). — $2C_7H_9N.NiCl_2.2C_2H_5.OH$ (LIPPMANN, STRECKER). — $4C_7H_9N + Ag_2SO_4 + 2H_2O$. Haarfeine Krystalle, denen absoluter Alkohol alles Toluidin entzieht (MIXTER, *Am.* 1, 240). — $2C_7H_9N + AgNO_3$. Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 101°. Wird von absolutem Alkohol langsam zersetzt (MIXTER, *Am.* 1, 242). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (MUSPRATT, HOFMANN). — $(C_7H_9N)_2.PtCl_2$ (GORDON, *B.* 3, 177; COCHIN, *Bl.* 31, 499). — $P(NH.C_7H_7)_3.PtCl_2.(C_7H_7NH_2.HCl)$. — $P(NH.C_7H_7)_3.PtCl(OH)$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298). — $2P(OCH_3)_3.2C_7H_9N.PtCl_2$. $2P(OC_2H_5)_3.C_7H_9N.PtCl_2$ (COCHIN, *J.* 1878, 315). — $P(OC_2H_5)_3.C_7H_9N.PtCl_2$ (bei 100°) (SAILLARD, *Bl.* 18, 111). — $(C_7H_9N.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Monokline Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 905). — $2C_7H_9N + Cu(NO_3)_2$ (LACHOWICZ, *M.* 10, 896).

LEEDS (*J.* 1882, 503) stellte folgende Salze dar: $2C_7H_9N.ZnBr_2$. — $2C_7H_9N.ZnJ_2$. — $2C_7H_9N.CdBr_2$. — $2C_7H_9N.CdJ_2$. — $2C_7H_9N.Cd(NO_3)_2$. — $2C_7H_9N.HgCl_2$. — $2C_7H_9N.Hg(NO_3)_2$. — $2C_7H_9N.Hg(CN)_2$. — $2C_7H_9N.UrO_2Cl_2$. — $2C_6H_9N.MnCl_2$.

Substitutionsprodukte des p-Toluidins.

Chlortoluidin $C_7H_8ClN = CH_3.C_6H_3Cl.NH_2$. a. ***2-Chlor-4-Toluidin.*** *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-4-Nitrotoluol oder 2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid (WITT, *B.* 25, 86) mit Sn + HCl (LELLMANN, *B.* 17, 535). Beim Kochen von Acet-4-Toluidin-2-Diazopiperidid mit konc. HCl (WALLACH, *A.* 235, 253). $NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N_2.N.C_5H_{10} + 3HCl + H_2O = NH_2.C_6H_3Cl.CH_3.HCl + NH.C_5H_{10}.HCl + C_2H_3O.OH + N_2$. — Schmelzp.: 26°. Siedep.: 237—238,5°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Sehr groſse, breite Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$ (W.). — $(C_7H_8ClN)_2.H_2SO_4$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

b. ***2-Chlor-4-Toluidin*** (?). *B.* Durch Reduktion von o-Chlornitrotoluol (durch Nitriren von o-Chlortoluol bereitet) (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2443; vgl. WROBLEWSKI, *A.* 160, 206; RADZISZEWSKI, *B.* 2, 308, 599). — Groſse Tafeln. Schmelzp.: 83°; Siedep.: 236—237° bei 725 mm (G., H.). — Das Nitrat bildet Tafeln und schmilzt unter Zersetzung bei 163—164° (WROBLEWSKI).

c. ***3-Chlor-4-Toluidin.*** *B.* Beim Chloriren des Acetylderivats von p-Toluidin (WROBLEWSKI, *A.* 168, 196). — Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei +7°; Siedep.: 218—219° bei 732 mm (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 311). Spec. Gew. = 1,151 bei 20° (W.). Die Diazoverbindung des Chlortoluidins giebt, beim Kochen mit Wasser,

m-Chlortoluol, aber kein m-Chlorphenol (WROBLEWSKI, *B.* 7, 1062). — $C_7H_8ClN.HCl$. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 2,593 Thle. Salz. — $C_7H_8ClN.H_2SO_4$. — Dioxalat $C_7H_8ClN.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Wasser.

3,5-Dichlor-4-Toluidin $C_7H_7Cl_2N = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH_2$. *B.* Beim Chloriren von 3-Chlor-4-Acettoluid (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 322). Man erhitzt das gebildete Acetylderivat mit koncentrirter Salzsäure auf 100—120°. — Nadeln. Schmelzp.: 60°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether.

Bromtoluidin $C_7H_8BrN = CH_3.C_6H_3Br.NH_2$. Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419. a. ***2-Bromtoluidin.*** *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-4-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). Beim Kochen von Acet-p-Toluidin-o-Diazopiperidid mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 235, 255). Entsteht, neben 3-Brom-p-Toluidin, bei 10 tägigem Stehen eines Gemisches von (30 g) p-Toluidinsulfat, (400 g) Vitriolöl (von 97%) und (125 g) Brom (HAFNER, *B.* 22, 2903). — Schmelzp.: 25—26°. Siedep.: 254—257° (HAFNER). Giebt mit Brom Tribromtoluidin. — $C_7H_8Br.N.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8BrN.HBr$. Schwer lösliche Krystalle (W.).

b. ***3-Bromtoluidin.*** *B.* Beim Bromiren von p-Acettoluid (WROBLEWSKI, *A.* 168, 153). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 26° (CLAUS, STEINBERG, *B.* 16, 914). Siedep.: 240°; spec. Gew. bei 20° = 1,510 (W.), = 1,498 (HAND, *A.* 234, 156). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Natrium, in ätherischer Lösung, p-Toluidin, Methyltoluidin und Azotoluol (CLAUS, *B.* 15, 316; CLAUS, STEINBERG, *B.* 16, 914). — $C_7H_8BrN.HCl$. Fängt bei 210° an sich zu zersetzen und ist bei 221° geschmolzen. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Blätter. Schmelzp.: 182°. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 2,533 Thle. Salz. — $C_7H_8BrN.H_2SO_4 + H_2O$. — $C_7H_8BrN.C_2H_2O_4$.

Die gebromte p-Amino-m-Toluolsulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(NH_2).SO_3H$ giebt, beim Destilliren mit Kalihydrat, ein Bromtoluidin, das wahrscheinlich identisch ist mit obigem (PECHMANN, *A.* 173, 210).

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.NH_2$. a. ***3,5-Dibrom-4-Toluidin.*** *B.* Beim Durchleiten von Bromdampf durch salzsaures p-Toluidin (WROBLEWSKI, *A.* 168, 188), oder durch p-Amino-m-Toluolsulfonsäure (PECHMAMN, *A.* 173, 216). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 73°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

b. ***2,5-Dibrom-4-Toluidin.*** *B.* Aus 2,5-Dibromtoluol durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren (WROBLEWSKI, *A.* 168, 185; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). — Prismen. Schmelzp.: 83° (W.). Blättchen; Schmelzp.: 84,5—85° (N., W.).

c. ***2,6-Dibrom-4-Toluidin.*** *B.* Durch Reduktion von 2,6-Brom-4-Nitrotoluol (gebildet durch Behandeln von 2,6-Dibrom-4-Nitro-3-Toluidin mit Aethylnitrit) (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 87—89°.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N = CH_3.C_6HBr_3.NH_2$. a. ***2,3,5-Tribrom-4-Toluidin.*** *B.* Beim Bromiren von 2-Brom-4-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 82,5—83°.

b. ***2,3,6-Tribrom-4-Toluidin.*** *B.* Durch Reduktion von Tribrom-p-Nitrotoluol (Schmelzp.: 105,8—106,8°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 118 bis 118,6°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

c. ***Tribromtoluidin.*** Beim Einleiten von Brom auf p-Amino-m-Toluolsulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 217). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 113°. Die Bildung dieses Tribromtoluidins ist um so auffallender, als beim Behandeln von freiem p-Toluidin mit Brom nur Dibromtoluidin entsteht (WROBLEWSKI).

Tetrabrom-4-Toluidin $C_7H_5Br_4N = CH_3.C_6Br_4.NH_2$. *B.* Durch Bromiren von 2,6-Dibrom-4-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). Entsteht, neben Dibromnitrotoluol, beim Erhitzen von p-Nitrotoluol mit Brom und etwas Eisenbromür auf 90° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 179). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 226—227°.

3,5-Dijod-4-Toluidin $C_7H_7J_2N = CH_3.C_6H_2J_2.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von (1 Mol.) Chlorjod auf (1 Mol.) salzsaures p-Toluidin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 115). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 124,5°.

Nitrotoluidin $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH_2$. a. ***2-Nitro-4-Toluidin.*** *B.* Durch partielle Reduktion von 2,4-Dinitrotoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 14). Entsteht, neben 3-Nitrotoluidin, beim Versetzen einer Lösung von p-Toluidin in Vitriolöl mit HNO_3. Wendet man viel Vitriolöl an, so entsteht nur 2-Nitrotoluidin (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 263). — *D.* Man versetzt eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 100 g p-Toluidin in 2000 g H_2SO_4 (von 66° B.) allmählich mit einem Gemisch aus 75 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 300 g Schwefelsäure (von 66° B.). Man lässt einige Zeit stehen, giefst dann langsam in 5—6 l Eiswasser, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit 15—20 l Wasser und fällt mit Soda (NÖLTING, COLLIN). — Gelbe, breite monokline Nadeln (aus Wasser) (PANEBIANCO, *J.* 1879, 432). Schmelzp.: 77,5°. Schwer löslich in CS_2.

— $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. — $C_7H_8N_2O_2.HNO_3$. Schmilzt unter Bräunung bei 186°. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. — $4C_7H_8N_2O_2 + AgNO_3$. Grüngelbe Krystalle. Schmelzp.: 131—132°. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol (MIXTER, *Am.* 1, 241).

b. ***3-Nitro-4-Toluidin.*** *B.* Beim Nitriren von p-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 23) oder von Benzoyl-p-Toluid (HÜBNER, *A.* 208, 313). Bei 16 stündigem Erhitzen auf 170—180° von 3 g 3-Nitro-p-Kresol mit 8 ccm Ammoniak (von 35%) (BARR, *B.* 21, 1543). — *D.* Man kocht 3-Nitroacet-p-Toluid mit konc. HCl (EHRLICH, *B.* 15, 2009) oder besser mit möglichst wenig Alkohol und etwas mehr als 1 Mol. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 18, 1483). — Kleine, rothe Säulen (aus Weingeist). Schmelzp.: 114° (B., K.); 116—117° (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* 26, 579). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Liefert mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Kalilauge 3,4-Toluylendiamin.

Salze: HÜBNER. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Hellgelbe Prismen. Wird durch Wasser sofort zerlegt. — $C_7H_8N_2O_2.HNO_3$. Sechsseitige, hellgelbe Tafeln oder feine Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure).

Dinitrotoluidin $C_7H_7N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. a. ***3,5-Dinitro-4-Toluidin.*** *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) p-Acettoluid in (4 Thle.) Salpetersäure (49° B.) und Zerlegen des gebildeten Acetylderivates mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 341). Ebenso aus Benzoyl-p-Toluid (HÜBNER, *A.* 208, 312; 222, 74). Aus Dinitro-p-Kresoläthyläther und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (STAEDEL, *A.* 217, 186). — Gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 166° (B., K.); 168° (HÜBNER). Schwer löslich in siedendem Alkohol. 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 0,32 Thle. Leicht löslich in Benzol. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Chrysanissäure.

b. ***2,6-Dinitro-4-Toluidin.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4,6-Trinitrotoluol mit Schwefelammonium (TIEMANN, *B.* 3, 218). — *D.* Man verreibt 1 Thl. Trinitrotoluol mit 2 Thln. Weingeist und setzt allmählich die theoretische Menge H_2S [in Form einer koncentrirten wässerigen Lösung von $(NH_4)HS$] hinzu. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) aus und fällt die saure Lösung mit NH_3. Der Niederschlag wird mit $CHCl_3$ extrahirt, die Chloroformlösung verdunstet und das Dinitrotoluidin wiederholt aus Essigsäure (von 50%) umkrystallisirt (BEILSTEIN, *B.* 13, 243). — Gelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 166,5—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (von 50%), $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser und CS_2. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, keine Chrysanissäure (B.).

c. ***β-Dinitrotoluidin.*** *B.* Beim Erhitzen von β-Trinitrotoluol mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (HEPP, *A.* 215, 371). — Goldgelbe, kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 94°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht in Aceton. Wenig löslich in koncentrirter Salzsäure.

Chlornitro-4-Toluidin $C_7H_7ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).NH_2$. a. ***2-Chlor-5-Nitroderivat.*** *B.* Man trägt trocknes 3-Chlor-4-Toluidinnitrat in 5 Thle. Vitriolöl (bei —12 bis —15°) ein (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 344). — Orangerothe Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 129,5°. — Das Acetylderivat schmilzt bei 143°.

b. ***2-Chlor-6-Nitroderivat.*** *B.* Man trägt Acet-3-Chlor-4-Toluid bei 20° in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 344). — Orangegelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 70,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Das Acetylderivat schmilzt bei 196°.

c. ***3-Chlor-6-Nitroderivat.*** *B.* Durch Nitriren des Acetylderivates des 2-Chlor-4-Toluidins (CLAUS, BÖCHER, *A.* 265, 354). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Bromnitrotoluidin $C_7H_7BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH_2$. a. ***3-Brom-5-Nitrotoluidin.*** *B.* Beim Nitriren der Acetylverbindung des 3-Brom-4-Toluidins und Destilliren des Nitroproduktes mit Natronlauge (WROBLEWSKI, *A.* 192, 202). Beim Bromiren von 3-Nitro-p-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 968). — Orangerothe Nadeln (aus schwacher Essigsäure). Schmelzp.: 64,5°.

b. ***3-Brom-6-Nitrotoluidin.*** *B.* Man trägt 1 Thl. trocknes 3-Brom-4-Toluidinnitrat in 5 Thle. Vitriolöl bei —10° ein und lässt 2—3 Stunden stehen (CLAUS, HERBABNY, *A.* 265, 367). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 121°.

Alkylderivate des p-Toluidins. *Monoamine.* **Methyltoluidin** $C_8H_{11}N = CH_3.C_6H_4.NH(CH_3)$. *B.* Entsteht, neben Dimethyltoluidin, beim Durchleiten von Methylchlorid durch erhitztes p-Toluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1582). Man zieht das Produkt mit Aether aus, fällt durch Schwefelsäure das freie p-Toluidin, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, wobei Dimethyltoluidin frei zurück bleibt und durch Destillation vom Methylacettoluid getrennt werden kann. — *D.* Man reducirt

Nitrosomethyltoluidin mit Zinn und Salzsäure (Nölting u. a., *B.* 11, 2279). — Flüssig. Siedep.: 208°. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 119,5° (Bamberger, Wulz, *B.* 24, 2081). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrosomethyltoluidin $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)(NO)$. *B.* Man versetzt eine gut abgekühlte Lösung von salzsaurem Methyltoluidin mit Kaliumnitrit (Thomsen). — Große Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 54° (Th.); 52—53° (Bamberger, Wulz, *B.* 24, 2081). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

3-Nitromethyltoluidin $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(CH_3)$. *B.* Aus 3-Nitro-4-Toluidin, CH_3J und Holzgeist, wie bei der homologen Aethylverbindung (Gattermann, *B.* 18, 1487). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85°.

3,5-Dinitromethyltoluidin $C_8H_9N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(CH_3)$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Methyltoluidin in 15 Thln. Eisessig mit rauchender Salpetersäure (Thomsen; Gattermann, *B.* 18, 1487). — Hellrothe Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Nitrosoderivat $C_8H_8N_4O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO)(CH_3)$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (Gattermann, *B.* 18, 1488).

3,5-Dinitrotolyl-4-Methylnitramin $C_8H_8N_4O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)(NO_2)$ *B.* Beim Eintragen von Dimethyl-p-Toluidin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (Romburgh, *R.* 3, 404; Gattermann, *B.* 18, 1488). Man kocht einige Zeit und fällt dann mit Wasser. Bei 1—2 stündigem Kochen von p-Methylacettoluid $CH_3.C_6H_4.N(CH_3).C_2H_3O$ mit Salpetersäure (von 10%) (Norton, Livermore, *B.* 20, 2269). — Gelbliche, zackige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigäther und Essigsäure, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit 4 procentiger Natronlauge, in Methylamin und Dinitro-p-Kresol (Schmelzp.: 83°). Wird von Sn + HCl in Methyltriaminotoluol $C_8H_{13}N_3$ umgewandelt.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben einer isomeren Verbindung (o-Dimethyltoluidin?) und Homologen, beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230° (Hofmann, *B.* 5, 707). Aus p-Toluidin und Methyljodid (oder $CH_3.Cl$) (Thomsen, *B.* 10, 1586). — *D.* Man versetzt eine kochende, wässerige Lösung von $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ mit PbO, dampft die Lösung der erhaltenen Ammoniumbase ein und destillirt sie hierauf (Hübner, Tölle, Athenstädt, *A.* 224, 337). — Flüssig. Siedep.: 208°; spec. Gew. = 0,938 (Hofmann). Wird von Amylnitrit in salzsaurer, alkoholischer Lösung, nicht angegriffen (Nölting). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4Fe(CN)_6 + H_2O$; — $(C_9H_{13}N)_2.H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2H_2O$ (Wurster, Roser, *B.* 12, 1826).

Trimethyltoluidinjodid $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7.N(CH_3)_3J$. *B.* Durch wiederholtes Behandeln von p-Toluidin mit Methyljodid (Thomsen). — Trimetrische Krystalle (Heintze, *J.* 1885, 911). — Die freie Base $C_7H_7N(CH_3)_3.OH$ liefert, bei der Destillation, Dimethyltoluidin. — $[C_7H_7.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Aethyltoluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Toluidin und Aethyljodid (Morley, Abel, *A.* 93, 313). — Flüssig. Siedep.: 217°; spec. Gew. = 0,9391 bei 15,5°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitroäthyltoluidin $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_5)$. a. ***2-Nitroderivat.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. p-Aethyltoluidin in 20 Thln. Vitriolöl mit koncentrirter Salpetersäure (Nölting, Stricker, *B.* 19, 549). — Lange, flache, rothe Prismen. Schmelzp.: 47—48°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht durch Reduktion in Aethyl-2,4-Toluylendiamin über.

b. ***3-Nitroderivat.*** *B.* Man erhitzt 10 g 3-Nitro-p-Toluidin mit 12 g C_2H_5J und dem gleichen Volum absoluten Alkohols 6 Stunden lang auf 120—130°, zieht das Produkt mit koncentrirter Salzsäure aus und fällt die Lösung mit Wasser (Gattermann, *B.* 18, 1483). Man nitrirt die Lösung von 1 Thl. p-Aethylacettoluid in 4 Thln. Vitriolöl (Nölting, Abt, *B.* 20, 3000). — Hellrothe, große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Aeußerst leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in heißem Alkohol. Das salzsaure Salz giebt an Wasser alle Säure ab.

3,5-Dinitroäthyl-4-Toluidin $C_9H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. m-Nitroäthyltoluidin in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) bei höchstens 30° (Gattermann, *B.* 18, 1485). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—126,5°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol.

Nitrosoderivat $C_9H_{10}N_4O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO)(C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln von Dinitroäthyltoluidin mit Aethylnitrit (Gattermann, *B.* 18, 1485). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol.

3,5-Dinitrotolyläthylnitramin (4) $C_9H_{10}N_4O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(C_2H_5)(NO_2)$. *B.* Beim Eintragen von Diäthyl-p-Toluidin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,5) und Kochen der erhaltenen Lösung, bis sie hellgelb wird (ROMBURGH, *R.* 3, 409; GATTERMANN, *B.* 18, 1486). Beim Kochen von p-Aethylacettoluid $C_2H_3O.N(C_2H_5).C_7H_7$ mit Salpetersäure (von 10%) NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2271). — Lange, strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit 4 procentiger Natronlauge, Dinitro-p-Kresol (Schmelzp.: 83°).

Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethyltoluidin und Aethyljodid (MORLEY, ABEL). — Flüssig. Siedep.: 229°; spec. Gew. = 0,9242 bei 15,5°. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Schmelzp.: 157° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 49). — $C_{11}H_{17}N.HCl + HgCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Trikline Krystalle (SÖFFING, *J.* 1884, 463). — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rhomboëdrische Krystalle (SÖFFING, *J.* 1884, 463). — $C_{11}H_{17}N.HBr$. Monokline Krystalle (SÖFFING). — $C_{11}H_{17}N.HJ$. — $C_{11}H_{17}N.HNO_3$. Monokline Krystalle (S.).

Triäthyltoluidinjodid $C_{13}H_{22}NJ = C_7H_7.N(C_2H_5)_3J$. *B.* Aus Diäthyltoluidin und Aethyljodid (MORLEY, ABEL). — $[C_7H_7.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Propyltoluidin $C_{10}H_{15}N = CH_3.C_6H_4.NH.C_3H_7$. *B.* Bei rascher Destillation von α-p-Toluidobuttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2321). — Kümmelartig riechendes Oel. Siedep.: 235° (B., M.); Siedep.: 230—233°; spec. Gew. = 0,7543 beim Siedepunkte (HORI, MORLEY, *Soc.* 59, 35). — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Nadeln; Schmelzp.: 150—151°. — Oxalat $(C_{10}H_{15}N)_2.C_2H_2O_4$. Krystalle. Schmelzp.: 116—117°. — Dioxalat $C_{10}H_{15}N.C_2H_2O_4$. Schmilzt bei 172—173° unter Zersetzung. 100 Thle. Alkohol (von 98,5%) lösen bei 21° 1,4 Thle. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_4Fe(CN)_6$.

Isopropyltoluidin $C_{10}H_{15}N = C_7H_7.NH.CH.(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von α-p-Toluidoisobuttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2345). — Oel. Siedep.: 230—231° bei 756 mm (BISCHOFF, MINTZ). Siedep.: 219—221°; spec. Gew. = 0,9226 bei 20°; 0,8937 bei 56°; 0,7469 beim Siedepunkte (HORI, MORLEY, *Soc.* 59, 34). — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. — Oxalat $(C_{10}H_{15}N)_2.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 129—130°. Unlöslich in kaltem Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 98,5%) lösen bei 17° 4,76 Thle. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_4Fe(CN)_6$. Niederschlag.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{14}N_2O = C_7H_7.N(NO).C_3H_7$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59° (HORI, MORLEY). 100 Thle. Alkohol (von 98,5%) lösen bei 22° 65 Thle.

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *B.* Bei der Destillation von essigsaurem Rosanilin (HOFMANN, *A.* 132, 291). Aus p-Toluidin und salzsaurem Anilin bei 210 bis 240° (GIRARD, LAIRE, CHAPOTEAUT, *A.* 140, 347). Beim Erhitzen von 3 Thln. p-Toluidin mit 1 Thl. Brombenzol und 40 Thln. Natronkalk auf 360—380° (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] 48, 455). Ebenso aus p-Bromtoluol, Anilin und Natronkalk (M., P.). Beim Erhitzen von Phenol mit p-Toluidinchlorzink, von p-Kresol mit Anilinchlorzink auf 260 bis 300°, oder durch Erhitzen eines Gemenges von p-Kresol, Anilin und $SbCl_3$ (BUCH, *B.* 17, 2634; vgl. MERZ, WEITH, *B.* 14, 2345). — Krystalle. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 334,5° (kor.) (H.). Siedep.: 317—318° (i. D.) bei 727,5 mm (GRÄBE, *A.* 238, 363). In Alkohol schwerer löslich als Diphenylamin. Löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Blättchen.

Bromid $C_{13}H_{13}N.Br_4$. *B.* Aus Phenyltoluidin und Bromdampf, bei gewöhnlicher Temperatur und wenig intensivem Tageslichte (BONNA, *A.* 239, 58). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 135°. Löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Tetrabromphenyltoluidin $C_{13}H_9Br_4N$. *B.* Man trägt eine Eisessiglösung von (8 At.) Brom in eine alkoholische Lösung von Phenyltoluidin ein (BONNA, *A.* 239, 58). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 156°.

Heptabromphenyltoluidin $C_{13}H_6Br_7N$. *B.* Aus Phenyltoluidin und überschüssigem Brom bei 280° (BONNA). — Krystalle (aus Anilin). Schmelzp.: 185°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verliert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200°, alles Brom.

Eine **Verbindung** $C_{13}H_{10}NBr_7$ oder $C_{13}H_{12}NBr_7$ entsteht aus Phenyltoluidin und Bromdämpfen an der Sonne (BONNA). — Nadeln. Schmelzp.: 254°. Wenig löslich in Alkohol, reichlich in Aether und Ligroïn.

Hendekabromphenyltoluidin $C_{13}H_2Br_{11}N$. *B.* Aus Phenyltoluidin und überschüssigem Brom bei 300—310° (BONNA). — Mikroskopische Krystalle (aus Anilin oder Ligroïn). Schmelzp.: 296°.

Phenyltolylnitrosamin $C_{13}H_{12}N_2O = C_7H_7.N(NO).C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 82° (BONNA, *A.* 239, 56); 45° (REICHOLD, *A.* 255, 163). Reichlich löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol und $CHCl_3$.

Bromnitrosophenyltoluidin $C_{13}H_{11}BrN_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von (2 At.) Brom

in eine alkoholische Lösung von Phenyltolylnitrosanin (Bonna). — Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Aether). Schmelzp.: 166°.

p-Nitrosophenyltoluidin $C_{13}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_4(NO)$. *B.* Man übergiefst (1 Thl.) Phenyl-p-Tolylnitrosamin mit einem Gemisch aus (1 Thl.) Alkohol und (1 Thl.) Aether und fügt, unter Eiskühlung, (1 Thl.) alkoholische Salzsäure hinzu (Reichold, *A.* 255, 163). Man zerlegt das gefällte Hydrochlorid durch alkoholisches NH_3. — Blaue Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Grüne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 163°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Löst sich in verd. Natron. Natron spaltet, beim Kochen, in p-Toluidin und Nitrosophenol. Phenylhydrazin erzeugt Benzoldiazonitrosophenyltoluidin $C_{19}H_{18}N_4O$. Mit Anilin + Anilinhydrochlorid entsteht Methylazophenin $C_{31}H_{26}N_4$.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_4(NO).N(NO)C_7H_7$. Grüne Blättchen (aus Aether). Schmilzt bei 110° unter Zersetzung (Reichold).

Acetylderivat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_{13}H_{11}N_2O.C_2H_3O$. Rothe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 103° (Reichold).

o-Nitrophenyl-p-Toluidin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von (20 g) o-Bromnitrobenzol mit (25 g) p-Toluidin (Schöpff, *B.* 23, 1843). — Schmelzp.: 68°.

2,4-Dinitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol und p-Toluidin (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1870, 233; Willgerodt, *B.* 9, 980). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Phenyldinitrotoluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 3,4,6-Trinitrotoluol mit Anilin und Alkohol (Hepp, *A.* 215, 369). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chlornitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3Cl(NO_2)$. *B.* Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol und p-Toluidin (Laubenheimer, *B.* 11, 1157). — Kleine rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = (CH_3.C_6H_4)_2.NH$. *B.* Aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei 210—240° (Girard, Laire, Chapoteaut, *A.* 140, 346). Aus p-Kresol, Chlorzinkammoniak und NH_4Cl bei 330—340° (Merz, Müller, *B.* 20, 546). Bei 8 stündigem Erhitzen auf 390° von 1,3 Thln. p-Bromtoluol mit 1,3 Thln. p-Toluidin und 8 Thln. Natronkalk (Merz, Paschkowezky, *J. pr.* [2] 48, 463). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 79° (Gerber, *B.* 6, 446). Siedep.: 328,5° bei 727,5 mm; 330.5° bei 760 mm (Gräbe). Färbt sich mit Salpetersäure gelb. Die Salze werden durch viel Wasser, unter Abscheidung der freien Base, zerlegt.

Tetrabromditolylamin $C_{14}H_{11}Br_4N = (C_7H_5Br_2)_2.NH$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Nitrosoditolylamin (Lehne, *B.* 13, 1544). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Fast unlöslich in kaltem Weingeist.

Nitrosoditolylamin $C_{14}H_{14}N_2O = (CH_3.C_6H_4)_2N(NO)$. *D.* Man versetzt eine Lösung von 20 g Ditolylamin in Alkohol mit 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,21), und sodann allmählich mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von 18 g Natriumnitrit. Die Lösung wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Ligroïn umkrystallisirt (Lehne, *B.* 13, 1544). — Goldgelbe, hohle Krystalle des rhombischen Systems. Schmelzp.: 100 bis 101° (L.); 103° (Cosack, *B.* 13, 1092). Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in Alkohol.

o-Nitroditolylamin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH(C_7H_6.NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von Benzoylnitroditoluid mit alkoholischem Kali (Lellmann, *B.* 15, 831). — Rothe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitroditolylamin $C_{14}H_{13}N_3O_4 = NH[C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzoyldinitroditoluid mit alkoholischem Kali (Lellmann). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

Hexanitroditolylamin $C_{14}H_9N_7O_{12} = NH[C_6H(NO_2)_3.CH_3]_2$. *B.* Beim Eintragen von Ditolylamin oder Nitrosoditolylamin in kalte, rauchende Salpetersäure (Lehne). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 258°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Löst sich, frisch gefällt, in Kalilauge.

Methylditolylamin $C_{15}H_{17}N = (CH_3.C_6H_4)_2.N(CH_3)$. *B.* Aus Ditolylamin, Holzgeist und Salzsäure im Autoklaven bei 250—280° (Girard, *Bl.* 24, 120). — Flüssig. Siedep.: 235—240° bei 20 mm. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylditolylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3.C_6H_4)_2.N(C_2H_5)$. *D.* Wie Methylditolylamin (Girard). — Flüssig. Siedep.: 255—260° bei 20 mm.

Isoamylditolylamin $C_{19}H_{25}N = (CH_3.C_6H_4)_2.N.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 290—300° bei 15 mm (GIRARD).

Diamine. **Aethylentolyldiamin** $C_9H_{14}N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von p-Toluidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2.N.C_2H_4.NH.C_7H_7$ mit konc. Salzsäure (NEWMAN, *B.* 24, 2196). — Oel. — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°.

Aethylenditolyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_2H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Triäthylentritolyltriamin, aus Toluidin und Aethylenbromid bei 150° (GRETILLAT, *J.* 1873, 698). Man trennt die Basen durch Alkohol, in welchem das Aethylenditolyldiamin sehr leicht löslich ist. — Krystalle. Schmelzp.: 97,5°.

3-Dinitroäthylenditolyldiamin $C_{16}H_{18}N_4O_4 = C_2H_4[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Aus 3-Nitro-p-Toluidin und Aethylenbromid bei 130° (GATTERMANN, HAGER, *B.* 17, 779). — Rothe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol.

Dimethylditolyläthylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_2H_4(N.C_7H_7,CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen der Salze $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2Br]_2$ oder $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2(CO_3H)]_2$ (s. u.) mit starkem Ammoniak (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 340). Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Tafeln oder Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 79,5—80,5°. Sehr schwer löslich in Wasser. Zerfliefst in Aether und Benzol, weniger löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Dimethyltoluidin und Triäthylentritolyltriamin $[N(C_7H_7).C_2H_4]_3$ (?). Verbindet sich blos mit 1 Mol. CH_3J. Schwache Base. — $C_{18}H_{24}N_2.2HCl.HgCl_2$. Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Krystallisirt, aus verdünnten Lösungen, in Nadeln. — $C_{18}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbes Pulver; fast unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{19}H_{27}N_2J = (C_7H_7)(CH_3)N.C_2H_4\,N(C_7H_7)(CH_3)_2J$. *B.* Aus der Base $C_{18}H_{24}N_2$ (s. o.) und CH_3J (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 342). — Atlasglänzende Nadeln (aus viel Wasser). Zersetzt sich bei 100°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Tetramethylditolyläthylendiamin $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2.OH]_2$. *B.* Das Bromid $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2.Br]_2$ entsteht bei 3—4tägigem Erhitzen von Dimethyltoluidin mit Aethylenbromid, im Rohr, auf 100—110° (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 337). Man löst den Röhreninhalt in Wasser und destillirt unverändertes $C_2H_4.Br_2$ und Dimethyltoluidin ab. Zum erkalteten Rückstand fügt man NH_3 und fällt dadurch die Base $C_2H_4(N.C_7H_7.CH_3)_2$ aus. Das ammoniakalische Filtrat befreit man, durch Kochen, vom Ammoniak und behandelt es dann mit Ag_2CO_3. Man erhält dadurch eine Lösung des Carbonates des Tetramethylditolyläthylendiamins, die man durch Ausschütteln mit Aether (in welchem das Carbonat unlöslich ist) reinigt.

Das Carbonat (ähnlich das Bromid) dieser Base zerfällt, beim Kochen mit Ammoniak, nach der Gleichung: $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2(CO_3H)]_2 = C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)]_2 + 2CO_2 + 2CH_3.OH$. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$C_{20}H_{30}N_2Cl_2.2HgCl_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt: 159—162°. Krystallisirt, aus verd. Salzsäure, in langen Nadeln. — $C_{20}H_{30}N_2Cl_2.SnCl_4$. Lange Nadeln. Kaum löslich in Wasser. — $C_{20}H_{30}N_2Cl_2.PtCl_4$. Dunkelorangerothe Nadeln. — Pikrat $C_{20}H_{30}N_2(C_6H_2N_3O_7)_2$. Niederschlag. Schmelzp.: 195—197°. Krystallisirt, aus Alkohol, in langen, dünnen, hellgelben Nadeln oder Blättern.

Diäthylenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = N_2(C_6H_4.CH_3)_2(C_2H_4)_2$. *B.* Aus Toluidin und Chloräthylalkohol C_2H_5ClO bei 220—225° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 94). Bei der Destillation von freiem Oxäthentoluidin oder seines Oxalates (DEMOLE, *A.* 173, 138). $2(C_2H_5O).NH(C_7H_7) = N_2(C_7H_7)_2(C_2H_4)_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen gleicher Moleküle p-Toluidin und Aethylenbromid mit geglühtem Natriumcarbonat (BISCHOFF, *B* 22, 1781). — Prismen Schmelzp.: 189—190°. Siedep.: 360°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Liefert mit HNO_3 das bei 166—167° schmelzende Dinitroderivat $C_{18}H_{16}N_4O_4$ (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1984). $C_{18}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Jodmethyl wirkt auf die Base bei 100° ein und liefert ein Jodür $C_{18}H_{22}N_2.CH_3J$, das in dunkelrothen, metallglänzenden Krystallwarzen anschiefst, von Kali nicht verändert wird, aber mit Silberoxyd eine kräftige Base erzeugt.

Trimethylen-p-Tolyldiamin $C_{10}H_{16}N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine kochende Lösung von p-Tolylpyrazol $C_{10}H_{10}N_2$ oder von p-Tolylpyrazolin $C_{10}H_{12}N_2$ in absol. Alkohol (BALBIANO, *G.* 18, 366). — Erstarrt bei —15° krystallinisch. Siedep.: 286—287° (i. D.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$. Schmilzt nicht bei 240°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas löslich in heifsem Alkohol. — Oxalat $C_{10}H_{16}N_2.C_2H_2O_4$. Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 207—208°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Propylenditolyldiamin $C_{17}H_{22}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Wie das entsprechende o-Tolylderivat (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3277). — Oel. Siedep.: 276—278° bei 48 mm.

Methylditolylpiperazin $C_{19}H_{24}N_2 = CH_3.C_6H_4.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2——CH_2\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g Propylendi-p-Tolyldiamin mit 4 g Aethylenbromid und 2,5 g geglühter Soda auf 150° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3278). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 105°.

p-Tolylamidine. **Methandi-p-Tolylamidin** $C_{15}H_{16}N_2 = CH.N(C_7H_7).NH(C_7H_7)$. *B.* Aus p-Formotoluid und P_2S_5; bei der Destillation von p-Thioformotoluid im Vakuum (SENIER, *B.* 18, 2296). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelp.: 141°. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Cyan-p-Tolylformamidin $C_9H_9N_3 = CH_3.C_6H_4.N:CH.NH.CN$. *B.* Aus Methylformotoluid und $CN.NH_2$ (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 520). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°.

Tolyläthanamidin $C_9H_{12}N_2 = CH_3.C(NH).NH.C_7H_7$. *B.* Aus Acetonitril und salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1757). — Dünne, prismatische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 95,5—96°. Leicht löslich in Aether, C_6H_6, Alkohol, wenig in Ligroïn. — $(C_9H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — Oxalat $C_9H_{12}N_2.C_2H_2O_4$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Phenyltolyläthanamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7).NH.C_6H_5$. *B.* Aus der Base $C_{18}H_{19}ClN_2$ (aus Acettoluid und PCl_5 erhalten) und Anilin (WALLACH, *A.* 214, 206). $C_{18}H_{19}ClN_2 + 2NH_2(C_6H_5) = 2C_{15}H_{16}N_2 + HCl$. — Schmelzp.: 76°. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Ditolyläthanamidin (Ditolylacetamidin) $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7).NH.C_7H_7$. a. ***pp-Ditolyläthanamidin.*** *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von p-Toluidin und Essigsäure mit PCl_3 (HOFMANN, *J.* 1865, 415). Aus dem Imidchlorid $CH_3.CCl:N(C_7H_7)$ (s. S. 491) und p-Toluidin (WALLACH, *A* 214, 203). Aus Acetonitril und salzsaurem Toluidin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 364). Durch Erhitzen von p-Acettoluid mit salzsaurem p-Toluidin; aus Aethylisothiacet-p-Toluid und p-Toluidin, in der Kälte (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 147). Entsteht, neben einem Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$, bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Brompropiolsäure (MABERY, KRAUSE, *B.* 22, 3307). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 121—121,5° (B.). — $C_{16}H_{18}N_2.HCl$. Schmelzp.: 198—200° (M., KR.). $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ungemein schwer löslich in wässerigem Alkohol (WALLACH).

b. ***op-Ditolyläthanamidin*** $CH_3.C(N.C_7H_7)_p(NH.C_7H_7)_o$. *B.* Aus Aethylisodiacet-p-Toluid und o-Toluidin (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 148). — Schmelzp.: 140°.

c. ***po-Ditolyläthanamidin*** $CH_3.C(N.C_7H_7)_o.(NH.C_7H_7)_p$. *B.* Aus Aethylisothiacet-o-Toluid und p-Toluidin (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 148). — Schmelzp.: 142—143°.

Triamine. **Triäthylentritolyltriamin** $C_{27}H_{33}N_3 = N_3(C_6H_4.CH_3)_3(C_2H_4)_3$. *B.* Siehe Aethylenditolyldiamin (GRETILLAT). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. In Alkohol sehr schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 189°.

Diphenyltolylguanidin $C_{20}H_{19}N_3$. a. ***Symmetrisches*** $N(C_7H_7).C(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Alkohol und Bleioxyd, in Gegenwart von p-Toluidin (HOFMANN, *B.* 2, 459). — Körner (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 120—121° (HUHN, *B.* 19, 2412). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{20}H_{19}N_3.HCl$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.). — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber Niederschlag.

b. ***Unsymmetrisches*** $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).NH(C_7H_7)$. *B.* Beim Versetzen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Carbophenyl-p-Tolylimid mit Anilin; aus Phenyl-p-Tolylthioharnstoff mit Anilin und PbO (HUHN, *B.* 19, 2409). — Platte Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Benzol. — $C_{20}H_{19}N_3.HCl$. Blättchen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlicher Niederschlag. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Ditolylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in geschmolzenes p-Toluidin (WILSON, *A.* 77, 218). Beim Entschwefeln von Ditolylthiocarbamid, in Gegenwart von Ammoniak (HOFMANN, *B.* 7, 1739). Bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Knallquecksilber, neben Tolylharnstoff (STEINER, *B.* 8, 519). — *D.* Man verfährt nach WILSON und wäscht das Produkt mit Ligroïn (A. PERKIN, *Soc.* 37, 696). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 168° (H.). Liefert mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) ein Dinitroderivat und mit Alkohol und HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) Dinitroditolylharnstoff. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{15}H_{17}N_3(CN)_2 = NH.C\langle{N.C_7H_7.C:NH \atop N.C_7H_7.\dot{C}:NH}$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in eine ätherische Lösung von Ditolylguanidin (LANDGREBE, *B.* 10, 1587). — Prismen (aus Aether). Zersetzt sich bei 70—80° und beim Kochen mit Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

Oxalylditolylguanidin $C_{17}H_{15}N_3O_2 = NH.C\langle{N(C_7H_7)CO \atop N(C_7H_7).\dot{C}O}$. *B.* Beim Uebergiefsen von Ditolylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (LANDGREBE). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188,5°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure, in NH_3, Ditolylparabansäure und β-Tritolylguanidincyanid.

Dinitroditolylguanidin $C_{15}H_{15}N_5O_4 = CH_3(C_7H_6.NO_2)_2N_3$. *D.* Man trägt Ditolylguanidin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, giefst die Lösung in Wasser, filtrirt vom Harze ab und fällt das Filtrat mit NH_3. Der Niederschlag wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat gefällt (A. PERKIN, *Soc.* 37, 697). — Kleine, orangerothe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. — $C_{15}H_{15}N_5O_4.HNO_3$. Blassstrohgelbe, flache Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und in verdünnter Salpetersäure.

Phenylditolylguanidin $C_{21}H_{21}N_3 = N(C_7H_7)C(NH.C_6H_5)(NH.C_7H_7)$. *B.* Beim Erwärmen von Carboditolylimid $C(N.C_7H_7)_2$ mit Anilin (W. WILL, *B.* 14, 1488). — Nadeln. $C_{21}H_{21}N_3.HCl$.

p-Phenylditolylguanidincyanid $C_{23}H_{21}N_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Kochen der alkoholischen Lösungen von Ditolylguanidincyanid und salzsaurem Anilin. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich rothe Nadeln des Salzes $C_{23}H_{21}N_5.HCl$ aus (LANDGREBE, *B.* 11, 975). — Die freie Base krystallisirt in gelben Nadeln. Schmilzt, unter Verlust von Krystallwasser, bei 110—115°. Geht, bei längerem Kochen mit Alkohol und Salzsäure, in Ditolylparabansäure über.

Tritolylguanidin $C_{22}H_{23}N_3 = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Ditolylthioharnstoff $CS(NH.C_7H_7)_2$ mit Kupfer (MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 610) oder mit Sublimat (BUFF, *B.* 2, 499) oder beim Behandeln desselben in alkoholischer Lösung, in Gegenwart von p-Toluidin, mit PbO (HOFMANN, *B.* 2, 459). Bei mehrstündigem Kochen am Kühler von s-Ditolylharnstoff $CO(NH.C_7H_7)_2$ (BARR, *B.* 19, 1768). — Lange Nadeln (aus Ligroïn) oder trikline Prismen. Schmelzp.: 123° (M., W.). Löslich in 13,5 Thln. Alkohol bei 0°. Kaum löslich in siedendem Wasser. — $C_{22}H_{23}N_3.HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich in 170 Thln. Wasser von 0°; sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Löslich in 2200 Thln. Wasser von 0°. — $C_{22}H_{23}N_3.HNO_3$. Löslich in 1400 Thln. Wasser von 0°. — $(C_{22}H_{23}N_3)_2.H_2SO_4$. Blättchen.

Cyanid $C_{22}H_{23}N_3(CN)_2$. *B.* Beim Kochen von Ditolylguanidincyanid mit Salzsäure scheidet sich, neben Ditolylparabansäure, salzsaures Tritolylguanidincyanid harzartig ab. Mit Alkohol in Berührung, wird das Harz krystallinisch (LANDGREBE, *B.* 11, 976). Entsteht, neben Toluidincyanid, beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Toluidinlösung und findet sich in den Mutterlaugen vom Toluidincyanid (BLADIN, *Bl.* 41, 127). — Das freie Cyanid krystallisirt (aus Alkohol) in hellgelben Nadeln. Schmelzp.: 182° (BLADIN); 184° (LANDGREBE). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Durch anhaltendes Kochen mit Alkohol und Salzsäure geht es in Ditolylparabansäure über.

Salze: BLADIN. — $C_{24}H_{23}N_5.HCl + 3H_2O$. Fällt als amorpher, rother Niederschlag aus, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit HCl. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol, in kleine, orangefarbene Nadeln um. — $(C_{24}H_{23}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Nitrat und Sulfat sind orangefarbene, amorphe Niederschläge.

Säurederivate des p-Toluidins. **p-Thionyltoluidin** $C_7H_7NSO = CH_3.C_6H_4.N:SO$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem p-Toluidin mit Thionylchlorid und Benzol (MICHAELIS, *A.* 274, 226). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 9°; Siedep.: 224°. Spec. Gew. = 1,1685 bei 15°. Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Thionyl-p-Toluidin und Diphenylamin entsteht ein Körper $C_{19}H_{16}N_2SO$.

Körper $C_{19}H_{16}N_2SO$. *B.* Beim Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein, auf 180° erhitztes, Gemisch aus 10 g Diphenylamin und 15 g Thionyl-p-Toluidin (MICHAELIS, *A.* 274, 228). — Blauschwarzes, glänzendes Pulver.

Thionyl-3-Brom-4-Toluidin $C_7H_6BrNSO = CH_3.C_6H_3Br.N:SO$. Kleine, gelbbraune Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 47° (MICHAELIS, *A.* 274, 230). Leicht löslich in Aether, Ligroïn und Benzol.

Thionylnitro-4-Toluidin $C_7H_6N_2SO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N:SO$. a. ***2-Nitroderivat.*** Gelbe bis gelbbraune Nadeln. Schmelzp.: 44° (MICHAELIS, *A.* 274, 232). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

b. ***3-Nitroderivat.*** Gelbrothe Krystallmasse. Schmelzp.: 38—39° (MICHAELIS). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

p-Toluidin n-Oxychlorphosphin $C_7H_8NPOCl_2 = CH_3.C_6H_4.NH.POCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von trocknem, salzsaurem p-Toluidin mit $POCl_3$ (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* 26, 2939). — Krystalle. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn.

Di-p-Toluidoorthophosphorsäure $C_{14}H_{17}N_2PO_2 = OH.PO(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus 60 g p-Toluidin und 30 g $POCl_3$ (RUDERT, *B.* 26, 571). — Pulver. Schmelzp. 124°. — $Ba(C_{14}H_{16}N_2PO_2)_2$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Orthophosphorsäure-p-Toluid $C_{21}H_{24}N_3PO = PO(NH.C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Aus 100 g trocknem p-Toluidin und 23,5 g $POCl_3$ (RUDERT, *B.* 26, 569). — Trikline Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, schwer in Aether und Benzol.

Orthophosphorsäurebrom-p-Toluid $C_{21}H_{21}Br_3N_3PO = PO(NH.C_6H_3Br.CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von Orthophosphorsäuretribrom-p-Toluid mit Eisessig (RUDERT, *B.* 26, 571). Bei wiederholtem Erwärmen von Orthophosphorsäure-p-Toluid mit Bromwasser (R.). — Feine Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 221°.

Orthophosphorsäuretribrom-p-Toluid $C_{21}H_{15}Br_9N_3PO = PO(NH.C_6HBr_3.CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Orthophosphorsäure-p-Toluid in Eisessig mit überschüssigem Brom (RUDERT, *B.* 26, 570). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Bräunung, gegen 180°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, leichter in heifsem Eisessig und Aceton. Geht, beim Kochen mit Eisessig, in Orthophosphorsäurebromtoluid über.

Orthophosphorsäurenitro-p-Toluid $C_{21}H_{21}N_6PO_7 = PO[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von Orthophosphorsäure-p-Toluid in Eisessig mit dem gleichen Vol. konc. Salpetersäure und erwärmt zuletzt gelinde (RUDERT, *B.* 26, 571). — Kleine, citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heifsem Eisessig, $CHCl_3$ und Aceton, kaum löslich in Aether.

Orthothiophosphorsäure-p-Toluid $C_{21}H_{24}N_3PS = PS(NH.C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Aus 64 g p-Toluidin und 17 g $PSCl_3$ (RUDERT, *B.* 26, 572). — Nadeln. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in heifsem Alkohol, Eisessig und Aceton.

Silicotetratolylamid $C_{28}H_{32}N_4Si = Si(NH.C_7H_7)_4$. *B.* Wie die analoge Anilinverbindung (S. 357) (REYNOLDS, *Soc.* 55, 479). — Nadeln. Schmelzp.: 131—132°. Löslich in absol. Aether, Benzol und CS_2, sehr schwer in Ligroïn. Wird von Wasser und Alkohol zerlegt.

Formotoluid $C_8H_9NO = CHO.NH.C_6H_4.CH_3$. Entsteht, neben Oxatoluid, beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin (HÜBNER, *A.* 209, 372). Beim Kochen von Toluidin mit Ameisensäure (TOBIAS, *B.* 15, 2446). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 52° (T.); 53° (BAMBERGER, WULZ, *B.* 24, 2080). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.C_8H_8NO + H_2O$. *D.* Wie beim Natriumsalz des Formanilids (TOBIAS). — $Ag.C_8H_8NO$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* 13, 527).

Methylformotoluid $C_9H_{11}NO = CH_3.C_6H_4.N(CH_3).CHO$. Grofse Prismen. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 273—277° (BAMBERGER, WULZ, *B.* 24, 2080).

Formotoluidmethyläther $C_9H_{11}NO$. *B.* Aus Silberformotoluid und CH_3J (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* 13, 527). — Flüssig. Siedep.: 216—218°.

p-Ditolylharnstoffchlorid $C_{15}H_{14}ClNO = (CH_3.C_6H_4)_2N.COCl$. *B.* Man schüttelt eine mit konc. Natronlauge versetzte Lösung von p-Ditolylamin in Benzol mit einer Lösung von $COCl_2$ in Toluol und lässt dann einen Tag lang stehen (HAMMERICH, *B.* 25, 1821). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103,5°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Eisessig und Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol.

Ditolylcyanameisensäureamid $C_{16}H_{14}N_2O = (CH_3.C_6H_4)_2N.CO.CN$. *B.* Die Cyansilberverbindung entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von $(CH_3.C_6H_4)_2N.CClO$ mit überschüssigem AgCN (HAMMERICH, *B.* 25, 1828). — $C_{16}H_{14}N_2O.2AgCN$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Thioformotoluid $C_8H_9NS = CHS.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Formotoluid und P_2S_5 (SENIER, *B.* 18, 2295). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 173,5°.

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_2H_3O.NH.C_7H_7$. Krystallisirt (aus Alkohol), bei langsamer Verdunstung, in monoklinen Krystallen, bei rascher Ausscheidung in rhombischen Nadeln (PANEBIANCO, *J.* 1878, 678; RICHE, BÉRARD, *A.* 129, 77). Schmelzp.: 153° (FEITLER, *Ph. Ch.*

4, 76). Siedep.: 307° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 74). 1000 Thle. Wasser von 6,5° lösen 0,56 Thle. (STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 426) und bei 22° 0,886 Thle. (B., K.). Leicht löslich in siedendem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Acetyl-p-Aminobenzoësäure. Nicht giftig. Geht, Hunden oder Kaninchen eingegeben, in den Harn als p-Acetaminobenzoësäure über (JAFFÉ, HILBERT, *H.* 12, 308). — Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acettoluid entsteht das Imidchlorid $CH_3.CCl:N(C_6H_4.CH_3)$. Erhitzt man das Imidchlorid, so entsteht das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base. $2C_9H_{10}ClN = C_{18}H_{19}ClN_2.HCl$. Die chlorhaltige Base $C_{18}H_{19}ClN_2 = \begin{matrix} CH_3.C:N.C_6H_4.CH_3 \\ \dot{C}H_2.CCl:N.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$ krystallisirt (aus Alkohol) in mikroskopischen Tafeln und schmilzt bei 71—72° (WALLACH, *A.* 214, 203). Mit Wasser in Berührung, zerfällt sie in HCl, Essigsäure, Acettoluid und Aethanditolylamidin $C_{16}H_{18}N_2$. Geht, beim Erhitzen für sich, in die Base $C_{18}H_{18}N_2$ über. — $(C_{18}H_{19}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelb.

Nitroso-p-Acettoluid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_2H_3O.(C_7H_7).N.NO$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von p-Acettoluid (O. FISCHER, *B.* 10, 959). Entsteht auch beim Versetzen einer stark alkalischen Lösung von p-Diazotoluolchlorid bei —5° mit Essigsäureanhydrid (PECHMANN, FROBENIUS, *B.* 27, 653). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 80° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, weniger in Ligroïn. Bei der Reduktion wird Acettoluid regenerirt. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Anilin entsteht Toluoldiazoanilin $C_7H_7.N_2.NH.C_6H_5$.

Diacetyläthylenditolyldiamin $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4[N(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3]_2$. Rhomboëdrische Prismen. Schmelzp.: 137—139° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3261).

Chloracettoluid $C_9H_{10}ClNO = CH_2Cl.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus $C_2H_2ClO.Cl$ und p-Toluidin (TOMMASI, *Bl.* 19, 400). Bei zweistündigem Erhitzen auf 80—90° von (1 Mol.) p-Toluidin mit (2 Mol.) Monochloressigsäure (ECKENROTH, DONNER, *B.* 23, 3287). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol (P. MEYER, *B.* 8, 1154). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht Diglykolamidsäuretoluid.

Dichloracettoluid $C_9H_9Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus p-Toluidin und Chloralcyanidcyanat oder aus Chloralhydrat, KCN und salzsaurem Toluidin (CECH, *B.* 10, 879). $C_2HCl_3O + KCN + C_7H_9N = C_9H_9Cl_2NO + KCl + HCN$. Entsteht, neben Trichlor-p-Toluchinolin, beim Behandeln von saurem malonsauren p-Toluidin mit PCl_5 (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2980). — Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 153°. Sublimirt unzersetzt. Krystallisirt unverändert aus heifsen Säuren. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, sehr leicht in absolutem Alkohol.

Trichloracettoluid $C_9H_8Cl_3NO = CCl_3.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus $C_2Cl_3O.Cl$ und Toluidin (JUDSON, *B.* 3, 784). Aus Perchloraceton und p-Toluidin (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 216). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 102° (J.). Schmelzp.: 79—80°; 100 Thle. Alkohol lösen bei 14° 12,5 Thle. (CL.).

Bromacettoluid $C_9H_{10}BrNO = CH_2Br.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 164° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 433).

Dibromdiacetyläthylenditolyldiamin $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(CO.CH_2Br).C_6H_4.CH_3]_2$. Dicke, parallelepipedische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 196° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 321). Schwer löslich in kaltem Aether.

Diacetylpropylenditolyldiamin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH(CH_3).CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113,5—114° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3277).

Thiacettoluid $C_9H_{11}NS = CH_3.CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus Aethantolylamidin $CH_3.C(NH).NH(C_7H_7)$ und CS_2 bei 100°, oder aus Aethanditolylamidin und H_2S (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Kleine, sehr bitter schmeckende Prismen. Schmelzp.: 127,5 bis 128°; 130—132° (WALLACH, *B.* 13, 529).

Aethylisothiacettoluid $C_{11}H_{15}NS = C_2H_5S.C(CH_3).N(C_7H_7)$. *B.* Aus Thiacettoluid, Natriumäthylat und Aethylbromid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 147). — Flüssig. Siedep.: 271—273°.

Acet-3-Chlor-4-Toluid $C_9H_{10}ClNO = C_2H_3O.NH.C_6H_3Cl.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von (1 Mol.) Chlor (+ 2 Vol. CO_2) in eine gekühlte Lösung von (50 g) p-Acettoluid in (400 g) Eisessig (LELLMANN, *B.* 24, 4111; WROBLEWSKI, *A.* 168, 196; LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 311). — Trikline (POPE, *Soc.* 61, 1057) Tafeln. Schmelzp.: 118°.

Acet-3,5-Dichlortoluid $C_9H_9Cl_2NO = C_2H_3O.NH.C_6H_2Cl_2.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von 3-Chlor-p-Acettoluid (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 321). — Krystalle. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 201°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Eisessig, sehr leicht in Alkohol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure

nicht verseift. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 120° wird 3,5-Dichlor-4-Toluidin abgespalten.

Acet-3-Brom-4-Toluid $C_9H_{10}BrNO = C_2H_3NO.NH.C_6H_3Br(CH_3)$. *B.* Beim Bromiren von 4-Acettoluid (WROBLEWSKI, *A.* 168, 153). — Nadeln. Schmelzp.: 117,5°. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid, Xylol und Natrium auf 180°, Methylacettoluid (CLAUS, STEINBERG, *B.* 16, 915).

Acet-3,5-Dibromtoluid $C_9H_9Br_2NO = C_2H_3O.NH.C_6H_2.Br_2CH_3$. Lange Nadeln; Schmelzp.: 183° (CLAUS, HERBABNY, *A.* 265, 377). Grofse, flache Prismen (aus Alkohol); Schmelzp.: 199—200° (ULFFERS, JANSON, *B.* 27, 99). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Acetnitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. a. ***2-Nitro-4-Acettoluid.*** *B.* Entsteht, neben 3-Nitro-p-Acettoluid, beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. p-Acettoluid in 10—20 Thln. Vitriolöl mit einem Gemisch von (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und Vitriolöl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 264). — Nadeln. Schmelzpunkt: 160° (CUNERTH, *A.* 172, 229); 144,5° (WALLACH, *A.* 234, 354).

b. ***3-Nitro-4-Acettoluid.*** *B.* Durch Nitriren von p-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 23). — *D.* Man trägt, in Portionen von 1—1½ 100 g p-Acettoluid in 400 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) ein, so dass die Temperatur zwischen 30—40° bleibt, und giefst, nach einigen Minuten, in kaltes Wasser (GATTERMANN, *B.* 18, 1483). Man trägt 32 g p-Acettoluid in ein Gemisch aus 118 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 47 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84), hält ¼ Stunde lang bei 30—40° und giefst dann in 700 ccm Wasser (NOYES, *Am.* 10, 475). — Krystallisirt (aus Wasser oder aus koncentrirten, alkoholischen Lösungen) in feinen, gelben Nadeln, aus verdünnten alkoholischen Lösungen in farblosen, langen Nadeln. Beide Formen lassen sich, durch Schmelzen und Hineinwerfen eines Krystalles der gewünschten Form, ineinander überführen (G.). Schmelzp.: 94—95° (G.). Löst sich leicht in kalter, koncentrirter, wässeriger Kalilauge und wird davon rasch verseift. Liefert mit $(NH_4)_2S$, in der Kälte, Azoxyacetaminotoluol $[NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N—]_2O$ und Oxäthenyldiaminotoluol $CH_3.C_6H_3\langle{}^{N.O}_{NH.C.CH_3}\rangle$.

Methyl-3-Nitroacettoluid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_2H_3O.N(CH_3).C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Methyl-3-Nitro-p-Acettoluid und Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1876). — Kleine Platten. Schmelzp.: 64°; Siedep.: 250—255° bei 270 mm. Sehr leicht löslich. Wird von Sn + HCl in die Anhydrobase $C_2H_3.N_2(CH_3).C_7H_6$ und den Körper $C_{10}H_{12}N_2O$ umgewandelt. — Das Pikrat ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der bei 210 bis 212°, unter Zersetzung, schmilzt.

Aethyl-3-Nitroacettoluid $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_2H_3O.N(C_2H_5).C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Aethyl-3-Nitro-p-Toluidin und Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1883). — Flüssig. Siedep.: 245—250° bei 150 mm. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in die Anhydrobase $CH_3.C_6H_3.N_2(C_2H_5).C_2H_3$ umgewandelt.

Chloracet-3-Nitro-4-Toluid $C_9H_9ClN_2O_3 = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Bei 1½ stündigem Stehen von Chloracet-pToluid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) (ECKENROTH, DONNER, *B.* 23, 3288). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Trichloracet-3-Nitrotoluid $C_9H_7Cl_3N_2O_3 = C_2Cl_3O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-p-Toluidin und Trichloracetylchlorid (HÜBNER, *A.* 209, 363). — Hellgelbe, sechsseitige Blätter oder lange, platte Prismen. Schmelzp.: 55°. Wird, in alkoholischer Lösung, durch Zinn und Salzsäure zu Toluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ reducirt.

Acetdinitrotoluid $C_9H_9N_3O_5 = C_2H_3O.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von p-Acettoluid in Salpetersäure (49° B.) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 341). — Lange, blassgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 190,5° (B., K.); 195° (FRIEDERICI). Liefert, beim Erhitzen mit Sn und HCl, erst Diaminoacettoluid $C_2H_3O.NH.C_7H_5(NH_2)_2$ und dann Aethenyltriaminotoluol $C_9H_{13}N_3$.

Trichloracetdinitrotoluid $C_9H_6Cl_3N_3O_5 = C_2Cl_3O.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 141—142° (FRIEDERICI, *B.* 11, 1975).

Acet-3-Chlor-6-Nitro-4-Toluid $C_9H_9ClN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_6H_2Cl(NO_2).CH_3$. *B.* Bei sechsstündigem Stehen von 1 Thl. 3-Chloracettoluid mit 6 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (CLAUS, BÖCHER, *A.* 265, 355). — Krystallisirt, aus Alkohol, in Blättchen und in Nädelchen. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetbromnitrotoluid $C_9H_9BrN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_6H_2Br(NO_2).CH_3$. *B.* p-Acettoluid wird erst bromirt und dann nitrirt (WROBLEWSKI, *A.* 192, 202). — Nadeln. Schmelzpunkt: 210,5°.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_2H_3O.N(C_7H_7).CH_3$. *B.* Aus Methyltoluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1583). — Große Blätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 83°. Siedep.: 283°. Reichlich löslich in heißem Ligroïn (Unterschied von p-Acettoluid). Liefert, beim Kochen mit verd. HNO_3, Trinitromethyltoluidin $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3$.

Aethylacettoluid $C_{11}H_{15}NO = C_2H_3O.N(C_7H_7).C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 258° (NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2271). Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure (von 10%), Trinitroäthyltoluidin $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).C_2H_5$.

Acetphenyltoluid $C_{15}H_{15}NO = C_2H_3O.N(C_6H_5).C_7H_7$. *B.* Aus Phenyltoluidin und Acetylchlorid (BONNA, *A.* 239, 57). — Nadeln. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer in $CHCl_3$.

Acetbromphenyltoluid $C_{15}H_{14}BrNO$. *B.* Aus Acetphenyltoluid und Bromdämpfen (BONNA, *A.* 239, 57). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72°.

Acetditolylamin $C_{16}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Ditolylamin und Acetylchlorid (GERBER, *B.* 6, 446). — Schmelzp.: 85°.

Diacetyläthylentolyldiamin $C_{13}H_{18}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_2H_4.N(C_6H_4.CH_3).C_2H_3O$. Würfelförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 107° (NEWMAN, *B.* 24, 2197). Aeußerst löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Phenylglycintoluid $C_{15}H_{16}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracettoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ mit überschüssigem Anilin (MEYER, *B.* 8, 1158). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172° (M.); 165° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 2000). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacet-p-Toluid $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei achtstündigem Kochen von 15 Thln. p-Tolylsenföl mit 11 Thln. Essigsäureanhydrid (KAY, *B.* 26, 2852). Bei vierstündigem Erhitzen auf 180° von 25 g Acet-p-Toluid mit 30 g Acetylchlorid (K.). — Siedep.: 153,5—154,5° bei 11 mm; 177,5—178,5° bei 30 mm; 211,5—212° bei 100 mm.

Diacet-3-Brom-4-Toluid $C_{11}H_{12}BrNO_2 = CH_3.C_6H_3Br.N(C_2H_3O)_2$. Dicke Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—75,5° (ULFFERS, JANSON, *B.* 27, 98). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Diacet-3,5-Dibrom-4-Toluid $C_{11}H_{11}Br_2NO_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.N(C_2H_3O)_2$. Dicke Tafeln und Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101—101,5° (ULFFERS, JANSON). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton und Benzol, schwer in Ligroïn.

Diacet-3-Nitro-4-Toluid $C_{11}H_{12}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. Citronengelbe Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 78° (ULFFERS, JANSON, *B.* 27, 101).

Diacet-3,5-Dinitro-4-Toluid $C_{11}H_{11}N_3O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(C_2H_3O)_2$. Citronengelbe dicke Tafeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 129,5° (ULFFERS, JANSON, *B.* 27, 101).

Diacet-5-Brom-3-Nitro-4-Toluid $C_{11}H_{11}BrN_2O_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. Hellgrünlichgelbe, große Prismen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 79° (ULFFERS, JANSON, *B.* 27, 100). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn.

Propiontoluid $C_{10}H_{13}NO = C_3H_5O.NH.C_7H_7$. Krystallmasse. Schmelzp.: 123° (NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2270).

Methylpropiontoluid $C_{11}H_{15}NO = C_3H_5O.N(C_7H_7).CH_3$. Flüssig. Siedep.: 266—269° (NORTON, LIVERMORE).

Aethylpropiontoluid $C_{12}H_{17}NO = C_3H_5O.N(C_7H_7).C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 268—271° (NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2271).

Diglykolamidsäureditoluid $C_{18}H_{21}N_3O_2 = NH[CH_2.CO.NH(C_7H_7)]_2$. *B.* Aus Chloracettoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MEYER, *B.* 8, 1155). — Lange Nadeln (aus stark wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 149,5°. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

α-Brompropionsäuretoluid $C_{10}H_{12}BrNO = CH_3.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 292). Unlöslich in Ligroïn.

Di-α-Bromdipropionyläthylenditolyldiamin $C_{22}H_{26}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(CO.C_2H_4Br).C_6H_4.CH_3]_2$. Würfelähnliche Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 182° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3261).

α-Brombuttersäuretoluid $C_{11}H_{14}BrNO = CH_3.CH_2.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2925). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn.

Di-α-Bromdibutyryläthylenditolyldiamin $C_{24}H_{30}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[NCO.C_3H_6Br).C_6H_4.CH_3]_2$. Würfelähnliche Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 125° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B. B.* 25, 3262).

α-Bromisobuttersäuretoluid $C_{11}H_{14}BrNO = (CH_3)_2.CBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2929). Schwer löslich in Ligroïn.

Di-α-Bromdiisobutyryläthylenditolyldiamin $C_{24}H_{30}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(CO.C_3H_6Br).C_6H_4.CH_3]_2$. Lange sechsseitige Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 175° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3262).

Isovaleryl-3-Nitrotoluid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_5H_9O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (HÜBNER, *A.* 209, 364). Geht, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, in Pentenyltoluylenamidin $C_{12}H_{16}N_2$ über.

Oenanthyltoluid $C_{14}H_{21}NO = C_7H_{13}O.NH.C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen des Oxims des p-Tolylhexylketons $C_7H_7.C(N.OH).C_6H_{13}$ mit Vitriolöl auf 100° (KIPPING, *Proc. chem. soc.* 136, 61). — Schmelzp.: 78—79°

Akrylsäuretoluid $C_{10}H_{11}NO = CH_2:CH.CO.NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 141° (MOUREU, *Bl.* [3] 9, 422).

Körper $C_{17}H_{17}BrN_2$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{17}H_{17}BrNO$, beim Versetzen einer gekühlten alkoholischen Lösung von αβ-Dibromakrylsäure mit p-Toluidin (MABERY, KRAUSE, *B.* 22, 3308). Man wäscht den Niederschlag mit Alkohol, erwärmt ihn dann mit Natron, filtrirt vom ungelöst gebliebenen Körper $C_{17}H_{17}BrNO$ ab und fällt die alkalische Lösung durch Salzsäure. — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Fast unlöslich in Wasser und verd. Säuren.

Körper $C_{17}H_{17}BrN_2O$. *B.* Siehe oben (MABERY, KRAUSE). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°.

Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Aethandi-p-Tolylamidin, bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Brompropiolsäure (MABERY, KRAUSE, *B.* 22, 3307). — Krystalle (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 241—242°. Unlöslich in verd. Salzsäure.

Tolylcarbamidsäure $C_8H_9NO_2 = NH(C_6H_4.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_8NO.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureester und (2 Mol.) Toluidin (HOFMANN, *B.* 3, 656). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (LEVIN, *J.* 1882, 384). Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser.

p-Ditolylcarbamidsäureäthylester $C_{17}H_{19}NO_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von $(C_7H_7)_2N.COCl$ mit Natriumäthylat (HAMMERICH, *B.* 25, 1824). — Grofse rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—62°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und siedendem Ligroïn.

γ-Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\left<\begin{matrix}CO.NH\\CO.CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen auf 160° von 5 g Glycin mit 10 g p-Tolylharnstoff (QUENDA, *Privatmitth.*). — Schmelzp.: 205°. Sehr leicht löslich in starkem Alkohol.

Tolylcarbonimid (Tolylisocyanat) $C_8H_7N = CO.N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Tolylcarbaminsäureäthylester und P_2O_5 (HOFMANN). Aus salzsaurem p-Toluidin und $COCl_2$ (FRENTZEL, *B.* 21, 411). Man leitet einen kräftigen Strom von $COCl_2$ über geschmolzenen ab-p-Ditolylharnstoff (KÜHN, HENSCHEL, *B.* 21, 505). — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedepunkt: 187° bei 751 mm (K., H.).

Polymeres Tolylcarbonimid $[CO.N.C_6H_4.CH_3]_2$. *B.* Aus Tolylcarbonimid und einigen Tropfen Triäthylphosphin (FRENTZEL, *B.* 21, 411). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 185° und wird dann nicht mehr fest. Giebt, bei längerem Erhitzen mit absol. Alkohol, einen Körper $(C_7H_7CNO)_2.C_2H_6O$, der in Nadeln krystallisirt und bei 111° schmilzt.

Tolylcyanurat $[CO.N(C_6H_4.CH_3)]_3$. *B.* Bei fünfstündigem Erwärmen von 3 Thln. Tolylcarbonimid mit 1 Thl. essigsaurem Kali auf 100° (FRENTZEL, *B.* 21, 412). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 265°.

p-Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Toluidinsulfat und Kaliumcyanat (SELL, *A.* 126, 157). Entsteht, neben Ditolylguanidin, aus Knallquecksilber und p-Toluidin (STEINER, *B.* 8, 519). — Schmelzp.: 180° (ST.); 172° (COSACK, *B.* 12, 1450). Zerfällt bei der Destillation in Harnstoff und Ditolylharnstoff. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether.

Isomerer Tolylharnstoff s. Tolylhydantoïnsäure.

3-Brom-4-Tolylharnstoff $C_8H_9BrN_2O = CH_3.C_6H_3Br.NHCO.NH_2$. *B.* Aus p-Tolylharnstoff, gelöst in Eisessig, und Brom (PINNOW, *B.* 24, 4170). — Schmelzp.: 184,5°. Leicht Löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Aethyltolylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = NH(C_2H_5).CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus p-Toluidin und Aethylcarbonimid (SELL, *A.* 126, 162). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Phenyl-3-Nitro-p-Tolylharnstoff $C_{14}H_{13}N_3O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und 3-Nitro-p-Toluidin (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 323). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 194°.

Diphenyltolylharnstoff $C_{20}H_{18}N_2O = N(C_6H_5)_2.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Man erhitzt Diphenylharnstoffchlorid $N(C_6H_5)_2.CO.Cl$ mit 2 Mol. p-Toluidin und Chloroform $^1/_2$ Stunde lang auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 713). — Nadeln. Schmelzp.: 130°. Geht, beim Erhitzen mit p-Toluidin, in Ditolylharnstoff über.

Diphenyl-3-Nitrotolylharnstoff $C_{20}H_{17}N_3O_3 = N(C_6H_5)_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus $N(C_6H_5)_2.COCl$ und 3-Nitro-p-Toluidin (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2121). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Eisessig.

ab-Ditolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von ab-Ditolylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd oder beim Destilliren von Tolylharnstoff (SELL, *A.* 126, 161). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Chloroformlösung von p-Toluidin (MICHLER, *B.* 9, 710). Beim Erhitzen von Diphenyltolylharnstoff $N(C_6H_5)_2.CO.NH.C_7H_7$ (MICHLER) oder Tolylharnstoff (WEITH, *B.* 9, 821) mit p-Toluidin auf 150—170°. Beim Erhitzen von Silberformotoluid (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* 12, 502). — Nadeln. Schmelzp.: 256° (M.; W.); 263° (MALY, *J.* 1869, 638). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, bei dreistündigem Kochen für sich, theilweise in Tritolylguanidin, CO_2 und p-Toluidin (BARR, *B.* 19, 1768).

Dinitroditolylharnstoff $C_{15}H_{14}N_4O_5 = CO(NH.C_7H_6.NO_2)_2$. *B.* Man vertheilt Di-p-Tolylguanidin in Alkohol, giebt eben so viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wie Alkohol hinzu und erwärmt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Benzol um (A. PERKIN, *Soc.* 37, 698). — Feine rothe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 233°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Benzol.

a-Isobutyl-bb-Ditolylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O = NH(C_4H_9).CO.N(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus $(C_7H_7)_2N.CClO$ und Isobutylamin (HAMMERICH, *B.* 25, 1822). — Prismatische Säulen. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

a-Phenyl bb-Ditolylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_4.CH_3)_2$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 135—136° (HAMMERICH, *B.* 25, 1821).

Tritolylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O = CH_3.C_6H_4.NH.CO.N(C_6H_4.CH_3)_2$. Kleine prismatische Nadeln. Schmelzp.: 188—189° (HAMMERICH, *B.* 25, 1822). Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Tetratolylharnstoff $C_{29}H_{28}N_2O = CO[N(C_6H_4.CH_3)_2]_2$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 100° einer alkoholischen Lösung von $(C_7H_7)_2CClO$ und p-Ditolylamin (HAMMERICH, *B.* 25, 1822). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 78—80,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Aethylenditolylharnstoff $C_{17}H_{18}N_2O = CO(N.C_7H_7)_2.C_2H_4$. Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Aethylen-di-p-Toluidin in Benzol entsteht ein Harnstoffchlorid, das bei 155° schmilzt, sehr leicht veränderlich ist und, beim Schmelzen, in $COCl_2$ und Aethylenditolylharnstoff zerfällt (MICHLER, KELLER, *B.* 14, 2184. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 228°.

Propylenditolylharnstoff $C_{18}H_{20}N_2O = CO\begin{matrix}\diagup N(C_6H_4.CH_3).CH.CH_3 \\ \diagdown N(C_6H_4.CH_3).CH_2\end{matrix}$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 129,9° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3278). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Diphenyltolylbiuret $C_{21}H_{19}N_3O_2 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus ab-Diphenylharnstoff und p-Tolylcarbonimid bei 160—170° (KÜHN, HENSCHEL, *B.* 21, 506). — Schmelzp.: 214—216°.

Ditolylbiuret $C_{16}H_{17}N_3O_2 = NH(C_7H_7).CO.NH.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus p-Tolylharnstoff und p-Tolylcarbonimid bei 150—160° (KÜHN, HENSCHEL, *B.* 21, 506). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 216—224°.

Phenylditolylbiuret $C_{22}H_{21}N_3O_2 = NH(C_7H_7).CO.N(C_7H_7).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus ab-p-Ditolylharnstoff und Phenylcarbonimid bei 160—170° (KÜHN, HENSCHEL, *B.* 21, 505). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°.

Tritolylbiuret $C_{23}H_{23}N_3O_2 = NH(C_7H_7).CO.N(C_7H_7).CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus ab-Ditolylharnstoff und p-Tolylcarbonimid bei 150° (KÜHN, HENSCHEL, *B.* 21, 506). — Schmelzpunkt: 155—156°.

Tolylcarbamidthiolsäure $NH(C_7H_7).CO.SH$. **Methylester** $C_9H_{11}NSO = NH(C_7H_7).CO.S.CH_3$. *B.* Entsteht, neben p-Toluidin, bei dreistündigem Erhitzen von 1 Thl. Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl mit 4—5 Thln. Schwefelsäure (von 20%) auf 160—180° (W. WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1311). $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.CH_3 + H_2O = NH_2(C_7H_7) + C_9H_{11}NSO$. — Nadeln. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol;

unlöslich in Wasser und Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Ammoniak, in Methylmerkaptan und Tolylharnstoff; mit Toluidin entstehen Methylmerkaptan und Ditolylharnstoff.

Aethylester $C_{10}H_{13}NSO = NH(C_7H_7).CO.S.C_2H_5$. *B.* Aus Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl und (20 procentiger) Schwefelsäure bei 200°; aus Chlorthioameisensäureester und p-Toluidin (WILL, BIELSCHOWSKI). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Zerfällt bei der Destillation in Aethylmerkaptan und Tolylcarbonimid. Scheidet mit alkoholischer Bleilösung kein PbS ab. Liefert, mit Kali und Methyljodid, keinen Methyläther (Unterschied vom Tolylthiourethan).

Aethylenester $C_{10}H_{11}NSO = CO\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle$. *B.* Beim Erhitzen des Aethylenäthers $N(C_7H_7).C\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (W., B.). Beim Kochen des Additionsproduktes $CS\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle.CH_3J$ mit Alkalien (W., B.). — Lange, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 88°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid.

p-Tolylsenfölglykolid $C_{10}H_9NSO_2 = C_7H_7.N:C\langle{}^{S.CH_2}_{O.CO}\rangle$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolylsenföl (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579), oder p-Tolyldithiourethan $NH(C_7H_7).CS_2.C_2H_5$ (EVERS, *B.* 21, 976) mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150°. — Kleine Blättchen oder Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in p-Toluidin, CO_2 und Thioglykolsäure.

p-Tolylcarbamidthiomilchsäure $C_{11}H_{13}NSO_3 = C_7H_7.NH.CO.S.CH_2.CH_2.CO_2H$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 154° (LANGLET, *Privatmitth.*). Unlöslich in Aether.

p-Tolyldiacitetrahydromazthin $C_{11}H_{11}NSO_2 = C_7H_7.N\langle{}^{CO-S}_{CO.CH_2}\rangle CH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (LANGLET).

p-Tolylthiourethan (Tolylxanthogenamid) $C_{10}H_{13}NSO = C_7H_7.N.C(SH).OC_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Tolylsenföl mit 4 Thln. absolutem Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 160). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 87°. Löslich in kalten, verdünnten Alkalien und in warmem Barytwasser und daraus durch Säuren fällbar. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Wird, durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Tolylthiourethan mit ammoniakalischer Silberlösung, als weifser Niederschlag erhalten.

Methyläther $C_{11}H_{15}NSO = C_7H_7N.C(SCH_3)(OC_2H_5)$. *D.* Aus dem Silbersalz des Tolylthiourethans und CH_3J (LIEBERMANN, NATANSON). — Flüssig. Siedet oberhalb 250° nicht ganz unzersetzt.

Aethyläther $C_{12}H_{17}NSO = C_7H_7N.C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung (Abschei ung von Merkaptan) oberhalb 250° (L., N.). Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak bei 150°, unter Abscheidung von Merkaptan. Wird von Schwefelsäure (von 30—40%) bei 180° in p-Toluidin und Thiolkohlensäureester $C_2H_5.OCO.SC_2H_5$ gespalten.

2-Nitrotolylthiourethan $C_{10}H_{12}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N.C(SH).OC_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-p-Tolylsenföl und Alkohol (STEUDEMANN, *B.* 16, 2337). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 95,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien.

Tolyldithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2 = NH(C_7H_7).CS.SH$. Ammoniaksalz $NH_4.C_8H_8NS_2$. *B.* Beim Stehen von p-Toluidin, gelöst in Alkohol, mit CS_2 und NH_3 (LOSANITSCH, *B.* 24, 3026). — Grofse Prismen. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Ni.\bar{A}_2$. Braune Nadeln. Löslich in Alkohol.

Methylester $C_9H_{11}NS_2 = NH(C_7H_7).CS.S.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl mit CS_2 auf 150—170° (W. WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1310). $N(C_7H_7):C(NH.C_7H_7).S.CH_3 + CS_2 = C_9H_{11}NS_2 + CS.N(C_7H_7)$. — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 84°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Methylmerkaptan und Tolylsenföl. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; löslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Methylmerkaptan und Tolylthioharnstoff und mit p-Toluidin ab-Ditolylthioharnstoff. Scheidet,

beim Kochen mit alkoholischem Kali und Bleinitrat, PbS aus. Giebt mit ammoniakalischem Silbersalz ein Salz, das leicht in Methylmerkaptansilber und Tolylsenföl zerfällt.

Aethylester $C_{10}H_{13}NS_2 = NH(C_7H_7).CS.S.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74° (WILL, BIELSCHOWSKI). Zerfällt beim Erhitzen in Aethylmerkaptan und Tolylsenföl. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in verdünnter Natronlauge.

Aethylenester $C_{10}H_{11}NS_2 = CS.\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle$. *B.* Aus dem Aethylenäther $N(C_7H_7)$: $C\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle$ und CS_2 bei 210° (WILL, BIELSCHOWSKI). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Destillirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von alkoholischem Kali und alkoholischem Ammoniak kaum angegriffen; durch Natriumamalgam erfolgt aber sofort Schwefelabscheidung.

Jodmethylat $C_{10}H_{11}NS_2.CH_3J$. *B.* Beim Erwärmen des Aethylesters mit Methyljodid (W., B.). — Prismen. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser und Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Ag_2O, in Methylmerkaptan, HJ und den Aethylenester der Carbaminthiolsäure. Mit Anilin tritt Spaltung in $CH_3.SH$, HJ und den Aether $N(C_6H_5).C\langle{}^{N.C_7H_7}_{S.C_2H_4}\rangle$ ein.

p-Tolyliminomethenäthendisulfid $C_{10}H_{11}NS_2 = {}^{CH_2.S}_{CH_2.S}\rangle C:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus salzsaurem Rhodanäthylsulfin und salzsaurem Toluidin mit K_2CO_3 (MIOLATI, *A.* 262, 76). — $C_{10}H_{11}NS_2.HCl$. Haarfeine Nadeln. Schmilzt gegen 168°. Wird durch Wasser zerlegt.

p-Tolylsenföl $C_8H_7NS = C_7H_7.N.CS$. *B.* Aus Ditolylthiocarbamid und P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 1, 173). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Tolylthioharnstoff mit 2—3 Thln. Phosphorsäurelösung (spec. Gew. = 1,7) (HOFMANN, *B.* 15, 986; vgl. LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 160). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 26°. Siedep.: 237°. Bildet mit Chlor und Brom sehr unbeständige Additionsprodukte, welche von Wasser und Alkohol sofort in HCl (oder HBr) und **p-Tolylsenföloxyd** $(C_8H_7NS)_2O$ zerlegt werden. Dieses Oxyd krystallisirt in langen Nadeln, die bei 139° schmelzen.

p-Tolylsenfölsulfid $C_{16}H_{14}N_2S_3 = (CH_3.C_6H_4.N:CS)_2S$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylsenföl mit $AlCl_3$ auf 100° (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3527). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 175—176°.

2-Nitrotolylsenföl $C_8H_6N_2SO_2 = CS.N.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-2-Nitro-p-Tolylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (STEUDEMANN, *B.* 16, 2337). — Krystalle. Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, H_2S und Dinitroditolylthioharnstoff.

Tritolyltrithiocyanurat $(C_6H_5.CH_2.SCN)_3$. *B.* Aus p-Thiokresol, Natron und Cyanurchlorid (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 114°.

p-Tolylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *D.* Man schmilzt im Wasserbade salzsaures p-Toluidin mit Rhodanammonium und etwas Wasser zusammen (CLERMONT, WEHRLIN, *Bl.* 26, 126). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°; 182° (STAATS, *B.* 13, 136). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol.

2-Nitrotolylthioharnstoff $C_8H_9N_3SO_2 = NH_2.CS.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 2-Nitrotolylsenföl und Ammoniak (STEUDEMANN, *B.* 16, 2337). — Citronengelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

ab-Methyltolylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH(CH_3).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus Methylsenföl und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* 55, 620). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 125—126°.

ab-Aethyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und Aethylamin oder aus Toluidin und Aethylensenföl (WEITH, *B.* 8, 1530). — Schiefe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 95—96°; 93° (STAATS). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Aether.

ab-Allyltolylthioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus Allylsenföl und Toluidin (in alkoholischer Lösung) (JAILLARD, *Z.* 1865, 441). — Blättchen. Schmelzp.: 97° (MALY, *J.* 1869, 636); 99° (WEITH, *B.* 8, 1528). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

ab-Allyltolylthioharnstoffcyanid $C_{13}H_{14}N_4S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_7H_7).(CN)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung von Allyltolylthioharnstoff (MALY). — Erwärmt man die alkoholische Lösung des Cyanids mit verdünnter Schwefelsäure, so wird **Oxalylallyltolylthioharnstoff** $CS\langle{}^{N.C_3H_5}_{N.C_7H_7}\rangle C_2O_2$ gefällt. — Oxalylallyltolylthioharnstoff bildet goldgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol); Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Scheidet, beim Behandeln mit Baryt, Baryumoxalat ab.

ab-Phenyltolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* 13, 137). — Schmelzp.: 141—142° (GEBHARDT, *B.* 17, 3035; MARCKWALD, *B.* 25, 3099). Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, in Anilin, p-Toluidin, Phenylsenföl und p-Tolylsenföl (MAINZER, *B.* 15, 1420). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Anilin, in p-Toluidin und Thiocarbanilid (GEBHARDT).

3-Nitrophenyl-p-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{13}N_3SO_2 = NH.C_6H_4(NO_2).CS.NH.C_6H_4(CH_3)$. *B.* Aus 3-Nitrophenylsenföl und p-Toluidin (STEUDEMANN, *B.* 16, 2335). — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Kaum löslich in Wasser und Benzol, schwer in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig.

Phenyl-2-Nitro-p-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{13}N_3SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-p-Toluidin und Phenylsenföl (STEUDEMANN, *B.* 16, 2336). — Krystalle. Schmelzp.: 143°; die geschmolzene und erstarrte Masse schmilzt wieder bei 167°. Leicht löslich in Essigsäureanhydrid. Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in 2-Nitrotolylsenföl, Acetanilid und 2-Nitroacettoluid.

3-Nitrophenyl-2-Nitro-p-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_4SO_4 = NH.C_6H_4(NO_2).CS.NH.C_6H_3(NO_2)(CH_3)$. *B.* Aus 3-Nitrophenylsenföl und 2-Nitro-p-Toluidin (STEUDEMANN, *B.* 16, 2335). — Krystalle. Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Methylphenyltolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = N(CH_3)(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus Methylanilin und p-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 2091). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, in kleinen, rhombischen Tafeln gefällt. Schmelzp.: 124°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Methylanilin und Tolylsenföl. Sehr schwer löslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Methylanilin und ab-Phenyltolylthioharnstoff (G., *B.* 17, 3035).

Aethylphenyltolylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = N(C_2H_5)(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. Aus Aethylanilin und p-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 2091). — Schmelzp.: 90°.

Ditolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. a. ***op-Derivat.*** *B.* Aus o-Tolylsenföl und p-Toluidin (GIRARD, *B.* 6, 445). — Nadeln. Zerfällt, durch heifse Salzsäure, in p-Toluidin und o-Tolylsenföl.

b. ***pp-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von p-Toluidin mit CS_2 und Alkohol (SELL, *A.* 126, 160). Entsteht, neben Allyltolylthioharnstoff, aus Allylsenföl und p-Toluidin, in alkoholischer Lösung. Beim Behandeln des Produktes mit warmem, verdünntem Alkohol bleibt Ditolylthioharnstoff ungelöst zurück (MALY, *J.* 1869, 637). — Grofse, zugespitzte, trimetrische Säulen (LEVIN, *J.* 1882, 384). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Behandeln mit HgO, in alkoholischer Lösung, in Ditolylharnstoff über. Wird eine Mischung gleicher Moleküle Ditolylthioharnstoff, Carbodiphenylimid und Salzsäure mit Alkohol gekocht, so entstehen Tolylsenföl und Diphenyltolylguanidin (WEITH, *B.* 9, 815). $C(N.C_6H_5)_2 + CS(NH.C_7H_7)_2 + HCl = C_7H_7.N.CS + CH_2(C_6H_5)_2(C_7H_7)N_3.HCl$.

Alkylderivate: W. WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1309.

Methyläther (Tolylimidotolylcarbamin-Thiomethyläther) $C_{16}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).SCH_3$. *B.* Das Hydrojodid dieses Aethers entsteht beim Erwärmen von ab-pp-Ditolylthioharnstoff mit Methyljodid. — Der freie Aether, aus dem Hydrojodid durch Soda gefällt, krystallisirt (aus Alkohol) in Nadeln. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, in Carboditolylimid und Methylmerkaptan. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Ditolylharnstoff und Methylmerkaptan. Liefert, beim Kochen mit Anilin, Phenylditolylguanidin (Schmelzp.: 73°) und beim Erhitzen mit CS_2 auf 100°: Tolylsenföl und Tolyldithiocarbamidsäuremethylester. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 170° werden p-Toluidin und p-Tolylthiocarbamidsäuremethylester gebildet. — $C_{16}H_{18}N_2S.HCl$. Schmelzp.: 173°. — $C_{16}H_{18}N_2S.H_2SO_4$. Schmelzp.: 155—156°.

Aethyläther $C_{17}H_{20}N_2S = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.C_2H_5$. *B.* Wie der Methyläther. Beim Zusammenstehen von Aethylmerkaptan mit Carboditolylimid. — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Zerfällt bei der Destillation in Aethylmerkaptan und Carboditolylimid. — $C_{17}H_{20}N_2S.HCl$. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Wasser.

Aethylenäther $C_{17}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).C\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Ditolylthioharnstoff und Aethylenbromid. — Der freie Aether, aus dem Hydrobromid durch Natron gefällt, krystallisirt (aus Alkohol) in Blättchen. Schmelzp.: 112°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Salz- und Schwefelsäure. Wird durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak nicht verändert. — Das salzsaure Salz bildet wasserfreie Prismen. Schmelzp.: 219°. — $C_{17}H_{18}N_2S.H_2SO_4$. Krystalle. Schmelzp.: 194°.

Phenylimidotolylcarbaminthioäthylen $C_{16}H_{16}N_2S = N(C_6H_5):C\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle$. *B.* Beim Behandeln des Additionsproduktes von Methyljodid an Tolyldithiocarbamidsäureäthylester mit Anilin (Will, Bielschowski). $CS\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle.CH_3J + C_6H_5.NH_2 = C_{16}H_{16}N_2S + CH_3.SH + HJ$. — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp: 128°. Unzersetzt flüchtig.

Verbindungen $C_{17}H_{18}N_2S = N(C_7H_7)o.C\langle{}^{N(C_7H_7)p}_{S.C_2H_4}\rangle$. a. ***o-Tolylimido-p-Tolylcarbaminthioäthylen.*** *B.* Aus $CS\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S.C_2H_4}\rangle.CH_3J$ und o-Toluidin (W., B.). — Schmelzp.: 82°. Unzersetzt flüchtig.

b. ***Hydrothioditolylhydantoïn.*** *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erwärmen von p-Ditolylthioharnstoff mit Aethylenbromid (W. Will, *B.* 14, 1492). — Krystalle. Schmelzp.: 115°. Destillirt unzersetzt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Säuren oder Alkalien. Einsäurige Base.

2-Nitroditolylthioharnstoff $C_{15}H_{15}N_3SO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 2-Nitrotolylsenföl und p-Toluidin (Steudemann, *B.* 16, 2337). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°.

2-Dinitroditolylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_4SO_4 = CS[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Aus 2-Nitrotolylsenföl und 2-Nitro-p-Toluidin (Steudemann, *B.* 16, 2338). Beim Erhitzen von 2-Nitrotolylsenföl mit Wasser auf 100° (St.). — *D.* Man kocht einige Tage lang eine Lösung von 2-Nitro-p-Toluidin in Benzol mit CS_2 und wenig Kali (Steudemann). — Schmelzp.: 207°. Gar nicht oder sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, in 2-Nitrotolylsenföl und 2-Nitro-p-Acettoluid.

Acetyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus Acetylrhodanid und p-Toluidin (Miquel, *Bl.* 28, 103). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol.

Tolylcarbodiimidothioessigsäure (p-Tolylthiohydantoïnsäure) $C_{10}H_{12}N_2O_2S = {}^{N(C_7H_7)}_{NH_2}\rangle C.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen äquivalenter Mengen Chloressigsäure, Rhodanammonium und p-Toluidin mit absolutem Alkohol (Jäger, *J. pr.* [2] 16, 21). $C_2H_3ClO_2 + NH_4.SCN + C_7H_7.NH_2 = C_{10}H_{12}N_2O_2S + NH_4Cl$. — Rhombische, platte Säulen. Schmelzp.: 176—182°. Wird von Essigsäureanhydrid und Brom nicht angegriffen.

Tolylthiohydantoïn $C_{10}H_{10}N_2OS$. a. ***Verbindung*** ${}^{NH:C.S.CH_2}_{N.C_7H_7}\rangle CO$. *B.* Entsteht, neben Thiohydantoïn, beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Chloressigtoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ und Thioharnstoff (P. Meyer, *B.* 10, 1966). — Kleine Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 183°.

b. ***Verbindung*** ${}^{N(C_7H_7).CO}_{CS.NH.CH_2}$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von p-Tolylsenföl mit Glycin (Aschan, *B.* 17, 426). — Goldglänzende (?), platte Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 180° unter partieller Schmelzung. Schmelzp.: 210° (Marckwald, Neumark, Stelzner, *B.* 24, 3281). Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt tiefe Rothfärbung ein.

p-Tolyl-α-Methylthiohydantoïnsäure (p-Tolylthiocarbamid-α-Propionsäure) $C_{11}H_{14}N_2SO_2 = NH(C_7H_7).CS.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Zusammenschmelzen von Alanin mit p-Tolylsenföl (Aschan, *B.* 17, 427). — Das Anhydrid liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, das Kaliumsalz der Säure. Die freie Säure ist flüssig, wandelt sich aber schon nach 2—3stündigem Stehen, in der Kälte, in das Anhydrid um. — $K.C_{11}H_{13}N_2SO_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol).

Anhydrid (Methyl-p-Tolylthiohydantoïn) $C_{11}H_{12}N_2SO$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197° (ASCHAN).

β-Methyl-α-Methoxyl-N-p-Tolyl-μ-Thiomethylimidazol $C_{13}H_{16}N_2SO = CH_3.SC\langle{}^{N(C_6H_4.CH_3).C.OCH_3}_{N \qquad\quad \ddot{C}\,.\,CH_3}$. *B.* Aus Methyl-p-Tolylthiohydantoïn mit (2 Mol.) CH_3J und (2 Mol.) alkoholischem Kali (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3292). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. — $C_{13}H_{16}N_2SO.HCl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 123°. — Das **Pikrat** schmilzt bei 180°.

β-Dimethyl-p-Tolylthiohydantoïn $C_{12}H_{14}N_2SO = CS\langle{}^{N(C_6H_4.CH_3).CO}_{NH \;-\; \dot{C}(CH_3)_2}$. *B.* Aus p-Tolylsenföl, α-Aminoisobuttersäure u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3284). — Schmelzp.: 85°.

β-Dimethyl-N-p-Tolyl-μ-Thiomethylimidazolon $C_{13}H_{16}N_2SO = CH_3.S.C\langle{}^{N(C_6H_4.CH_3).CO}_{N \;-\; \dot{C}(CH_3)_2}$. *B.* Aus β-Dimethyl-p-Tolylthiohydantoïn mit (1 Mol.) CH_3J und (1 Mol.) alkoholischem Kali (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3297). — Oel. — $(C_{13}H_{16}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$. Nädelchen. — Schmelzp.: 152°. — **Pikrat** $C_{13}H_{16}N_2SO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 190°.

Carbonylphenyl-p-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{12}N_2SO = N(C_6H_5):C\langle{}^{N(C_6H_4.CH_3)}_{S}\rangle CO$. *B.* Aus ab-Phenyl-p-Tolylthioharnstoff, vertheilt in Toluol, und $COCl_2$, gelöst in Toluol (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1466). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 89°, unter Abspaltung von COS.

Carbonylditolylthioharnstoff $C_{16}H_{14}N_2SO = N(C_7H_7).C\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S}\rangle CO$. *B.* Beim Uebergiefsen von ab-pp-Ditolylthioharnstoff mit einer Benzollösung von $CO.Cl_2$ (W. WILL, *B.* 14, 1487). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure oder mit alkoholischem Kali, in CO_2, H_2S und Ditolylharnstoff; mit alkoholischem Ammoniak tritt Spaltung in Harnstoff und Ditolylthioharnstoff ein. Zerfällt beim Erhitzen für sich in COS und Carboditolylimid.

Thiocarbonylditolylthioharnstoff $C_{16}H_{14}N_2S_2 = N(C_7H_7):C\langle{}^{N(C_7H_7)}_{S}\rangle CS$. *B.* Aus ab-Di-p-Tolylthioharnstoff, vertheilt in Aether, mit $CSCl_2$, gelöst in Aether (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1465). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, Eisessig, CS_2 und Benzol. Beim Kochen mit Anilin entstehen Thiocarbanilid und ab-p-Ditolylharnstoff.

Tolylthiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = C_7H_7.NH.CS.NH.CS.NH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Persulfocyansäure mit 2 Thln. p-Toluidin (TURSINI, *B.* 17, 585). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Löslich in Natron und daraus durch Säuren fällbar.

Aethylderivat $C_{11}H_{15}N_3S_2 = C_9H_{10}N_3S_2.C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen von Tolylthiobiuret mit Alkohol, wässerigem Ammoniak und Aethyljodid (TURSINI). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}N_3S_2O = C_9H_{10}N_3S_2.C_2H_3O$. *B.* Aus Tolylthiobiuret und Acetylchlorid (TURSINI, *B.* 17, 586). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 166° unter Zersetzung.

Glykoltoluidäthyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Bromacet-p-Toluid $CH_2Br.CO.NH.C_7H_7$ und alkoholischer Kalilauge (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 435). — Grofse, glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Thiodiglykol-p-Tolylsäure $C_{11}H_{13}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Thiodiglykolsäureanhydrid und (2 Mol.) p-Toluidin, beide gelöst in $CHCl_3$ (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* 273, 70). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 95°.

Milchsäuretoluid $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit p-Toluidin (LEIPEN, *M.* 9, 49). — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 102—103°. Unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

α-Oxyisobuttersäuretoluid $C_{11}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.C(OH).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus α-Bromisobuttersäure-p-Toluid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2929). — Kleine Würfel. Schmelzp.: 132—133°. — $K.C_{11}H_{14}NO_2$. Tafeln.

p-Toluidin und Brenztraubensäure. **Verbindung** $C_{19}H_{20}N_2O$. *B.* Beim Kochen von Benztraubensäure mit p-Toluidin (LAZARUS, *B.* 17, 998). — Nadeln. Schmelzpunkt: 238°.

Derivate der Perchloracetylakrylsäure. **Toluid** $C_{12}H_8Cl_5NO_2 = CCl_3.CO.CCl:CCl.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure (gelöst in Eisessig) und 2 Mol. Toluidin (ZINCKE, *B.* 25, 2231). — Schmelzp.: 192—193°.

Verbindung $C_{26}H_{23}N_3O_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade des Chlorids der Säure, gelöst in Eisessig, mit überschüssigem Toluidin (ZINCKE). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 196°.

Toluide der Oxalsäure. **p-Tolyloxamidsäure** $C_9H_9NO_3 = NH(C_7H_7).C_2O_2.OH$. *B.* Erhitzt man Oxalsäurediäthylester mit (1 Mol.) p-Toluidin am Rückflusskühler, so entsteht Tolyloxamidsäureester, neben wenig Oxatoluid. Letzteres ist in kaltem Alkohol unlöslich und kann dadurch vom Oxamidester getrennt werden (KLINGER, *A.* 184, 285). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168—170°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. — $Ba(C_9H_8NO_3)_2$. Schwer lösliche Schuppen.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_2O_2.OC_2H_5$. Blättchen aus stark wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 66—67° (KLINGER). Sehr leicht löslich in Alkohol. — PCl_5 erzeugt aus dem Ester das **Chlorid** $NH(C_7H_7)CCl_2.CO_2.C_2H_5$, welches in Nadeln krystallisirt und bei 59—60° schmilzt. Mit Wasser oder Alkohol erzeugt es wieder p-Tolyloxamidsäureester, mit Anilin liefert es ein bei 159—160° schmelzendes Amidin.

3-Nitrotolyloxamidsäure $C_9H_8N_2O_5 + H_2O = [NH.C_7H_6(NO_2)].C_2O_2.OH + H_2O$. *B.* Entsteht, neben 3-Dinitrooxatoluid, beim Erhitzen von Oxalsäure mit 3-Nitro-p-Toluidin auf 110—130° (HINSBERG, *B.* 15, 2691). — Gelbrothe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Liefert, mit Zink und Eisessig, Dioxytoluchinoxalin $C_9H_6N_2(OH)_2$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_5 = C_9H_7N_2O_5.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HINSBERG). — Schmelzp.: 127—128°.

Tolyloxamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Entsteht, neben NH_3, o-Toluidin und Oxatoluid, beim Verdampfen von p-Toluidincyanid mit überschüssigem Eisessig (BLADIN, *Bl.* 41, 127). $\begin{matrix} C_7H_7.NH.C:NH \\ C_7H_7.NH.C:NH \end{matrix} + 2H_2O = NH_3 + NH_2(C_7H_7) + C_9H_{10}N_2O_2$. Man verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und behandelt ihn mit kochendem Wasser, wobei Tolyloxamid sich löst. — Nadeln. Schmelzp.: 236—237°. Leicht löslich in Alkohol.

Oxalylallyltolylthioharnstoff $CS\langle\begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N(C_7H_7) \end{matrix}\rangle C_2O_2$ s. S. 498.

Oxatoluid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. Entsteht, neben etwas Formotoluid, beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin (HÜBNER, *A.* 209, 371). — Blättchen, oder derbe Nadeln. Schmelzp.: 263° (H.); 269°; Siedep.: 300° bei 60 mm (GIRARD, WILLM, *B.* 8, 1196). Sublimirt ziemlich leicht (BLADIN, *Bl.* 41, 127). Schwer löslich in kochendem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$; leicht löslich in kochendem Eisessig. Liefert, mit Zink und Eisessig, Oxalyl-o-Toluylendiamin.

3-Dinitrooxatoluid $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_2O_2[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Beim Eintragen von Oxatoluid in rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 209, 372). Beim Schmelzen von Oxalsäure mit 3-Nitro-p-Toluidin (HINSBERG, *B.* 15, 2690). — Gelber Niederschlag. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig. Giebt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, eine Base $(C_7H_6.N_2H)_2.C_2$ (Schmelzp.: 193°).

3,5-Tetranitrooxatoluid $C_{16}H_{12}N_6O_{10} = C_2O_2[NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g p-Oxaltoluid mit 50 ccm rauchende Salpetersäure (MIXTER, KLEEBERG, *Am.* 11, 239; PERKIN, *Soc.* 61, 465). — Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. Beim Erwärmen mit einem Gemisch aus 1 Vol. HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) und 7,5 Vol. Vitriolöl entsteht 3,5-Dinitrobenzoësäure (PERKIN, *Soc.* 63, 1068).

Tetratolyloxamid $C_{30}H_{28}N_2O_2 = C_2O_2[N(C_6H_4.CH_3)_2]_2$. *B.* Bei 3—4tägigem Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Di-p-Tolylcarbaminsäurechlorid $(C_7H_7)_2N.COCl$ in absolutem Aether mit (1 Mol.) Natrium (HAMMERICH, *B.* 25, 1826). — Kleine glänzende Blättchen. Schmelzp.: 100—101,5°.

Di-p-Tolyl-αβ-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CO-CO \end{matrix}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Di-p-Tolylmonoacipiperazin, gelöst in Eisessig, mit $NaNO_2$ (oder CrO_3), unter-

halb $+17^0$ (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2036). Aus Aethylen-di-p-Tolyldiamin und Oxaläther (B., N.). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 263°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, schwer in Aether, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Ditolylparabansäure $C_{17}H_{14}N_2O_3 = CO(N.C_7H_7)_2.C_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Ditolylguanidincyanid mit Alkohol und Salzsäure (LANDGREBE, *B.* 10, 1590). $C_{15}H_{17}N_3(CN)_2 + 3H_2O = C_{17}H_{14}N_2O_3 + 3NH_3$. — *D.* Man setzt zu der kochenden alkoholischen Lösung von Ditolylguanidincyanid nach und nach einen grofsen Ueberschuss von Salzsäure. So wie die Lösung bernsteingelb geworden ist, fällt man die gebildete Ditolylparabansäure mit Wasser aus (LANDGREBE, *B.* 11, 977). — Blätter. Schmelzp.: 144°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit koncentrirten Säuren, oder leichter mit Alkalien, in CO_2, Toluidin und Oxalsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Ditolylharnstoff.

Malontoluidsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_7).CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen Malonsäure und p-Toluidin auf 105° (s. Malonanilsäure S. 412) (RÜGHEIMER, R. HOFFMANN, *B.* 17, 740; 18, 2971). — Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 156°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Aether und $CHCl_3$. Liefert mit PCl_5 Trichlormethylchinolin $C_{10}H_6Cl_3N$.

$Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Lange, feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Glänzende Säulen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grünlicher Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Wird aus der Säure mit Alkohol und HCl dargestellt (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2972). — Trimetrische Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Toluide der Bernsteinsäure. Beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile Bernsteinsäure und p-Toluidin entstehen Tolylsuccinimid und Succintoluid. In siedendem Wasser löst sich nur das Imid (SELL, *A.* 126, 163).

Tolylsuccinamidsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_4H_4O_2.OH$. *B.* Beim Kochen von p-Tolylsuccinimid mit Barytwasser (BECHI, *B.* 12, 322). — Schmelzp.: 157°. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 374. — $Ba(C_{11}H_{12}NO_3)_2 + H_2O$. Schuppen.

Tolylsuccinimid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N(C_7H_7)$. *D.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Bernsteinsäure und p-Toluidin, bis die Masse ruhig kocht, und destillirt rasch ab (MICHAEL, *B.* 10, 577). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (HÜBNER, *A.* 209, 378). Siedep.: 344—345° bei 733 mm (BECHI, *B.* 12, 322). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

2-Nitrotolylsuccinimid $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_4H_4O_2.N.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Tolylsuccinimid mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, mit Zinn und Salzsäure, Bernsteinsäure und Toluylendiamin.

Tolylsuccinamid $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylsuccinimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BECHI). — Schmelzp.: 148°.

Succintoluid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_7H_7)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256° (BECHI, *B.* 12, 323; HÜBNER, *A.* 209, 380). Kaum löslich in kochendem Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol.

Dibromsuccintoluid $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2 = [CHBr.CO.NH.C_7H_7]_2$. *B.* Aus Fumarsäuretoluid und Brom (GIUSTINIANI, *G.* 23 [1] 182). — Schmilzt bei 168° unter Zersetzung.

Succindinitrotoluid $C_{18}H_{18}N_4O_6 = C_4H_4O_2[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *D.* Durch Eintragen von Succintoluid in ein Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (HÜBNER, *A.* 209, 381). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Succintetranitrotoluid $C_{18}H_{16}N_6O_{10} = C_4H_4O_2[NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3]_2$. *D.* Durch Eintragen von Succintoluid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÜBNER). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$.

Fumarsäuretoluid $C_{18}H_{18}N_2O_2 = \begin{matrix} CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \\ \ddot{C}H.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Aepfelsäure-p-Toluid mit Essigsäureanhydrid bei 160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2045). Aus Fumarsäurechlorid und p-Toluidin (B., *B.* 24, 2004). — Nadeln (aus Anilin). Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich.

Pseudoitakontolylamidsäure $C_{12}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_5H_4O_2.OH$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. (1 Mol.) Itakonsäure mit (1 Mol.) p-Toluidin und 10 Thln.

Wasser (SCHARFENBERG, *A.* 254, 150). — Schmelzp.: 184—185°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Citrakontolylimid $C_{12}H_{11}NO_2 = C_5H_4O_2.N.C_7H_7$. *B.* Bei längerem Kochen einer wässerigen Lösung von saurem citrakonsaurem p-Toluidin (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 200). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114,5°. Unlöslich in verd. HCl und Alkalien.

p-Tolylmalamidsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = NH(C_7H_7).CO.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von Tolylmalimid in Kalilauge von 30% (GIUSTINIANI, *G.* 23 [1] 181). — Perlmutterglänzende Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 174° nicht unzersetzt. — $Ag.C_{11}H_{12}NO_4$. Krystallkörner.

p-Tolylmalimid $C_{11}H_{11}NO_3 = \begin{matrix}OH.CH.CO\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}\!\!>N.C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren p-Toluidin auf 150° (GIUSTINIANI, *G.* 23 [1] 180). — Krystalle. Schmelzp.: 184°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; schwer in kaltem Wasser.

p-Tolylmalamid $C_{18}H_{20}N_2O_3 = C_2H_4O(CO.NH.C_7H_7)_2$. *B.* Durch Erhitzen von äpfelsaurem p-Toluidin auf 150° (GIUSTINIANI). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether.

Aethoxalacettoluid $C_{13}H_{15}NO_4 = C_2H_5.CO_2.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Acettoluid, gelöst in Benzol, Diäthyloxalat und Natriumäthylat (W. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 24, 1253). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rothviolett gefärbt.

Cineoltoluidosäure $C_{17}H_{23}NO_4 = NH(C_7H_7).CO.C_8H_{14}O.CO_2H$. Krystalle. Schmelzp.: 125—126° (ELKELES, *A.* 271, 24). Zerfällt, bei der Destillation, in p-Toluidin, CO, CO_2 und den Körper $C_8H_{14}O$. — Ag.Ā. Amorph.

Weinsäuretoluid $C_{18}H_{20}N_2O_4 = C_2H_4O_2(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluidinbitartrat mit p-Toluidin bei 160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2050). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 264°.

Diacetylderivat $C_{22}H_{24}N_2O_6 = C_2H_2(OC_2H_3O)_2.(CO.NH.C_7H_7)_2$. Schmelzp.: 202° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2050).

Toluide der Citronensäure: GILL, *B.* 19, 2353.

Citrotoluidsäure $C_{13}H_{13}NO_5 = CH_3.C_6H_4.N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_3H_4(OH).CO_2H$. *B.* Man vermischt die heifsen alkoholischen Lösungen von 1 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. Citronensäure und erhitzt die, beim Erkaltem sich ausscheidenden, Krystalle 2 Stunden lang auf 160—170°. — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 172,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Citroditoluidsäure $C_{20}H_{22}N_2O_5 = (CH_3.C_6H_4.NH.CO)_2.C_3H_4(OH).CO_2H$. *B.* Durch Lösen von Citroditoluid (s. u.) in NH_3 und Fällen der Lösung durch HCl. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

β-Citroditoluidsäure $C_{20}H_{22}N_2O_5 = CO_2H.C_3H_5O(CO.NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus (2 Mol.) p-Toluidin, gelöst in $CHCl_3$, mit (1 Mol.) Acetylcitronensäureanhydrid (KLINGEMANN, *B.* 22, 987). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Unlöslich in Benzol.

Citroditoluid $C_{20}H_{20}N_2O_4 = CH_3.C_6H_4.N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_3H_4(OH).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 160—170° von 1 Mol. Citronensäure mit 2 Mol. p-Toluidin. — Kleine, gelbe Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in NH_3 unter Bildung von Citroditoluidsäure.

Citrotoluidid $C_{27}H_{29}N_3O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_7H_7)_3$. *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen auf 140—145° von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. p-Toluidin. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 189°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Schleimsäuretoluid $C_{20}H_{24}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von schleimsaurem Toluidin oder besser durch Erhitzen von Schleimsäurediäthylester mit Toluidin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 153). — Dünne Blättchen, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Toluide der Sulfonsäuren. **Dimethyltolylsulfamid** $C_9H_{14}N_2SO_2 = N(CH_3)_2.SO_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus dem Chlorid der Dimethylsulfaminsäure und p-Toluidin (R. BEHREND,

A. 222, 129). — Große, wasserhelle Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; wenig in Ligroïn, gar nicht in Wasser. — Na. $C_9H_{13}N_2SO_2$. Gleicht der analogen Phenylverbindung (S. 424).

Benzolsulfotoluid $C_{13}H_{13}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und p-Toluidin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 427). — Schmelzp.: 120°.

Benzolsulfo-p-Nitrotoluid $C_{13}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und 3-Nitro-p-Toluidin; beim Behandeln von Benzolsulfo-p-Toluid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (LELLMANN, *A.* 221, 18). — Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, zerfließlich in Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Wird von alkoholischem Kali nicht zersetzt.

Benzolsulfo-3,5-Dinitrotoluid $C_{13}H_{11}N_3SO_6 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Benzolsulfotoluid in kaltgehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,47) (LELLMANN, *B.* 16, 595). — Gelbliche, derbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in keilförmigen Krystallen, die an der Luft allmählich das Benzol verlieren.

p-Toluolsulfotoluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_7H_7.SO_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus dem Chlorid der p-Toluolsulfonsäure und p-Toluidin (WOLKOW, *Z.* 1870, 324; MÜLLER, *B.* 12, 1348). — Trikline Krystalle (TENNE, *P. Beibl.* 3, 327). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

2-Nitro-p-Toluolsulfotoluid $C_{14}H_{14}N_2SO_4 = C_7H_6(NO_2).SO_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus dem Chlorid der 2-Nitro-p-Toluolsulfonsäure und p-Toluidin (WOLKOW). — Schmelzp.: 130—131°.

Toluidoalkohole. **Toluid des Perchlormethylmerkaptans** $C_8H_8Cl_3NS = CCl_3.S.NH.C_7H_7$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Perchlormethylmerkaptan mit 2 Mol. p-Toluidin (RATHKE, *B.* 19, 396). Man verdunstet die filtrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. — Krystalle. Sehr zersetzlich. Verliert, bei längerem Kochen mit Alkohol, alles Toluidin. Versetzt man die ätherische Lösung mit 1 Mol. alkoholischen Kalis, so entsteht der **Körper** $CCl_2.S.N.C_7H_7$. Derselbe wird aus der ätherischen Lösung, durch Alkohol, in Nädelchen gefällt und schmilzt bei 138° unter Bräunung. Er zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol.

Oxäthentoluidin (**Aethoxyltoluidin**, **p-Toluidoäthanol**) $C_9H_{13}NO = OH.CH_2.CH_2.NH(C_7H_7)$. *B.* Entsteht, neben Dioxäthentoluidin, wenn ein Gemenge gleicher Moleküle Aethylenoxyd und p-Toluidin drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt (DEMOLE, *A.* 173, 129). Man trennt die Basen durch Destillation, wobei zunächst Oxäthentoluidin übergeht. — Krystallbüschel. Schmelzp.: 37°. Siedep.: 286—288°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Verliert, bei anhaltendem Kochen, Wasser und bildet Diäthylenditolyldiamin. Starke Base. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Graurothes Pulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 147—148°. — $C_9H_{13}NO.H_2SO_4$. Prismen. Schmelzp.: 110—111°. — Neutrales Oxalat $(C_9H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei 140° in CO, CO_2, Oxäthentoluidin und Diäthylenditolyldiamin.

Methyloxäthentoluidin $C_{10}H_{15}NO = (C_2H_5O)N(C_7H_7).CH_3$. *B.* Das Jodid $(C_2H_5O).N(C_7H_7)(CH_3).HJ$ entsteht aus Oxäthentoluidin und Methyljodid bei 50—75° (DEMOLE). — Die freie Base (aus dem jodwasserstoffsauren Salze und Kali bereitet) ist flüssig; Siedep.: 290—300°. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Dimethyloxäthentoluidinjodid $C_{11}H_{18}NOJ = (C_2H_5O)N.(C_7H_7)(CH_3)_2J$. *B.* Aus Methyloxäthentoluidin und Methyljodid bei 100° (DEMOLE). — Das Jodid ist flüssig. Es liefert mit Silberoxyd die freie Base. — $(C_{11}H_{18}NO.Cl)_2.PtCl_4$. — $(C_{11}H_{18}NO.Cl).AuCl_3$.

Dioxäthentoluidin $C_{11}H_{17}NO_2 = (OH.CH_2.CH_2)_2.N.C_7H_7$. *B.* Siehe Oxäthentoluidin (DEMOLE). — Steifer Syrup. Siedep.: 338—340°. Verbindet sich mit Säuren. — $(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Propoxyltoluidin $C_{10}H_{15}NO = OH.C_3H_6.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus p-Toluidin und Propylenoxyd, in der Kälte (MORLEY, *Soc.* 41, 387). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 293° (kor.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren meistens nicht. — Dioxalat $C_{10}H_{15}NO.C_2H_2O_4$. Perlmutterglänzende Tafeln. Schmelzp.: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Toluidosäuren. **Sulfotoluidsäure** $C_7H_9NSO_3 = NH(C_7H_7).SO_2.OH$ (?). *B.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht beim Kochen von Nitrotoluol mit Alkohol und Ammoniumsulfit (HILKENKAMP, *A.* 95, 96). — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen. Aeußerst leicht löslich in

Wasser, unlöslich in Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. — K.Ā. Warzen.

p-Tolylglycin $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des Aethylesters (s. u.) mit koncentrirter Kalilauge (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2282). — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 115—118°. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 642. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Reducirt ammonialische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_9H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit 2 Mol. Toluidin (P. MEYER, *B.* 8, 1160; BISCHOFF, HAUSDÖRFER). — Trikline (DOSS, *B.* 25, 2281) Prismen. Schmelzp.: 48—49°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 260—282° (B., H.). — Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in Salzsäure.

Amid $C_9H_{12}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Chloracetamid und Toluidin auf 100° (MEYER). Man löst das Produkt in heifser, verdünnter Salzsäure und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Wasser um. — Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 162—163°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CN$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Diglykoltoluiddiamid, beim Erhitzen des Amids $C_9H_{12}N_2O$ (s. o.) (MEYER, *B.* 8, 1163). Wird das Produkt in Alkohol gelöst, so krystallisirt zunächst das Diglykolamid aus. — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Anilid $C_{15}H_{16}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressiganilid mit etwas mehr als 2 Mol. p-Toluidin (MEYER). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 82—83°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Toluid $C_{16}H_{18}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *B.* Man erhitzt Chloressigsäure mit 3 Mol. Toluidin, entfernt durch Auskochen mit Wasser salzsaures Toluidin und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (MEYER). — Blättchen. Schmelzp.: 136°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen auf 160—170° zerfällt es in Toluidin und Diglykoltoluidsäureditoluid.

3-Nitrotolylglycin $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2)NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 3-Nitro-p-Toluidin mit Bromessigsäure auf 120—130° (PLÖCHL, *B.* 19, 9; LEUCKART, HERMANN, *B.* 20, 26). — Rothbraune, prismatische Kryställchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 189—190°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol und Essigsäure. Liefert, mit Zinn und Salzsäure, Oxydihydrotoluchinoxalin $C_9H_{10}N_2O$.

Salze: LEUCKART, HERMANN. — $NH_4.\bar{A}$. Rothe, leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Kochenillerothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + {}^1/_2 H_2O$. Purpurrothe Nädelchen. Unlöslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{14}N_2O_4 = C_9H_9N_2O_4.C_2H_5$. Breite, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65° (LEUCKART, HERMANN). Leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Acet-p-Tolylglycin $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Natriumacetat-p-Toluidin mit Chloressigester (und Benzol) (PAAL, OTTEN, *B.* 23, 2596). — Grofse Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 174—175° (P., O.); 175—176° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2286). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 642. Unlöslich in Ligroïn. — $Na.C_{11}H_{12}NO_3 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Chloracetyl-p-Tolylglycin-p-Toluid $C_{18}H_{19}ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N(CO.CH_2Cl).CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 10 g p-Tolylglycin-p-Toluid, gelöst in Benzol, mit 10 g $CH_2Cl.COCl$ (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2290). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Tolylglycinyl-p-Tolylglycin-p-Toluid $C_{25}H_{27}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CO \\ CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2 \end{matrix}\!\!>N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, beim Aufkochen von Di-p-Tolyl-$\alpha\delta$-Diacipiperazin mit alkoholischem NH_3 (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2288). — Schmelzp.: 142—145°.

Phenyl-p-Tolyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N\!\!<\!\begin{matrix} CO.CH_2 \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus (5 g) Bromacetylphenylglycin mit (2 g) p-Toluidin und (2 g) entwässertem Natriumacetat bei 150° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1999). — Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 220—221°.

Ditolyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\!\!<\!\begin{matrix} CO.CH_2 \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_4.CH_3$.

a. ***pp-Derivat.*** *B.* Aus Chloressigsäure und p-Toluidin (SUCHIN, *B.* 21, 1260). Entsteht, neben dem $\alpha\delta$-Diaciderivat, bei allmählichem Erhitzen, auf 200° von p-Tolylglcin für sich (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2287) oder mit Oxalsäure (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1806). Aus Bromacet-p-Toluid und (1 Mol.) alkoholischem Kali; durch Erhitzen von p-Tolylglycin auf 200° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 433). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252—253°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig.

b. ***op-Derivat.*** *B.* Aus Chloracet-o-Tolylglycin und 2 Mol. p-Toluidin bei 140° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 443). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179—180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_7H_7.N.C_4Cl_2O_2.N.C_7H_7$.

op Ditolyldichlordiacipiazin $C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\begin{smallmatrix}\diagup CO.CCl \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown CCl.CO \diagup\end{smallmatrix}N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von op-Ditolyldiacipiperazin mit PCl_5 (ABENIUS, *J. pr.* [2] 41, 86). — Krystallisirt (aus Alkohol) mit 1 Mol. C_2H_6O in dünnen Nadeln, die bei 146° schmelzen und sich sehr leicht in heifsem Alkohol lösen.

Di-p-Tolyl-$\alpha\delta$-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\begin{smallmatrix}\diagup CO.CH_2 \diagdown \\ \diagdown CO.CH_2 \diagup\end{smallmatrix}N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Siehe Di-p-Tolyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2287). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether. Alkoholisches Kali erzeugt p-Tolyliminodiessigsäure. Mit alkoholischem NH_3 entsteht p-Tolyliminodiessigsäureamid-p-Toluid und wenig p-Tolylglycinyl-p-Tolylglycin-p-Toluid.

Di-p-Tolylmonoacipiperazin $C_{18}H_{20}N_2O = CH_3.C_6H_4N\begin{smallmatrix}\diagup CH_2.CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2.CO \diagup\end{smallmatrix}N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Aethylen-Di-p-Tolyldiamin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und (1 Mol.) entwässertem Natriumacetat (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1785). — Schmelzp.: 168,5°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird, beim Kochen mit wässerigem, Kali nicht zersetzt.

Säure $C_{18}H_{22}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.N\begin{smallmatrix}\diagup CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3 \\ \diagdown CH_2.CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von Di-p-Tolylmonoacipiperazin mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2035). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (im Vakuum).

p-Tolylhydantoïnsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH_2.CO.N(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *B.* Schmilzt man äquivalente Mengen p-Tolylglycin und Harnstoff zusammen, so entstehen vier Körper. Beim Auskochen des Produktes mit Alkohol bleibt Tolylhydantoïn und ein bei 174° schmelzender Körper ungelöst zurück. Im Alkohol gelöst bleiben Tolylharnstoff und Tolylhydantoïnsäure, welche durch NH_3 getrennt werden können. In Ammoniak löst sich nur Tolylhydantoïnsäure (SCHWEBEL, *B.* 11, 1128). — Tolylhydantoïnsäure bildet ein in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Sie löst sich allmählich in siedendem Alkohol und sehr leicht in Ammoniak. Zersetzt sich über 200°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2$. *B.* Siehe Tolylhydantoïnsäure (SCHWEBEL). Wird von dem es begleitenden (bei 174° schmelzenden) Körper, durch Ausziehen mit kochendem Wasser, geschieden. Das Tolylhydantoïn löst sich und krystallisirt beim Erkalten in sehr feinen Nadeln. — Schmelzp.: 210°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Alkohol. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Der beim Schmelzen von Tolylglycin mit Harnstoff entstehende **Tolylharnstoff** (s. Tolylhydantoïnsäure) zersetzt sich bei 200°, löst sich nicht im Wasser. Er ist verschieden von dem S. 494 beschriebenen.

Di-p-Tolylhydantoïn $C_{17}H_{16}N_2O_2 = CO\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_4.CH_3).CO \\ \diagdown N(C_6H_4.CH_3).CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 5 g p-Tolylglycin-p-Toluid und $COCl_2$ (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2289). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, heifsem Alkohol, Aether und Benzol.

Diglykol-p-Toluylamidsäure (p-Tolyliminodiessigsäure) $C_{11}H_{13}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O = N(C_7H_7)(CH_2.CO_2H)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von 10 g p-Toluidin mit 6 g Chloressigsäure und (10 g) Na_2CO_3, gelöst in Wasser (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2285). Das p-Toluidinsalz entsteht bei dreistündigem Kochen von 37,5 g p-Toluidin mit 25 g Chloressigsäure und 800 ccm Wasser (B., H.; vgl. MEYER, *B.* 8, 1158; 14, 1323; SCHWEBEL, *B.* 10, 2047). — Glänzende Nadeln. Schmilzt theilweise bei 100°, vollständig bei 120°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 648. Leicht löslich in heifsem

Wasser und $CHCl_3$, in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — Die Salze geben mit einer verdünnten Kupfervitriollösung eine smaragdgrüne Färbung. — Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{11}H_{13}NO_4$. Kleine glänzende Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 166—167°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 645. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Säuren. — $Cu(C_{11}H_{12}NO_4)_2 + H_2O$. Grüne Nädelchen. Kaum löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in heifsem Alkohol. — $Ag.C_{11}H_{12}NO_4.AgNO_3$. Niederschlag, leicht löslich in NH_3.

p-Tolyliminodiessigamidsäure $C_{11}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO.NH_2}$. Schmelzpunkt: 222° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER).

Diglykoltoluidsäurediamid $C_{11}H_{15}N_3O_2 = N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH_2)_2$. *B.* Ist das Hauptzersetzungsprodukt des Tolylglycinamids in der Hitze (MEYER). $2NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2 = C_7H_7.NH_2 + N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH_2)_2$. — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

p-Tolyliminodiessigsäuremonotoluid $C_{18}H_{20}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \atop CH_2.CO_2H}$. *B.* Aus (12 g) p-Tolyliminodiessigsäure mit (6 g) p-Toluidin bei 160° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 2001). Auch aus Tolylglycintoluid mit Chloressigsäure und Natriumacetat bei 140° (B., H.). Beim Kochen von Di-p-Tolyl-$\alpha\delta$-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2$ mit alkoholischem Kali (B., H., *B.* 25, 2288). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 222°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

p-Tolyliminodiessigsäureamid-p-Toluid $C_{18}H_{21}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH_2.CO.NH_2 \atop CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3}$. *B.* Beim Aufkochen von Di-p-Tolyl-$\alpha\delta$-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2$ mit alkoholischem NH_3 (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2288). — Nadeln. Schmelzp.: 209°.

p-Tolyliminodiessigsäure-di-p-Toluid $C_{25}H_{27}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.N(CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—215° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER).

Diglykoltoluidsäureditoluid $C_{25}H_{27}N_3O_2 = N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tolylglycintoluid auf 160—170° (MEYER). $2NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH.(C_7H_7) = C_7H_7.NH_2 + N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH.C_7H_7)_2$. — Sehr lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 251°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Toluidopropionsäure $C_{10}H_{13}NO_2$. a. ***α-Toluidopropionsäure*** $CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Beim Zerlegen des Amids dieser Säure durch HCl (TIEMANN, STEPHAN, *B.* 15, 2037). Der Aethylester entsteht bei zweistündigem Kochen von (3 Mol.) p-Toluidin mit (1 Mol.) α-Brompropionsäureäthylester (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2305). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 158° (B., H.); 152° (T., ST.). Schwer löslich in Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt.

Aethylester $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{12}NO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (BISCHOFF, HAUSDÖRFER). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 35°. Siedep.: 278—279°.

Amid $C_{10}H_{14}N_2O = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO.NH_2$. *B.* Durch Behandeln des Nitrils $C_{10}H_{12}N_2$ mit H_2SO_4, in der Kälte, wie bei α-Anilinopropionsäure (TIEMANN, STEPHAN). — Platte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CN$. *B.* Aus Aldehydhydrocyanid $CH_3.CH(OH).CN$ und p-Toluidin bei 100° (TIEMANN, STEPHAN). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unzersetzt löslich in kalter, koncentrirter Salzsäure; beim Erwärmen damit erfolgt Zersetzung, unter Entwickelung von HCN und Toluidin. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, in das Amid $C_{10}H_{14}N_2O$ übergeführt.

3-Nitro-4-Toluido-α-Propionsäure $C_{10}H_{12}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus (2 Mol.) 3-Nitro-4-Toluidin und (1 Mol.) α-Brompropionsäureäthylester bei 115 bis 120° (HINSBERG, *B.* 25, 2417). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich, mit intensiv rothgelber Farbe, in Alkohol und Aether. Wird von Sn + HCl zu Methyloxydihydrotoluchinoxalin $C_{10}H_{12}N_2O$ reducirt.

Di-p-Tolyl-2-Methyl-1-Acipiperazin $C_{19}H_{22}N_2O = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH_2 \quad CH_2 \atop CH(CH_3).CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Man versetzt ein auf 130° erhitztes Gemisch aus 22 g Aethylendi-p-Tolyldiamin und (8 g) entwässertem Natriumacetat mit (14 g) α-Brompropionsäure und erhitzt dann zwei Stunden lang auf 130—140° (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2937). — Flache Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

Acettoluidopropionsäure $C_{12}H_{15}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH(CH_3).CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER). Elektr. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 649. Schwer löslich in CS_2, Ligroïn und kaltem Benzol.

Di-p-Tolyl-$\alpha\gamma$-Dimethyl-$\beta\delta$-Diacipiperazin $C_{20}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH(CH_3).CO \atop CO.(CH_3)CH}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von p-Toluido-α-Propionsäure auf 200—210° oder beim Erwärmen von α-Brompropionsäure-p-Toluid mit alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2921) entstehen zwei isomere Ditolyldimethyldiacipiperazine (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2307).

a. ***Paraderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 248°. Unlöslich in Aether und Ligroïn.

b. ***Antiderivat.*** Prismen. Schmelzp.: 191—195°.

α-p-Toluido-α-Cyanpropionsäureäthylester $C_{13}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C(CN)(NH.C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt α-Cyanmilchsäureester $CH_3.C(OH)(CN).CO_2.C_2H_5$ 72 Stunden lang auf 100° mit p-Toluidin (GERSON, *B.* 19, 2967). — Glänzende Flitterchen. Schmelzp.: 80,5°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Benzol.

b. ***β-Toluidopropionsäure*** $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Benzol). Schmelzp.: 86° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2352). Elektr. Leitfähigkeit: WALDEN. *Ph. Ch.* 10, 649. 100 Thl. Wasser von 21° lösen etwa 3 Thle. Säure. Schwer löslich in Ligroïn und Benzol.

Toluidobuttersäure $C_{11}H_{15}NO_2$. ***α-Toluidonormalbuttersäure*** $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_2.CH_3).CO_2H$. Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 153—156° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2319). Elektr. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 654. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol, noch schwerer in Aceton, leicht in Alkohol und Eisessig.

Aethylester $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{11}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 30,5°. Siedep.: 278—280° (BISCHOFF, MINTZ). Spec. Gew. = 1,011 bei 20° (flüssig).

Acetylderivat $C_{13}H_{17}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH(C_2H_5).CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (BISCHOFF, MINTZ). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 654. Schwer löslich in CS_2, unlöslich in Ligroïn.

Di-p-Tolyl-2-Aethyl-1-Acipiperazin $C_{20}H_{24}N_2O = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH(C_2H_5).CO \atop CH_2 — CH_2}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 140—150° von (12 g) Aethylendi-p-Tolyldiamin mit (8,5 g) α-Brombuttersäure und (4,2 g) entwässertem Natriumacetat (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2938). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98 bis 99,5°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

Di-p-Tolyl-$\alpha\gamma$-Diäthyl-$\beta\delta$-Diacipiperazin $C_{22}H_{26}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH(C_2H_5).CO \atop CO.CH(C_2H_5)}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-p-Toluidobuttersäure mit Essigsäureanhydrid oder besser beim Erwärmen von α-Brombuttersäure-p-Toluid mit alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2925) entstehen zwei isomere Ditolyldiäthyldiacipiperazine (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2322).

a. ***Prismen.*** Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol.

b. ***Nadeln.*** Schmelzp.: 204—210°. Leichter löslich in Alkohol als das α-Derivat.

b. ***α-Toluidoisobuttersäure*** $CH_3.C_6H_4.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$. Flache Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 149—150° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2343). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 659. Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn.

Acettoluidoisobuttersäure $C_{13}H_{17}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).C(CH_3)_2.CO_2H$. Glänzende Blättchen. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 144—146° (BISCHOFF, MINTZ). Elektr. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 659. Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn.

Di-p-Tolyl-2-Dimethyl-1-Acipiperazin $C_{20}H_{24}N_2O = CH_3.C_6H_4.N\langle{C(CH_3)_2.CO \atop CH_2 — CH_2}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 140—150° von Aethylendi-p-Tolyldiamin mit α-Bromisobuttersäure und entwässertem Natriumacetat (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2940). — Prismen. Schmelzp.: 129—130°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.

c. ***β-Toluidoisobuttersäure*** $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Dicke Prismen (aus Alkohol); schmale Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 194—196° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2338). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 657. Schwer löslich in Ligroïn, warmem Aether und Benzol. Bei der Destillation entsteht Oxyisobutyryl-p-Toluidoisobuttersäureanhydrid.

Aethylester $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{11}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Monokline (DOSS, *B.* 25, 2339) Krystalle. Schmelzp.: 36°. Spec. Gew. = 1,018 bei 20° (flüssig). Siedep.: 278° (BISCHOFF, MINTZ).

β-Acettoluidoisobuttersäure $C_{13}H_{17}NO_3 = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 206° (BISCHOFF, MINTZ). Elektr. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 657. Schwer löslich in CS_2, Ligroïn und heifsem Benzol.

Oxyisobutyryl-p-Toluidoisobuttersäureanhydrid $C_{15}H_{19}NO_3$ = $\frac{CH_3.C_6H_4.N.CO.CH(CH_3).CH_2}{CH_2.CH(CH_3).CO}\!>\!O$ oder $\frac{CH_3.C_6H_4.N.CO.C(CH_3)_2.O}{CH_2.CH(CH_3).CO}$. *B.* Bei der Destillation von β-p-Toluidoisobuttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2342). — Dicke sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Elektr. Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 663. Schwer löslich in kalter Natronlauge.

α-**Toluidoisocapronsäure** $C_{13}H_{19}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus Isoamyliden-p-Toluidin und einem grofsen Ueberschuss von konc. HCN (FRIEDLÄNDER, *B.* 25, 2049). — Krystallmasse (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°.

Amid $C_{13}H_{20}N_2O = C_5H_{10}.NH(C_7H_7).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Nitril und Vitriolöl (FRIEDLÄNDER). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 131°.

Nitril $C_{13}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_5H_{10}.CN$. *B.* Siehe die Säure (FRIEDLÄNDER). Schmelzp.: 62—63°.

β-p-**Toluidoakrylsäureäthylester** $C_{12}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH:CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem Anilinoakrylsäureester (PECHMANN, *B.* 25, 1052). — Blättchen. Schmelzpunkt: 116°.

β-p-**Toluidodiakrylsäurediäthylester** $C_{17}H_{21}NO_4 = CH_3.C_6H_4.N(CH:CH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Formylessigester oder von β-Chlorakrylsäureester mit p-Toluidin. Durch Erwärmen von βp-Toluidoakrylsäureäthylester mit Formylessigester (PECHMANN, *B.* 25, 1053). — Schwefelgelbe Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 73°.

Tolylaminocrotonsäure $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3.C(NH.C_7H_7):CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle p-Toluidin und Acetessigester auf 160° (KNORR, *B.* 17, 542). — Krystalle. Wird von kaltem Vitriolöl glatt in p-Tolu-γ-Oxychinaldin $C_{11}H_{10}N.OH$ umgewandelt.

Methylester $C_{12}H_{15}NO_2 = C_{11}H_{12}NO_2.CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester und p-Toluidin (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 525). — Grofse, glänzende Prismen. Schmelzp.: 60,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{13}H_{17}NO_2 = C_{11}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 29,5° (CONRAD, LIMPACH).

Di-p-Tolylsuccin $C_{18}H_{16}N_2O_2$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 20,4 g Dibrombernsteinsäure, gelöst in 207 g H_2O, mit 48,3 g p-Toluidin (JUNGHAHN, REISSERT, *B.* 26, 1766). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Unlöslich in Ligroïn, etwas löslich in Aether.

Di-p-Toluidobernsteinsäure $C_{18}H_{20}N_2O_4 = \frac{CH_3.C_6H_4.NH.CH.CO_2H}{CH_3.C_6H_4.NH.CH.CO_2H}$. *B.* Durch Kochen einer wässerigen Lösung von Dibrombernsteinsäure mit p-Toluidin und Zerlegen der gebildeten Verbindungen, durch Kochen mit Natronlauge (JUNGHAHN, REISSERT, *B.* 26, 1767). — Schmilzt gegen 200°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol. — $Na_2.\bar{A}$. Lange, haarfeine Nadeln. — $Ca.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Grasgrüner Niederschlag.

Diäthylester $C_{22}H_{28}N_2O_4 = C_{18}H_{18}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 169° (J., R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

Dinitrosoderivat $C_{18}H_{18}N_4O_6 = \frac{C_7H_7.N(NO).CH.CO_2H}{C_7H_7.N(NO).CH.CO_2H}$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125° (JUNGHAHN, REISSERT). Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacettoluidobernsteinsäure $C_{22}H_{24}N_2O_6 + H_2O = \frac{C_7H_7.N(C_2H_3O).CH.CO_2H}{C_7H_7.N(C_2H_3O).CH.CO_2H} + H_2O$. *B.* Beim Aufkochen des Dehydroderivates $C_{22}H_{20}N_2O_4$ (s. u.) mit Natronlauge (von 10%) (JUNGHAHN, REISSERT, *B.* 26, 1770). — Kleine Säulen (aus verd. Holzgeist). Zersetzt sich bei 204°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_{22}H_{22}N_2O_5$. *B.* Bei fünf Minuten langem Kochen von 2 g Diacettoluidbernsteinsäure mit 12 Thln. Essigsäureanhydrid (JUNGHAHN, REISSERT, *B.* 26, 1770). — Schmilzt gegen 232°, unter Gasentwickelung. Unlöslich in Wasser.

Dehydroderivat $C_{22}H_{20}N_2O_4$. *B.* Bei drei Minuten langem Kochen von 10 g ditoluidobernsteinsaurem Natrium mit 30 g Essigsäureanhydrid (JUNGHAHN, REISSERT). — Sehr kleine Säulen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 222°. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Aceton.

p-Toluidin und Aldehyde.

Anhydroformaldehydtoluidin $C_8H_9N = CH_3.C_6H_4.N.CH_2$ (?). *B.* Aus rohem Formaldehyd und p-Toluidin (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3302). — Krystalle. Schwer

löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Alkohol oder Benzol, in eine (in Toluol) schwer lösliche Modifikation um. Wird durch HCl gespalten.

Methylendi-p-Toluidin $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3.C_6H_4.NH)_2CH_2$. *B.* Bei 34stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Methylenchlorid mit (4 Mol.) p-Toluidin auf 100°, im Rohr, entstehen zwei Methylendi-p-Toluidine, die nicht mit Wasserdämpfen flüchtig sind und sich durch Aether trennen lassen (GRÜNHAGEN, *A.* 256, 286).

a. ***Flüssige Verbindung.*** Syrup. Siedet, unter Zersetzung, oberhalb 350° (GR.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schwer löslich in verd. Salzsäure. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün. Die Salze werden durch viel Wasser zerlegt. — $C_{15}H_{18}N_2.HCl$. Braungelbe, amorphe Masse. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol. — $(C_{15}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{18}N_2.HCl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag.

b. ***Feste Verbindung.*** Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 156°; siedet, unter Zersetzung, oberhalb 350° (GRÜNHAGEN). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $C_{15}H_{18}N_2.2HCl$. Amorph. — $C_{15}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. — $C_{15}H_{18}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Dioxalat $C_{15}H_{18}N_2.2C_2H_2O_4$. Krystallkruste.

Dimethylendi-p-Toluidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bildet sich zuweilen bei der Darstellung des Methylendi-p-Toluidins (s. o.) (GRÜNHAGEN, *A.* 256, 296). — Krystallkugeln (aus siedendem Alkohol). Schmilzt gegen 90°. Siedet unter Zersetzung. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. Liefert mit salpetriger Säure einen Körper $C_{16}H_{17}N_3O$. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag; löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{18}N_2.2HBr$. — $C_{16}H_{18}N_2.H_2SO_4$. Undeutliche Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Isonitrosoderivat $C_{16}H_{17}N_3O = C_{16}H_{16}N_2(N.OH)$. Hellgelbes Krystallpulver (GRÜNHAGEN, *A.* 256, 301). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{16}H_{17}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Base $C_{17}H_{18}N_2 = CH_2(CH:N.C_6H_4.CH_3)_2$ (?). *B.* Man tröpfelt allmählich 11 g Methylal auf ein abgekühltes Gemisch aus 10 g p-Toluidin und 150 g konc. HCl, leitet dann trocknes Salzsäuregas ein und erhitzt 2 Stunden lang (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 227). Man verdünnt mit Wasser, übersättigt, unter Abkühlen, mit reiner Kalilauge und kocht den, mit Wasser gewaschenen, Niederschlag mit Wasser, um Toluidin zu entfernen. Die Base wird dann in Alkohol gelöst und die Lösung allmählich mit dem 20fachen Vol. Wasser versetzt. Die gefällte Base bindet man an HCl, zerlegt das Hydrochlorid durch alkoholisches NH_3 und fällt endlich durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und in heifsem Alkohol. Die Salze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkohol; Wasser scheidet aus der alkoholischen Lösung die freie Base ab. Salpetrige Säure erzeugt einen Körper $C_{16}H_{16}N_4O_2$. Beim Erhitzen mit konc. HNO_3 wird eine Verbindung $C_{16}H_{12}N_6O_8$ gebildet. Essigsäureanhydrid liefert einen Körper $C_{42}H_{46}N_4O_5$. — $C_{17}H_{18}N_2.HCl + 2H_2O$. Kleine Nadeln oder lange Prismen. Schmelzp.: 213°. — $(C_{17}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. — $(C_{17}H_{18}N_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 93°. — Pikrat $C_{17}H_{18}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{16}N_4O_2 = CH_3.C_6H_4.N(NO).CH:CH.N(NO).C_6H_4.CH_3$ (?). *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung der Base $C_{17}H_{18}N_2$ (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 232). $C_{17}H_{18}N_2 + 2HNO_2 + N_2O_4 = C_{16}H_{16}N_4O_2 + 2NO + CO_2 + 2H_2O$. — Prismatische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 260—264°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und konc. HCl. Löslich in heifsem Eisessig und in heifsem Vitriolöl. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 die Nitrosoreaktion.

Verbindung $C_{16}H_{12}N_6O_8 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(NO_2).CH:CH.N(NO_2).C_6H_3(NO_2).CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung der Base $C_{17}H_{18}N_2$ mit konc. HNO_3 (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 233). — Prismatische Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{42}H_{46}N_4O_5$. *B.* Beim Erwärmen der Base $C_{17}H_{18}N_2$ mit Essigsäureanhydrid (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 234). — Glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 250°. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Diäthylidenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3.CH)_2.(N.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Aldehyd mit p-Toluidin (SCHIFF, *A.* 140, 94). — Warzige Krystalle. Schmelzp.: gegen 60°. Bildet mit starken Säuren rothe Salze, welchen, durch viel Wasser, alle Säure entzogen wird. — $(C_{18}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Acetalyltolylthioharnstoff $C_{14}H_{22}N_2SO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und Aminoacetal (MARCKWALD, *B.* 25, 2363). — Allmählich erstarrendes Oel. Schmelzp.: 54—56°. — Pikrat $C_{14}H_{22}N_2SO_2.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 205°.

Chloräthylidentoluid $C_9H_{10}ClN = CH_2Cl.CH:N.C_7H_7$. *B.* Aus Dichloräther und p-Toluidin (BERLINERBLAU, POLIKIEV, *M.* 8, 190). — *D.* Man löst 22 g Dichloräther in 20 g Wasser, fügt 180 ccm Wasser hinzu und kocht 20—30 Minuten lang, dann gießt man allmählich die mit 1 l Wasser verdünnte Lösung von 33 g p-Toluidin, in wenig Alkohol, hinzu. — Amorph. Schmelzp.: 58°. Löslich in Alkohol und Aether.

Chloral und p-Toluidin.

Trichloräthylidenditolyldiamin $C_{16}H_{17}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von p-Toluidin und Chloral (WALLACH, *A.* 173, 278). — Große Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 114—115°.

Trichloräthylidenäthoxyltoluidin $C_{11}H_{14}Cl_3NO = CCl_3.CH(OC_2H_5).NH(C_7H_7)$. *B.* Entsteht, wenn eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle p-Toluidin und Chloral einige Zeit in gelinder Wärme stehen bleibt, meist neben Trichloräthylidenditolyldiamin (WALLACH). Letzteres geht, beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol, zum Theil in das Aethoxylderivat über. — Sehr große Krystalle. Schmelzp.: 76—77°. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beständiger als die erstere Verbindung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Säuren scheiden p-Toluidin ab.

Isoamylidentoluidin $C_{12}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.N:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluidin, gelöst in 2 Vol. Aether und Isovaleraldehyd (FRIEDLÄNDER, *B.* 25, 2049). — Glasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°.

Diönanthylidenditolyldiamin $C_{28}H_{42}N_2 = (C_7H_{14})_2.(N.C_7H_7)_2$ (?). Oelig; ohne alle basischen Eigenschaften (SCHIFF).

Diallylidenditolyldiamin $C_{20}H_{22}N_2 = (CH_2:CH.CH)_2.(N.C_7H_7)_2$. *B.* Aus Akroleïn und Toluidin (SCHIFF, *A.* 140, 96). — Terpentinähnliche, leicht schmelzende Masse von schwach basischen Eigenschaften. — $(C_{20}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Ketonderivate des p-Toluidins.

Amylennitroltoluidin $C_{12}H_{18}N_2O = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 16 g Amylennitrosat $NO_3.C_5H_{10}.NO$ mit 21 g p-Toluidin und 30 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 241, 300). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Monokline (KRANTZ, *J.* 1888, 682) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Nicht sehr löslich in kaltem Alkohol. Wird durch HCl in NH_3O und die Base $C_{12}H_{17}NO$ gespalten.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{17}N_3O_2 = C_2H_4NO.C_3H_6.N(NO).C_7H_7$. Trimetrische (KRANTZ) Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 147—148° unter Gasentwickelung.

Base $C_{12}H_{17}NO = CH_3.CO.C(CH_3)_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Amylennitroltoluidin mit HCl (WALLACH, *A.* 241, 301). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 98°. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit NH_3O zu Amylennitroltoluidin.

Base $C_{19}H_{19}ClN_2 = CH_2\langle{CH_2.C:N.C_6H_4.CH_3 \atop CHCl.C:N.C_6H_4.CH_3}$. *B.* Aus p-Toluidin, gelöst in verd. Essigsäure, und Natriumchlor-1,2-Diketopentamethylen (INCE, *B.* 23, 1480). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 135°. — $C_{19}H_{19}ClN_2.HCl$ Rothviolette Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 130° (I.). — Diacetat $C_{19}H_{19}ClN_2.(C_2H_4O_2)_2$. Hellrothe, haarförmige Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 160° (I.).

Base $C_{19}H_{18}Cl_2N_2 = CCl_2\langle{C:(N.C_6H_4.CH_3).CH_2 \atop C:(N.C_6H_4.CH_3).CH_2}$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von p-Toluidin in verdünnter Essigsäure mit einer warmen wässerigen Lösung von Dichlor-1,3-Diketopentamethylen (INCE, *B.* 23, 1483). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Aether. — Acetat $C_{19}H_{18}Cl_2N_2.C_2H_4O_2$. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 150°.

p-Toluidin und Zuckerarten.

Dextrose-p-Toluid $C_{13}H_{19}NO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ (?) $= C_6H_{12}O_5.N.C_7H_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von (10 g) Dextrose mit (20 g) Toluidin und (150 ccm) Alkohol (SSOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 307). — Längliche Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 80°, schmilzt bei 100°. Für die Lösung in Holzgeist bei p = 7,8786 ist $[\alpha]_D = -43,88°$.

Galaktosetoluid $C_{13}H_{19}NO_5 = C_6H_{12}O_5.N.C_7H_7$. *B.* Beim Erwärmen von Galaktose mit p-Toluidin und Alkohol (von 90%) (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 309). — Nadeln. Linksdrehend; bräunt sich oberhalb 130°, schmilzt gegen 139° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol (von 90%).

Cyanderivate des p-Toluidins.

Toluidincyanid (**Oxalendi-p-Tolyldiamidin**) $C_{16}H_{18}N_4 = \frac{C_7H_7.NH.C:NH}{C_7H_7.NH.\dot{C}:NH}$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von p-Toluidin (HOFMANN, *A.* 66, 144; BLADIN, *Bl.* 41, 126; vgl. SELL, *A.* 126, 165). Beim Erhitzen von überschüssigem p-Toluidin mit Diimodooxalsäurediäthylester auf dem Wasserbade (VORLÄNDER, *B.* 24, 805). — Glänzende Blättchen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Liefert, beim Kochen mit Essigsäure: Tolyloxamid, Oxatoluid, NH_3 und Toluidin. Beim Erhitzen mit CS_2 entstehen p-Tolylsenföl, CNSH und H_2S. Beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ entsteht erst Oxalen-p-Tolylamidinamidoxim $NH.C_2(NOH)(NH.C_6H_4.CH_3)NH_2$, dann Oxalen-p-Tolyldiamidoxim und Oxalendiamidoxim. Verhalten gegen Säuren: SELL, *A.* 126, 165.

Salze: BLADIN. — $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{18}N_4.2HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; fast unlöslich in Aether. — $C_{16}H_{18}N_4.H_2SO_4 + 6H_2O$. Lange, silberglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Oxalat $C_{16}H_{18}N_4.C_2H_2O_4$. Nadeln. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Oxalen-p-Tolylamidinamidoxim $C_9H_{12}N_4O = \frac{CH_3.C_6H_4.NH.C:NH}{NH_2.\dot{C}:N.OH}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (5,2 g) $NH_3O.HCl$ in (130 g) heifsem Wasser mit (10 g) p-Toluidincyanid und (75 g) Alkohol, kocht bis zur klaren Lösung und fügt dann (10,8 g) Soda (gelöst in 20 g Wasser) hinzu (VORLÄNDER, *B.* 24, 812). Man destillirt den Alkohol im Vakuum ab, befreit den Rückstand von Toluidin durch einen starken Dampfstrom, kühlt ihn dann rasch ab und saugt den Niederschlag sofort ab. — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 147—148°. Unlöslich in Ligroïn, löst sich in Natronlauge und verd. Salzsäure. $NH_3O.HCl$ spaltet in Oxalendiamidoxim und p-Toluidin. — $C_9H_{12}N_4O.HCl$. Flockige Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Aethyläther $C_{11}H_{16}N_4O = C_9H_{11}N_4O.C_2H_5$. *B.* Aus Oxalen-p-Tolylamidinamidoxim mit C_2H_5J und Natriumäthylat (VORLÄNDER). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Benzyläther $C_{16}H_{18}N_4O = C_9H_{11}N_4O.CH_2.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (VORLÄNDER). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Oxalen-p-Tolyldiamidoxim $C_9H_{12}N_4O_2 = \frac{OH.N:C.NH.C_6H_4.CH_3}{OH.N:\dot{C}.NH_2}$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Oxalendiamidoxim, beim Kochen von (50 g) p-Toluidincyanid mit einer Lösung von (26 g) $NH_3O.HCl$ in (80—90 g) Alkohol (VORLÄNDER, *B.* 24, 810). Man filtrirt, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Oxalendiamidoxim ab, neutralisirt das Filtrat mit Soda und destillirt im Dampfstrome. Den Rückstand verdampft man zur Trockne und extrahirt ihn mit Alkohol. — Kleine Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 175°.

Allyltolylthioharnstoffcyanid $C_{13}H_{14}N_4S$ s. S. 498.

Carbophenyltolylimid $C_{14}H_{12}N_2 = C(N.C_6H_5)(N.C_7H_7)$. *B.* Beim Eintragen von HgO in ein kochendes Gemisch aus Phenyl-Tolylthioharnstoff und Benzol (HUHN, *B.* 19, 2407). — Oel, das bei längerem Stehen glasartig erstarrt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Benzol, ziemlich schwer in Aether und Ligroïn. Geht, durch Kochen mit Wasser, in Phenyltolylharnstoff über. Zerfällt, beim Erhitzen mit CS_2 auf 200°, in Phenylsenföl und p-Tolylsenföl.

Carboditolylimid $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.N:C:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Benzollösung von Ditolylthioharnstoff mit HgO (WILL, *B.* 14, 1488). Carbonylditolylthioharnstoff zerfällt, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, in COS und Carboditolylimid (WILL). — Dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 60°. Siedet unzersetzt oberhalb 230°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aether. Geht, beim Erwärmen mit Wasser, Alkalien oder Säuren, in Ditolylharnstoff über. Verbindet sich mit Anilin zu Phenylditolylguanidin.

Carboditolylimid existirt in in zwei isomeren Formen (SCHALL, PASCHKOWETZKY, *B.* 25, 2892).

a. ***α-Form.*** *B.* Man destillirt Carboditolylimid, lässt das Destillat 20 Stunden lang mit Ligroïn stehen und verdunstet die filtrirte Lösung (SCH., P.). Im Rückstand findet sich die *β*-Form. — Schmelzp.: 49—60°. Siedep.: 222—224°. Geht, bei der Destillation im Vakuum, zum Theil in die *β*-Form über. Geht, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol, rasch in p-Ditolylharnstoff über.

b. ***β-Form.*** Krystallpulver. Schmelzp.: 148—149°; Siedep.: 276—279° bei 60—70 mm (SCH., P.). Sehr schwer löslich in Alkohol und siedendem Ligroïn. Unlöslich in Aether.

Geht, bei der Destillation im Vakuum, zum Theil in die α-Form über. Wird, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol, kaum verändert.

Tritolylmelamin $C_{24}H_{24}N_6 = (CN)_3(NH.C_7H_7)_3$. *B.* Aus Cyanurchlorid und p-Toluidin, wie die homologe Triphenylverbindung (Klason, *J. pr.* [2] 33, 294). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 283°. Sehr schwer löslich oder unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Indifferent.

Toluidinderivate von unbekannter Konstitution.

Dichlortoluidin $C_7H_7Cl_2N$. a. ***Derivat des 2,3-Dichlortoluols.*** *B.* Durch Reduktion von Nitro-2,3-Dichlortoluol (Seelig, *A.* 237, 163). — Schmelzp.: 48—50°.

b. ***Derivat des 2,4-Dichlortoluols.*** *B.* Bei der Reduktion von Nitro-2,4-Dichlortoluol (Seelig, *A.* 237, 163). — Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 87°.

4,5-Dibrom-2-Toluidin (?) $C_7H_7Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.NH_2$. *B.* Aus 3,4-Dibromtoluol durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren (Wroblewski, *A.* 168, 184). — Blättchen. Schmelzp.: 85° (W.); 96,8—98° (Nevile, Winther, *B.* 13, 970). Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N$. a. Aus ***o-Brom-m-Toluolsulfonsäure.*** Die Säure wird nitrirt, die Bromnitrotoluolsulfonsäure reducirt und die Bromaminotoluolsulfonsäure mit Brom versetzt (Schäfer, *A.* 174, 362). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

b. Aus ***p-Brom-o-Toluolsulfonsäure*** durch Nitriren, darauf Reduciren und Behandeln der p-Bromaminotoluolsulfonsäure mit Brom (Schäfer). — Gelbe Schüppchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 72°.

4. ***Benzylamin, 1¹-Aminomethylphen*** $C_6H_5.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzonitril (Mendius, *A.* 121, 144), oder von Thiobenzamid (Hofmann, *B.* 1, 102) mit Zink und Salzsäure. Entsteht auch beim Eintragen von Natrium in eine heiſse alkoholische Lösung von Benzonitril (Bamberger, Lodter, *B.* 20, 1709). Aus Benzylchlorid und alkoholischem Ammoniak, neben Di- und Tribenzylamin (Cannizzaro, *A.* 134, 128); beim Zerlegen von Benzylcarbonimid mit Kali (Cannizzaro). Phenylaminoessigsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$ zerfällt, bei der trocknen Destillation, fast glatt in CO_2 und Benzylamin (resp. benzylcarbaminsaures Benzylamin) (Tiemann, Friedländer, *B.* 14, 1969). Entsteht, neben etwas Brombenzylamin, beim Versetzen von 1 Mol. Phenylacetamid $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$ mit 1 Mol. Brom und 4 Mol. Kalilauge (von 5%) (Hofmann, *B.* 18, 2738). Das gleichzeitig gebildete Brombenzylamin kann durch Natriumamalgam in Benzylamin umgewandelt werden. Benzylamin entsteht, neben Toluol, beim Eintragen von Natrium in eine heiſse Lösung von Hydrobenzamid $(C_6H_5.CH)_3N_2$ in absolutem Alkohol (O. Fischer, *B.* 19, 748). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzylidenphenylhydrazin $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$ mit Natriumamalgam und Eisessig (Tafel, *B.* 19, 1928). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycin auf 130° (Curtius, Lederer, *B.* 19, 2463). Entsteht in kleiner Menge, neben Dibenzylamin, Tribenzylamin u. s. w., beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (Leuckart, Bach, *B.* 19, 2128). Durch Behandeln von Benzaldoxim $C_6H_5.CH:N.OH$, in essigsaurer Lösung, mit Natriumamalgam (Goldschmidt, *B.* 19, 3232). — *D.* 1. Man lässt Benzylchlorid mit 20 Mol. NH_3 (absol. Alkohol mit trocknem NH_3 gesättigt) 5 Tage lang stehen, erhitzt dann am Kühler, bis alles NH_3 verjagt ist, filtrirt vom ausgeschiedenen NH_4Cl ab, verjagt vom Filtrate den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit konc. Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Die über NaOH entwässerte ätherische Lösung wird im Vakuum fraktionnirt (Mason, *Soc.* 63, 1313; vgl. Limpricht, *A.* 144, 305; Cannizzaro, *A. Spl.* 4, 24). Mehr Benzylamin entsteht, wenn man 20 g Phenol + 3 g Wasser mit Ammoniakgas sättigt und 18 Stunden lang mit 4 g Benzylchlorid auf 100° erhitzt (Seelig, *B.* 23, 2971). — 2. Aus Benzylcarbonimid. Man zerlegt Benzylcarbonimid mit Kali und befreit das Benzylamin, durch Lösen in Wasser, vom beigemengten Di- und Tribenzylamin. Oder man behandelt das rohe Benzylamin mit warmer Salzsäure, wobei salzsaures Tribenzylamin zurückbleibt. Aus der Lösung krystallisirt zuerst noch salzsaures Dibenzylamin (Strakosch, *B.* 5, 692; vgl. Letts, *B.* 5, 90). — 3. Man zerlegt Benzylacetamid mit alkoholischem Kali (Rudolph, *B.* 12, 1297). — 4. Man unterwirft Phenylaminoessigsäure der trocknen Destillation. — 5. Man löst (1 Mol.) Brom in (4 Mol.) Kalilauge, trägt (1 Mol.) Phenylacetamid $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$ in die Lösung ein und destillirt im Dampfstrome, sobald alles Amid gelöst ist (Hoogewerff, Dorp, *R.* 5, 253).

Flüssig. Siedep.: 183° (kor.) (Limpricht); 185° (Rudolph). Spec. Gew. = 0,990 bei 14°. Spec. Gew. = 0,9826 bei 18,9°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 56,45 (Eykman, *R.* 12, 186). Elektr. Leitfähigkeit; k = 0,0024 (Bredig, *Ph. Ch.* 13, 306. Molek.-Verbrennungswärme = 967,6 Cal. (bei konst. Vol.). (Petit, *A. ch.* [6] 18, 156). Mit Wasser, Alko-

hol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge abgeschieden. Reagirt stark alkalisch. Raucht bei Berührung mit Salzsäure. Zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an. Verbindet sich direkt mit Cyan. Liefert, beim Erwärmen mit Glyoxalnatriumdisulfit, das Amid $C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. Beim Eintröpfeln von $SOCl_2$ in eine ätherische Lösung von Benzylamin entstehen HCl, Benzaldehyd u. A. (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 197). Liefert mit Brom (und Natron oder Eisessig) ein bei 143° schmelzendes Bromid $C_7H_9N.Br_2$ (?), das, beim Erwärmen mit Wasser, in Benzonitril und Benzylaminhydrobromid zerfällt (WALLACH, *A.* 259, 308). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 180° entsteht Thiobenzamid. — Die Salze (LIMPRICHT) sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9N.HCl$. Quadratische Tafeln. Schmilzt bei 240° (SPICA, *B.* 10, 889); 246° (CURTIUS, LEDERER); 255,5—258° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 5, 253). — $C_7H_9N.HgCl_2$; $C_7H_7.NH.HgCl$ (ANDRÉ, *B.* 24 [2] 552). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol (MENDIUS). — $C_7H_9N.HBr$. — Nitrit: CURTIUS, *B.* 17, 958. — Succinate (WERNER, *Soc.* 55, 628): $C_7H_9N.C_4H_6O_4 + H_2O$. Prismen; wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 116—117°. Leicht löslich in Wasser; — $2C_7H_9N + C_4H_6O_4$. Dünne Tafeln. Schmelzp.: 144—145°. In jedem Verhältniss in Wasser löslich. — Rhodanid $C_7H_9N.CNSH$. Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 101—102° (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81; DIXON, *Soc.* 59, 554). Leicht löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte des Benzylamins. **Chlorbenzylamin** C_7H_8ClN.

a. ***en-Chlorbenzylamin*** $C_6H_4Cl.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Vol. Chlorbenzylchlorid (aus rohem Chlortoluol bereitet) mit 2 Vol. alkoholischen Ammoniaks auf 100° entsteht wesentlich gechlortes Dibenzylamin (in vier isomeren Formen) und daneben gechlortes Tribenzylamin. Man destillirt den Röhreninhalt aus dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es scheiden sich die gechlorten Basen ab, welche man in Alkohol löst und mit Salzsäure versetzt. Erst krystallisirt salzsaures Chlor-o-Dibenzylamin, dann Tribenzylaminsalz und zuletzt Monobenzylaminsalz (BERLIN, *A.* 151, 137). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Zieht an der Luft CO_2 an. — $C_7H_8ClN.HCl$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 239—241° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 95). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; wenig in Eisessig. — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_8ClN.HBr$. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°. In Wasser etwas weniger löslich als das salzsaure Salz (J., F.). — Das Carbonat krystallisirt in Tafeln; Schmelzp.: 114—115° (J., F.).

b. ***Benzylchloramin*** $C_6H_5.CH_2.NHCl$. Flüssig (BERG, 26, [3] 188).

Benzyldichloramin $C_7H_7Cl_2N = C_6H_5.CH_2.NCl_2$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —11,5°; spec. Gew. = 1,282 bei 0° (BERG). Nicht destillirbar.

Brombenzylamin $C_7H_8BrN = C_6H_4Br.CH_2.NH_2$. a. ***o-Brombenzylamin.*** Oel (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 317). Unlöslich in Wasser, löslich in Aether; zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_7H_8BrN.HCl$. Schmelzp.: 208°. — $(C_7H_8BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Das Carbonat schmilzt bei 95°. Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

b. ***p-Brombenzylamin.*** *B.* Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 250). — Oel. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Absorbirt an der Luft rasch CO_2. Das bromwasserstoffsaure Salz ist in Wasser löslich (Unterschied und Trennung des Brombenzylamins vom p-Dibromdibenzylamin und p-Tribromtribenzylamin). — $C_7H_8BrN.HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 260°. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $(C_7H_8BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangebraune, monokline (?) Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol. — Das Carbonat krystallisirt in kleinen Prismen. Schmelzp.: 131—133°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Phenyldibrommethylamin $C_6H_5.CBr_2.NH_2$ s. Benzonitril.

Jodbenzylamin $C_7H_8JN = C_6H_4J.CH_2.NH_2$. a. ***o-Jodbenzylamin.*** *B.* Aus o-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak (MABERY, ROBINSON, *Am.* 4, 103). — Flüssig. Zieht an der Luft rasch CO_2 an. — $(C_7H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol.

b. ***p-Jodbenzylamin.*** *D.* Durch Erhitzen von p-Jodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (JACKSON, MABERY, *Am.* 2, 257). — Flüssig. Absorbirt CO_2 aus der Luft und bildet ein bei 113° schmelzendes, krystallinisches Carbonat. — Das salzsaure Salz bildet weifse Nadeln, die bei 240° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — $(C_7H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrobenzylamin $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH_2$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 190—200° von 15 g o-Nitrobenzylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2$.

$C_6H_4(NO_2)$ mit 60 g rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* 20, 2228). — *D.* Man erwärmt (24,5 g) o-Nitrobenzylchlorid mit (25,5 g) Phtalimidkalium und (35 ccm) Benzylcyanid auf dem Wasserbade, solange noch Wasser entweicht, und erhitzt dann $^1/_2$ Stunde lang auf 180°. Man destillirt das Benzylcyanid im Dampfstrom ab und erhitzt den, mit wenig Alkohol ausgekochten Rückstand, mit (60 ccm) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) 3 Stunden lang auf 185—190° (GABRIEL, JANSEN, *B.* 24, 3092). Man erhitzt 35 g o-Nitrobenzylphtalimid mit 35 ccm HCl (spec. Gew. = 1,19) und 35 ccm Eisessig 3 Stunden lang auf 170—190° (WOLFF, *B.* 25, 3031). — Flüssig. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in konc. Kalilauge. Zieht CO_2 an der Luft an. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$ (bei 100°). Lange, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_8N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Bernsteingelbe Prismen. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Schwer löslich in Alkohol (BECK, *J. pr.* [2] 47, 399); — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Leicht löslich in Alkohol (BECK).

b. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus 1 Thl. m-Nitrobenzylphtalimid $C_8H_4O_2.NC_7H_6(NO_2)$ und 4 Thln. rauch. HCl bei 200° (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2869). — $(C_7H_8N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Blättchen.

c. ***p-Nitroderivat.*** — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Blättchen. Zersetzt sich gegen 220° (HAFNER, *B.* 23, 338). Schwer löslich in Alkohol. — $(C_7H_8N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (H.).

Cyanbenzylamin $CN.C_6H_4.CH_2.NH_2$ siehe o-Toluylsäure $C_8H_8O_2$.

Alkylderivate des Benzylamins. **Methylbenzylamin** $C_8H_{11}N = C_6H_5.CH_2.NH.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Benzylidenmethylanilin mit Natriumamalgam (ZAUNSCHIRM, *A.* 245, 282). Aus $C_6H_5.SO_2.N(CH_3).CH_2.C_6H_5$ und konc. HCl bei 150° (HINSBERG, *A.* 265, 184). — Siedep.: 184—185° bei 749 mm. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Schmilzt gegen 193° unter Zersetzung.

Methyl-o-Nitrobenzylamin $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.CH_3$. Oel (GABRIEL, JANSEN, *B.* 24, 3094). — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. Tafeln. Schmelzp.: 175—176,5°.

Dimethylbenzylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethyldibenzylaminchlorid, bei mehrstündigem Stehen von Benzylchlorid mit einer Lösung von Dimethylamin in absol. Alkohol (JACKSON, WING, *Am.* 9, 79). Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in verd. HCl, entfernt durch Aether Beimengungen, übersättigt dann mit NaOH und schüttelt mit Aether. Dieser nimmt Dimethylbenzylamin auf, während Dimethyldibenzylaminchlorid in der wässerigen Lösung verbleibt. — Flüssig. Siedep.: 183—184° (i. D.) bei 765,3 mm. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.ZnCl_2$. Rhombische Krystalle. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Dicke, orangefarbene Prismen oder lange, gelbe Nadeln. Etwas löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{13}N)_2.4HCN.Fe(CN)_2$. Perlmutterglänzende Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Trimethylbenzyliumchlorid $(CH_3)_3.N(CH_2.C_6H_5)Cl$. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CH_3Cl und Dimethylbenzylamin; die freie Base $(CH_3)_3.N(CH_2.C_6H_5).OH$ zerfällt aber, bei der Destillation, wesentlich in $N(CH_3)_3$ und Benzylalkohol (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 778).

Aethylbenzylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5.CH_2.NH.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Benzylidenäthylamin $C_6H_5.CH:N.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (ZAUNSCHIRM, *A.* 245, 280). — Flüssig. Siedep.: 199° (kor.) (KRAFT, *B.* 23, 2781). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chloräthylbenzylamin $C_9H_{12}ClN = CH_2Cl.CH_2.NH.C_7H_7$. *B.* Aus $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Benzylamin (GOLDSCHMIEDT, JAHODA, *M.* 12, 83). — $C_9H_{12}ClN.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Benzylmorpholin (s. u.).

Benzylmorpholin $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.CH_2.N\left\langle\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Chloräthylbenzylamin mit $ZnCl_2$ oder Vitriolöl (GOLDSCHMIEDT, JAHODA, *M.* 12, 84). Nadeln. — $C_{11}H_{15}NO.HCl$. Schmelzp.: 100°. — $(C_{11}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Aethyl-o-Nitrobenzylamin $C_9H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_2H_5$. Oel (WOLFF, *B.* 25, 3038). — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—186°.

Diäthylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Aethylbenzylaminjodid, beim Erhitzen von Benzylamin mit Aethyljodid auf 130° (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 47) oder aus Benzylchlorid und Diäthylamin bei 100° (V. MEYER, *B.* 10, 310). — Flüssig. Siedep.: 211—212° (kor.).

Triäthylbenzylamin $C_7H_7.N(C_2H_5)_3.OH$. *B.* Das Jodid $C_7H_7.N(C_2H_5)_3J$ entsteht aus Diäthylbenzylamin und Aethyljodid bei 100° (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 45;

V. Meyer, *B.* 10, 310). Es bildet grofse Krystalle, löst sich sehr leicht in Wasser und entwickelt, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, kein Benzyljodid. Bei der trocknen Destillation zerfällt es in Benzyljodid und Triäthylamin. Mit alkoholischer Jodlösung versetzt, scheidet es schwarzblaue, metallisch-glänzende, monokline (Bodewig, *J.* 1879, 435) Prismen des Superjodids $C_7H_7.N(C_2H_5)_3J_3$ aus, die bei 87° schmelzen (Ladenburg). Die freie Base $(C_2H_5)_3.N(C_7H_7).OH$ zerfällt, bei der Destillation, in $N(C_2H_5)_3$ und Benzylalkohol (Collie, Schryver, *Soc.* 57, 781). — $[C_7H_7.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzylchlorid verbindet sich direkt mit Triäthylamin zu $C_7H_7.N(C_2H_5)_3Cl$. Das aus dem Chlorid dargestellte Jodid $N(C_2H_5)_3.C_7H_7.J$ hält Ladenburg (*B.* 10, 561, 1152) 1634) für verschieden von dem aus Diäthylamin bereiteten Jodid, weil es, beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure, in Benzyljodid und jodwasserstoffsaures Triäthylamin zerfällt. Doch geht das Jodid [aus $C_7H_7.J$ und $N(C_2H_5)_3$] sehr leicht (schon bei kurzem Stehen in der Kälte) in das obige Jodid (aus Benzylamin und C_2H_5J) über. Die aus beiden Jodiden erhaltenen Superjodide sind identisch, und auch die Pikrate sind sehr analog. V. Meyer (*B.* 10, 309, 964) erklärt deshalb die von Ladenburg beobachteten Unterschiede im Verhalten beider Jodide durch die Gegenwart fremder Beimengungen.

Propylbenzylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.CH_2.NH.C_3H_7$. *B.* Durch Behandeln von Benzylidenpropylamin mit Natriumamalgam (Zaunschirm, *A.* 245, 283). — Siedep.: 210° bei 741 mm. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, orangefarbene Prismen.

Propylbenzylnitramin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_7H_7.N(NO_2).C_3H_7$. *B.* Aus dem Kaliumsalze des Propylnitramins und Benzylchlorid (Thomas, *R.* 9, 81). — Schmelzp.: 8—10°; Siedep.: 200—205° bei 40 mm.

Isobutylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_7H_7.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 217—220° bei 741 mm (Zaunschirm, *A.* 245, 283).

Isoamylbenzylamin $C_{12}H_{19}N = C_7H_7.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 240° bei 745 mm (Zaunschirm). — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Allyl-o-Nitrobenzylamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Bei vierstündigem Kochen einer konc. alkoholischen Lösung von (1 Mol.) o-Nitrobenzylchlorid mit (etwas mehr als 2 Mol.) Allylamin (Paal, Stollberg, *J. pr.* [2] 48, 569). — Oel. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Mischbar mit Alkohol. — $C_{10}H_{12}N_2O_2.HCl$. Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 136—137°. — $(C_{10}H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 163°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Phenylbenzylamin (Benzylanilin) $C_{13}H_{13}N = C_6H_5.CH_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Anilin auf 160° (Fleischer, *A.* 138, 225). Aus Thiobenzanilid $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$ mit Zinkstaub und Salzsäure (Bernthsen, Trompetter, *B.* 11, 1760). Beim Behandeln einer Lösung von Benzylidenanilin $C_6H_5.CH:N.C_6H_5$ in absol. Alkohol mit Natrium (O. Fischer, *A.* 241, 330). — Vierseitige Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 32°; Siedep.: 200—220° bei 50 mm. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 220° entsteht Thiobenzanilid, und bei 250° Benzenylaminothiophenol. Die Salze verlieren, beim Behandeln mit Wasser, einen Theil der Säure. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 197° (B., T.). — $C_{13}H_{13}N.CdCl_2$. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Blättchen, in Wasser ziemlich löslich. Schmelzp.: 155°. — Oxalat $(C_{13}H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen.

Nitrosophenylbenzylamin $C_{13}H_{12}N_2O$. a. ***Benzylphenylnitrosoamin*** $C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).NO$. *B.* Man giefst allmählich (1 Mol.) $NaNO_2$ in die abgekühlte Lösung von 10 g Benzylanilin in 125 ccm Alkohol und 6 g H_2SO_4 (Antrick, *A.* 227, 360). Man giefst die Lösung in das 3—4 fache Volum Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Wird durch alkoholische Salzsäure in Benzylidenanilin umgewandelt.

b. ***Benzyl-p-Nitrosoanilin*** $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4(NO)$. *B.* Aus Phenylbenzylamin, gelöst in (4 Thln.) absol. Alkohol, mit Isoamylnitrit und konc. alkoholischer Salzsäure (Böddinghaus, *A.* 263, 300). Man erwärmt 1 Stunde lang auf 60°, lässt dann 1 Tag stehen, giebt die vierfache Menge Wasser hinzu und fällt die filtrirte Lösung durch NH_3. — Grüne Blättchen mit blauem Reflex (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen p-Nitrosophenol, p-Aminophenol, Benzaldehyd und NH_3. Wird von Schwefelammonium zu Benzyl-p-Phenylendiamin reducirt. $NH_3O.HCl$ erzeugt Chinondioxim. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Feine, gelbbraune Nadeln.

Benzyl-p-Nitrosophenylnitrosamin $C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).C_6H_4(NO)$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77° (Böddinghaus, *A.* 263, 304). Unbeständig.

Nitrophenylbenzylamin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit o-Nitranilin (KEHRMANN, MESSINGER, *J. pr.* [2] 46, 565). — Rothgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—76°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***m-Nitroderivat.*** Goldgelbe Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107° (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3251).

Nitrosoderivat $C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_7H_7.N(NO).C_6H_4(NO_2)$. — Oel (M., STR.).

c. ***p-Derivat.*** Goldgelbe Platten (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 142—143° (M., STR., *B.* 19, 3250). Leicht löslich in Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{10}N_3O_3 = C_7H_7.N(NO).C_6H_4(NO_2)$. Flache, strohgelbe, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 107,5° (M., STR.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Phenylnitrobenzylamin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH(C_6H_5)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Bei zweistündigem Kochen von (1 Mol.) o-Nitrobenzylchlorid mit (2 Mol.) Anilin und Alkohol (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1605). Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Essigsäure und kocht ihn dann mit verdünnter HCl, wobei Phenyldinitrodibenzylamin ungelöst bleibt. — Braune, stark glänzende, trikline (KLEIN, *B.* 19, 1607) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Wird zuweilen (aus Alkohol) in rothgelben, monoklinen (KLEIN, *B.* 19, 1607), stark glänzenden Nadeln erhalten, die bei 44° schmelzen, aber, durch Berühren, allmählich trübe werden und dann in die stabile, bei 57° schmelzende Modifikation übergehen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Liefert, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Phenylindazol $C_{13}H_{10}N_2$.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und Anilin (STRAKOSCH, *B.* 6, 1062). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol. — $C_{13}H_{12}N_2O_2.HCl$. Blättchen. Wird von Wasser in HCl und die freie Base zerlegt.

Dinitrophenylbenzylamin $C_{13}H_{11}N_3O_4$. a. ***m-Nitrophenyl-o-Nitrobenzylamin*** $C_6H_4(NO_2).NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 120° von 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid mit 2 Mol. m-Nitranilin (PAAL, NEUBURGER, *J. pr.* [2] 48, 561). — Gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

b. ***o-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylamin*** $C_6H_4(NO_2).NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Auflösen von Diazobenzolsäure-p-Nitrobenzylester in Vitriolöl (BAMBERGER, *B.* 27, 376). — Feine, gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Chlornitrophenylbenzylamin $C_{13}H_{11}ClN_2O_2$. a. ***p-Chlorphenyl-o-Nitrobenzylamin*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. p-Chloranilin (PAAL, KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 48, 542). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, schwer in Ligroïn. Wird von Sn + HCl in p-Chlorphenylindazol übergeführt.

b. ***Phenyl-2-Chlor-4-Nitrobenzylamin*** $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_3Cl(NO_2)$. *B.* Bei vierstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) 2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid mit (2 Mol.) Anilin (WITT, *B.* 25, 87). Man fällt die Lösung mit Wasser und kocht den Niederschlag mit konc. Salzsäure. Hierbei bleibt Phenyl-2-Dichlor-4-Dinitrodibenzylamin ungelöst. — Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 73°.

o-Nitrobenzyl-p-Bromanilin $C_{13}H_{11}BrN_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4Br$. Gelbe, glasglänzende, monokline (NORDENSKIÖLD, *J. pr.* [2] 47, 348) Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (WIDMAN, *J. pr.* [2] 47, 348); 82—83° (PAAL, KOCH, *J. pr.* [2] 48, 549). Leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei höchstens 25° entsteht o-Aminobenzyl-p-Bromanilin. Bei der Reduktion mit Sn + HCl entsteht p-Bromphenylindazol.

Methylphenylbenzylamin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$. Siedep.: 305—306° (NÖLTING, *J.* 1883, 702).

Methylnitrosophenylbenzylamin $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH_2.N(CH_3).C_6H_4(NO)$. *B.* Aus (10 Thln.) Methylphenylbenzylamin, gelöst in (50 Thln.) absol. Alkohol, (10 Thln.) Isoamylnitrit und (10 Thln.) alkoholischer Salzsäure bei 60° (BÖDDINGHAUS, *A.* 263, 311). — Schmelzp.: 56°. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Methylbenzylamin und wenig Benzaldehyd.

Dimethylphenylbenzylamin $C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_2(C_6H_5).OH$. *B.* Das Chlorid $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).Cl + H_2O$ erhält man aus Dimethylanilin und Benzylchlorid, in der Kälte

(MICHLER, GRADMANN, *B.* 10, 2079). — Das Chlorid bildet Tafeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es zerfällt bei der trockenen Destillation in Benzylchlorid und Dimethylanilin. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Wird es im Rohr auf 220—230° erhitzt, so entstehen die Salze mehrerer (tertiärer) Basen, von denen das Hauptprodukt bei 335° siedet und wahrscheinlich Dimethylaminodiphenylmethan $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ ist. — Silberoxyd wirkt auf das Chlorid nicht ein. Aber mit Silbersulfat erfolgt Umsetzung und Bildung des Sulfates der Base. Die freie Base $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).OH$ erhält man aus dem Sulfat mit Baryt. Sie ist syrupförmig, stark alkalisch und zerfällt, bei der Destillation, in Benzylalkohol und Dimethylanilin.

Aethylbenzylanilin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Aethylanilin und Benzylchlorid (FRIEDLÄNDER, *B.* 22, 588). — Bleibt bei 0° flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 285—286° bei 710 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_{15}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, hellgelbe Nadeln (aus verd. HCl).

Diphenylbenzylamin $C_{19}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Thiobenzodiphenylamid $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1761). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86,5—87°; 95° (WILLM, GIRARD, *B.* 8, 1196). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure und Arsensäure, bronzefarbige, mikroskopische Krystalle des salzsauren Salzes einer Base (MELDOLA, *B.* 14, 1385). Dieses Salz wird als grüner Farbstoff (Viridin) verwendet.

Benzyltoluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Derivat.*** Schmelzp.: 56—57°; Siedep.: 200—210° bei 15—25 mm (RABAUT, *Bl.* [3] 5, 742).

b. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzyliden-p-Toluidin $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3$ in absol. Alkohol mit Natriumamalgam (von 2%) (KOHLER, *A.* 241, 360). — Gelbes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt. Siedep.: 312—313° (K.); 205—215° bei 10—15 mm (RABAUT). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH_2.N(NO).C_6H_4.CH_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 53° (KOHLER).

Benzyl-p-Nitrosotoluidin $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_3(NO).CH_3$. a. ***o-Toluidinderivat.*** *B.* Aus Benzyl-o-Toluidin, Isoamylnitrit und alkoholischer Salzsäure bei 60° (BÖDDINGHAUS, *A.* 263, 308). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Benzaldehyd, 4-Nitroso-o-Kresol, Aminokresol und NH_3.

b. ***m-Toluidinderivat.*** *B.* Wie das o-Toluidinderivat (BÖDDINGHAUS, *A.* 263, 311). Schmelzp.: 121°.

Nitrobenzyl-o-Toluidin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus (2 Mol.) o-Toluidin und (1 Mol.) o-Nitrobenzylchlorid, gelöst in Alkohol und etwas Soda (LELLMANN, MAYER, *B.* 25, 3582). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

b. ***p-Nitroderivat.*** Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 93° (LELLMANN, MAYER).

Nitrobenzyl-p-Toluidin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Bei ½ stündigem Erhitzen von 1 Thl. o-Nitrobenzylchlorid mit 4 Thln. p-Toluidin (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1609). Man wäscht das Produkt mit Essigsäure und krystallisirt es aus Alkohol um. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger leicht in Ligroïn. — $C_{14}H_{14}N_2O_2.HCl$. Nadeln.

b. ***p-Nitroderivat.*** Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 68° (LELLMANN, MAYER, *B.* 25, 3582).

p-Tolyl-ω-Dichlor-p-Nitrobenzylamin $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CCl_2.NH.C_6H_4.CH_3$. Siehe p-Nitrobenzoë-p-Toluid.

Methylbenzyltoluidin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Derivat.*** Flüssig. Siedep.: 210—215° bei 15,2 mm (RABAUT, *Bl.* [3] 6, 137).

b. ***p-Derivat.*** Flüssig. Siedep.: 210—220° bei 30 mm (RABAUT).

Aethylbenzyltoluidin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Derivat.*** Flüssig. Siedep.: 230° bei 20—25 mm (RABAUT, *Bl.* [3] 5, 742).

b. ***p-Derivat.*** Flüssig. Siedep.: 200—210° bei 10 mm (R., *Bl.* [3] 6, 139).

Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N = NH(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzylchlorid und Ammoniak (s. Benzylamin). Bei der Oxydation von Tribenzylamin mit Brom oder Jod und Wasser (LIMPRICHT, *A.* 144, 313). Entsteht, neben Benzylamin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzonitril mit Zn + HCl (SPICA, *Atti del Istit. ven.* V. [5] 7). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (LEUCKART, BACH, *B.* 19, 2128). Beim allmählichen Eintragen von Dibenzylhydroxylamin in überschüssiges PCl_3 (WALDER, *B.* 19, 1632, 3287). $(C_7H_7)_2.N.OH + PCl_3 = HCl + (C_7H_7)_2.N.OPCl_2$ und $(C_7H_7)_2.N.OPCl_2 + 3H_2O = C_{14}H_{15}N + H_3PO_4 + 2HCl$. Man zerlegt das Produkt durch Eiswasser. Entsteht, neben Benzylamin, beim Behandeln einer Lösung von 66 g Hydrobenzamid in 300 g

absol. Alkohol mit Natriumamalgam (von 3%), erst in der Kälte und dann in der Wärme (O. FISCHER, *A.* 241, 329). $(C_6H_5.CH)_3N_2 + H_6 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + (C_6H_5.CH_2)_2.NH$. — *D.* Man kocht ββ-Dibenzylhydroxylamin mit HJ (BECKMANN, KÖSTER, *A.* 274, 39). — Flüssig. Siedep.: 300°. Spec. Gew. = 1,033 bei 14°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zieht an der Luft keine CO_2 an. Zerfällt, bei langsamer Destillation, in NH_3, Stilben $C_{14}H_{12}$, Bibenzyl $C_{14}H_{14}$, Lophin $C_{21}H_{26}N_2$ und nicht flüchtige Basen $C_{28}H_{27}N$, $C_{21}H_{21}N_3$ (BRUNNER, *A.* 151, 133). Chlor, in die wässerige Lösung von Dibenzylamin geleitet, erzeugt Benzaldehyd. Beim Erhitzen mit Wasser und Jod auf 140° entstehen Bittermandelöl und Benzylamin.

Salze: LIMPRICHT. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Dünne Blätter. Schmelzp.: 256°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. In trockenem Salzsäurestrome auf 260° erhitzt, zerfällt es in Benzylchlorid und salzsaures Benzylamin. — $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). — $C_{14}H_{15}N.HBr$. Schmelzp.: 276° (L.); 250° (SPICA, CARRARA, *G.* 19, 428). — $C_{14}H_{15}N.HJ$. Schmelzp.: 224°. — $C_{14}H_{15}N.HNO_3$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 186°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Rhodanid $C_{14}H_{15}N.CNSH$. Blätter. Schmelzp.: 164—165° (SALKOWSKI, *B.* 24, 2727; vgl. PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 82); 156—157° (MAZZARON, *G.* 23 [2] 41). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Dibenzylchloramin $C_{14}H_{14}ClN = (C_6H_5.CH_2)_2NCl$. Rauten. Schmelzp.: 56°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 16° 3,2 und bei 53° 493,6 Thle. (BERG, *B.* 26 [2] 189).

Nitrosodibenzylamin $C_{14}H_{14}N_2O = (C_6H_5.CH_2)_2.N(NO)$. *B.* Beim Kochen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Tribenzylamin mit 1/3 Vol. roher Salpetersäure (ROHDE, *A.* 151, 366). $(C_7H_7)_3N + HNO_3 = (C_7H_7)_2N(NO) + C_7H_6O$ (Bittermandelöl) $+ H_2O$. — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 52° (R.); 61° (WALDER, *B.* 19, 3288). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure in Dibenzylamin übergeführt; ebenso durch Salzsäure. Brom erzeugt Bromdibenzylamin. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dichlordibenzylamin $C_{14}H_{13}Cl_2N = (C_6H_4Cl.CH_2)_2.NH$. *B.* Entsteht in vier Modifikationen beim Erhitzen von rohem Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BERLIN, *A.* 151, 141). — Die freien Basen sind nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Oele, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nach JACKSON und FIELD (*Am.* 2, 94) entsteht bei Anwendung von reinem p-Chlorbenzylchlorid nur ein Dichlordibenzylamin, nämlich BERLIN's α-Modifikation. Die β- und γ-Modifikation verdanken ihren Ursprung offenbar einem Gehalt des p-Chlorbenzylchlorids an o-Chlorbenzylchlorid u. s. w.

a. ***p*-(α)-*Base*.** Krystalle. Schmelzp.: 29°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 288—289°. In Wasser und Weingeist sehr schwer löslich. — $(C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Schuppen, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 283—290°. In Wasser schwer löslich.

b. ***β-Base*.** $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225—228°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Schmelzp.: 224°, wird bei 230° wieder fest. Viel leichter löslich als das α-Salz. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 215°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 204°.

c. ***γ-Base*.** $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 218—220°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 210—212°. In Wasser leichter löslich als das β-Salz. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 187°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 193°.

d. ***δ-Base*.** $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 221—222°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 198—199°. Ist das am leichtesten lösliche Bromid. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 216—218°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 177—179°.

Dibromdibenzylamin $C_{14}H_{13}Br_2N = (C_6H_4Br.CH_2)_2NH$. a. ***Di-o-Bromdibenzylamin*.** Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 36° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 318). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{13}Br_2N.HCl$. Schmelzp.: 166°. Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $(C_{14}H_{13}Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

b. ***Di-p-Bromdibenzylamin*.** *B.* Entsteht, neben p-Brombenzylamin und p-Tribromtribenzylamin, aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 251). — Oel; erstarrt allmählich zu Krystallen, die bei 50° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}Br_2N.HCl$. Rhombische Schuppen. Schmelzp.: 283°. Fast unlöslich in kaltem Wasser (Trennung vom salzsauren p-Brombenzylamin); etwas löslich in heißem Wasser oder Alkohol. — $(C_{14}H_{13}Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Wahrscheinlich entsteht derselbe Körper bei der Einwirkung von Brom auf Nitrosodibenzylamin (RHODE, *A.* 151, 370).

Di-p-Joddibenzylamin $C_{14}H_{13}J_2N = (C_6H_4J.CH_2)_2.NH$. *B.* Aus p-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, neben Tri-p-Jodtribenzylamin (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 58).

— Nadeln. Schmelzp.: 76°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem (Trennung von Tri-p-Jodtribenzylamin). Leicht löslich in Aether und CS_2. — Das salzsaure Salz ist fast unlöslich in Wasser. — $(C_{14}H_{13}J_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Krystalle, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Dinitrodibenzylamin $C_{14}H_{13}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.NH$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Entsteht, neben wenig o-Nitrobenzylamin, bei 10tägigem Stehen von (10 g) o-Nitrobenzylchlorid mit (100 ccm) alkoholischem NH_3 (von 10%) (GABRIEL, JANSEN, *B.* 24, 3093). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Di-[o-Azodibenzylamin]$[C_{14}H_{13}N_3]_2$. — $C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$. Schmilzt, unter Verkohlung, oberhalb 220°. — $(C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{12}N_4O_5 = (C_6H_4[NO_2].CH_2)_2.N.NO$. Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 120° (GABRIEL, JANSEN).

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und wässerigem Ammoniak bei 100°, neben Trinitrotribenzylamin (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes mit Salzsäure, in der Hitze, bleibt das Trinitrotribenzylamin ungelöst. — Grofse, gelbliche Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heifsem Alkohol. — $C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$. Gelbliche Säulen. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Isomeres Dinitrodibenzylamin. Aus der Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Di-p-Nitrodibenzylamins krystallisirt eine kleine Menge eines isomeren Salzes $C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$ in Warzen (STRAKOSCH). Es schmilzt bei etwa 173° und löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Die freie Base schmilzt über 100°.

2-Dichlor-4-Dinitrodibenzylamin $C_{14}H_{11}Cl_2N_3O_4 = NH[CH_2.C_6H_3Cl(NO_2)]_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine siedende alkoholische Lösung von 2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid (WITT, *B.* 25, 88). — Mikroskopische Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 120°. Schwer löslich in Aether.

Methyldi-o-Nitrodibenzylamin $C_{15}H_{15}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.N.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Methyl-o-Nitrobenzylamin, bei einstündigem Erhitzen auf 100° von (15 g) o-Nitrobenzylchlorid, gelöst in (150 ccm) Alkohol, mit (45 ccm) wässeriger Methylaminlösung (von 33%) (GABRIEL, JANSEN, *B.* 24, 3094). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—64°. — $C_{15}H_{15}N_3O_4.HNO_3$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine eisessigsaure Lösung der Base (WOLFF, *B.* 25, 3040). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol.

Dimethyldibenzylaminchlorid $C_{16}H_{20}NCl = (C_6H_5.CH_2)_2.N(CH_3)_2Cl$. *B.* Aus Dimethylamin und Benzylchlorid (JACKSON, WING, *Am.* 9, 80). — *D.* Siehe Dimethylbenzylamin (S. 515). — Das Chlorid $C_{16}H_{20}NCl$ bildet rhombische Prismen oder Nadeln, die sich leicht in Wasser und $CHCl_3$ lösen, etwas schwer in Alkohol. Löslich in Aether, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Entwickelt, in der Hitze, Benzylchlorid. — $(C_{16}H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Grofse, gelbe Tafeln oder federförmige Krystalle (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Aethyldibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5.CH_2)_2.N(C_2H_5)$. *B.* Aus Dibenzylamin, C_2H_5J und Alkohol bei 100° (LIMPRICHT, *A.* 144, 315). Aus Dibenzylhydroxylamin $(C_7H_7)_2.N.OH$, C_2H_5J und $C_2H_5.ONa$ (WALDER, *B.* 20, 1752). — Flüssig. Siedep.: 306° (kor.) (KRAFT, *B.* 23, 2782). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{16}H_{19}N.HCl$ (L.). — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol) (W.). Aeufserst schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthyldibenzylamin. Das Jodid $(C_6H_5.CH_2)_2N(C_2H_5)_2J$ entsteht sehr leicht aus Diäthylbenzylamin und Benzyljodid (V. MEYER, *B.* 10, 314). Es krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Spiefsen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Destilliren mit koncentrirter HJ Benzyljodid.

Aethyl-Bis-o-Nitrobenzylamin $C_{16}H_{17}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2)CH_2]_2N.C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von (2 Mol.) o-Nitrobenzylchlorid mit einer wässerigen Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) Aethyl-o-Nitrobenzylamin und einer koncentrirten Lösung von (3 Mol.) Soda (LELLMANN, HAAS, *B.* 26, 2583). — Grofse, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn. Bei der Reduktion mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht Bis-o-Aminobenzylaminoäthan. Mit $SnCl_2$ + Natronlauge entsteht das entsprechende Azoderivat. — $(C_{16}H_{17}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle.

Propyl-Bis-o-Nitrobenzylamin $C_{17}H_{19}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2)CH_2]_2N.C_3H_7$. Grofse, bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 31° (LELLMANN, HAAS, *B.* 26, 2586).

Isobutyl-Bis-o-Nitrobenzylamin $C_{18}H_{21}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2)CH_2]_2N.CH_2.CH(CH_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62° (LELLMANN, HAAS, *B.* 26, 2586). — $C_{18}H_{21}N_3O_4.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Allyl-Bis-o-Nitrobenzylamin $C_{17}H_{17}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2)CH_2]_2N.C_3H_5$. Grofse, gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55° (LELLMANN, HAAS, *B.* 26, 2587). — $(C_{17}H_{17}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Phenyldibenzylamin (**Dibenzylanilin**) $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5.CH_2)_2.N.C_6H_5$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Digeriren von 54 Thln. Anilin mit 150 Thln. Benzylchlorid und 30 Thln. NaOH (MATZUDAIRA, *B.* 20, 1611). — Nadeln. Schmelzp.: 67°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und Benzol. — $C_{20}H_{19}N.HCl + H_2O$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Giebt an Wasser HCl ab. — $(C_{20}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, orangegelbe Schuppen (aus Alkohol). — Pikrat $C_{20}H_{19}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 131—132° unter Zersetzung.

p-Nitrosophenyldibenzylanilin $C_{20}H_{18}N_2O = (C_6H_5.CH_2)_2.N.C_6H_4.NO$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 50 Thln. Isoamylnitrit in eine stark abgekühlte Lösung von 50 Thln. Phenyldibenzylamin und 45 Thln. koncentrirter HCl in alkoholischer Salzsäure (1 Vol. HCl, 2 Vol. Alkohol) (MATZUDAIRA, *B.* 20, 1616). — Stahlblaue, dünne Plättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in CS_2 und Aether, weniger in Alkohol. Wird von Sn + HCl in p-Aminophenyldibenzylamin umgewandelt.

p-Nitrophenyldibenzylamin $C_{20}H_{18}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2)_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Thl. Phenyldibenzylamin in 25—30 Thln. Eisessig mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure (MATZUDAIRA, *B.* 20, 1613). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit HCl oder Natronlauge nicht verändert. Wird von Sn + HCl in p-Aminophenyldibenzylamin umgewandelt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Phenyl-o-Dinitrodibenzylamin $C_{20}H_{17}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2N.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Phenylnitrobenzylamin, aus o-Nitrobenzylchlorid, Anilin und Alkohol (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1608). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°. Unlöslich in verdünnter HCl und anderen Lösungsmitteln.

Phenyl-2-Dichlor-4-Dinitrodibenzylamin $C_{20}H_{15}Cl_2N_3O_4 = C_6H_5.N[CH_2.C_6H_3Cl(NO_2)]_2$. *B.* Bei achtstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung gleicher Mol. 2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid und Anilin (WITT, *B.* 25, 88). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 172°.

Bis-o-Nitrobenzyl-o-Toluidin $C_{21}H_{19}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2)CH_2]_2N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzylchlorid und o-Toluidin (LELLMANN, HAAS, *B.* 26, 2588). — Grünlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in Alkohol.

Dibenzyl-p-Toludin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5.CH_2)_2.N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Benzylchlorid und p-Toluidin (CANNIZZARO, *A. Spl.* 4, 80). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 54,5—55°. Etwas löslich in kaltem Alkohol. — Das salzsaure Salz, sowie das Platindoppelsalz, werden von Wasser unter Abscheidung der freien Base zerlegt.

Bis-Nitrobenzyl-p-Toluidin $C_{21}H_{19}N_3O_4 = CH_3.C_6H_4.N(CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. a. ***o-Nitrobenzylderivat.*** *B.* Wie bei Bis-o-Nitrobenzyl-o-Toluidin (LELLMANN, MAYER, *B.* 25, 3581). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol.

b. ***p-Nitrobenzylderivat.*** Gelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 189° (LELLMANN, MAYER).

Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N = N(CH_2.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Benzylchlorid und Ammoniak. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit ameisensaurem Ammoniak auf 180° (LEUCKART, *B* 18, 2342). Entsteht, in kleiner Menge, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzonitril mit Zn + HCl (SPICA, *Atti del Istit. ven.* [5] 7). — *D.* Man lässt Benzylchlorid mit (3 Mol.) NH_3 (absoluter Alkohol mit trockenem NH_3 gesättigt) 5 Tage lang stehen, destillirt dann den Alkohol ab, fügt zum Rückstande das zehnfache Vol. Wasser, erwärmt, übersättigt schwach mit HCl und filtrirt kochend heifs (MASON, *Soc.* 63, 1314). — Grofse Blätter (aus Alkohol); monokline Krystalle (PANEBIANCO, *J.* 1878, 476). Schmelzpunkt: 91,3° (CANNIZZARO, *J.* 1856, 582). Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Zerfällt beim langsamen Destilliren gröfstentheils, und zwar unter Abscheidung von Toluol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natrium, in Benzol, Toluol, NaCN, Lophin und eine Base (JACKSON, WING, *B.* 19, 900). Beim Destilliren mit Bromwasser entstehen Bittermandelöl und bromwasserstoffsaures Dibenzylamin. Ebenso wirkt ein Gemenge von Jod und Wasser bei 120° (LIMPRICHT). Beim Erhitzen

im Salzsäurestrome auf 180° werden Benzylchlorid und Salmiak gebildet (LAUTH, *B.* 6, 678). Benzylchlorid wirkt erst bei 150° auf Tribenzylamin ein und erzeugt dann Dibenzylamin u. s. w. (MARQUARDT, *B.* 19, 1030). Nimmt, in eisessigsaurer Lösung, direkt 1 Mol. Brom auf.

Salze: PANEBIANCO. — $C_{21}H_{21}N.HCl$. Hexagonale Krystalle (P.). Schmelzp.: 227 bis 228° (SPICA). Siedep.: 380—390° (SCHWEITZER, *A.* 264, 195). Unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in siedendem Alkohol. Wird von Wasser nicht zersetzt. Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, auf 250° in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin. Beim Erhitzen für sich entweicht hauptsächlich Toluol (ROHDE, *A.* 151, 366). — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (P.). — $C_{21}H_{21}N.HBr$. Schmelzp.: 208° (ROHDE). — $C_{21}H_{21}N.HBr.Br_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Tribenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 309). — Gelb, amorph. Unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Bittermandelöl, HBr und Dibenzylamin. — $C_{21}H_{21}N.HJ$. Schmelzp.: 178° (ROHDE). — $C_{21}H_{21}N.HNO_3$. Rhombische Krystalle; schmilzt bei 120° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (P.). Zerfällt bei 220—240° in Wasser, Toluol, Nitrotoluol, Bittermandelöl und Dibenzylamin. Beim Destilliren von Tribenzylamin mit Weingeist und Salpetersäure entsteht Nitrosodibenzylamin. — Das Sulfat bildet monokline Krystalle. Schmelzp.: 106—107°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (P.). — $(C_{21}H_{22}N).Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Reguläre Krystalle. Schmelzp.: 110°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Bromid $C_{21}H_{21}Br_2N = (C_7H_7)_3N.Br_2$. *B.* Aus (1 g) Tribenzylamin, gelöst in (20 ccm) Eisessig und (3,5 ccm) Brom (WALLACH, *A.* 259, 306). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157—159°. H_2SO_3 spaltet in Tribenzylamin und HBr. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Benzaldehyd und die Hydrobromide des Dibenzyl- und Tribenzylamins.

Tri-p-Chlortribenzylamin $C_{21}H_{18}Cl_3N = (C_6H_4Cl.CH_2)_3N$. *B.* Beim Erhitzen von p-Chlorbenzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BERLIN, *A.* 151, 139). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (B.); 78,5° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 92). Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2, weniger in Eisessig. Zerfällt, bei der Destillation mit Bromwasser, in Dibenzylamin und Chlorbenzaldehyd. — $C_{21}H_{18}Cl_3N.HCl + 2H_2O$. Grofse Rhomboëder (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 170—175° (BERLIN); 196° (JACKSON, FIELD). — $(C_{21}H_{18}Cl_3N.HCl)_2.PtCl_4$ (J., F.).

Tribromtribenzylamin $C_{21}H_{18}Br_3N = (C_6H_4Br.CH_2)_3.N$. a. ***Tri-o-Bromtribenzylamin.*** Schmelzp.: 121,5—122° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 319). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heifsem und in Aether und Benzol. — $[(C_7H_6Br)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, sehr wenig löslich in Alkohol.

b. ***Tri-p-Bromtribenzylamin.*** *B.* Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Ammoniak (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 251). — Feine Nadeln. Die aus Aether krystallisirte Base schmilzt bei 76—78°, und die aus Ligroïn krystallisirte bei 92°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol [Trennung vom p-Dibromdibenzylamin $NH(C_7H_6Br)_2$]. Etwas reichlicher löslich in Aether, leicht in heifsem Ligroïn. — $(C_7H_6Br)_3N.HBr$. Schuppen. Schmelzp.: 270°. Unlöslich in Wasser, fast gar nicht in kochendem Alkohol, leicht in Aether (J., L.).

Tri-p-Jodtribenzylamin $C_{21}H_{18}J_3N = (C_6H_4J.CH_2)_3.N$. *B.* Aus p-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, neben dem in Alkohol löslicheren p-Dijoddibenzylamin (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 57). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 114,5°. Unlöslich in H_2O und kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. — $(C_{21}H_{18}J_3N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

o-Dinitrotribenzylamin $C_{21}H_{19}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2)CH_2]_2N.CH_2.C_6H_5$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 82° (LELLMANN, HAAS, *B.* 26, 2587). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn.

Trinitrotribenzylamin $C_{21}H_{18}N_4O_6 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_3N$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus o-Nitrobenzylchlorid und wässerigem NH_3 (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1604). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und wässerigem Ammoniak bei 100° (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). Wird von dem gleichzeitig entstandenen Dinitrodibenzylamin, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, befreit. — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzpunkt: 163°. Sehr wenig löslich in heifsem Weingeist, unlöslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dasselbe (?) ***Trinitrotribenzylamin*** entsteht beim Behandeln von Tribenzylamin mit Salpeterschwefelsäure (MARQUARDT, *B.* 19, 1030). — Schmelzp.: 159°. Unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig.

Methyltribenzylaminjodid $C_{22}H_{24}NJ = (C_6H_5.CH_2)_3N(CH_3).J$. *B.* Aus Tribenzylamin und CH_3J bei 100° (MARQUARDT, *B.* 19, 1027). Erhitzt man auf 150°, so erfolgt Umsetzung nach der Gleichung: $N(C_7H_7)_3 + 4CH_3J = N(CH_3)_4J + 3C_7H_7.J$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 184°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Durch Behandeln des Jodids mit Silberoxyd erhält man die freie Base $N(CH_3)(C_7H_7)_3.OH$ als eine strahlig-krystallinische, stark alkalische Masse, die sich in Wasser ziemlich leicht löst. Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Tribenzylamin und Holzgeist. — $(C_{22}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbiger Niederschlag. Sehr schwer löslich (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 703). — $N(CH_3)(C_7H_7)_3.SO_4CH_3$. Entsteht, beim Erhitzen von Dimethylsulfat mit Benzol und Tribenzylamin auf 100° (CLAESSON, LUNDVALL). Es krystallisirt in Prismen oder Schuppen.

Aethyltribenzylaminjodid $C_{23}H_{26}NJ = (C_6H_5.CH_2)_3N(C_2H_5).J$ entsteht aus Tribenzylamin und Aethyljodid bei 100° (VASCA, *B.* 7, 82). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 190° (MARQUARDT, *B.* 19, 1029). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit Silberoxyd, in Tribenzylamin und $C_2H_5.J$ (?) (VASCA).

Isopropylbenzylaminjodid $C_{24}H_{28}NJ = (C_6H_5.CH_2)_3.N[CH(CH_3)_2]J$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (MARQUARDT, *B.* 19, 1029). Schwer löslich in heifsem Wasser. — Die Darstellung einer analogen Verbindung mit Normalpropyljodid gelingt nicht (M.).

Tetrabenzylamin (?). Bei der Destillation von Di- oder Tribenzylamin hinterbleibt ein nicht flüchtiges Gemenge zweier Basen Wird dasselbe in Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt, so krystallisirt zunächst ein Salz $C_{28}H_{28}NCl$ in koncentrisch gruppirten, quadratischen Säulen, das bei 230° schmilzt. Vielleicht ist es $(C_7H_7)_4.NCl$. — Aus der Mutterlauge werden kleine Warzen $C_{21}H_{21}N_3.HCl$ erhalten, die bei 162—163° schmelzen (BRUNNER, *A.* 151, 136).

Phenylbenzylformamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.N:CH.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Formanilidmethyläther und Benzylamin (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* 13, 528).

Dibenzylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH:C(NH.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Benzylamin mit einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanamid oder beim Einleiten von trockenem Chlorcyan in trockenes Benzylamin (STRAKOSCH, *B.* 5, 695). — Blätter oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. — $C_{15}H_{17}N_3.HCl$. Blätter. Schmelzpunkt: 176°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Dibenzylglykosin $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_4N_2(N.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Glykosin mit Benzylchlorid (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* 51, 555). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Benzol, sehr leicht in heifsem Alkohol, schwer in Ligroïn.

Säurederivate des Benzylamins. **o-Nitrobenzylformamid** $C_8H_8N_2O_3 = HCO.NH.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Glänzende Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 88—90° (GABRIEL, JANSEN, *B.* 23, 2813). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert, mit Zink und Salzsäure, Dihydrochinazolin $C_8H_8N_2$.

Aethyl-o-Nitrobenzylformamid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(C_2H_5).CHO$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 65—67° (WOLFF, *B.* 25, 3039). Wird von Zink + HCl zu Dihydro-3-Aethylchinazolin $C_{10}H_{12}N_2$ reducirt.

Allyl-o-Nitrobenzylformamid $C_{11}H_{12}N_2O_3 = C_3H_5.N(CHO).CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Dickes Oel. Destillirt nicht unzersetzt (PAAL, STOLLBERG, *J. pr.* [2] 48, 571). Mischbar mit Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eisessig entsteht 3-Allyldihydrochinazolin.

o-Nitrobenzylformanilid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = HCO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Natriumformanilid und o-Nitrobenzylchlorid (PAAL, BUSCH, *B.* 22, 2683). Durch längeres Kochen von o-Nitrobenzylanilin mit Ameisensäure (P., B.). — Gelbe, lange Nadeln oder monokline (ÖBBEKE, *B.* 22, 2686) Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 77°. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Phenyldihyrochinazolin $C_8H_7N_2.C_6H_5$ reducirt.

p-Chlorphenyl-o-Nitrobenzylformamid $C_{14}H_{11}ClN_2O_3 = C_6H_4Cl.N(CHO).CH_2.C_6H_4.NO_2$. Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 110° (PAAL, KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 48, 543). Bei der Reduktion mit Sn + HCl entsteht 3-p′-Chlorphenyldihydrochinazolin $C_{14}H_{11}ClN_2$.

p-Bromphenyl-o-Nitrobenzylformamid $C_{14}H_{11}BrN_2O_3 = C_6H_4Br.N(CHO).CH_2.C_6H_4.NO_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelp.: 105° (PAAL, KOCH, *J. pr.* [2] 48, 550). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 3-p′-Bromphenyldihydrochinazolin.

m-Nitrophenyl-o-Nitrobenzylformamid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).N(CHO).C_6H_4.NO_2$. Kurze Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 140° (PAAL, NEUBURGER, *J. pr.* [2] 48, 562).

Krystallisirt, aus $CHCl_3$, mit x Mol. $CHCl_3$ in langen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

o-Nitrobenzylformotoluid $C_{15}H_{14}N_2O_3 = HCO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2.C_6H_4.(NO_2)$. a. ***o-Toluid.*** *B.* Beim Erhitzen von Natriumformo-o-Toluid mit o-Nitrobenzylchlorid (PAAL, BUSCH, *B.* 22, 2700). — Feine, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 76°. Wird von Zinn und Salzsäure zu o-Tolyldihydrochinazolin $C_{15}H_{14}N_2$ reducirt.

b. ***p-Toluid.*** *B.* Bei 30—40stündigem Erhitzen am Kühler von Natriumformo-p-Toluid mit o-Nitrobenzylchlorid (PAAL, BUSCH). Durch längeres Kochen von o-Nitrobenzyl-p-Toluidin mit Ameisensäure (P., B.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 79°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zinn und Salzsäure zu p-Tolyldihydrochinazolin $C_{15}H_{14}N_2$ reducirt.

Formyldibenzylamin $C_{15}H_{15}NO = (C_6H_5.CH_2)_2.N.CHO$. *B.* Beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (LEUCKART, *B.* 18, 2341). Durch Erhitzen von salzsaurem Dibenzylamin mit Natriumformiat (LEUCKART, BACH, *B.* 19, 2128). — Schmelzp.: 52° Siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb 360°.

Dibenzylharnstoffchlorid $C_{15}H_{14}ClNO = (C_6H_5.CH_2)_2N.CO.Cl$. *B.* Aus (2 Mol.) Dibenzylamin, gelöst in Benzol, und (1 Mol.) $COCl_2$, gelöst in Toluol (HAMMERICH, *B.* 25, 1819). — Oel. Natrium erzeugt Tetrabenzyloxamid $C_2O_2[N(C_7H_7)_2]_2$.

Dibenzylthioncarbaminsäurechlorid $C_{15}H_{14}ClNS = N(CH_2.C_6H_5)_2.CSCl$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Dibenzylamin und $CSCl_2$ in Benzol (MAZZARON, *G.* 23 [1] 38). — Krystallinisch. Schmelzp.: 49—50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol.

Benzyl-p-Tolylharnstoffchlorid $C_{15}H_{14}ClNO = CH_3.C_6H_4.N(CH_2.C_6H_5).CO.Cl$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Benzylamin und p-Toluidin in Benzol mit einer Lösung von $COCl_2$ in Toluol (HAMMERICH, *B.* 25, 1822). — Oel. Zerfällt schon unterhalb 100° in Benzylchlorid und p-Tolylcarbonimid.

Dibenzylcyanameisensäureamid $C_{16}H_{14}N_2O = (C_6H_5.CH_2)_2N.CO.CN$. *B.* Die Cyansilberverbindung entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von $(C_6H_5.CH_2)_2N.CClO$ mit überschüssigem AgCN (HAMMERICH, *B.* 25, 1827). — $C_{16}H_{14}N_2O.AgCN$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—167°. Unlöslich in Aether, Benzol, Eisessig und Ligroïn.

Benzylacetamid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Benzylamin mit Eisessig (STRAKOSCH, *B.* 5, 697). Aus Benzylchlorid und 2 Mol. Acetamid (RUDOLPH, *B.* 12, 1297). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 60—61°; siedet oberhalb 300° (AMSEL, HOFMANN, *B.* 19, 1286). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Ligroïn (R.). Sehr beständig; wird von wässerigen Alkalien und Säuren nicht angegriffen. Zerfällt, mit alkoholischer Kalilauge, in Benzylamin (Darstellung desselben) und Essigsäure.

Cyanacetylbenzylamin $C_{10}H_{10}N_2O = C_7H_7.NH.CO.CH_2.CN$. Lange, feine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 123—124,5°; siedet nicht unzersetzt bei 339—340° (GUARESCHI, *Privatmitth.*). 1 Thl. löst sich bei 17° in 769 Thln. und bei 22° in 665 Thln. Wasser. Chamäleonlösung oxydirt zu Benzyloxaminsäure.

Nitrobenzylacetamid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_2H_3O$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus salzsaurem o-Nitrobenzylamin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 20, 2229). — Nadeln. Schmelzp.: 97—99°.

b. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Wie das o-Nitroderivat (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2869). — Nadeln. Schmelzp.: 91°.

c. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Beim Eintragen von Benzylacetamid in rauchende Salpetersäure (AMSEL, HOFMANN, *B.* 19, 1286). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 133° (HAFNER, *B.* 23, 339). Löslich in Alkohol, weniger in Aether und Benzol.

Methyl-o-Nitrobenzylacetamid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(CH_3).C_2H_3O$. Glänzende Krystallflitter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57—58° (GABRIEL, JANSEN, *B.* 24, 3095).

Anilide $C_{15}H_{14}N_2O_3$. a. ***Benzylacet-p-Nitranilid*** $C_6H_5.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Benzyl-p-Nitranilin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 779). — Gelbliche, rhomboëdrische Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 108—109°.

b. ***o-Nitrobenzylacetanilid*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.N(C_6H_5).C_2H_3O$. *B.* Aus o-Nitrobenzylanilin und Essigsäureanhydrid (PAAL, KRECKE, *B.* 23, 2638). — Große Krystalle. Schmelzpunkt: 75°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von Zinn und Salzsäure zu 2-Methyl-3-Phenyldihydrochinazolin $C_{15}H_{14}N_2$ reducirt.

o-Nitrobenzylacet-β-Bromanilid $C_{15}H_{13}BrN_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4Br$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138° (WIDMAN, *J. pr.* [2] 47, 349).

o-Nitrobenzyl-p-Acettoluid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4(CH_3)$. *B.* Aus o-Nitrobenzyl-o-Toluidin und Essigsäureanhydrid bei 130° (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1610). — Krystalle (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 65°. Wird von Sn + HCl in das Amidin $C_{16}H_{16}N_2$ umgewandelt.

Benzylaminoessigsäure $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe den Aethylester (MASON, WINDER, *Soc.* 65, 189). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 197 bis 198°. — Na.Ā (über H_2SO_4). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Cu.$\bar{A}_2$ (über H_2SO_4). Niederschlag. Dunkelblaue, kleine Prismen (aus heifsem Wasser). — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—215°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_9H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von 20 g Benzylamin mit 11,4 g Chloressigsäureester und 30 ccm absolutem Alkohol (MASON, WINDER, *Soc.* 65, 188). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 160—165° bei 10—20 mm. Mischt sich mit Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen, theilweise in Alkohol und Dibenzyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin. — Pikrat $C_{11}H_{15}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbes Krystallpulver.

Dibenzyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.N\langle\begin{smallmatrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{smallmatrix}\rangle N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von Benzylaminoessigester unter vermindertem Druck (MASON, WINDER). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

Benzylaminoessigsäurebenzylamid $C_{16}H_{18}N_2O = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 15—20stündigem Erwärmen auf 100° einer Lösung von Glyoxalnatriumdisulfit in möglichst wenig Wasser mit 3—4 Mol. Benzylamin (HINSBERG, *B.* 25, 2547). — Oel. — $C_{16}H_{18}N_2O.HCl$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

o-Nitrobenzylpropionamid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.CO.C_2H_5$. Tafeln (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 61—62° (WOLFF, *B.* 25, 3036). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Benzylcarbaminsäure $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CO_2H$. Benzylaminsalz $C_{15}H_{18}N_2O_2 = C_8H_9NO_2.NH_2(C_7H_7)$ *B.* Aus CO_2 und Benzylamin oder direkt bei der trockenen Destillation von Phenylaminoessigsäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1970). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

p-Nitrobenzylcarbaminsäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.CO_2.C_2H_5$. Seideglänzende, lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 116—117° (HAFNER, *B.* 23, 341). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Dibenzylcarbaminsäureäthylester $C_{17}H_{19}NO_2 = (C_6H_5.CH_2)_2N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von $(C_7H_7)_2N.CO.Cl$ mit Natriumäthylat (HAMMERICH, *B.* 25, 1824). — Oel.

Benzyl-p-Tolylcarbaminsäureäthylester $C_{17}H_{19}NO_2 = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_4.CH_3).CO_2.C_2H_5$. Oel. Destillirt unzersetzt (HAMMERICH, *B.* 25, 1825).

Benzylcarbonimid (Benzylisocyanat) $C_8H_7NO = C_6H_5.CH_2.N.CO$. *B.* Aus Silbercyanat und Benzylchlorid, neben Benzylcyanurat (LETTS, *B.* 5, 91; STRAKOSCH, *B.* 5, 692). — *D.* Aus Benzylbromid und Silbercyanat (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 46). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Wandelt sich rasch in Benzylcyanurat um.

Benzylcyanurat $(C_7H_7.N.CO)_3$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Silbercyanat (LETTS). Entsteht auch aus Benzylalkohol und festem Chlorcyan, neben carbaminsaurem Benzylester und Dibenzylharnstoff (CANNIZZARO, *B.* 3, 518). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (L.). Siedet über 320°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, CO_2 und Benzylamin.

Benzylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Dibenzylharnstoff, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholisches Kaliumcyanat (CANNIZZARO, *B.* 4, 412). Aus Benzylcarbonimid und alkoholischem Ammoniak (LETTS, *B.* 5, 91). Aus salzsaurem Benzylamin und Kaliumcyanat (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—147,5° (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heifsem, sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei 200° in NH_3 und ab-Dibenzylharnstoff.

Nitrobenzylharnstoff $C_8H_9N_3O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. a. ***o-Nitroderivat.*** Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (GABRIEL, JANSEN, *B.* 24, 3092).

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Beim Erwärmen von p-Nitrobenzylaminhydrochlorid mit frisch bereitetem Silbercyanat (HAFNER, *B.* 23, 339). — Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol).

Schmelzp.: 196—197°. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Isobutylbenzylharnstoff $C_{12}H_{18}N_2O$ = $NH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus $C_6H_5.CH_2.NH.COCl$ und Isobutylamin (Kühn, Riesenfeld, *B.* 24, 3818). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79°.

ab-Phenylbenzylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O$ = $NH(C_6H_5).CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylcarbonimid und Anilin (Letts, *B.* 5, 93). Beim Kochen einer Lösung von β-Benzaldoxim-n-Benzyläther und Phenylcarbonimid in Benzol (Goldschmidt, *B.* 23, 2749). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

m-Nitrophenylbenzylharnstoff $C_{14}H_{13}N_3O_3$ = $NH(C_6H_4.NO_2).CO.NH.CH_2.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (Kühn, Riesenfeld, *B.* 24, 3817).

Methylphenylbenzylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O$ = $N(CH_3, C_6H_5).CO.NH.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 84° (Kühn, Riesenfeld, *B.* 24, 3817). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Diphenyl-o-Nitrobenzylharnstoff $C_{20}H_{17}N_3O_3$ = $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus o-Nitrobenzylanilin und $C_6H_5.N.CO$ bei 120° (Paal, Bodewig, *B.* 24, 1158). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Alkoholisches Kali spaltet ab-Diphenylharnstoff ab. Mit Sn + HCl entstehen Diphenyl-o-Aminobenzylharnstoff $C_{20}H_{19}N_3O$.

Dibenzylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O$. a. ***Symmetrischer*** ab-$CO(NH.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzylchlorid und Kaliumcyanat oder Benzylchlorid und Harnstoff (Cannizzaro). Aus Benzylcarbonimid und Wasser im Rohr bei 100° (Letts). Beim Erhitzen von Benzylharnstoff (Cannizzaro). Aus Benzylalkohol und salpetersaurem Harnstoff bei 100° (Campisi, Amato, *B.* 4, 412). — Nadeln. Schmelzp.: 167° (L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt ein Platindoppelsalz, verbindet sich aber nicht mit HCl oder HNO_3. Beim Kochen mit ω-Bromacetophenon (und Alkohol) entsteht ab-Phenyldibenzylaminothiazol $C_{23}H_{20}N_2S$.

b. ***Unsymmetrischer*** aa-$NH_2.CO.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Kaliumcyanat (Paternò, Spica, *B.* 9, 81). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 124—125°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Beim Kochen mit ω-Bromacetophenon (und Alkohol) entsteht aa-Phenyldibenzylaminothiazol $C_{23}H_{20}N_2S$.

p-Dinitrodibenzylharnstoff $C_{15}H_{14}N_4O_5$ = $CO[NH.C_7H_6.NO_2]_2$. Silberglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 234° (Hafner, *B.* 23, 340). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Isobutyldibenzylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O$ = $NH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.N(CH_2.C_6H_5)_2$. Kleine, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 108—109° (Hammerich, *B.* 25, 1821). Leicht löslich in warmem Alkohol, in Aether, Eisessig und Benzol.

Phenyldibenzylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O$. a. ***aa-Dibenzylderivat*** $NH(C_6H_5).CO.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus $(C_7H_7)_2N.CO.Cl$ und Anilin, in alkoholischer Lösung (Hammerich, *B.* 25, 1820). — Seideglänzende Nädelchen. Unlöslich in Ligroïn. Schmelzp.: 126—128° (H.); 145—146° (Dixon, *Soc.* 63, 539). Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entstehen Phenylthioharnstoff und Dibenzylamin.

b. ***ab-Derivat*** $C_6H_5.N(CH_2.C_6H_5).CS.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin und $C_6H_5.CH_2.N.CS$ (Dixon, *Soc.* 59, 567). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°.

Benzyl-p-Tolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O$ = $CH_3.C_6H_4.NH.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylamin und p-Tolylcarbonimid (Kühn, Henschel, *B.* 21, 505). — Schmelzpunkt: 180—181°.

Isobutylbenzyl-p-Tolylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O$ = $NH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2.C_6H_5$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 41° (Hammerich, *B.* 25, 1824).

Phenylbenzyl-p-Tolylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O$ = $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2.C_6H_5$. Säulen oder Blättchen. Schmelzp.: 111—113° (Hammerich, *B.* 25, 1823).

a-Phenyl-bb-o-Nitrobenzyl-p Tolylharnstoff $C_{21}H_{19}N_3O_3$ = $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus o-Nitrobenzyl-p-Toluidin und $C_6H_5.N.CO$ (Paal, Weil, *B.* 27, 45). — Hellgelbe, glänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylbenzyl-p-Tolylbiuret $C_{22}H_{21}N_3O_2$ = $NH(C_6H_5).CO.N(C_7H_7).CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus ab-Benzyl-p-Tolylharnstoff und Phenylcarbonimid bei 100° (Kühn, Henschel, *B.* 21, 505). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95—104°.

Benzyl-p-Ditolylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O$. a. ***aa-Ditolylderivat*** $NH(CH_2.C_6H_5).CO.N(C_6H_4.CH_3)_2$. Säulen. Schmelzp.: 136—137° (Hammerich, *B.* 25, 1822). Schwer löslich in Aether.

b. ***ab-Ditolylderivat*** $NH(C_6H_4.CH_3).CO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2.C_6H_5$. Glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 115° (HAMMERICH, *B.* 25, 1823). Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, Eisessig und Benzol.

p-Tolyldibenzylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O$. a. ***aa-Dibenzylderivat*** $CH_3.C_6H_4.NH.CO.N(CH_2.C_6H_5)_2$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 168—169° (HAMMERICH, *B.* 25, 1820). Unlöslich in Aether und Ligroïn.

b. ***ab-Dibenzylderivat*** $NH(CH_2.C_6H_5).CO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2.C_6H_5$. Quadratische Säulen. Schmelzp.: 83—85° (HAMMERICH, *B.* 25, 1823). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Dibenzyl-p-Ditolylharnstoff $C_{29}H_{28}N_2O = CO[N(C_6H_4.CH_3).CH_2.C_6H_5]_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° einer alkoholischen Lösung von Benzyl-p-Tolylamin und Benzyl-p-Tolylharnstoffchlorid (HAMMERICH, *B.* 25, 1823). — Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 91—93°.

Tribenzylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O = C_6H_5.CH_2.NH.CO.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus $(C_7H_7)_2N.COCl$ und Benzylamin (HAMMERICH, *B.* 25, 1820). — Grofse Säulen. Schmelzp.: 119—120°.

Tetrabenzylharnstoff $C_{29}H_{28}N_2O = (C_6H_5.CH_2)_2N.CO.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus $(C_7H_7)_2N.COCl$ und Dibenzylamin (HAMMERICH, *B.* 25, 1820). — Hexagonale Säulen. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Benzyldithiocarbaminsaures Benzylamin $C_{15}H_{18}N_2S_2 = NH(CH_2.C_6H_5).CS_2H + C_6H_5.CH_2.NH_2$. Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 119° (SALKOWSKI, *B.* 24, 2725).

Aethylbenzyldithiocarbaminsäure $C_{10}H_{13}NS_2 = N(C_2H_5, CH_2.C_6H_5).CS_2H$. *B.* Das Aethylbenzylaminsalz $C_{19}H_{26}N_2S_2 = C_{10}H_{13}NS_2.NH(C_2H_5).(CH_2.C_6H_5)$ entsteht bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Aethylbenzylamin mit CS_2 (ZAUNSCHIRM, *A.* 245, 284). — Das Salz bildet krystallinische Krusten; Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn.

p-Nitrobenzyldithiocarbaminsäure $C_8H_8N_2S_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.CS.SH$. *B.* Das p-Nitrobenzylaminsalz entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Nitrobenzylamin mit CS_2 (HAFNER, *B.* 23, 339). — p-Nitrobenzylaminsalz $C_6H_4(NO_2).CH_2.NH_2 + C_8H_8N_2S_2O_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 193°.

Benzylsenföl $C_8H_7NS = C_6H_5.CH_2.N:CS$. *B.* Man löst Benzylamin in CS_2 und behandelt die entstehende Verbindung $NH(C_7H_7).CS_2.NH_3(C_7H_7)$ (?) mit Alkohol und $HgCl_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 201). — Flüssig. Siedep.: 243°. Riecht nach Brunnenkresse. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Aldehydammoniaken, unter Wasseraustritt.

Verbindung $C_{12}H_{17}N_3S = CS\langle{}^{N(CH_2.C_6H_5).CH(CH_3)}_{NH\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ CH(CH_3)}\rangle NH$ (?). *B.* Beim Vermischen der koncentrirten alkoholischen Lösungen von Benzylsenföl und (2 Mol.) Aldehydammoniak (DIXON, *Soc.* 53, 411). $C_7H_7.N.CS + 2C_2H_4O.NH_3 = C_{12}H_{17}N_3S + 2H_2O$. — Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Aether und CS_2, leichter in $CHCl_3$.

Verbindung $C_{18}H_{29}N_3S$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von 1 Mol. Benzylsenföl und 2 Mol. Isovaleraldehydammoniak (DIXON, *Soc.* 53, 413). — Seideglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 161—162°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzylaminrhodanid auf 160°; aus Benzylthiocarbonimid und NH_3 (DIXON, *Soc.* 59, 552). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 161—162° (D.); 164° (SALKOWSKI, *B.* 24, 2727). Unlöslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 60 Thln. kalten Alkohols (von 95%) (S.).

ab-Methylbenzylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH(CH_3).CS.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Methylsenföl und Benzylamin (DIXON, *Soc.* 55, 619). — Krystalle. Schmelzpunkt: 74—74,5°.

ab-Aethylbenzylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Aethylsenföl und Benzylamin (DIXON, *Soc.* 55, 300; HECHT, *B.* 25, 819). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in CS_2. Unlöslich in Ligroïn.

Diäthylbenzylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = (NH.C_2H_5).CS.N(C_2H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus ab-Diäthylthioharnstoff mit Benzylchlorid (NOAH, *B.* 23, 2197). — $C_{12}H_{18}.N_2S.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 73—75° (NOAH).

ab-Allylbenzylthioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = NH(CH_2.CH:CH_2).CS.NH.C_7H_7$. Schmelzpunkt: 93—94° (DIXON; HECHT, *A.* 25, 820).

Benzylpropylen-ψ-Thiocarbamid $C_{11}H_{14}N_2S = \frac{CH_3.CH.S}{CH_2.N}\!\!>C.NH.C_7H_7$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 1 Thl. Allylbenzylthioharnstoff mit 3 Thln. rauchender HCl (DIXON, *Soc.* 59, 561). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 65—66°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{11}H_{14}N_2S.HCl$.

ab-Phenylbenzylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S$. a. ***ab-Derivat*** $NH(C_6H_5).CS.NH.C_7H_7$. Kurze, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154° (DIXON).

b. ***aa-Derivat*** $NH_2.CS.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 136,5° (WERNER, *B.* 26 [2] 607).

Methylphenylbenzylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$. a. ***Verbindung*** $N(CH_3, C_6H_5).CS.NH.C_7H_7$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (DIXON, *Soc.* 59, 563). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. ***Verbindung*** $NH(CH_3).CS.N(C_6H_5, C_7H_7)$. *B.* Aus $CH_3.N.CS$ und Phenylbenzylamin (DIXON). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121°.

Aethylphenylbenzylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus Benzylsenföl und Aethylanilin (DIXON, *Soc.* 59, 564). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 91°. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entstehen Benzylthioharnstoff und Aethylanilin (D., *Soc.* 61, 540).

b. ***β-Derivat.*** *B.* Aus Aethylsenföl und Phenylbenzylamin (DIXON, *Soc.* 59, 564). — Prismen. Schmelzp.: 91°. Wird von alkoholischem NH_3 erst bei 125° angegriffen, dabei Aethylthioharnstoff und Phenylbenzylamin liefernd (D., *Soc.* 61, 540).

c. ***γ-Derivat.*** *B.* Aus Phenylsenföl und Aethylbenzylamin (DIXON, *Soc.* 61, 541). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

ab-Diphenylbenzylthioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 103° (WERNRR, *B.* 26 [2] 607). Wird durch ammoniakalische Silberlösung nicht entschwefelt, sondern liefert damit das Salz $Ag.C_{20}H_{17}N_2S$ (Schmelzp.: 93°).

Benzyltolylthiocarbamid $C_{15}H_{16}N_2S = NH(C_6H_4.CH_3).CS.NH.CH_2.C_6H_5$. a. ***o-Derivat.*** Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139° (DIXON, *Soc.* 59, 555). Schwer löslich in Alkohol.

b. ***m-Derivat.*** Schmelzp.: 113—114° (DIXON).

c. ***p-Derivat.*** Schmelzp.: 120—121° (DIXON).

Dibenzylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$. a. ***Symmetrischer*** ab-$CS(NH.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzylamin, CS_2 und Alkohol (STRAKOSCH, *B.* 5, 696). — Grofse, vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (WERNER, *Soc.* 59, 406); 148° (SALKOWSKI, *B.* 24, 2725). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit Alkohol und HgO, in ab-Dibenzylharnstoff über. Liefert mit Alkyljodiden Alkylderivate [z. B. $CH_3S.C(NH.C_7H_7).N.C_7H_7$], die sich wie Basen verhalten.

b. ***Unsymmetrischer*** a-$NH_2.CS.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° von Dibenzylaminrhodanid (SALKOWSKI, *B.* 24, 2727). Aus Dibenzylthiocarbaminsäurechlorid und NH_3 (MAZZARON, *G.* 23 [2] 39). — Krystalle. Schmelzp.: 141° (S.); 134 bis 135° (M.). Beim Erhitzen mit ω-Bromacetophenon entstehen ω-Rhodanacetophenon und Dibenzylaminhydrobromid (SPICA, CARRARA, *G.* 19, 427).

p-Dinitrodibenzylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_4SO_4 = CS[NH.CH_2.C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Durch Kochen von p-dinitrobenzylthiocarbaminsaurem p-Nitrobenzylamin mit Alkohol (HAFNER, *B.* 23, 340). — Braune Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 202°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Methyldibenzylthioharnstoff (Benzyliminobenzylcarbaminthiomethyl) $C_{16}H_{18}N_2S = CH_3S.C(NH.C_7H_7).N(C_7H_7)$. *B.* Das Hydrojodid dieser Base entsteht aus ab-Dibenzylthioharnstoff und CH_3J bei 100° (REIMARUS, *B.* 19, 2348). Man löst das Produkt in Wasser und fällt die Lösung durch Soda. — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Hydrochlorid bildet grofse Tafeln, die bei 125° schmelzen. — $(C_{16}H_{18}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Vierseitige Pyramiden. — $C_{16}H_{18}N_2S.HJ$. Oktaëder. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in heifsem Wasser.

Aethyl-ab-Dibenzylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_2H_5S.C(NH.C_7H_7).N(C_7H_7)$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus ab-Dibenzylthioharnstoff und C_2H_5J bei 100° (REIMARUS, *B.* 19, 2349). — Flüssig. — $(C_{17}H_{20}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nadeln. — $C_{17}H_{20}N_2S.HJ$. Breite Prismen. Schmelzp.: 93°. Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Aether, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{20}N_2S.H_2SO_4$. Grofse, vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether.

Propyldibenzylthioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_3H_7S.C(NH.C_7H_7).N(C_7H_7)$. *B.* Wie die homologe Methylverbindung (REIMARUS, *B.* 19, 2349).

Isoamyldibenzylthioharnstoff $C_{20}H_{26}N_2S = C_5H_{11}S.C(NH.C_7H_7).N(C_7H_7)$. *B.* Wie die homologe Methylverbindung (REIMARUS, *B.* 19, 2349).

Phenyl-ab-Dibenzylthioharnstoff $C_{21}H_{20}N_2S = NH(C_7H_7).CS.N(C_6H_5, C_7H_7)$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103° (DIXON, *Soc.* 59, 567).

Acetylbenzylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von Benzylthioharnstoff mit (2 Mol.) Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* 59, 408). Aus $C_2H_3O.N.CS$ und Benzylamin (DIXON, *Soc.* 59, 562). — Kleine, dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in $CHCl_3$. Bei der Destillation entstehen $C_2H_3O.N.CS$, Benzylamin, Benzylsenföl und Acetamid.

Acetyl-ab-Dibenzylthioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2SO = NH(CH_2.C_6H_5).CS.N(C_2H_3O).(CH_2.C_6H_5)$. *B.* Entsteht, neben etwas Benzylsenföl und Benzylacetamid, bei 10 Minuten langem Kochen von ab-Dibenzylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* 59, 406). — Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, mäfsig in CS_2.

Methylthiocarbaminbenzylcyamid $C_{10}H_{11}N_3S = NH(CH_3).CS.N(CH_2.C_6H_5).CN$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen einer Lösung gleicher Mol. Methylthiocarbaminnatriumcyamid und Benzylchlorid in absolutem Alkohol (HECHT, *B.* 23, 1659). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter schwacher Braunfärbung, bei 173°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Aether, CS_2 und Benzol, sehr schwer in heifsem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Aethylthiocarbaminbenzylcyamid $C_{11}H_{13}N_3S = NH(C_2H_5).CS.N(CH_2.C_6H_5).CN$. Aus Aethylthiocarbaminnatriumcyamid und Benzylchlorid (HECHT, *B.* 23, 1661). — Mikroskopische Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143,5°.

Propylthiocarbaminbenzylcyamid $C_{12}H_{15}N_3S = NH(C_3H_7).CS.N(CH_2.C_6H_5).CN$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113° (HECHT, *B.* 23, 1662). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Allylthiocarbaminbenzylcyamid $C_{12}H_{13}N_3S = NH(C_3H_5).CS.N(CH_2.C_6H_5)CN$. Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 116° (HECHT, *B.* 23, 1664).

Phenylthiocarbaminbenzylcyamid $C_{15}H_{13}N_3S = C_6H_5.NH.CS.N(CH_2.C_6H_5).CN$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 182° (HECHT, *B.* 23, 1666). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, leichter in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig, schwer in Aether und CS_2, sehr schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Benzylselenharnstoff $C_8H_{10}N_2Se = NH_2.CSe.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Benzylamin und alkoholischem Selencyankalium (SPICA, *J.* 1877, 351). — Krystalle. Schmilzt bei 70° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alhohol und Aether. Die Lösungen zersetzen sich leicht unter Abscheidung von Selen. Mit koncentrirter Salzsäure tritt glatte Spaltung in Selen, Benzylamin und Blausäure ein.

aa-Dibenzylselenharnstoff $C_{15}H_{16}N_2Se = NH_2.CSe.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Selencyankalium (SPICA, *J.* 1877, 351). — Dünne Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, mit konc. HCl, in Se, CNH und $NH(C_7H_7)_2$.

Benzylmethyluracil $C_{12}H_{12}N_2O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.C(CH_3)\\N(C_7H_7).CO\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Aus Methyluracilkalium (Bd. I, S. 1349) und Benzylchlorid bei 150° (HAGEN, *A.* 244, 9). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 232—233°. Wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in Aether. Löslich in Alkalien.

Benzyloxaminsäure $C_9H_9NO_3 = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO_2H$ (bei 80°). *B.* Beim Schütteln von 6,3 g Cyanacetylbenzylamin $C_7H_7.NH.CO.CH_2.CN$ mit 300 ccm gesättigter Chamäleonlösung (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129°. — $Ag.C_9H_8NO_3$. Niederschlag; glänzende Tafeln (aus heifsem Wasser).

Dibenzyloxamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäurediäthylester mit Benzylamin; beim Kochen von Benzylamincyanid mit Salzsäure (STRAKOSCH, *B.* 5, 694). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Dibenzyldithioxamid $C_{16}H_{16}N_2S_2 = C_2S_2(NH.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von (1 Mol.) Rubeanwasserstoff in (3—4 Thln.) Alkohol mit (2 Mol.) Benzylamin (WALLACH, *A.* 262, 357). Aus Dibenzyloxamid und P_2S_5 (W.). — Gelbrothe

Krystalle (aus heifsem Essigäther). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in warmem Alkohol, etwas leichter in Aether, leicht in heifsem Essigäther.

Tetrabenzyloxamid $C_{30}H_{28}N_2O_2 = C_2O_2[N(CH_2.C_6H_5)_2]_2$. *B.* Man lässt eine Lösung von (5 g) $(C_7H_7)_2.N.COCl$ in absolutem Aether einen Tag lang mit (0,46 g) Natrium stehen (HAMMERICH, *B.* 25, 1825). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°.

Succinbenzylamidsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = CO_2H.C_2H_4.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Bei 5 bis 10 Minuten langem Kochen des Imids $C_{11}H_{11}NO_2$ (s. u.) mit (1/2 Mol.) Barythydrat (WERNER, *Soc.* 55, 630). — Grofse, sehr dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und CS_2. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Succinbenzylimid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_7H_7$. *B.* Aus Succinimid, alkoholischem Kali und Benzylchlorid (WERNER, *Soc.* 55, 629). — Grofse, glänzende Prismen (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Destillirt unzersetzt bei 390—400°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, mäfsig in Aether, schwer in kaltem Wasser und CS_2, unlöslich in Ligroïn.

Succin-o-Nitrobenzylimid $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_4H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130° (BECK, *J. pr.* [2] 47, 398).

Succinbenzylamid $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.CO.C_2H_4.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Succinbenzylimid und alkoholischem NH_3 bei 100° (WERNER, *Soc.* 55, 632). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°.

Succindibenzylamid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2H_4(CO.NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus Bernsteinsäureester und Benzylamin (WERNER, *Soc.* 55, 631). — Dünne, sehr glänzende Tafeln. Schmelzpunkt: 205—206°. Unlöslich in Wasser, CS_2 und in kaltem Benzol.

Benzylfumarimid $C_{11}H_9NO_2 = \begin{matrix} CH.CO \\ \Vert \\ CH.CO \end{matrix} > N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von je 5—10 g saurem äpfelsauren Benzylamin auf 200—210° im CO_2-Strome (GIUSTINIANI, *G.* 22 [1] 171; 23 [1] 171). — Glänzende, trikline (BARTALINI, *G.* 23 [1] 172) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67,5°. Löst sich in kalter, koncentrirter Kalilauge, dabei in **Benzylfumaramidsäure** $C_{11}H_{11}NO_3$ (Schmelzp.: 138°) übergehend.

Camphersäurebenzylimid $C_{17}H_{21}NO_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle N.CH_2.C_6H_5$. Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 58—62° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 12, 14).

Camphersäurebenzylisoimid $C_8H_4\left\langle\begin{matrix} C:N.CH_2.C_6H_5 \\ \diagdown \\ CO.O \end{matrix}\right.$. *B.* Aus Campherbenzylaminsäure $NH(C_7H_7).CO.C_8H_{14}CO_2H$ und Acetylchlorid (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 12, 18). — Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 63—66°.

Benzylmalamidsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von α- oder β-Benzylmalimid in kalter Kalilauge (von 20%) (GIUSTINIANI, *G.* 22 [1] 175). — Schmelzp.: 130—132°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver. — Das **Acetylderivat** $C_{11}H_{12}(C_2H_3O_2)NO_3$ schmilzt bei 87°, — das **Benzoylderivat** $C_{11}H_{12}(C_7H_5O_2)NO_3$ bei 117° (G.).

Benzylmalimid $C_{11}H_{11}NO_3 = \begin{matrix} OH.CH.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix} > N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von äpfelsaurem Benzylamin auf 200—210°, im CO_2-Strome, entstehen zwei Imide, die aber von konc. Kalilauge in dieselbe Benzylmalamidsäure übergeführt werden (GIUSTINIANI, *G.* 22 [1] 172). Man trennt sie durch Krystallisation aus Wasser (G., *G.* 23 [1] 173).

a. ***α-Derivat.*** Monokline (BARTALINI, *G.* 23 [1] 174) Schuppen. Schmelzp.: 114°. Sublimirt unzersetzt bei 200—210°. Linksdrehend. Liefert ein bei 90° schmelzendes **Acetylderivat** und ein bei 100° schmelzendes **Benzoylderivat.**

b. ***β-Derivat.*** Trimetrische (BARTALINI, *G.* 23 [1] 175) Prismen. Schmelzp.: 105°. Linksdrehend. In Benzol viel weniger löslich als das α-Derivat. Zerfällt bei 200—210° theilweise in Benzylfumarimid und Wasser. — Liefert ein bei 102° schmelzendes **Acetylderivat** und ein bei 122° schmelzendes **Benzoylderivat.**

Benzyltartrimid $C_{11}H_{11}NO_4 = \begin{matrix} OH.CH.CO \\ | \\ OH.CH.CO \end{matrix} > N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 145—165° von Weinsäure mit (2 Mol.) Benzylamin (GIUSTINIANI, *G.* 24 [1] 224). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol.

Benzyltartramidsäure $C_{11}H_{13}NO_5 = \begin{matrix} OH.CH.CO.NH.CH_2.C_6H_5 \\ OH.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Auflösen von Benzyltartrimid in Kalilauge (von 30%) (GIUSTINIANI, *G.* 24 [1] 225). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 166°. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Krystalle.

Bromakonitsäurebenzylimid $C_{13}H_{10}BrNO_4 = CO_2H.C_5H_2Br\langle{CO \atop CO}\rangle N.CH_2.C_6H_5$ (?). (GIUSTINIANI, *G.* 24 [1] 229).

Benzylcitrimid $C_{13}H_{13}NO_5 = C_4H_6O_3\langle{CO \atop CO}\rangle N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 155° von primärem citronensaurem Benzylamin $C_6H_8O_7.C_7H_9N$ (GIUSTINIANI, *G.* 24 [1] 226). — Blättchen (aus Wasser). Erweicht bei 189° und schmilzt bei 195°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Benzylcitramidsäure $C_{13}H_{15}NO_6 = CO_2H.C_4H_6O_3.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylcitrimid mit NH_3 (GIUSTINIANI, *G.* 24 [1] 228). Man fällt durch Essigsäure. — Glänzende Blättchen. Schmilzt bei 165° unter Zersetzung. — $Ba.C_{13}H_{13}NO_6 + 2H_2O$. Täfelchen.

Tetraacetylschleimbenzylamidsäureäthylester $C_{23}H_{29}NO_{11} = (CO_2.C_2H_5)C_4H_4(O.C_2H_3O)_4.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von (2 g) β-Tetraacetylschleimsäurediäthylester in 10 g heifsem Alkohol mit 1 ccm Benzylamin (SKRAUP, *M.* 14, 486). — Schmelzp.: 182—184°.

Benzolsulfonbenzylamid $C_{13}H_{13}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.C_6H_5$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88° (HINSBERG, *A.* 256, 182). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzolsulfonmethylbenzylamid $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_7H_7$. *B.* Aus $C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.C_6H_5$ mit Natronlauge und CH_3J (HINSBERG). — Krystallinisch; Schmelzpunkt: 94° (H.). Tafeln (aus Aether + Ligroïn); Schmelzp.: 93° (BECKMANN, FELLRATH, *A.* 273, 19).

Benzolsulfonphenylbenzylamid $C_{19}H_{17}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (BECKMANN, FELLRATH, *A.* 273, 14).

Benzolsulfondibenzylamid $C_{20}H_{19}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(CH_2.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 68° (BECKMANN, FELLRATH, *A.* 273, 22).

Aldehydderivate des Benzylamins. **Methylendibenzylamin** $C_{15}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH_2.NH)_2CH_2$. *B.* Bei 18stündigem Erhitzen im Wasserbade von (5 Thln.) Benzylamin mit (2 Thln.) Methylenchlorid (KEMPFF, *A.* 256, 220). Man zersetzt mit Wasser und entzieht der Lösung, durch Aether, das Methylendibenzylamin. — Krystalle. Schmelzp.: 45—46°. Siedet, nicht unzersetzt, bei 225—230°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{15}H_{18}N_2.2HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 240—242°. — $C_{15}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$. Blassgelbe, monokline Blättchen. — $C_{15}H_{18}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{15}H_{18}N_2.2HBr$. Seideglänzende Blättchen. — $C_{15}H_{18}N_2.2HJ$. Blättchen. — $C_{15}H_{11}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Monokline Prismen. — $C_{15}H_{18}N_2.2H_3PO_4$. Nadeln. Schmelzpunkt: 228—233°. — Oxalat $C_{15}H_{18}N_2.2C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 133—136°.

Benzylacetalamin $C_{13}H_{21}NO_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,5 Thln. Natrium in eine warme Lösung von 1 Thl. Benzalaminoacetal $C_6H_5.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ in 20 Thln. absol. Alkohol (E. FISCHER, *B.* 26, 467). Beim Kochen von 2½ Thln. Aminoacetal mit 1 Thl. Benzylchlorid (F.). — Siedep.: 157° (kor.) bei 16 mm. Siedet, an der Luft, unter partieller Zersetzung, bei 280—290°. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol.

Cyanderivate des Benzylamins. **Benzylamincyanid** (**Oxalendibenzyldiamidin**) $C_{16}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.NH.C:NH \\ C_6H_5.CH_2.NH.\dot{C}:NH \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in kalte Benzylaminlösung (STRAKOSCH, *B.* 5, 693). Man erhitzt überschüssiges Benzylamin mit Oximinodiäthyldiäthyläther (I, 1490) erst 20 Minuten lang auf 100°, dann 5 Minuten auf 110—120° (VORLÄNDER, *B.* 24, 806). — *D.*: BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 206. — Krystalle. Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Salz $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$ in Nadeln ab, die sich in Alkohol und Wasser lösen. Beim Erwärmen des Cyanids mit Alkohol und Salzsäure entstehen Benzyl- und Dibenzyloxamid.

Benzylcyanamid $C_8H_8N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Benzylamin (STRAKOSCH, *B.* 5, 694). — Platten (aus Aether). Schmelzp.: 33°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht,

beim Kochen mit Salzsäure, in Benzylharnstoff über. Wandelt sich beim Aufbewahren in Tribenzylmelamin $(C_7H_7.NH.CN)_3$ um, das (aus Alkohol) in Blättern krystallisirt und viel höher als Benzylcyanamid schmilzt. — Salzsaures Tribenzylmelamin $C_{24}H_{24}N_6.2HCl$ krystallisirt in Nadeln und löst sich schwer in Wasser, leichter in Salzsäure und Alkohol.

Dibenzylcyanamid $C_{15}H_{14}N_2 = (C_6H_5.CH_2)_2N.CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Dibenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 53—54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzylderivate des Hydroxylamins. **Benzylhydroxylamine** C_7H_9NO. a. ***α-Benzylhydroxylamin*** $NH_2.OCH_2.C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz $C_7H_9NO.HCl$ entsteht beim Aufkochen von Benzylacetoxim mit koncentrirter HCl (JANNY, *B.* 16, 175). $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7 + H_2O = (CH_3)_2.CO + NH_2.OC_7H_7$. Beim Behandeln von (1 Thl.) α-Benzaldoximbenzyläther mit (5 Thln.) koncentrirter wässeriger und (5 Thln.) koncentrirter alkoholischer Salzsäure (BECKMANN, *B.* 22, 515). — *D.* Man erhitzt 10 ccm Benzylacetoxim mit 50 ccm koncentrirter Salzsäure 10—15 Minuten lang in einem Kolben im Luftstrome zum Sieden. Man saugt das gebildete Hydrochlorid ab und erhitzt das Filtrat von neuem mit 10 ccm Benzylacetoxim. Die gesammelten Destillate (Benzylacetoxim enthaltend) behandelt man schliefslich ebenso (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 207). — Oel. Siedet unzersetzt bei 118—119° bei 30 mm (BE., L.). Siedep.: 123° bei 50 mm (MICHAELIS, *B.* 26, 2155). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Benzylchlorid, NH_3 und Hydroxylamin. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter HJ, in NH_3 und Benzyljodid. Bei der Oxydation durch $K_2Cr_2O_7$ (+ Essigsäure) entstehen NO und Benzylalkohol (KOTHE, *A.* 266, 311). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — Das salzsaure Salz bildet silberglänzende Schüppchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Salzsäure, die Lösungen reagiren sauer. Sublimirt bei 200—250°, ohne zu schmelzen.

β-Aethyl-α-Benzylhydroxylamin $C_9H_{13}NO = C_2H_5.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Diäthyl-α-Benzylhydroxylamin, beim Erhitzen von α-Benzylhydroxylamin mit überschüssigem C_2H_5Br (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 237). Man verjagt überschüssiges C_2H_5Br, fügt konc. Salzsäure hinzu und filtrirt das gefällte salzsaure Benzylhydroxylamin ab. Das Filtrat neutralisirt man beinahe. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich Diäthylbenzylhydroxylamin ölig ab; gelöst bleibt Aethylbenzylhydroxylamin. — Oel. Siedep.: 135° bei 70 mm. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in β-Aethylhydroxylamin und Benzylchlorid. — Dioxalat $C_9H_{13}NO.C_2H_2O_4 + H_2O$. Seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 68—71°. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 92—94°.

β-Diäthyl-α-Benzylhydroxylamin $C_{11}H_{17}NO = (C_2H_5)_2N.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Siehe β-Aethyl-α-Benzylhydroxylamin (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 237). — Oel. — $(C_{11}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt bei 160—170° unter Zersetzung.

Benzylthionhydroxylaminsaures α-Benzylhydroxylamin $C_{14}H_{18}N_2SO_4 = 2C_7H_7.O.NH_2 + SO_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem SO_2 in, mit wenig Aether verdünntes α-Benzylhydroxylamin (MICHAELIS, SCHRÖTER, *B.* 26, 2156). — Blättchen. Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 84—85°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Thionylbenzylhydroxylamin $C_7H_7NSO_2 = C_6H_5.CH_2.O.N:SO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintröpfeln einer Lösung von 30 g Benzylhydroxylamin in viel absolutem Aether in eine ätherische Lösung von 10 g $SOCl_2$ (MICHAELIS, SCHRÖTER, *B.* 26, 2155). — Flüssig. Siedep.: 153—154° bei 50 mm. Geht, beim Stehen an feuchter Luft, in benzylthionhydroxylaminsaures Benzylhydroxylamin über. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht Thionylphenylhydrazin.

α-Benzylhydroxylaminharnstoff $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.O.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus α-Benzylhydroxylaminhydrochlorid und CNO.K (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 207). — Flache Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 137—138°.

Phenylbenzoxylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.OCH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und α-Benzylhydroxylamin (VOLTMER, *B.* 24, 384). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Erst bei längerem Erhitzen mit Salzsäure wird α-Benzylhydroxylamin abgespalten.

Dioxybenzylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = CO(NH.O.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Benzylhydroxylamin in Benzol, mit $COCl_2$, gelöst in Toluol (MICHAELIS, SCHRÖTER, *B.* 26, 2157). — Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 88°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Phenylbenzoxylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2SO = C_6H_5.NH.CS.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzylhydroxylamin und Phenylsenföl (VOLTMER, *B.* 24, 380). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°.

o-Tolylbenzoxylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2SO = CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzylhydroxylamin und o-Tolylsenföl (VOLTMER, *B.* 24, 382). — Schmelzp.: 125°.

b. ***β-Benzylhydroxylamin, 1¹-Aminoltoluol*** $C_6H_5.CH_2.NH.OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von β-Benzaldoximbenzyläther mit koncentrirter Salzsäure (BECKMANN, *B.* 22, 438). Beim Erhitzen von α-Dibenzylhydroxylamin oder Benzylisobenzaldoxim mit koncentrirter Salzsäure auf 130° (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 213). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57°. Ziemlich löslich in Wasser. Benzylchlorid erzeugt β-Dibenzylhydroxylamin. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure nicht verändert. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter HJ, Benzylamin (BECKMANN, *B.* 22, 1533). SO_2 erzeugt Benzylaminosulfonsäure. CrO_3 erzeugt Isobenzaldoxim, Disnitroxylbenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2(NO)_2$ und einen Körper $C_{14}H_{13}N_2O$. Reducirt FEHLING'sche Lösung, schon in der Kälte. — $C_7H_9NO.HCl$. Monokline (FOCK, *A.* 257, 213) Blättchen oder Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert, in alkoholischer Lösung, mit Benzaldehyd und Natriumdicarbonat β-Benzaldoximbenzyläther. — Bitartrat $C_7H_9NO.C_4H_6O_6$. Trimetrische (FOCK, *A.* 263, 184) Tafeln. Schmelzp.: 117° (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 184). Leicht löslich in Alkohol. — Tartrat $(C_7H_9NO_2)_2.C_4H_6O_6$. Nadeln. Schmelzp.: 125 bis 130° (B., K.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser. — Das mandelsaure Benzylhydroxylamin schmilzt bei 115—118° (B., K.).

Acetyl-β-Benzylhydroxylamin $C_9H_{11}NO_2$. a. ***α-Acetylderivat*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.NH \\ \dot{O}.CO.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von Benzsynaldoxim-N-Benzyläther mit Acetylchlorid, filtrirt nach einiger Zeit und verdunstet das, mit Ligroïn versetzte, Filtrat an feuchter Luft (BECKMANN, *B.* 26, 2284). Das erhaltene Hydrochlorid zersetzt man durch Soda. Beim Versetzen einer Lösung von β-Benzylhydroxylamin in trockenem Aether mit Acetylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2633). — Flüssig. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 102—103°.

b. ***β-Acetylderivat*** $C_6H_5.CH_2.N(C_2H_3O).OH$. *B.* Aus Diacetyl-β-Benzylhydroxylamin und alkoholischem Natriumäthylat (BECKMANN, *B.* 26, 2284; 26, 2633). — Briefkouvertähnliche Tafeln. Schmelzp.: 124°. Verbindet sich nicht mit HCl. Löst sich in Natron. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt.

Diacetyl-β-Benzylhydroxylamin $C_{11}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_3O)O.C_2H_3O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von β-Benzylhydroxylaminhydrochlorid mit Acetylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2632). — Unlöslich in Natron. Verbindet sich nicht mit HCl.

Körper $C_{14}H_{13}N_2O$ (?). *B.* Entsteht, neben α-Benzaldoxim und Bisnitrosylbenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2(NO)_2$, beim Schütteln einer, mit Aether überschichteten, wässerigen Lösung von (10 g) β-Benzylhydroxylamin, (10 g) krystallisirter Soda und (17—18 g) Eisessig mit einer Lösung von (6,2 g) $K_2Cr_2O_7$ (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 211). Man filtrirt, schüttelt die abgehobene und filtrirte ätherische Lösung mit Natron und verdunstet sie dann. — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 197—198°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Unlöslich in Natron und in Salzsäure.

β-Benzylhydroxylamincarbanilid $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.N(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzylhydroxylamin und $C_6H_5.N.CO$ (BECKMANN, FELLRATH, *A.* 273, 28). — Schmelzp.: 162°.

β-o-Chlorbenzylhydroxylamin $C_7H_8ClNO = C_6H_4Cl.CH_2.NH.OH$. *B.* Beim Erhitzen von o-Chlorbenzyliso-o-Chlorbenzaldoxim (s. o-Chlorbenzaldehyd) mit HCl (von 20%) im Dampfstrome (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 397). Man engt ein und zerlegt das auskrystallisirte Salz durch Soda. — Seideglänzende Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 72—74,5°. — $C_7H_8ClNO.HCl$. Glänzende, kleine Prismen. Schmelzp.: 153 bis 158°.

Nitrosoderivat $C_7H_7ClN_2O_2 = C_7H_6Cl.N(NO).OH$. Lange Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 48—49° (BEHREND, NISSEN). Zerfällt leicht (z. B. durch HNO_2-haltigen Eisessig) in Bisnitroxyl-o-Chlorbenzyl $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_2$ und o-Chlorbenzylnitrit.

β-Nitrosobenzylhydroxylamin $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).OH$. *B.* Aus (20 g) rohem β-Benzylhydroxylaminhydrochlorid, gelöst in (500 ccm) Wasser, und (9 g) Natriumnitrit (von 90%), gelöst in Wasser, bei 0° (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 217). — Flache Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in Natron und Soda. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Eisessig, in Bisnitrosylbenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2(NO)_2$, Benzyl-

acetat, Benzylnitrit und Benzaldoxim. Wird, in Aether gelöst, von Salzsäuregas nicht angegriffen; beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 125° erfolgt aber Bildung von Benzylchlorid, β-Benzylhydroxylamin u. A. (LINDNER, *A.* 275, 138). Salzsaures Zinnchlorür wirkt sehr schwer ein. Mit HJ (+ Phosphor) wird Benzylamin gebildet. — $Na.C_7H_7N_2O_2$. Schmilzt bei 233—234° unter Zersetzung (LINDNER, *A.* 275, 135). — Ag.Ā. Niederschlag. Schmilzt bei 108—109° unter Zersetzung (LINDNER).

Benzyl-β-Nitrosobenzylhydroxylamin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.NO.N.OCH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Natrium-β-Nitrosobenzylhydroxylamin, gelöst in Alkohol, und Benzylchlorid (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 218). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58—59°.

β-Nitrobenzylhydroxylamin $C_7H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.OH$. a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Beim Erhitzen von β-Benzaldoxim-m-Nitrobenzyläther mit koncentrirter HCl (BEHREND, *A.* 265, 245). — Nadeln (aus Wasser). — Schmelzp.: 80°. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 145—146°.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Bei neunstündigem Erhitzen auf 140° von (1 Thl.) α-Benzyl-β-p-Nitrobenzylhydroxylamin mit (2—3 Thln.) Salzsäure (von 25%) (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 243). Beim Kochen von p-Nitrobenzyliso-p-Nitrobenzaldoxim mit Salzsäure (von 20%) (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 192). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt bei 120 bis 125° (BEHREND, KÖNIG). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — $C_7H_8N_2O_3.HCl$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180—182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_8N_2O_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Nitroso-p-Nitrobenzylhydroxylamin $C_7H_7N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(NO).OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von β-p-Nitrobenzylhydroxylaminhydrochlorid (dargestellt aus 10 g des Sulfats mit $BaCl_2$) in 600—800 ccm Wasser bei +10° mit einem geringen Ueberschuss von $NaNO_2$ (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 340). — Flache Nädelchen. Schmelzp.: 125 bis 128°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Aether und $CHCl_3$. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit einer Spur rauchender Salpetersäure entstehen p-Nitrobenzylacetat, p-Nitrobenzylnitrit und Bisnitrosylnitrobenzyl $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2(NO)_2$.

Dibenzylhydroxylamine $C_{14}H_{15}NO$. a. ***α-Derivat*** $C_6H_5.CH_2.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Tribenzylhydroxylamin, bei dreistündigem Kochen von (6 g) α-Benzylhydroxylaminhydrochlorid mit (7,2 g) Benzylchlorid, (13,5 g) krystallisirter Soda und (36 ccm) Alkohol (von 80%). Man übersättigt mit koncentrirter HCl und fügt (50 ccm) Wasser hinzu. Aether nimmt alsdann nur Tribenzylhydroxylamin auf (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 228). — Oel. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Benzylbenzaldoxim, Benzylalkohol und Benzaldehyd (KOTHE, *B.* 266, 314). — $C_{14}H_{15}NO.HCl$. Glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130°, in Benzylchlorid und β-Benzylhydroxylamin. — Das Benzoylderivat schmilzt bei 66°.

Nitroso-α-Dibenzylhydroxylamin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2)_2.N.NO$. *B.* Aus salzsaurem α-Dibenzylhydroxylamin und (1 Mol.) $NaNO_2$ (LINDNER, *A.* 275, 136). Entsteht, auch in kleiner Menge, aus salzsaurem β-Dibenzylhydroxylamin und $NaNO_2$ (L.). — Nadeln. Schmelzp.: 73—74°. Unlöslich in Alkalien. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung fällt, nach einiger Zeit, salzsaures α-Dibenzylhydroxylamin aus. Salzsaures Zinnchlorür erzeugt α-Dibenzylhydroxylamin. Mit HJ (+ Phosphor) entsteht Benzylamin.

b. ***β-Derivat*** $(C_7H_7)_2N.OH$. *B.* Bei 1—2stündigem Erwärmen von 30 g Benzylchlorid mit einer Lösung von 30 g salzsaurem Hydroxylamin und 60 g krystallisirter Soda in wässerigem Alkohol (SCHRAMM, *B.* 16, 2184; WALDER, *B.* 19, 1626). Daneben entstehen Mono-, Di- und Tribenzylamin (W., *B.* 19, 3293). Aus β-Benzylhydroxylam und Benzylchlorid (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 126). — Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn, CS_2 und Eisessig, wenig in heifsem Wasser. Unlöslich in Alkalien. Wird durch Oxydationsmittel glatt in Benzylisobenzaldoxim übergeführt. Wird durch Aufkochen mit konc. HCl nicht verändert. Durch Kochen mit, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig erfolgt aber glatte Spaltung in Benzaldehyd und Benzylamin. Beim Kochen mit HJ entsteht Dibenzylamin. PCl_3 erzeugt Dibenzylamin. $NaHSO_3$ erzeugt Dibenzylaminosulfonsäure $C_{14}H_{15}NSO_3$. Mit 1 Mol. Acetylchlorid entsteht ein Acetylderivat; durch überschüssiges Acetylchlorid werden Benzaldehyd, Benzoësäurebenzylester und salzsaures Benzylamin gebildet. Liefert mit Benzylchlorid bei 130° Tribenzylhydroxylamin, β-Benzylhydroxylamin, Dibenzylamin und Tribenzylamin. Mit Benzoylchlorid entstehen Benzoësäurebenzylester und salzsaures Dibenzylhydroxylamin. Durch Behandeln mit Methyljodid und Natriumäthylat erhält man

das Salz $(C_7H_7)_4N_2O.HJ$ (s. u.). Dagegen entstehen mit Aethyljodid und Natriumäthylat: Aethyldibenzylamin $C_2H_5.N(C_7H_7)_2$ und die Base $C_{13}H_{21}N$. Mit Propyljodid und $C_3H_7.ONa$ werden Propyläther $(C_3H_7)_2O$ und Benzylamin gebildet; mit Cetyljodid und C_2H_5ONa entstehen: $C_2H_5O.C_{16}H_{33}$ und Benzylamin (WALDER, *B.* 20, 1752). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — $C_{14}H_{15}NO.HCl$. Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine ätherische Lösung von Dibenzylhydroxylamin. Perlmutterglänzende, längliche Blättchen. Schmelzp.: 186—194° (BECKMANN, KÖSTER, *A.* 274, 38). — $C_{14}H_{15}NO.HCl + HgCl_2$. Blätter. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol (W., *B.* 20, 1755). — $(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, braunrothe, spitze Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — Nitrit $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (C_7H_7)_2.N.ONO$. *B.* Bei langsamem Versetzen einer stark gekühlten Lösung von salzsaurem Dibenzylhydroxylamin mit KNO_2 (WALDER, *B.* 19, 3293). Kühlt man nicht ab, so entsteht Nitrosodibenzylamin. — Flache Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 82—84°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. — Pikrat $C_{14}H_{15}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, stark glänzende Blättchen. Schmelzp.: 151° (W., *B.* 20, 1755). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170° (B., L.); 1 Thl. löst sich bei 10° in 150 Thln. Alkohol (B., L.).

β-**o-Dichlordibenzylhydroxylamin** $C_{14}H_{13}Cl_2NO = (C_6H_4Cl.CH_2)_2.N.OH$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. (2 Mol.) o-Chlorbenzylchlorid mit 4 Thln. Alkohol (von 90%), (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (1½ Mol.) krystallisirter Soda (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 395). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Wird von CrO_3 zu o-Chlorbenzyl-iso-o-Chlorbenzaldoxim oxydirt. — $C_{14}H_{13}Cl_2NO.HCl$. Schwer lösliche Nädelchen.

Nitrodibenzylhydroxylamin $C_{14}H_{14}N_2O_3$. a. ***α-Benzyl-p-Nitrobenzylhyroxylamin*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 2—3 stündigem Erhitzen einer Lösung von gleichen Mol. *α*-Benzylhydroxylamin und p-Nitrobenzylchlorid in verd. Alkohol mit überschüssiger Soda (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 241). — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 49°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in *β*-Nitrobenzylhydroxylamin und Benzylchlorid. — Das Hydrochlorid wird durch viel Wasser und durch heifsen Alkohol zersetzt. — $C_{14}H_{14}N_2O_3.H_2SO_4$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in schwefelsäurehaltigem Alkohol.

b. ***β-Benzyl-p-Nitrobenzylhydroxylamin*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.N(CH_2.C_6H_5).OH$. *B.* Bei ½ stündigem Kochen von (20 g) *β*-Benzylhydroxylaminhydrochlorid mit (20 g) p-Nitrobenzylchlorid, (40 g) Soda und (150 ccm) Alkohol (von 90%) (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 245). Ebenso aus *β*-p-Nitrobenzylhydroxylamin und Benzylchlorid (B., L.; BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 194). — Prismen oder Täfelchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 125,5—126,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Alkali, den Benzyläther des p-Nitro-*β*-Benzaldoxims und den p-Nitrobenzyläther des *β*-Benzaldoxims. — $C_{14}H_{14}N_2O_3.HCl$. Glänzende, sechsseitige Blättchen. 1 Thl. löst sich bei 20° in 250 Thln. Alkohol. — $C_{14}H_{14}N_2O_3.HBr$. Monokline (FOCK, *A* 263, 195) gelbliche Blättchen. Schwer löslich in Alkohol.

β-**Bis-p-Nitrobenzylhydroxylamin** $C_{14}H_{13}N_3O_5 = (C_6H_4(NO_2).CH_2)_2N.OH$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von (48 g) p-Nitrobenzylchlorid mit (52 g) krystallisirter Soda, (16 g) $NH_3O.HCl$ und (300 ccm) Alkohol (von 90%) (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 189). — Grofse, bernsteingelbe, trikline (FOCK, *A.* 263, 189) Prismen oder Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 157—158°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von CrO_3 zu Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim oxydirt. — $C_{14}H_{13}N_3O_5.HCl$. Schwer lösliche Krystalle.

Base $C_{28}H_{28}N_2O = O[N(C_7H_7)_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus *β*-Dibenzylhydroxylamin mit (1½ Mol.) CH_3J und Natrium (gelöst in der 10fachen Menge Alkohols) (WALDER, *B.* 19, 1631, 3289). — Die freie Base, aus dem Hydrojodid durch Ag_2O abgeschieden, erstarrt, beim Stehen über H_2SO_4, krystallinisch. Zerfliefst sofort an der Luft. Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit stark verd. HCl auf 220° entstehen Benzaldehyd und etwas Benzylamin (W., *B.* 20, 1751). — $C_{28}H_{28}N_2O.2HCl$. Perlmutterglänzende, dicke Säulen. Unlöslich in Aether. — $C_{28}H_{28}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Feine, gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 153°. Unlöslich in kaltem Wasser und in Aether. — $C_{28}H_{28}N_2O.HJ$. Spitze Krystalle. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $C_{28}H_{28}N_2O.2HJ$. Kugelige Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. — $C_{28}H_{28}N_2O.2HNO_3$. Federförmige, flache Nadeln. Schmelzp.: 159°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{28}H_{28}N_2O.H_2SO_4$. Wasserhelle Säulen. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in säurehaltigem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Base $C_{13}H_{21}N$. *B.* Entsteht, neben Aethyldibenzylamin, bei mehrstündigem Kochen von 15 g *β*-Dibenzylhydroxylamin mit 16,5 g C_2H_5J und 1,6 g Natrium, gelöst in 16 g absol.

Alkohols (WALDER, *B.* 20, 1751). Aus der ätherischen Lösung der gebildeten Basen scheidet sich die Base $C_{13}H_{21}N$ krystallinisch ab; Aethyldibenzylamin ist flüssig. — Feine, verfilzte Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. — $(C_{13}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Fein krystallinischer Niederschlag.

Acetyldibenzylhydroxylamin $C_{16}H_{17}NO_2 = (C_7H_7)_2.NO.C_2H_3O$. *B.* Aus β-Dibenzylhydroxylamin und einem Mol. Acetylchlorid (WALDER, *B.* 19, 1627). — Federförmige Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Tribenzylhydroxylamin $C_{21}H_{21}NO = N(CH_2.C_6H_5)_2.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 14stündigem Kochen von 15 g α- oder β-Dibenzylhydroxylamin mit (9 g) Benzylchlorid, (10 g) Soda und (70 ccm) Alkohol (von 90%) (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 226). Zur Reinigung stellt man das Pikrat dar. — Oel. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, wesentlich in Stilben und β-Dibenzylhydroxylamin; daneben entstehen NH_3, Benzylamin und β-Benzylhydroxylamin (KOTHE, *A.* 266, 319). Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 145° entstehen β-Dibenzylhydroxylamin und Benzylchlorid. — $C_{21}H_{21}NO.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 91°. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $(C_{21}H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. Sargdeckelartige Krystalle (aus Alkohol); schmilzt unter Zersetzung bei 155—157°. — Pikrat $C_{21}H_{21}NO.C_6H_3N_3O_7$. Monokline (FOCK, *A.* 257, 229), glänzende Prismen. Schmelzp.: 131—132°. 1 Thl. löst sich bei 16° in 130 Thln. Alkohol.

Oenanthaldoxim-N-Benzyläther $C_{14}H_{21}NO = C_6H_{13}.CH\langle{}^{N.CH_2.C_6H_5}_{O}$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 83° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2595).

Benzylacetoxim $C_{10}H_{13}NO = (CH_3)_2.C:N.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.) Acetoxim $(CH_3)_2.C:N.OH$ mit der Lösung von (1 Atom) Natrium in absolutem Alkohol und (1 Mol.) Benzylchlorid (JANNY, *B.* 16, 174). Man digerirt das Gemisch einige Stunden lang auf dem Wasserbade, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung verdunstet man und destillirt den Rückstand mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. — Angenehm riechendes Oel. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Absorbirt trockenes Salzsäuregas unter Bildung einer öligen Verbindung, die von Wasser rasch zerlegt wird. Zerfällt, beim Aufkochen mit konc. HCl, in Aceton und salzsaures Benzylhydroxylamin.

3. Basen $C_8H_{11}N$.

Derivate des Aethylbenzols. 1. ***o-Aminoäthylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von o-Nitroäthylbenzol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 209). — *D.* Man reducirt rohes (nicht fraktionnirtes) Nitroäthylbenzol mit Eisenfeile und Essigsäure (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 208), kocht das Gemisch der erhaltenen beiden Aminoäthylbenzole mit der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid, übergiefst die Acetylderivate mit viel Wasser und leitet Wasserdampf ein, bis die Flüssigkeit sich milchig zu trüben beginnt. Dann giefst man die wässerige Lösung ab und behandelt den Rückstand wiederholt, in der gleichen Weise, mit Wasser und Wasserdampf. Aus den wässerigen Lösungen scheidet sich zunächst das p-Acetaminoäthylbenzol ab, das man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt. Das aus den Filtraten, beim Koncentriren, auskrystallisirende o-Acetylaminoäthylbenzol wird einige Male aus Wasser umkrystallisirt (PAUKSCH, *B.* 17, 767, 2801). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 215—216° (kor.). Spec. Gew. = 0,983 bei 22°. Liefert, beim Erhitzen mit Arsensäure oder mit $HgCl_2$, eine schmutzig violette Färbung. — $C_8H_{11}N.HNO_3$.

Acetylaminoäthylbenzol $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Schmelzp.: 111—112° (PAUCKSCH, *B.* 17, 768). Siedep.: 304—305° (BEILSTEIN, KUHLBERG). In Wasser leichter löslich als die isomere p-Verbindung.

Phenäthylsenföl $C_9H_9NS = CS.N.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Diphenäthylthioharnstoff mit Phosphorsäure (PAUCKSCH, *B.* 17, 2802). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 240—245°.

Diphenäthylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS[NH.C_6H_4(C_2H_5)]_2$. *B.* Aus o-Aminoäthylbenzol, Alkohol, CS_2 und etwas Kali (PAUCKSCH, *B.* 17, 768). — Nadeln. Schmelzpunkt: 141—142°.

2. ***m-Aminoäthylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von m-Nitroäthylbenzol (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 211). — Flüssig. Siedep.: 214—215°; spec. Gew. = 0,9896 bei 0°. — Das **Acetylderivat** schmilzt bei 24—25° und siedet bei 312—313°.

3. ***p-Aminoäthylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von p-Nitroäthylbenzol (BEILSTEIN, KUHLBERG). Beim Erhitzen von salzsaurem Aethylanilin auf 300—330° (HOFMANN, *B.* 7, 527). Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Anilin, Aethylalkohol und $ZnCl_2$ auf 280° (BENZ, *B.* 15, 1647). Man reinigt die Base durch Darstellung des Sulfates. Das Acetylderivat entsteht, neben Chinaldin, beim Erhitzen von Acetäthylanilid $C_6H_5.N(C_2H_5).C_2H_3O$ mit Chlorzink auf 250—260° (PICTET, BUNZL, *B.* 22, 1849). — Erstarrt bei —8 bis —10° blätterig und schmilzt bei —5° (PAUCKSCH, *B.* 17, 2801). Siedep.: 216—216,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,975 bei 22°. — $C_8H_{11}N.HCl$. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Grofse Blätter (charakteristisches Salz). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in verd. H_2SO_4.

3-Nitroaminoäthylbenzol $C_8H_{10}N_2O_2 = C_2H_5.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Nitroacetaminoäthylbenzol mit konc. HCl (PAUCKSCH, *B.* 17, 770). — Gelbrothe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—47°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Ligroïn. Die Salze geben an Wasser alle Säure ab.

3,5-Dinitroaminoäthylbenzol $C_8H_9N_3O_4 = C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dinitroacetaminoäthylbenzol mit koncentrirter Salzsäure (PAUCKSCH, *B.* 17, 769). — Dunkel orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Aether.

Nitrosomethylaminoäthylbenzol $C_9H_{12}N_2O = C_2H_5.C_6H_4.N(NO).CH_3$. *B.* Beim Versetzen, unter Eiskühlung, einer Lösung von 10 g Dimethylaminoäthylbenzol in 22 g HCl (von 22° B.) und 25 g H_2O mit der Lösung von 6 g $NaNO_2$ (HEUMANN, WIERNIK, *B.* 20, 2423). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, unlöslich in verd. Säuren. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in eine Hydrazinbase (?) verwandelt, deren Acetylderivat bei 68° schmilzt.

Dimethylaminoäthylbenzol $C_{10}H_{15}N = C_2H_5.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Hexamethyl-p-Leukanilin, bei 14 tägigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Glykol $C_2H_4(OH)_2$ mit 2 Mol. Dimethylanilin und 100 g $ZnCl_2$ (HEUMANN, WIERNIK, *B.* 20, 2422). Man übersättigt mit Natronlauge, destillirt das Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um. Die ausgeschiedenen Krystalle erwärmt man mit Alkohol, wobei sich das Dimethylaminoäthylbenzol zuerst löst. — Spiefse oder lange, dreikantige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Aether, in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton. Wird von Chromsäuregemisch zu Chinon oxydirt. Mit salpetriger Säure entsteht Nitrosomethylaminoäthylbenzol.

Trimethylaminoäthylbenzoljodid $C_{11}H_{18}NJ = C_8H_9.N(CH_3)_3J$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von Aminoäthylbenzol mit Methyljodid (HOFMANN).

Acetylaminoäthylbenzol $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 94°; Siedep.: 315—317° (BEILSTEIN, KUHLBERG).

3-Nitroacetaminoäthylbenzol $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_2H_5.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in eine stark gekühlte eisessigsaure Lösung von Acetaminoäthylbenzol (PAUCKSCH, *B.* 17, 769). — Lange, hellgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—47°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwieriger in Ligroïn.

3,5-Dinitroacetaminoäthylbenzol $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintragen von Acetaminoäthylbenzol in, auf —12° abgekühlte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (PAUCKSCH, *B.* 17, 768). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—182°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Aether.

Diphenäthylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NH.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Zusammenbringen von p-Aminoäthylbenzol mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol (PAUCKSCH, *B.* 17, 2804). — Lange, breite, durchsichtige Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 217°.

Phenäthylsenföl $C_9H_9NS = CS.N.C_6H_4.C_2H_5$. *D.* Man kocht 1 Thl. Diphenäthylthioharnstoff 4 Min. lang mit $2^1/_2$ Thln. Phosphorsäure (mit 62—63% P_2O_5), giebt dann Salzsäure hinzu und destillirt das Phenäthylsenföl ab (MAINZER, *B.* 16, 2020). — Erstarrt nicht im Kältegemisch aus NaCl und Schnee. Siedep.: 255,5—256°.

Diphenäthylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Aminoäthylbenzol, CS_2 und Alkohol (MAINZER, *B.* 16, 2019). — Blätter oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (PAUCKSCH, *B.* 17, 768).

Phenylphenäthylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylphenylsenföl und Anilin (MAINZER, *B.* 16, 2020). — Blätter (aus Weingeist).

Schmelzp.: 103—104°. Sehr reichlich löslich in warmem Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäurelösung, in Phenylsenföl, Phenäthylsenföl, Anilin und Aminoäthylbenzol.

4. ***1¹-Aminoäthylphen (α-Phenyläthylamin)*** $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Beim Behandeln der 35° warmen Lösung von 12 g Acetophenonphenylhydrazon $CH_3.C(C_6H_5).N.NH.C_6H_5$ in 50 g Alkohol (von 96%) mit 325 g Natriumamalgam (von 2½%) und genügend Eisessig (Tafel, *B.* 19, 1929). Aus Acetophenonoxim, gelöst in Eisessig, und Natriumamalgam (Kraft, *B.* 23, 2783). Durch Reduktion einer alkalischen Lösung von 1¹-Nitroäthylbenzol mit Zinkstaub (M. Konowalow, *Ж.* 25, 529). — Flüssig. Siedep.: 182—185° bei 741 mm; 187,5° (i. D.) bei 763 mm (T., *B.* 22, 1856). Spec. Gew. = 0,9395 bei 15° (Michaelis, Linow, *B.* 26, 2167). Löst sich in 24 Thln. Wasser von 20°. Zieht sehr begierig CO_2 an. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 158°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $(C_8H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Derbe Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 238°. Fast unlöslich in absol. Alkohol.

α-Phenyläthylthionaminsäure $C_8H_{11}NSO_2 = C_6H_5.CH(NH.SO_2H).CH_3$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine ätherische Lösung von 1¹-Aminoäthylphen (Michaelis, Linow, *B.* 26, 2168). — Niederschlag.

Thionylphenyläthylamin $C_8H_9NSO = C_6H_5.CH(N:SO).CH_3$. Flüssig. Liefert bei 200° Acetophenon (Michaelis, Linow, *B.* 26, 2167).

Phenyl-α-Phenyläthylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.CH(CH_3).C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 106° (Michaelis, Linow, *B.* 26, 2168).

Di-α-Phenyläthylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS[NH.CH(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1¹-Aminoäthylphen mit CS_2 und Alkohol (Michaelis, Linow, *B.* 26, 2168). — Schmelzp.: 163°.

5. ***ω-Phenyläthylamin, 1²-Aminoäthylphen*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ mit Zink und Salzsäure (Spica, Colombo, *G.* 5, 124; Bernthsen, *A.* 184, 304; Spica, *J.* 1879, 440) oder mit Alkohol und Natrium (Ladenburg, *B.* 19, 783). Beim Behandeln einer, durch Eisessig sauer gehaltenen, alkoholischen Lösung von Phenylacetoxim $C_6H_5.CH_2.CH:N.OH$ mit Natriumamalgam (Bischler, Napieralski, *B.* 26, 1905). Aus Amygdalin, Hydrocyanbenzaldehyd $2C_7H_6O.HCN$ (Fileti, Piccini, *B.* 12, 1700) oder rohem Kirschlorbeeröl mit Zink und Salzsäure (Fileti, *B.* 12, 297). Bei raschem Erhitzen von Phenylalanin $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (Erlenmeyer, Lipp, *A.* 219, 202; vgl. Schulze, Barbieri, *J. pr.* [2] 27, 346; *B.* 14, 1788; 16, 1713). Beim Behandeln von (1 Mol.) Phenylpropionsäureamid mit (1 Mol.) Brom und (4 Mol.) Kalilauge (Hofmann, *B.* 18, 2740). Man verfährt wie bei der Darstellung von Benzylamin (S. 513) (Hoogewerff, Dorp, *R.* 5, 254). — Flüssig (Fileti, Piccini, *B.* 12, 1308). Siedep.: 197—198° bei 753,7 mm (Hofmann; B., N.). Spec. Gew. = 0,9580 bei 24,4°/4°; Mol.-Brechungsvermögen = 64,05 (Eykman, *R.* 12, 186). Ziemlich löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Zieht CO_2 an. Das salzsaure Salz zerfällt, bei der trocknen Destillation, in Styrol, Salmiak und $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.NH.HCl$ (F., P.).

$C_8H_{11}N.HCl$. Trimetrische (Haushofer, *J.* 1883, 703) Blätter oder Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 217° (F.). 100 Thle. Wasser von 14° lösen 79,5 Thle. Salz (F., P., *B.* 12, 1700); leicht löslich in Alkohol. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag aus seideglänzenden Blättchen bestehend (aus alkoholischen Lösungen der Komponenten). Fast unlöslich in kaltem Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser; in heifsem Wasser löslicher als in heifsem Alkohol. Unlöslich in Aether. — Das Carbonat schmilzt bei 101—104° (F., P., *B.* 12, 1700); 105° (E., L.). Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Dioxalat $C_8H_{11}N.C_2H_2O_4$. Niederschlag (Hoogewerff, Dorp, *R.* 7, 373). Schmilzt bei 181°. Geht, mit warmem Alkohol, zum Theil ins neutrale Salz über. — Oxalat $(C_8H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen (H., D.). Schmelzp.: 218°.

Bromphenyläthylamin $C_8H_{10}BrN = C_6H_4Br.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Phenyläthylamin, beim Behandeln von Phenylpropionsäureamid mit Brom und Kalilauge (Hofmann, *B.* 18, 2740). — Flüssig. Siedep.: 252—254°. — $C_8H_{10}BrN.HCl$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). In Wasser schwerer löslich als salzsaures Phenyläthylamin.

Aethylphenyläthylamin $C_{10}H_{15}N = C_8H_9.NH(C_2H_5)$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz $(C_8H_9.NH.C_2H_5).HBr$ scheidet sich auf Zusatz von Aethylbromid zu einer Lösung von Phenyläthylamin in $CHCl_3$ aus (Bernthsen, *A.* 184, 308). Es krystallisirt in grofsen Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Das freie Aethylphenyläthylamin krystallisirt in Blättchen. — $[C_8H_9.NH(C_2H_5).HCl]_2.PtCl_4$.

Diphenyläthylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *B.* Entsteht, neben Mono- und Triphenyläthylamin, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *G.* 9, 560). Das salzsaure Salz entsteht bei der trockenen Destillation von salzsaurem Phenyläthylamin (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1308). $2C_8H_9.NH_2.HCl = (C_8H_9)_2NH.HCl + NH_4Cl$. Aus 1²-Chloräthylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$ und NH_3 (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 525). — Flüssig. Siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb 360°; Siedep.: 335—337° bei 603 mm (S.). Sehr wenig löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende Schüppchen. Schmilzt, bei langsamem Erwärmen, bei 259—260° und bei raschem Erhitzen bei 265°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr wenig in Aether. Löslich in 100 Thln. Wasser von 14° (F., P., *B.* 12, 1700). — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelb, mäſsig löslich in Wasser.

Triphenyläthylamin $C_{24}H_{27}N = N(C_8H_9)_3$. *B.* Entsteht, neben Mono- und Diphenyläthylamin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *G.* 9, 564). Zur Trennung fällt man die alkoholische Lösung der salzsauren Salze aller drei Basen fraktionnirt mit Aether. Erst fällt das Salz der sekundären und zuletzt das der tertiären Base aus. — Oel. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{24}H_{27}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 137—138°. Wenig löslich in Wasser, mäſsig in kochendem Benzol, leicht in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Phenyläthylthionaminsäure $C_8H_{11}NSO_3 = C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine ätherische Lösung von 1²-Aminoäthylphen (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2166). — Pulveriger Niederschlag. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — 1²-Aminoäthylphensalz $C_8H_{11}N.C_8H_{11}NSO_3$. Rhombische Prismen. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser.

Thionyl-1²-Aminoäthylphen $C_8H_9NSO = C_6H_5.CH_2.CH_2.N:SO$. Gelbes aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 170—173° bei 25 mm (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2166).

Formylderivat $C_9H_{11}NO = C_8H_9.NH.CHO$. Oel. Siedep.: 205° bei 15 mm (BISCHLER, NAPIERALSKI, *B.* 26, 1908).

Acetylderivat $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH.C_2H_3O$. Zu Nadeln erstarrendes Oel. Schmelzpunkt: 42—44°, Siedep.: 305—306° bei 725 mm (B., N.). Schmelzp.: 51° (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2167). Liefert mit P_2O_5 α-Methyldihydroisochinolin.

Phenyläthylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH(C_8H_9)$. Lange, flache Prismen. Schmelzp.: 112° (SPICA, *G.* 9, 567). Mäſsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Wasser und in Alkohol.

Diphenyläthylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = NH_2.CO.N(C_8H_9)_2$. Sehr feine, lange Prismen. Schmelzp.: 108—109° (SPICA, *G.* 9, 568). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Phenyläthylsenföl $C_9H_9NS = C_8H_9.N.CS$. Dickflüssiges Oel (NEUBERT, *B.* 19, 1825).

Phenyläthylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH_2.CS.NH.C_8H_9$. *B.* Beim Abdampfen von salzsaurem Phenyläthylamin mit KSCN (NEUBERT, *B.* 19, 1822). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Unlöslich in H_2O leicht löslich in Alkohol und Aether.

ab-Phenyl-Phenyläthylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 106° (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2167).

Diphenyläthylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.C_8H_9)_2$. Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 84° (NEUBERT, *B.* 19, 1824). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

Acetyldiphenyläthylthioharnstoff $C_{19}H_{22}N_2SO = NH(C_8H_9).CS.(NC_8H_9, C_2H_3O)$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenyläthylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NEUBERT, *B.* 19, 1824). — Prismen. Schmelzp.: 73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heiſsem H_2O.

Phenyläthylallophansäureäthylester $C_{12}H_{16}N_2O_3 = NH(C_8H_9).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 1½stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenyläthylharnstoff mit 1 Mol. Chlorameisensäureäthylester (NEUBERT, *B.* 19, 1825). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Phenyläthylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}N_2SO = C_8H_9N.CS\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{11}H_{12}N_2SO.HCl$ entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenyläthylthioharnstoff mit Chloressigsäure (NEUBERT, *B.* 19, 1823). — Das Hydrochlorid bildet Krystalle, die bei 188° zu einer hellrothen Flüssigkeit schmelzen. Es löst sich sehr leicht in heiſsem Alkohol und Wasser.

Diphenyläthyloxamid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180° (NEUBERT, *B.* 19, 1826). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Derivate des 1,2-Xylols.

1. ***(v)-o-Xylidin, 3-Aminoxylol (1,2)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Dibrom-1,2-3-Xylidin mit Natriumamalgam (TÖHL, *B.* 18, 2562). Beim Behandeln von 3-Nitro-1,2-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2671). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 223° (i. D.) bei 739 mm; spec. Gew. = 0,991 bei 15° (N., F.). Liefert, mit Chromsäuregemisch, o-Xylochinon. — $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$. Grofse, glänzende Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 11,2 Thle. Salz (NÖLTING, PICK, *B.* 21, 3153). — $C_8H_{11}N.HNO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,6 Thle. Salz (N., P.). — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Grofse, blätterige Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,4 Thle. (N., P.).

4,5-Dibromxylidin $C_8H_9Br_2N = (CH_3)_2.C_6HBr_2.NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4,5-Dibrom-o-Xylol mit Essigsäure und Eisen (TÖHL, *B.* 18, 2562). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Nitroxylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$. a. ***6-Nitroderivat.*** *B.* Entsteht, neben 4-Nitro-1,2-3-Xylidin, aus (3 g) 1,2-3-Xylidin, gelöst in (30 g) Vitriolöl und einem Gemisch aus (1 g) Salpetersäure (von 80%) und (10 g) Vitriolöl bei 0° (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 567). Man trennt die beiden Isomeren mechanisch. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°.

b. ***4-Nitroderivat.*** *B.* Siehe das 6-Nitroderivat (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 567). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°.

Methylxylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.CH_3$. *B.* Bei 15 stündigem Kochen des Acetylderivates $C_{11}H_{15}NO$ (s. u.) mit Schwefelsäure (1 Thl. $H_2SO_4 + 1^1/_2$ Thle. Wasser) (MENTON, *A.* 263, 321). — Oel. Siedep.: 222—223°. — $C_9H_{13}N.HCl$. Feine Nadeln. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). — $C_9H_{13}N.H_2SO_4$.

6-Nitrosomethylxylidin $C_9H_{12}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_2(NO).NH.CH_3$. *B.* Man versetzt eine auf 0° gekühlte, salzsaure Lösung von Methylxylidin mit $NaNO_2$, so lange noch ein öliger Niederschlag entsteht, und schüttelt die Lösung mit Aether. Die über $CaCl_2$ entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol + Aether gelöst und die Lösung einige Stunden stehen gelassen (MENTON, *A.* 263, 323). — Grüne, stahlglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$.

Dimethylxylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt (5 g) 1,2-3-Xylidinhydrochlorid mit Holzgeist 10 Stunden lang auf 180—190° und kocht das Produkt zwei bis drei Stunden lang mit CH_3J (MENTON, *A.* 263, 328). Man destillirt das Produkt im Dampfstrome; hierbei geht Dimethylxylidin über, während im Rückstand $C_8H_9.N(CH_3)_3J$ bleibt. — Oel. Siedep.: 199—200°. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Trimethylxylidinjodid $C_{11}H_{18}NJ = (CH_3)_2.C_6H_3.N(CH_3)_3J$. *B.* Siehe Dimethylxylidin (MENTON, *A.* 263, 328). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in Dimethylxylidin und CH_3J. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Natronlauge.

Aethylxylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.C_2H_5$. Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 227—228° (MENTON, *A.* 263, 325). — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Krystallinisch. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

6-Nitrosoäthylxylidin $C_{10}H_{14}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_2(NO).NH.C_2H_5$. *B.* Wie bei 6-Nitrosomethylxylidin (MENTON, *A.* 263, 327). — Feine, grüne Blättchen mit braunem Reflex (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. — $C_{10}H_{14}N_2O.HCl$. Feine, gelbe Nadeln.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH.C_2H_3O$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 131° (TÖHL, *B.* 18, 2562); 134° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2671). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol.

Acetmethylxylid $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_2.C_6H_3.N(CH_3).C_2H_3O$. *B.* Man erhitzt trocknes Acetxylid mit (6—7 Thln.) Xylol und (etwas mehr als 1 Atom) Natrium 2—3 Stunden lang auf 140° und erwärmt das erkaltete Produkt mit (1 Mol.) CH_3J auf dem Wasserbade (MENTON, *A.* 263, 317). Man schüttelt die Lösung mit warmer konc. Salzsäure. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird, beim Kochen mit konc. Salzsäure oder mit alkoholischem Natron, nicht verseift. — $(C_{11}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $(C_{11}H_{15}NO)_2.HCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 173°.

Acetäthylxylid $C_{12}H_{17}NO = (CH_3)_2.C_6H_3.N(C_2H_5).C_2H_3O$. Bleibt bei —18° flüssig. Siedet gegen 268° (MENTON).

2. ***(a)-o-Xylidin, 4-Aminoxylol (1,2)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-1,2-Xylol mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, *B.* 17, 160). Beim Erhitzen von salzsaurem m-Toluidin mit Holzgeist auf 250° (LIMPACH, *B.* 21, 646). Beim Erhitzen von 1,2-4-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$ mit Bromzinkammoniak und NH_4Br auf 300—310° (MÜLLER, *B.* 20, 1040). — Glasglänzende, rautenförmige Tafeln oder grofse, monokline Krystalle. Schmelzp.: 49°. Siedep.: 226°. Spec. Gew. = 1,0755 bei 17,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, mäfsig leicht in Ligroïn. Wird durch Chlorkalk nicht gefärbt. Die Lösungen der Salze färben Fichtenholz intensiv gelb. Beim Erhitzen des salzsaurenSalzes mit Holzgeist auf 300—320° entsteht 1,2,4-5-Pseudocumidin (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2680). — $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$. Lange, sehr dünne Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4 Thle. Salz (NÖLTING, PICK, *B.* 21, 3153). — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 5,6 Thle. (N., P.).

5-Chlor-1,2-4-Xylidin $C_8H_{10}ClN = (CH_3)_2C_6H_2Cl.NH_2$. Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 88° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 34). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Nitroxylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$. a. ***6-Nitroderivat.*** *B.* Entsteht, neben dem (3- oder) 5-Nitroderivat, aus 1,2-4-Xylidin, gelöst in Vitriolöl, und Salpeterschwefelsäure bei 0° (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 567). Man trennt die beiden Isomeren durch Umkrystallisiren aus Alkohol; zuerst scheidet sich das 3-Nitroderivat aus. — Rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137°.

b. ***3- (oder 5)-Nitroderivat.*** *B.* Siehe das 6-Nitroderivat (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 567). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 80°.

Dixylylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *B.* Aus 1,2-4-Xylenol mit Chlorzinkammoniak und NH_4Br bei 300—310° (MÜLLER, *B.* 20, 1041). — Dickes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 340—345°.

Thionyl-1,2-4-Xylidin $C_8H_9NSO = (CH_3)_2.C_6H_3.N:SO$. Erstarrt bei —9°. Siedep.: 131° bei 20 mm (MICHAELIS, *A.* 274, 235).

Formylxylid $C_9H_{11}NO = C_8H_9.NH.CHO$. Schmelzp.: 52° (LIMPACH, *B.* 21, 646).

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Lange, dünne, glasglänzende Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 99° (JACOBSON, *B.* 17, 161). Aeufserst leicht löslich in Alkohol.

Acet-5-Chlorxylid $C_{10}H_{12}ClNO = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Oxims $CH_3.C(N.OH).C_6H_2Cl(CH_3)_2$ mit H_2SO_4 (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 33). — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°.

3. ***ω-1¹-Aminoxylol(1,2) (o-Xylylamin, o-Tolubenzylamin)*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *D.* 1 Thl. o-Xylylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4.CH_3$ wird mit 3—4 Thln. roher HCl 2 Stunden lang auf 200° erhitzt (STRASSMANN, *B.* 21, 577). Entsteht in sehr geringer Menge, neben einer schwächeren Base C_8H_9N (?), beim Behandeln einer Lösung von 6 g Phtalimid in 150 g Isoamylalkohol mit 12 g Natrium (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 1890). Man trennt die beiden Basen durch Behandeln ihrer ätherischen Lösung mit CO_2, wobei $(C_8H_{11}N)_2CO_2$ sich abscheidet. Durch Reduktion von o-Tolunitril mit Natrium und absol. Alkohol (KRÖBER, *B.* 23, 1026). — Oel. Siedep.: 201° bei 718 mm; 125° bei 105 mm (B., M.); 199,5° (kor.) (KRÖBER). Zieht begierig Wasser und CO_2 an. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_8H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln. Zerfällt oberhalb 170°, ohne zu schmelzen.

2¹-Chlor-1¹-Aminoxylol $C_8H_{10}ClN = CH_2Cl.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorxylylenphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4.CH_2Cl$ mit HCl auf 200° (STRASSMANN, *B.* 21, 581). — $C_8H_{10}ClN.HCl$.

Thionyl-1¹-Aminoxylol $C_8H_9NSO = CH_3.C_6H_4.CH_2.N:SO$. *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) 1¹-Aminoxylol, gelöst in Benzol, mit (1 Mol.) $SOCl_2$ (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2165). — Aromatisch riechendes, unbeständiges Oel. Beim Erhitzen auf 140° entsteht o-Toluylaldehyd.

Acetyl-1¹-Aminoxylol (**o-Xylylacetamid**) $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (STRASSMANN, *B.* 21, 578).

o-Xylylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH.C_8H_9$. Moosähnlich verästelte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173° (STRASSMANN, *B.* 21, 578).

o-Xylylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH_2.CS.NH.C_8H_9$. Feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 167° (STRASSMANN, *B.* 21, 578). Schwer löslich in heifsem Wasser.

o-Dixylylthioharnstoff (**o-Ditolubenzylthioharnstoff**) $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Bei 10 stündigem Erhitzen am Kühler von (2 g) 1¹-Aminoxylol (gelöst in

absol. Alkohol) mit (1,59 g) CS_2 (Kröber, *B.* 23, 1027). — Glasglänzende Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 186—187°.

Derivate des m-Xylols.

1. ***v-m-Xylidin, 2-Amino-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$. *B.* Bei der Destillation von 2-Aminomesitylensäure (1,3-5) mit Kalk (Schmitz, *A.* 193, 179). Durch Reduktion von 2-Nitroxylol (1,3) (Gervingk, *B.* 17, 2430). — Siedep.: 216° (i. D.). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Holzgeist auf 300—320° entsteht glatt Mesidin. Unterscheidet sich vom 1,3-4-Xylidin durch die aufserordentliche Löslichkeit seines Sulfates in Wasser; es wird durch Kochen mit Eisessig schwerer acetylirt und das Acetylderivat wird durch Kochen mit Schwefelsäure (von 25%) nicht zerlegt.

Salze: Nölting, Pick, *B.* 21, 3151. — $C_8H_{11}N.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 9,7 Thle. Salz. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2,2 Thle. — $C_8H_{11}N.H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° über 60 Thle.

4,6 (?)-Dichlor-1,3-2-Xylidin $C_8H_9Cl_2N = (CH_3)_2.C_6HCl_2.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlornitroxylol (gelöst in Alkohol) mit salzsaurem $SnCl_2$ (Claus, Runschke, *J. pr.* [2] 42, 119). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_8H_9Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Braunes Pulver.

4-Nitro-1,3-2-Xylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$. *B.* Aus 1,3-2-Xylidin und Salpeterschwefelsäure bei 0° (Nölting, Stöcklin, *B.* 24, 568). — Schwefelgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 81—82°.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 170°.

4,6-Dinitroxylidin $C_8H_9N_3O_4 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2NH_2$. *B.* Das Acetylderivat entsteht beim Behandeln einer Lösung von (1 Thl.) Acetyl-1,3-2-Xylidin in (10 Thln.) Vitriolöl mit (2 Mol.) rauchender Salpetersäure (Nölting, Stöcklin, *B.* 24, 568). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 177°.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_{10}.N(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 174° (Grevingk, *B.* 17, 2431); 176° (Nölting, Forel, *B.* 18, 2676; 21, 3150). Wird durch Kochen mit konc. HCl oder mit Schwefelsäure (von 25%) nicht zerlegt, wohl aber durch Erhitzen mit Schwefelsäure (von 70—75%) auf 200°.

4,6-Dinitroacetxylid $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_6[CH_3.NH(C_2H_3O).CH_3.NO_2.H.NO_2]$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—226° (N., St.).

2. ***a-m-Xylidin, 4-Amino-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$. *B.* Beim Reduciren von 4-Nitro-m-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (Deumelandt, *A.* 144, 273; Grevingk, *B.* 17, 2430). Aus Dinitro-m-Xylol durch Ueberführung in 4-Nitroxylol und Reduktion des Letzteren (Tawildarow, *Z.* 1870, 418). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit Holzgeist auf 300° (Hofmann, *B.* 9, 1295). Beim Glühen von 4-Aminomesitylensäure (1,3-5) mit Kalk (Schmitz, *A.* 193, 177). Beim Erhitzen von 1,3-4-Xylenol mit Chlorzinkammoniak und NH_4Br auf 310—320° (Müller, *B.* 20, 1041). Entsteht, neben Mesidin, durch Erhitzen von salzsaurem o- oder p-Toluidin mit 1 Mol. Holzgeist auf 300° (Limpach, *Bl.* 21, 641). Darstellung aus käuflichem Xylidin: s. p-Xylidin (S. 546). Man erhitzt die m-Xylidinsulfonsäure mit 5 Thln. Salzsäure, im Rohr, auf 160—180°. Man mischt 4 Thle. käuflichen Xylidins mit 1 Thl. Eisessig und filtrirt, nach 24 Stunden, das auskrystallisirte m-Xylidinacetat ab (Limpach, *B.* 20, 871). — Flüssig. Siedep.: 212°. Spec. Gew. = 0,9184 bei 15° (Hofmann). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Holzgeist auf 300—320° entsteht glatt Aminomesitylen. Eine essigsaure Lösung von Xylidin erzeugt auf einem mit Chlorchinonimid getränkten Papiere, nach $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde, einen rothbraunen Fleck (Witt, *Chem. Ind.* 1887, Nr. 1). — $C_8H_{11}N.HCl$. Monokline Prismen. In kaltem Wasser schwer löslich (Schmitz). Krystallisirt auch mit $\frac{1}{2}H_2O$ in Tafeln (Städel, Hölz, *B.* 18, 2920). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_8H_{11}N.HBr$. Tafeln oder Säulen (Städel, *B.* 16, 28; 18, 2920). Trimetrische Krystalle (Bertram, *J.* 1882, 368). — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Rhombische Tafeln. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Würfel (Städel, Hölz). — Vom oxalsauren Salze lösen 100 Thle. Wasser bei 18° 3,319 Thle.

Additionsprodukte mit $ZnBr_2$, ZnJ_2, $CdBr_2$, CdJ_2, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$: Leeds, *J.* 1882, 504. — $(C_8H_{11}N)_2.ZnCl_2$ (bei 120°). Niederschlag (Lachowicz, Bandrowski, *M.* 9, 513).

Derivate: Hofmann.

Chlorxylidin $C_8H_{10}ClN$ (?). *B.* Aus 4-Nitro-m-Xylol mit Zinn und Salzsäure, neben Xylidin (Tawildarow, *Z.* 1870, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 89°.

5-Bromxylidin $C_8H_{10}BrN = (CH_3)_2.C_6H_2Br.NH_2$. *B.* Beim Bromiren von Acetxylid u. s. w. (Genz, *B.* 3, 225). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.:

96—97°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Bromxylol (WROBLEWSKI, *A.* 192, 215).

Dibromxylidin $C_8H_9Br_2N$. *B.* Beim Bromiren von Acetylxylid (GENZ).

Nitroxylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$.

a. ***2-Nitroxylidin.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dinitroxylol (1,3) mit alkoholischem Schwefelammonium (GREVINGK, *B.* 17, 2425). Entsteht auch in kleiner Menge beim Behandeln von 1,3-4-Xylidin mit Salpeterschwefelsäure (GERVINGK, *B.* 17, 2428). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 78°. In Alkohol viel löslicher als 6-Nitroxylidin (1,3-4).

b. ***5-Nitro-1,3-4-Xylidin.*** *B.* Beim Nitriren von Acetxylid (HOFMANN). Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 69° (HOFM.); 76° (WROBLEWSKI, *A.* 207, 91; NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2677). Die Salze werden durch viel Wasser zerlegt.

c. ***6-Nitro-1,3-4-Xylidin.*** *B.* Durch partielle Reduktion von Dinitro-m-Xylol (Schmelzp.: 93°) (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 18). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. 1,3-4-Xylidin in 10 Thln. Vitriolöl mit koncentrirter Salpetersäure (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 265). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. — $(C_8H_{10}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. — Oxalat $(C_8H_{10}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$.

Dimethylxylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Xylidinhydrobromid mit Holzgeist (BAUR, STÄDEL, *B.* 16, 32). — Flüssig. Siedep.: 203—205°. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Krystalle.

Benzylxylidin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.NH.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 200—210° (JABLIN, *Bl.* [3] 6, 21).

Benzylnitroxylidin $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Man vermischt bei 5—10° eine Lösung von Benzylxylidin in Vitriolöl mit einem Gemisch aus 3 Thln. H_2SO_4 (von 66° B.) und 2 Thln. rauchender HNO_3 (JABLIN, *Bl.* [3] 7, 52). — Orangegelb.

Methylbenzylxylidin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5.CH_2.N(CH_3).C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 205 bis 210° (JABLIN).

Dixylylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *B.* Aus 1,3-4-Xylenol, Bromzinkammoniak und NH_4Br bei 310—320° (MÜLLER, *B.* 20, 1042). — Oel. Siedep.: 305—310°.

Aethylenxylyldiamin $C_{10}H_{16}N_2 = NH_2.C_2H_4.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von m-Xylidoäthylphtalimid mit dem (7fachen Vol.) konc. Salzsäure (NEWMAN, *B.* 24, 2197). — Oel. Siedep.: 273—275°. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 173°. — $C_{10}H_{16}N_2.HCl.PtCl_4$. Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Pikrat schmilzt bei 141°.

Dixylylguanidin $C_{17}H_{21}N_3 = NH.C(NH.C_8H_9)_2$. *B.* Beim Behandeln von ab-Dixylylthioharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und PbO (HOFMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—158°. Unlöslich in Wasser.

Thionyl-1,3,4-Xylidin $C_8H_9NSO = (CH_3)_2C_6H_3.N:SO$. Hellgelbes Oel. Siedep.: 238°; spec. Gew. = 1,149 bei 14° (MICHAELIS, *A.* 274, 233). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Thionylfluorxylidin $C_8H_8FlNSO = (CH_3)_2.C_6H_2Fl.N:SO$. Oel. Siedep.: 144° (MICHAELIS, *A.* 274, 236).

Dichlorsilicondixylyldiamid $C_{16}H_{20}Cl_2N_2Si = SiCl_2(NH.C_8H_9)_2$. *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von $SiCl_4$ und Xylidin (HARDEN, *Soc.* 51, 44). — Gleicht der analogen Anilinverbindung.

Formylxylid $C_9H_{11}NO = C_8H_9.NH(CHO)$. Glänzende Blätter oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114° (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1011). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Thioformoxylid $C_9H_{11}NS = C_8H_9.NH(CHS)$. *B.* Durch $^1/_2$stündiges Erhitzen von 25 g Formoxylid mit 16 g P_2S_5 (GUDEMAN, *B.* 21, 2549). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2677). Leicht löslich in Alkohol.

Diacetxylid $C_{12}H_{15}NO_2 = C_8H_9.N(C_2H_3O)_2$. Dicke Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60° (WALLACH, *A.* 258, 330). Aeufserst löslich in Benzol.

Thioacetxylid $C_{10}H_{13}NS = C_8H_9.NH(C_2H_3S)$. *B.* Aus (10 g) Acetxylid und (6 g) P_2S_5 bei 100° (GUDEMAN, *B.* 21, 2551). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (JACOBSON, NEY, *B.* 22, 907).

Dibromacetxylid $C_{10}H_{11}Br_2NO = (CH_3)_2.C_6HBr_2.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Acetxylid und 2 Mol. Brom (GENZ, *B.* 3, 226). — Krystalle. Unlöslich in Wasser.

Acetnitroxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH.C_2H_3O$. a. ***2-Nitroderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 149° (GREVINGK, *B.* 17, 2425).

b. ***5-Nitroderivat.*** *D.* Man trägt Acetxylid in eine Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher und 5 Thln. rauchender Salpetersäure ein (HOFMANN). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172—173°.

c. ***6-Nitroderivat.*** *B.* Entsteht, neben sehr wenig des 5-Nitroderivates, beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Acetxylid in 10 Thln. Vitriolöl mit konc. HNO_3 (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 266). — Nadeln. Schmelzp.: 159—160° (GREVINGK, *B.* 17, 2425).

Diacetyl-6-Nitroxylid $C_{12}H_{14}N_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 115° (AHRENS, *A.* 271, 16).

Xylylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH(C_8H_9)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (GENZ). Unlöslich in Wasser.

Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NH.C_8H_9)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 3 Thln. Xylidin (GENZ). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 263° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 526). Schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ u. s. w.

Xylylsenföl $C_9H_9NS = CS.N.C_8H_9$. Krystalle (HOFMANN). Schmelzp.: 31,5° (WERNER, *Soc.* 59, 405).

Xylylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH_2.CS.NH.C_8H_9$. Schmelzp.: 176° (HECTOR, *B.* 23, 368). Leicht löslich in Alkohol.

ab-Benzylxylylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = NH(C_8H_9).CS.NH.CH_2.C_6H_5$. Dünne, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (DIXON, *Soc.* 59, 558).

Dixylylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.C_8H_9)_2$. *B.* Aus Xylidin und CS_2 (HOFMANN). — Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

m-Xylylcarbaminthiomilchsäure $C_{12}H_{15}NSO_3 = C_8H_9.NH.CO.S.CH_2.CH_2.CO_2H$. Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 149,5° (LANGLET, *Privatmitth.*).

m-Xylyldiacitetrahydromazthin $C_{12}H_{13}NSO_2 = C_8H_9.N\left\langle{CO - S \atop CO.CH_2}\right\rangle CH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134,5° (LANGLET).

Methylxylylthiohydantoïn $C_{12}H_{14}N_2SO = CS\left\langle{N[C_6H_3(CH_3)_2].CO \atop NH \quad (CH_3).CH}\right.$. *B.* Aus 1,3-Xylyl-4-Senföl, Alanin, Kali u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3282). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol.

Oxalylxylidsäure $C_{10}H_{11}NO_3 + H_2O = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.C_2O_2.OH + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) 1,3-4-Xylidin mit (1 Mol.) äthyloxalsaurem Kali auf 180—190° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 744). — Nadeln (aus Wasser). Sublimirt zum Theil bei 85°. Schmilzt unter Zersetzung bei 128—129°. — $Ca.(C_{10}H_{10}NO_3)_2$ (bei 110°). Nadeln. — Ag.Ā. Breite Nadeln (aus Wasser).

Oxalylxylid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. *B.* Beim Erhitzen von oxalsaurem 1,3-4-Xylidin auf 200—226° (GENZ, *B.* 3, 227). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 204° (G.); 210° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 746). Unlöslich in Alkohol.

Xylylglycin $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von (2 Mol.) 1,3-4-Xylidin mit (1 Mol.) Chloressigsäure und Wasser (EHRLICH, *B.* 16, 205). — Flache, schief abgestumpfte Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 132—134°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren.

Xylylglycinxylid $C_{18}H_{22}N_2O = C_8H_9.NH.CH_2.CO.NH(C_8H_9)$. *B.* Bei ½ stündigem Kochen von (1 Mol.) Chloressigester mit (2 Mol.) Xylidin (EHRLICH, *B.* 16, 206). — Derbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Verbindung $C_{13}H_{20}N_2SO_2 = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CS.NH.CH_2.CH(OH).OC_2H_5$. *B.* Man löst Acetalyl-m-Xylylharnstoff (s. u.) in stark gekühltem Vitriolöl und giefst die Lösung in Eiswasser (MARCKWALD, *B.* 25, 2370). Man fällt die saure Lösung mit NH_3. — Stäbchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether u. s. w. Verbindet sich mit Säuren unter Austritt von H_2O. — **Pikrat** $C_{13}H_{18}N_2SO.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$, schwer in Alkohol u. s. w.

Acetalyl-m-Xylylthioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2SO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.CS.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus 1,3-4-Xylylsenföl und Aminoacetal (MARCKWALD, *B.* 25, 2366). — Krystallinisch erstarrendes Oel. Schmelzp.: 53°. Sehr wenig löslich in Ligroïn. Vitriolöl erzeugt die Verbindung $C_{13}H_{20}N_2SO_2$ (s. o.). — **Pikrat** $C_{15}H_{24}N_2SO_2.C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 147—148°.

Oenantholxylidin $C_7H_{14}O.C_8H_{11}N$. *D.* Aus Oenanthol und Xylidin wie die analoge Anilinverbindung (S. 445) (LEEDS, *B.* 16, 288). — Aromatisch riechendes Oel.

3. ***s-m-Xylidin, 5-Amino-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-m-Xylol (WROBLEWSKI, *A.* 207, 95; THÖL, *B.* 18, 362). — Flüssig. Siedep.: 220—221° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9935 bei 0°. — $C_8H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 4,66 Thle. Salz. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4 + H_2O$.

4-Nitroxylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von (1 Thl.) 1,3-5-Xylidin in 10 Thln. Vitriolöl mit der Lösung von 1 Mol. Salpetersäure (von 40° B.) in dem doppelten Gewichte H_2SO_4 (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2679). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dimethylxylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 226,5—227,5° (NÖLTING, *B.* 24, 563).

Formylxylid $C_9H_{11}NO = C_8H_9.NH.CHO$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 76,5° (LIMPACH, *B.* 21, 643).

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Grofse, flache Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 144,5° (W.); 138° (THÖL, *B.* 18, 362); 140,5° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2678).

m-Xylylcarbonimid $C_9H_9NO = (CH_3)_2.C_6H_3.N:CO$. Siedep.: 205° (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1089).

Di-m-Xylylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CO[NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 250—251° (GATTERMANN, CANTZLER).

4. ***1¹-Amino-1,3-Xylol, m-Xylylamin*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Bei 1—2stündigem Erhitzen auf 180—200 von 15 g m-Xylylphtalimid $CH_3.C_6H_4.CH_2.N.C_8H_4O_2$ mit 50—60 ccm konc. HCl (BRÖMME, *B.* 21, 2701). Aus m-Tolylnitromethan $CH_2(NO_2).C_6H_4.CH_3$ mit Sn + HCl (HEILMANN, *B.* 23, 3165). — Flüssig. Siedep.: 201—202° bei 753 mm. — $C_8H_{11}N.HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 212°. — Oxalat $(C_8H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 172°. — Das Pikrat schmilzt bei 156°.

Acetylxylylamin $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH.C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 235—240° (BRÖMME).

Xylylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.CO.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 148° (BRÖMME, *B.* 21, 2703).

Phenylxylylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = C_8H_9.NH.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 131° (BRÖMME). Leicht löslich in Benzol.

Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NH.CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 137° (BRÖMME).

Xylylsenföl $C_9H_9NS = CH_3.C_6H_4.CH_2.N:CS$. Flüssig (BRÖMME, *B.* 21, 2702).

Xylylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.CS.NH_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 112° (BRÖMME, *B.* 21, 2702).

Dixylylthioharnstoff $C_{17}H_{20}NS = CS(NH.CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 97° (BRÖMME).

5. ***m-(?)-Tolylmethylamin, 1¹-Amino-1,3-Xylol(?)*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Di- und Tritolylmethylamin, beim Erhitzen von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 116° (PIEPER, *A.* 151, 129). Der Röhreninhalt wird abfiltrirt (ins Filtrat geht nur ein Theil des Tritolylmethylamins über) und das Ungelöste mit Wasser übergossen, wobei Tritolylmethylamin zurückbleibt, während Mono- und Ditolylmethylamin, an HCl gebunden, in Lösung gehen. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung krystallisirt zuerst salzsaures Ditolylmethylamin. — Stark nach Häringslake riechendes Oel. Siedep.: 196°. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{11}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 185°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Ditolylmethylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_2.NH$. Nach Häringslake riechendes Oel (PIEPER). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zersetzt sich über 210°.
$(C_8H_9)_2NH.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_8H_9)_2NH.HBr$. Schmelzp.: 195—196°.

Tritolylmethylamin $C_{24}H_{27}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_3N$. Oel (PIEPER). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Nicht flüchtig. Wird von Bromwasser in Toluylsäurealdehyd und Ditolylmethylamin zerlegt. — $(C_8H_9)_3N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 212°; 203—204° (JANNASCH, *A.* 142, 303). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in

kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen im trocknen Salzsäurestrome, in Tolylchlorid und Ditolylmethylamin. — $(C_8H_9)_3N.HNO_3$. Schmelzp.: 122° (JANNASCH).

Derivate des p-Xylols.

1. ***p-Xylidin, 2-Amino-1,4-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$. *B.* Beim Reduciren von Nitro-p-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (SCHAUMANN, *B.* 11, 1537). — *D.* Man gieſst (1 Mol.) käufliches Xylidin in rauch. Schwefelsäure (1 Mol. SO_3 enthaltend), erwärmt und gieſst, nach dem Erkalten, in Wasser, wobei m-Xylidinsulfonsäure ausfällt. Das Filtrat neutralisirt man mit Kalk, fällt die Lösung durch Soda und verdunstet zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Salz glüht man, unter Zusatz von etwas Kalk (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2664). — Erstarrt in groſser Kälte und schmilzt dann bei 15,5°. Siedep.: 213,5° (R. MICHAEL, *B.* 26, 39); 215° (i. D.) bei 739 mm: spec. Gew. = 0,980 bei 15° (N., W., F.). Wird von Chromsäuregemisch zu p-Xylochinon oxydirt. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Holzgeist auf 300—320° entsteht Pseudocumidin. Eine eisessigsaure Lösung von p-Xylidin erzeugt auf einem mit Chlorchinonimid getränktem Papiere, nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, einen intensiv schwarzen Fleck (WITT, *Chem. Ind.* 1887, Nr. 1). — $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$. Blätter. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Flache Nadeln. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — Oxalat $(C_8H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$.

5-Chlor-p-Xylidin $C_8H_{10}ClN = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.NH_2$. *B.* Aus Nitro-p-Xylol mit Zinn und Salzsäure, neben p-Xylidin (JANNASCH, *A.* 176, 55). — Blätter (aus Wasssr). Schmelzpunkt: 92—93°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — $C_8H_{10}ClN.HCl + 2H_2O$. Zolllange Nadeln. — Das salpetersaure Salz krystallisirt in groſsen, rhomboëdrischen Tafeln. — $(C_8H_{10}ClN)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Viel schwerer löslich als das salzsaure Salz. — Oxalat $(C_8H_{10}ClN)_2.C_2H_2O_4$. Rhombische Tafeln. Schwerer löslich als das Sulfat.

3,5-Dibrom-1,4-2-Xylidin $C_8H_9Br_2N = (CH_3)_2.C_6HBr_2.NH_2$. *B.* Beim Bromiren von p-Xylidin (NÖLTING, KOHN, *B*, 19, 142). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65°.

5-Nitroso-1,4-2-Xylidin $C_8H_{10}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_2(NO).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitrosoxylenol (1,4-2) mit Salmiak und Ammoniumacetat (PFLUG, *A.* 255, 174). — Grüne Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 169°.

Nitroxylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$. a. ***6-Nitro-2-Amino-1,4-Xylol.*** *B.* Beim Behandeln von 2,6-Dinitro-p-Xylol mit NH_3 und H_2S (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 22). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. — $C_8H_{10}(NO_2)N.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH.C_2H_3O$. Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180° (KOSTANECKI, *B.* 19, 2320).

Aus 2,3-Dinitro-p-Xylol konnte kein Nitroxylidin erhalten werden.

b. ***5-Nitro-2-Amino-1,4-Xylol.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1,4-2-Xylidin in überschüssigem Vitriolöl mit (1 Mol.) Salpetersäure (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2667). Beim Behandeln von 2,5-Dinitro-p-Xylol mit alkoholischem Schwefelammonium (KOSTANECKI, *B.* 19, 2319). — Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

3,5-Dinitroxylidin $C_8H_9N_3O_4 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Trinitro-p-Xylol mit alkoholischem NH_3 (NÖLTING, GEISSMANN, *B.* 19, 145). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 202—203°.

Methyl-p-Xylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.CH_3$. *B.* Bei zweistündigem, gelindem Erwärmen von (100 g) Formoxylid mit einer Lösung von (33 g) KOH in (600 g) Alkohol und (120 g) CH_3J (PFLUG, *A.* 255, 172). — Gelbliches Oel. Siedep.: 225—227° bei 735 mm; spec. Gew. = 0,962.

p-Methylxylylnitrosamin $C_9H_{12}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_3.N(CH_3).NO$. *B.* Beim Eintragen einer konc. Lösung von (30 g) $NaNO_2$ in eine gekühlte Lösung von (60 g) Methyl-1,4-2-Xylidin in verd. Schwefelsäure und (500 ccm) Wasser (PFLUG, *A.* 255, 172). — Oel.

p-Nitroso-p-Methylxylidin $C_9H_{12}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_2(NO).NH.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von p-Methylxylylnitrosamin $C_8H_9.N(NO).CH_3$ in absol. Aether mit (1 Thl.) alkoholischer Salzsäure (PFLUG, *A.* 255, 172). — Grüne Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 164°. Siedendes Natron spaltet in Methylamin und p-Nitrosoxylenol.

Benzyl-p-Xylidin $C_{15}H_{17}N = C_8H_9.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzyliden-p-Xylidin, gelöst in absol. Alkohol, mit Natriumamalgam (PFLUG, *A.* 255, 169). — Oel. Siedep.: 320—325°.

Thionyl-1,4-2-Xylidin $C_8H_9NSO = (CH_3)_2.C_6H_3.N:SO$. Erstarrt bei -8^0 zu feinen Nadeln. Siedep.: 119^0 bei 20 mm (MICHAELIS, *A.* 274, 237). Mit Benzaldehyd entsteht Benzylidenxylidin.

Formoxylid $C_9H_{11}NO = C_8H_9.NH.CHO$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $111-112^0$ (PFLUG, *A.* 255, 168).

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 138 bis 139^0 (SCHAUMANN, *B.* 11, 1538).

Bromacetxylid $C_{10}H_{12}BrNO = C_8H_9.NH.CO.CH_2Br$. Dünne Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145^0 (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 436).

Acetchlorxylid $C_{10}H_{12}ClNO = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Chlorxylidin und Eisessig (KLUGE, *B.* 18, 2098). — Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 171^0.

5-Nitroacetxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *B.* Durch Nitriren von Acetxylid. — Gelbliche, moosartige Vegetation (aus Wasser). Schmelzp.: 192^0 (SCHAUMANN, *B.* 11, 1538). Lange Nadeln; Schmelzp.: 166^0 (NÖLTING, WITT, FOREL).

6-Nitroacetxylid s. S. 546.

Aethylätherglykolxylid $C_{12}H_{17}NO_2 = C_2H_5O.CH_2.CO.NH.C_8H_9$. *B.* Entsteht, neben Dixylyldiacidihydropiazin $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (s. u.), beim Kochen von Bromacetxylid mit alkoholischem Kali (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 437). — Wasserhelle Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50^0. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dixylyldiacidihydropiazin $C_{20}H_{22}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_3.(CH_3)_2$. *B.* Fällt aus bei einstündigem Kochen von Bromacetxylid mit alkoholischem Kali; gelöst bleibt dabei Aethyläther-Glykolxylid (s. o.) (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 436). — Platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203^0. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Benzol.

Oxalylxylid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. *B.* Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Xylidin auf $125-130^0$ (SCHAUMANN). — Flache Prismen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 125^0. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***p-Tolylmethylamin** (**1^1-Amino-1,4-Dimethylphen, p-Tolubenzylamin**)* $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluylthiamid $CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure (PATERNÒ, SPICA, *B.* 8, 441). Beim Eintragen von Natrium in eine kochende, alkoholische Lösung von p-Toluylsäurenitril (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1710). — Flüssig. Siedep.: 195^0. Schwer löslich in Wasser. Zieht begierig CO_2 an. — Salze: BAMBERGER, LODTER. — $C_8H_{11}N.HCl$. Atlasglänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: $234,5-235^0$. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Große, viereckige, diamantglänzende Tafeln. — Das Quecksilberchloriddoppelsalz schmilzt bei 203^0 (KRÖBER, *B.* 23, 1030).

Acetylderivat $C_{10}H_{13}NO = C_8H_{10}N.C_2H_3O$. Baumartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: $106,5^0$ (KRÖBER).

p-Tolubenzylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Kleine glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.. 166^0 (KRÖBER, *B.* 23, 1031).

p-Ditolubenzylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus p-Tolubenzylamin, CS_2 und Alkohol (KRÖBER, *B.* 23, 1031). — Dicke, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $124-125^0$.

Xylidinderivate unbekannter Konstitution. ***Käufliches Xylidin*** (GENZ, *B.* 2, 686; 3, 225; HÜBNER, *A.* 208, 321). Ist wesentlich ein Gemenge der Xylidine CH_3: $CH_3:NH_2 = 1:3:4$ und 1:4:2. — Flüssig. Siedep.: $202-204^0$ (H.); $212-213^0$ (G.).

Salze: HÜBNER. — $C_8H_{11}N.HCl$. Derbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Derbe, in Wasser lösliche Nadeln.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: $112-113^0$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (GENZ; HÜBNER).

Die von GENZ (s. o.) dargestellten Verbindungen: Bromxylidin (Schmelzp.: $96-97^0$), Dibromxylidin, Acetdibromxylid, Xylylharnstoff (Schmelzp.: 186^0), Dixylylharnstoff (Schmelzpunkt: 250^0), Oxalylxylid (Schmelzp.: 204^0) sind aus käuflichem Xylidin bereitet. — $2C_8H_{11}N.CoCl_2$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 82).

Dinitroxylidin $C_8H_9(NO_2)_2N$. a. *B.* Beim Behandeln von Trinitroxylol (Schmelzpunkt: 177^0) mit alkoholischem Schwefelammonium (BUSSENIUS, EISENSTUCK, *A.* 113, 165; vgl. *A.* 133, 45; 144, 277; 147, 24). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: $191-192^0$. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Das salzsaure Salz verliert schon an der Luft alle Säure.

b. *B.* Beim Behandeln von Methylxylidin mit Salpetersäure (KRELL, *B.* 5, 879). — Gelbliche, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 105°.

Trinitroxylidin $C_8H_8(NO_2)_3N$. *B.* Bei längerem Kochen von Dimethylxylidin mit rauchender Salpetersäure (KRELL). — Gelbe Schuppen. Schmelzp.: 115°.

Methylxylidin $C_9H_{13}N = C_8H_9.NH(CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Dimethylanilin auf 220—230°, neben Dimethyltoluidin und wenig Dimethylxylidin (HOFMANN, *B.* 5, 712).

Dimethylxylidin $C_{10}H_{15}N = C_8H_9.N(CH_3)_2$. a. *B.* Aus Methylxylidin und Methyljodid (HOFMANN, *B.* 5, 712). — Flüssig. Siedep.: 196°; spec. Gew. = 0,9293.

b. *B.* Aus rohem Xylidin und Methyljodid (HOFMANN, *B.* 5, 714). — Flüssig. Siedep.: 203°. Verbindet sich leichter mit Methyljodid als das erste Dimethylxylidin (Siedep.: 196°).

3. ***Nebenprodukt von der Darstellung des Methylanilins*** (SESEMANN, *B.* 6, 446). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87°. Giebt mit Aethylbromid ein durch Alkalien nicht zersetzbares Bromid $C_8H_9.N(CH_3)_2.C_2H_5.Br$.

Trimethylxylidin. Das Jodür $C_8H_9.N(CH_3)_3J$ entsteht aus Dimethylxylidin und Methyljodid (HOFMANN).

Phenylxylidin $C_{14}H_{15}N = C_8H_9.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Xylidin auf 280—300° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 69). — Schmelzp.: 52°. Siedep.: 278 bis 282° bei 485 mm.

Tolylxylidin $C_{15}H_{17}N = C_8H_9.NH.C_6H_4.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 70°. Siedepunkt: 298—302° bei 487 mm (GIRARD, VOGT).

Dixylylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Xylidin mit salzsaurem Xylidin auf 280—300° wurden zwei Dixylylamine erhalten, die den gleichen Siedepunkt (305—315°) zeigten, und von denen das eine flüssig war, das andere krystallisirte und bei 162° schmolz (VOGT, GIRARD).

Xylylcarbamidsäureester $C_{11}H_{15}NO_2 = NH(C_8H_9).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureester und Xylidin (HOFMANN, *B.* 3, 657). — Nadeln. Schmelzp.: 58°. Giebt beim Destilliren mit P_2O_5:

Xylylisocyanat $CO.N.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 200°.

Xylidin und Chloral verbinden sich zu $C_{18}H_{21}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(NH.C_8H_9)_2$ (WALLACH, *A.* 173, 283). Feine Nadeln. Schmelzp.: 95—99°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

4. Basen $C_9H_{13}N$.

1. ***p-Aminopropylbenzol, Phenpropylamin*** $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Molekülen Anilin und Propylalkohol mit überschüssigem $ZnCl_2$ auf 280° (LOUIS, *B.* 16, 105; FRANCKSEN, *B.* 17, 1221). Man fraktionnirt das Produkt, bindet den bei 215—240° siedenden Antheil an H_2SO_4, krystallisirt das gefällte Sulfat aus schwefelsäurehaltigem Wasser um und zerlegt es durch NH_3. — Flüssig. Siedep.: 224—226°. Aeufserst wenig löslich in Wasser. — $C_9H_{13}N.HCl$. Schmale Blättchen. Schmelzp.: 203—204° (FR.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. — $C_9H_{13}N.HBr$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 213° (FR.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{13}N.HJ$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (FR.). — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Glasglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in warmem Aether (L.). — Oxalat $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Krystallkörner. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, reichlich in heifsem Wasser und in warmem Alkohol (L.).

Dimethylaminopropylbenzol $C_{11}H_{17}N = C_3H_7.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyl-p-Bromanilin mit Propylbromid und Natrium (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327). — Flüssig. Siedep.: 230°.

Trimethylaminopropylbenzoljodid $C_{12}H_{20}NJ = C_3H_7.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Dimethylaminopropylbenzol und Methyljodid (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327). — Blättchen. Schmelzp.: 168°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in CH_3J und Dimethylaminopropylbenzol.

Propylaminopropylbenzol $C_{12}H_{19}N = C_3H_7.C_6H_4.NH(C_3H_7)$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Aminopropylbenzol aus Anilin, Propylalkohol und $ZnCl_2$ (LOUIS). — Flüssig. Siedep.: 258—260°. Giebt mit $CHCl_3$ und Kali keine Isonitrilreaktion. — Das Sulfat ist ölig. — Das Pikrat fällt, beim Versetzen einer

ätherischen Lösung der Base mit Pikrinsäure, als gelbes, grobkörniges Pulver nieder (Unterschied von Aminopropylbenzol).

Diphenylpropylguanidin $C_{19}H_{25}N_3$ = NH:C(NH.C_6H_4.C_3H_7)$_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Diphenpropylthioharnstoff CS(NH.C_6H_4.C_3H_7)$_2$ mit Ammoniak und PbO (Francksen, *B.* 17, 1225). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. — ($C_{19}H_{25}N_3$.HCl)$_2$.$PtCl_4$. Gelblichbraunes Pulver.

Phenyldiphenpropylguanidin $C_{25}H_{29}N_3$ = N(C_6H_5):C(NH.C_6H_4.C_3H_7)$_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenpropylthioharnstoff mit Anilin und PbO (Francksen, *B.* 17, 1226). — Gelbliches Harz. Leicht löslich in Aether, Benzol und in warmem Alkohol.

Triphenpropylguanidin $C_{28}H_{35}N_3$ = C_3H_7.C_6H_4.N:C(NH.C_6H_4.C_3H_7)$_2$. *B.* Aus Diphenpropylthioharnstoff, p-Aminopropylbenzol und PbO (Francksen, *B.* 17, 1226). — Harz. Zerfällt, beim Erhitzen mit CS_2 auf 190—200°, in Diphenpropylthioharnstoff und Phenpropylsenföl. — ($C_{28}H_{35}N_3$.HCl)$_2$.$PtCl_4$. Bräunliches Pulver, schwer löslich in Alkohol.

Carbodiphenpropylimid $C_{19}H_{22}N_2$ = C(N.C_6H_4.C_3H_7)$_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Diphenpropylthioharnstoff in Benzol mit PbO (Francksen, *B.* 17, 1228). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 168°. Liefert, beim Erwärmen mit wässerigem Weingeist, Diphenpropylharnstoff. Mit CS_2 entsteht bei 190° Phenpropylsenföl. Verbindet sich mit p-Aminopropylbenzol zu Triphenpropylguanidin. Verbindet sich nicht mit H_2S. — $C_{19}H_{22}N_2$.HCl. Fällt, beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung von Carbodiphenpropylimid, in Blättchen aus.

Acetylaminopropylbenzol $C_{11}H_{15}NO$ = C_3H_7.C_6H_4.NH(C_2H_3O). Glasglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol) (Louis). Schmelzp.: 87°. Reichlich lölich in warmem Aether, sehr leicht in Alkohol.

Phenpropylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O$ = NH_2.CO.NH.C_6H_4.C_3H_7. Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (Francksen, *B.* 17, 1225). Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem.

Diphenpropylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O$ = CO(NH.C_6H_5.C_3H_7)$_2$. *B.* Aus p-Aminopropylbenzol und Harnstoff bei 150—170° (Francksen, *B.* 17, 1224). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Aminopropylbenzol in Benzol; entsteht auch, in kleiner Menge, beim Versetzen einer warmen Lösung von schwefelsaurem Aminopropylbenzol mit Kaliumcyanat (Francksen, *B.* 17, 1224). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Phenpropylsenföl $C_{10}H_{11}NS$ = CS:N.C_6H_4.C_3H_7. *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. Diphenpropylthioharnstoff mit 3 Thln. syrupförmiger Phosphorsäure (Francksen, *B.* 17, 1223). — Flüssig. Siedep.: 263°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenpropylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S$ = NH_2.CS.NH.C_6H_4.C_3H_7. *B.* Durch Verdampfen von salzsaurem Aminopropylbenzol mit Rhodanammonium (Francksen, *B.* 17, 1223). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Diphenpropylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S$ = CS(NH.C_6H_4.C_3H_7)$_2$. *B.* Aus p-Aminopropylbenzol, CS_2 und Alkohol (Francksen, *B.* 17, 1222). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, Aether und CS_2.

2. ***1^1-Aminopropylbenzol*** C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.CH_3. *B.* Durch Reduktion von 1^1-Nitropropylbenzol mit Zinkstaub (M. Konowalow, *Ж.* 25, 539). — Oel. Siedep.: 204 bis 206° (kor.) bei 748 mm. Spec. Gew. = 0,9560 bei 0°; 0,9424 bei 20°. Mol. Brechungsvermögen = 43,712.

3. ***1^2-(α)-Aminopropylbenzol (Phenisopropylamin)*** C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CH_3. *B.* Beim Behandeln des Amids der Methylbenzylessigsäure mit (1 Mol.) Brom und (5 Mol.) Kalilauge (von 4%), unter Abkühlen (Edeleano, *B.* 20, 618). — Flüssig. Siedep.: 203°.

4. ***1^3-(γ)-Phenylpropylamin (1^3-Aminopropylphen)*** C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Zimmtaldehydphenylhydrazon C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5 mit Natriumamalgam und Essigsäure (Tafel, *B.* 19, 1930; Michaelis, Jacobi, *B.* 26, 2160). Aus ω-Cyanacetophenon C_6H_5.CO.CH_2.CN mit absol. Alkohol und Natrium (Garelli, *G.* 22 [1] 142). — Flüssig. Siedep.: 221,5° (i. D.) bei 755 mm (Tafel, *B.* 22, 1857). Spec. Gew. = 0,951 bei 15° (M., J.). Mischbar mit Alkohol und Aether. Mäfsig löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch. Zieht rasch CO_2 an. — $C_9H_{13}N$.HCl. Glänzende Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 218°. Sublimirt

schon von 100° an. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 233° (M., J.). — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Dünne Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heifsem Alkohol. — Dioxalat $C_9H_{13}N.C_2H_2O_4$. Dünne, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — Oxalat $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln (aus Wasser) (T.). Schmilzt gegen 190° unter Zersetzung (G.). — Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 152—153° (G.). Schwer löslich in Wasser.

Thionyl-1³-Aminopropylbenzol $C_9H_{11}NSO = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N:SO$. *B.* Man kocht 1³-Aminopropylbenzolhydrochlorid [dargestellt durch Sättigen einer Lösung von 10 g der Base (1 Vol.) in 5 Vol. Benzol mit trocknem HCl-Gas bei 0°] mit Benzol und 7,5 g $SOCl_2$, bis fast völlige Lösung eingetreten ist (MICHAELIS, JACOBI, *B.* 26, 2161). — Aromatisch riechendes Oel.

Phenylpropylthionaminsäure $C_9H_{13}NSO_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH.SO_2H$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von 1³-Aminopropylbenzol in trocknem Aether (MICHAELIS, JACOBI, *B.* 26, 2161). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Phenylpropylaminsalz $C_9H_{13}NSO_2.C_9H_{13}N$. Zersetzt sich bei 290°, ohne zu schmelzen.

ab-Phenyl-Phenylpropylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96° (MICHAELIS, JACOBI, *B.* 26, 2161).

5. ***2-Phenylpropylamin, 1²-Aminomethoäthylphen*** $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1 Thl. Methylbenzylcyanid $C_6H_5.CH(CH_3).CN$, gelöst in 12 Thln. absol. Alkohol, mit (10 At.) Natrium (FREUND, KÖNIG, *B.* 26, 2875). — Fischartig riechendes Oel. Siedep.: 210°. Sehr schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, glänzende Blättchen. Zersetzt sich gegen 140°, ohne zu schmelzen. — $C_9H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 124°.

6. ***o-Aminoisopropylbenzol, 2-Aminomethoäthylphen (o-Cumidin)*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Glühen von aminocuminsaurem Baryum mit Baryt (FILETI, *G.* 13, 379). $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NH_2).CO_2H = C_9H_{13}N + CO_2$. Bei der Reduktion von 2-Nitrocumol (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* 21, 1158) — Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 213,5—214,5° bei 732 mm. Liefert, beim Ueberleiten über glühendes Bleioxyd, Indol C_8H_7N. — $C_9H_{13}N.HCl$. Grofse Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in H_2O. — Oxalat $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Lange Prismen. Schmelzp.: 173°. In H_2O viel leichter löslich als das Oxalat des p-Aminoisopropylbenzols.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_2CH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Nadelbüschel (aus Wasser). Schmelzp.: 72° (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* 21, 1162).

o-Cumylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 133—134° (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* 21, 1162).

7. ***Cumidin, 4-Aminomethoäthylphen (p-Aminoisopropylbenzol)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitrocumol $C_3H_7.C_6H_4(NO_2)$ (aus Cuminsäurecumol) (NICHOLSON, *A.* 65, 58; CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* 21, 1158). Entsteht, neben wenig des Isopropylderivates $C_3H_7.C_6H_4.NH(C_3H_7)$, bei 7—8stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Anilin, Isopropylalkohol und $ZnCl_2$ auf 260—280° (LOUIS, *B.* 16, 111; CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* 21, 1159). — Erstarrt nicht bei —20° (C., G.). Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,9526. — $C_9H_{13}N.HCl$. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich in wenig Alkohol, die Lösung scheidet nach einigem Stehen rothe Oeltropfen ab. — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Glasglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem Wasser und warmem Alkohol, wenig in Aether (L.). — $C_9H_{13}N.HNO_3$. — Oxalat $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Silberglänzende Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 159°. Sehr schwer löslich in Wasser (C., G.).

Cyanid $C_{20}H_{26}N_4 = (C_9H_{13}N)_2(CN)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Cumidin (HOFMANN, *A.* 66, 145). — Lange Nadeln. — Das salzsaure Salz des Cyanids ist in Wasser fast unlöslich.

Nitrocumidin $C_9H_{12}N_2O_2 = C_9H_{12}(NO_2)N$. *B.* Beim Behandeln von Dinitrocumol mit alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *J.* 1847/48, 665). — Gelbliche Schuppen. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl + 1/2H_2O$. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$.

Isopropylderivat $C_{12}H_{19}N = C_3H_7.C_6H_4.NH.CH(CH_3)_2$. *B.* Siehe Aminoisopropylbenzol (LOUIS). — Flüssig. Siedep.: 245—250°. Giebt keine Isonitrilreaktion.

Thionylcumidin $C_9H_{11}NSO = C_3H_7.C_6H_4.N:SO$. Oel. Siedep.: 156—158° bei 60 mm (MICHAELIS, *A.* 274, 239).

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{11}NH.C_2H_3O$. Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 102—102,5° (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* 21, 1159).

p-Cumylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.NH.CONH_2$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 152° (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* 21, 1159).

8. ***Cumidin*** $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Basen, beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 300° (HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747) oder von (käuflichem) salzsaurem Xylidin mit Holzgeist auf 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 1730). — Flüssig. Siedep.: 225—226°. Wird zur Darstellung eines Ponceau-Farbstoffes benutzt. — $[C_9H_{11}.N(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. — $C_9H_{11}.N(CH_3)_3J$ (HOFMANN, MARTIUS).

9. ***Amino-o-Aethyltoluol*** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).NH_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen o-Toluidin, Alkohol und $ZnCl_2$ auf 270° (BENZ, *B.* 15, 1650). Man fraktionnirt und bindet den bei 220—250° siedenden Antheil an Oxalsäure. — Flüssig. Siedep.: 229—230°. — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Flache Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, mäfsig in kaltem, sehr schwer in Weingeist. — Oxalat $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{11}.NH(C_2H_3O)$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105—105,5°; Siedep.: 313—315° (BENZ). Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, schwer in Aether, leicht in Alkohol und Benzol.

10. ***5-Amino-1,2,3-Trimethylphen*** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1,3-5-Xylidin mit Holzgeist auf 300—320° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2681; LIMPACH, *B.* 21, 643). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 245° (N., F.). Schmelzp.: 75°; Siedep.: 240° bei 752 mm (L.).

Formylcumidid $C_{10}H_{13}NO = C_9H_{11}.NH.CHO$. Schmelzp.: 98,5° (LIMPACH, *B.* 21, 643). Das **Acetylderivat** schmilzt bei 163—164°.

11. ***3-Amino-1,2,4-Trimethylphen*** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1,2-3-Xylidin mit Holzgeist auf 300—320° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2680). Bei der Reduktion von 3-Nitropseudocumol (1,2,4) (MAYER, *B.* 20, 971). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 236° (M.). Flüssig. Siedep.: 240°. — Das **Acetylderivat** schmilzt bei 186° (M.).

12. ***s-Pseudocumidin (5-Amino-1,2,4-Trimethylphen)*** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$. *B.* Aus Nitropseudocumol mit Zinn und Salzsäure (SCHAPER, *Z.* 1867, 13). Beim Erhitzen von salzsaurem 1,2-4-Xylidin oder 1,2-4-Xylidin mit Holzgeist auf 300—320° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2680; vgl. HOFMANN, *B.* 15, 2895). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 63° (HOFMANN); 68° (AUWERS, *B.* 18, 2661). Siedep.: 234—235° (H.). Liefert mit CrO_3 p-Xylochinon $C_8H_8O_2$ (Schmelzp.: 123°).

Salze: HOFMANN. — $C_9H_{13}N.HCl$. Dicke Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. (H.). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.SnCl_2$. Blättchen (SCH.). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Feine Nadeln. — Das Nitrat bildet in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle (charakteristisch). — Citrat $C_9H_{13}N.C_6H_8O_7$. Kleine, warzenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (SCHNEIDER, *B.* 21, 662).

Fluorpseudocumidin $C_9H_{12}FlN = (CH_3)_3.C_6HFl.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Fluornitropseudocumol (TÖHL, MÜLLER, *B.* 26, 1113). — Flüssig. — Das Oxalat ist schwer löslich in Wasser. — Das **Acetylderivat** schmilzt bei 118°.

Nitropseudocumidin $C_9H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H(NO_2).NH_2$. a. ***6-Nitroderivat.*** *B.* Durch Zerlegen des entsprechenden Acetylderivates (EDLER, *B.* 18, 629). Entsteht, neben dem 3-Nitroderivat, beim Eintragen von Pseudocumidinnitrat in Vitriolöl bei —10° (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 571). Beim partiellen Neutralisiren der sauren Lösung fällt zunächst das 6-Nitroderivat aus. — Lange, hellrothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzpunkt: 46—47°. Sehr leicht löslich in Aether.

b. ***3-Nitroderivat.*** *B.* Beim Behandeln von Trinitropseudocumol mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Hitze (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 262); man zerlegt die erhaltene Nitrocumidinsulfonsäure durch Erwärmen mit Vitriolöl auf 140° (MAYER, *B.* 20, 968). — *D.* Siehe das 6-Nitroderivat (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 572). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Quadratische Tafeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Dinitropseudocumidin $C_9H_{11}N_3O_4 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Bei ¼stündigem Erwärmen des zugehörigen Acetylderivates mit Vitriolöl auf 100° (AUWERS, *B.* 18, 2662). — Orangegelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.. 183°.

Methylpseudocumidin $C_{10}H_{15}N = C_9H_{11}.NH(CH_3)$. *D.* Man erwärmt Pseudocumidin mit Methyljodid auf 100°, zerlegt die gebildeten Salze durch Natron und löst die abgeschiedenen Basen in HCl. Beim Verdunsten krystallisirt zunächst salzsaures ψ-Cumidin.

Die Mutterlauge fällt man durch Natron und kühlt die gefällten Basen ab. Hierbei scheidet sich Methylpseudocumidin fest ab (HOFMANN, *B.* 15, 2896). — Schmelzp.: 44°. Siedep.: 237°. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln.

Dimethylpseudocumidin $C_{11}H_{17}N = C_9H_{11}.N(CH_3)_2$. *D.* Siehe Methylpseudocumidin (HOFMANN). — Flüssig. Siedep.: 222°. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Trimethylpseudocumidiniumjodid $C_{12}H_{20}NJ = C_9H_{11}.N(CH_3)_3J$. *B.* Siehe Methylpseudocumidin (HOFMANN). — Prismen. — $(C_{12}H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch; schwer löslich.

Aethylpseudocumidin $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt salzsaures Cumidin mit etwas über 1 Mol. Alkohol 4 Stunden lang auf 120—130° (RUTTAN, *B.* 19, 2383). — Siedep.: 220—230°.

Thionylpseudocumidid $C_9H_{11}NSO = (CH_3)_3.C_6H_2.N:SO$. Erstarrt gegen —10°. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 246°; siedet unzersetzt bei 129° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,078 bei 14° (MICHAELIS, *A.* 274, 238). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Formopseudocumidid $C_{10}H_{13}NO = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.CHO$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (SENIER, *B.* 18, 2296). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetpseudocumidid $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_3.C_6H_2.NH(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 161° (EDLER, *B.* 18, 629; NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1146); 164° (AUWERS, *B.* 18, 2661). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Thioacetpseudocumidid $C_{11}H_{15}NS = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.C_2H_3S$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114° (JACOBSON, NEY, *B.* 22, 907).

Nitroacetpseudocumidid $C_{11}H_{14}N_2O_3 = (CH_3)_3.C_6H(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Nitriren von Acetpseudocumidid (EDLER, *B.* 18, 692). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194° (E.); 202—204° (AUWERS, *B.* 18, 2661). Fast unlöslich in Aether. Liefert, mit Zinn und Essigsäure, eine Anhydrobase $(CH_3)_3.C_6H\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$.

Dinitroacetpseudocumidid $C_{11}H_{13}N_3O_5 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintragen von Acetpseudocumidid in Salpeterschwefelsäure (AUWERS, *B.* 18, 2661). — Schmelzp.: 280°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Alkalien oder koncentrirter Salzsäure nicht verseift, wohl aber durch Vitriolöl.

Pseudocumylcarbonimid $C_{10}H_{11}NO = CO.N.C_9H_{11}$. *B.* Aus salzsaurem Pseudocumidin und $COCl_2$, in der Hitze (H. RICHTER, *Dissertat.*) — Flüssig. Siedep.: 225°.

Phenylpseudocumylharnstoff $C_{16}H_{18}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_9H_{11}$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (RICHTER); 211—212° (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* 25, 1361).

p-Tolyl-ψ-Cumylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CH_3.C_6H_4.NH.CO.NH.C_9H_{11}$. Schmelzp.: 220° (RICHTER); 218° (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* 25, 1361). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Di-ψ-Cumylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O = CO(NH.C_9H_{11})_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 528). Schmelzp.: 274° (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1089). Unlöslich in Lösungsmitteln.

Phenyldi-ψ-Cumylbiuret $C_{26}H_{29}N_3O_2 = NH(C_9H_{11}).CO.N(C_9H_{11}).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus ab-Di-ψ-Cumylharnstoff und $C_6H_5.N.CO$ (RICHTER). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 123°.

ψ-Cumylaminocrotonsäuremethylester $C_{14}H_{19}NO_2 = CH_3.C(NH.C_9H_{11}):CH.CO_2.CH_3$. Aus Acetessigsäuremethylester und Pseudocumidin (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 528). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 60,5°.

Oxalpseudocumidsäure $C_{11}H_{13}NO_3 + H_2O = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.C_2O_2.OH + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen auf 200° von (1 Mol.) Pseudocumidin mit (1 Mol.) Kaliumäthyloxalat (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 747). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 167°. — $Na.C_{11}H_{12}NO_3 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. — $K.C_{11}H_{12}NO_3 + C_{11}H_{13}NO_3$. Nadeln (aus Wasser). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_{11}H_{12}NO_3 + C_{11}H_{13}NO_3$. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser).

Oxalpseudocumid $C_{20}H_{24}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.C_2O_2.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 750).

Citrodicumididsäure $C_{24}H_{30}N_2O_5 = OH.C_6H_5O_4(NH.C_9H_{11})_2$. *B.* Durch Kochen von Citrodicumidid (s. S. 553) mit verdünnter Natronlauge (SCHNEIDER, *B.* 21, 661). — Krystallblätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, Benzol, Eisessig. Geht, beim Erhitzen, in Citrodicumidid über. — $Na.C_{24}H_{29}N_2O_5$. Nadeln

(aus Alkohol). Schmelzp.: 235—236°. Aeufserst schwer löslich in Wasser, löslich in warmem Benzol und Eisessig.

Anhydrid (**Citrodicumidid**) $C_{24}H_{28}N_2O_4 = C_9H_{11}.NH.C_6H_5O_4:N.C_9H_{11}$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von (1 Mol.) Citronensäure mit (2 Mol.) Pseudocumidin auf 140—150° (SCHNEIDER, *B.* 21, 660). Die Schmelze wird durch verd. HCl und dann durch kochendes Benzol gereinigt. — Sechsseitige Prismen (aus kochendem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Unlöslich in Wasser und Aether; löslich in Alkohol, Benzol, CH_3Cl und Eisessig. Liefert mit Alkalien Citrodicumididsäure.

Citrotricumidid $C_{33}H_{41}N_3O_4 = (C_9H_{11}.NH)_3.C_6H_5O_4$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Citronensäure mit (mehr als 3 Mol.) Pseudocumidin auf 160° (SCHNEIDER). Das gleichzeitig entstandene Dicumidid wird durch kochenden Alkohol ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Mikroskopisches Krystallpulver. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser. Langsam löslich in Alkohol. Wird von NH_3 nicht angegriffen.

13. ***a-Pseudocumidin, 6-Amino-1,2,4-Trimethylphen*** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitrocumol mit Eisenfeile und Essigsäure (EDLER, *B.* 18, 630). — Krystalle. Schmelzp.: 36°.

14. ***ω-Aminopseudocumol, m-Xylobenzylamin, 1[1]-Amino-1,2,4-Trimethylphen*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion einer Lösung von (10 g) 1,3-4-Xylylnitril $(CH_3)_2C_6H_3.CN$ in (160 g) absolutem Alkohol mit (16 g) Natrium (HINRICHSEN, *B.* 21, 3083). — Flüssig. Siedep.: 218—219°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_9H_{13}N.HCl$. Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 210°. — $C_9H_{13}N.HCl.HgCl_2$. Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 205°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, gelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 226 bis 228°. — $C_9H_{13}N.CdJ_2$. Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_{13}N.HJ)_2.CdJ_2$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. — $C_9H_{13}N.HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 157—158°. — Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$. Glänzende, gelbe Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 223°.

m-Xylobenzylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = C_9H_{11}.NH.CONH_2$. Flockiger Niederschlag (aus Wasser); feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184,5° (HINRICHSEN, *B.* 22, 122). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Dixylobenzylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = (C_9H_{11}.NH)_2.CS$. *B.* Aus ω-Aminopseudocumol, Alkohol und CS_2 (HINRICHSEN, *B.* 22, 123). Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°.

15. ***Mesidin, Amino-1,3,5-Trimethylphen*** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Nitromesitylen (FITTIG, STORER, *A.* 147, 3). Beim Erhitzen von Trimethylanilinjodid im Rohr auf 335° (HOFMANN, *B.* 5, 715; 8, 61). $C_6H_5.N(CH_3)_3.J = C_6H_2(CH_3)_3.NH_2.HJ$. Beim Erhitzen von salzsaurem 1,3-4-Xylidin (EISENBERG, *B.* 15, 1012), von salzsaurem 1,2-3-Xylidin (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2681), salzsaurem Anilin, salzsaurem o- oder p-Toluidin (LIMPACH, *B.* 21, 641) mit Holzgeist auf 300°. — Flüssig. Siedep.: 229—230° (LADENBURG, *A.* 179, 172); 227° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Spec. Gew. = 0,9633 (HOFMANN). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, m-Xylochinon $C_8H_8O_2$.

Salze: FITTIG, STORER. — $C_9H_{13}N.HCl$. Säulen. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.SnCl_2$. Schwer lösliche Nadeln. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kaum löslich in heifsem Wasser. — Oxalat $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. Lässt sich nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisiren.

Nitromesidin $C_9H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Dinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (MAULE, *A.* 71, 137; KNECHT, *A.* 215, 98). Beim Nitriren von Acetylmesidin und Zerlegen des gebildeten Acetylnitromesidins mit rauchender Salzsäure, im Rohr, bei 150—160° (LADENBURG, *A.* 179, 165; BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Aus Mesidin, gelöst in (10 Thln.) Vitriolöl, und (1 Mol.) Salpetersäure bei 0° (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 570). — *D.* Man erhitzt eine heifsgesättigte Lösung von Dinitromesitylen in absolutem Alkohol mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten wässerigen Lösung von $(NH_4)_2S$ 1—2 Stunden lang, im Rohr, auf 110—115° (KLOBBIE, *R.* 6, 32). KÜSTER, STALLBERG (*A.* 278, 214) erhitzten ein mit H_2S gesättigtes Gemisch aus 100 g Dinitromesitylen, 100 g NH_3 (von 30%) und 300 g absol. Alkohol, im Autoklaven, 20 Stunden lang auf 100°. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert.

Salze: MAULE. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Farblose Nadeln. Verliert, beim Behandeln mit Wasser, Säure. — $(C_9H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_3PO_4$ Orangegelbe Blätter.

Dinitromesidin $C_9H_{11}N_3O_4 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, *A.* 141, 138). Beim Be-

handeln von Acetylnitromesidin mit Salpeterschwefelsäure (LADENBURG, *A.* 179, 167). Aus Mesidin, gelöst in Vitriolöl, und (2 Mol.) Salpetersäure bei 0° (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 570). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—195°. So gut wie unlöslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol. Verbindet sich mit starken Säuren (löst sich in koncentrirter Salzsäure), die Salze werden aber durch Wasser sofort zersetzt.

Dinitromesitylenmethylnitramin $C_{10}H_{12}N_4O_6$ = $(CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.N(CH_3)(NO_2)$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Dimethylmesidin, gelöst in dem gleichen Volumen Vitriolöl, in 10—12 Thel. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (KLOBBIE, *R.* 6, 33). — Kleine Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether, leicht in Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroïn. Wird durch Aufkochen mit Kalilauge nicht verändert.

Dimethylmesidin $C_{11}H_{17}N$ = $C_9H_{11}.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Mesidin und Methyljodid (HOFMANN, *B.* 5, 718; vgl. HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747). — Flüssig. Siedep.: 213—214°; spec. Gew. = 0,9076. Verbindet sich selbst bei 150° nicht mit Methyljodid. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, Dinitromesitylenmethylnitramin $C_9H_9(NO_2)_2.N(CH_3)(NO_2)$.

Dimesitylguanidin $C_{19}H_{25}N_3$ = $NH:C(NH.C_9H_{11})_2$. *B.* Beim Behandeln von Dimesitylthioharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und PbO (EISENBERG, *B.* 15, 1014). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Trimesitylguanidin $C_{28}H_{35}N_3$ = $N(C_9H_{11}).C(NH.C_9H_{11})_2$. *B.* Aus Dimesitylthioharnstoff, Mesidin, PbO und Alkali (EISENBERG, *B.* 15, 1014). — Krystalle. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Alkohol.

Thionylmesidin $C_9H_{11}NSO = (CH_3)_3.C_6H_2.N:SO$. Erstarrt bei —11°. Siedet fast unzersetzt bei 241°; spec. Gew. = 1,121 bei 14° (MICHAELIS, *A.* 274, 240).

Thionylnitromesidin $C_9H_{10}N_2SO_3$ = $(CH_3)_3.C_6H(NO_2).N:SO$. Hellgelbe Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77° (MICHAELIS, *A.* 274, 241). Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn.

Thionyl-2,4-Dinitromesidin $C_9H_9N_3SO_5$ = $(CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.N:SO$. Dunkelgelbe, glänzende Nädelchen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 127° (MICHAELIS, *A.* 274, 242).

Formylmesidin $C_{10}H_{13}NO = C_9H_{11}.NH.CHO$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 177° (LIMPACH, *B.* 21, 641).

Acetylmesidin $C_{11}H_{15}NO$ = $C_9H_{11}.NH(C_2H_3O)$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 160° von Methylmesitylketon $CH_3.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ mit (3 Mol.) $NH_3O.HCl$ und Alkohol (FEITH, DAVIES, *B.* 24, 3546). — Breite Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217° (LADENBURG; LEDOUX). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Acetylnitromesidin $C_{11}H_{14}N_2O_3$ = $C_9H_{10}(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Acetylmesidin in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (BIEDERMANN, LEDOUX) oder beim Behandeln von Acetylmesidin mit reiner, rauchender Salpetersäure, welche mit etwas gewöhnlicher Salpetersäure verdünnt ist (LADENBURG). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 191° (L.); 186—188° (B., L.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in rauchender Salzsäure und wird daraus, nicht durch Wasser, sondern nur auf Zusatz von NH_3 ausgeschieden. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert.

Acetyldinitromesidin $C_{11}H_{13}N_3O_5$ = $C_9H_9(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. *D.* Man löst Acetylnitromesidin in einem Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1½ Vol. konc. Schwefelsäure (LADENBURG). — Nadeln. Schmelzp.: 275°. Löslich in 20 Thln. siedenden Alkohols. Wird von rauchender Salzsäure, bei 160° im Rohr, in Dinitromesidin und Essigsäure gespalten.

Mesitylurethan $C_{12}H_{17}NO_2$ = $NH(C_9H_{11}).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Mesidin und Chlorameisensäureäthylester (EISENBERG, *B.* 15, 1016). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 61—62°. Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mesitylcarbonimid (Mesitylisocyanat) $C_{10}H_{11}NO$ = $CO.NC_9H_{11}$. *D.* Durch Destillation von 1 Thl. Mesitylurethan mit 2 Thln. P_2O_5 (EISENBERG, *B.* 15, 1017). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 218—220°.

Dimesitylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O$ = $CO(NH.C_9H_{11})_2$. *B.* Aus Mesitylcarbonimid und Mesidin (EISENBERG, *B.* 15, 1017). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Mesitylthiourethan $C_{12}H_{17}NSO = N(C_9H_{11}).C(SH).OC_2H_5$. *B.* Aus Mesitylsenföl und Alkohol bei 140° (EISENBERG, *B.* 15, 1015). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 88°. Löslich in Alkohol, Aether und in warmer Natronlauge oder Barytwasser.

Mesitylsenföl $C_{10}H_{11}NS = CS.N.C_9H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Mesidin mit 2 Thln. CS_2, Alkohol und etwas Kali (EISENBERG, *B.* 15, 1012). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 64°.

Mesitylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH_2.CS.NH(C_9H_{11})$. *B.* Aus Mesitylsenföl und NH_3 (EISENBERG, *B.* 15, 1013). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. Liefert ein Platindoppelsalz.

Phenylmesitylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_9H_{11})$. *B.* Aus Mesitylsenföl und Anilin (EISENBERG, *B.* 15, 1014). — Nadeln. Schmelzp: 193°.

o-Tolylmesitylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = NH(C_7H_7).CS.NH(C_9H_{11})$. *B.* Aus Mesitylsenföl und o-Toluidin (EISENBERG, *B.* 15, 1014). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°.

Dimesitylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = CS(NH.C_9H_{11})_2$. *B.* Durch Erhitzen von Mesidin mit CS_2 (EISENBERG, *B.* 15, 1013). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Liefert, mit koncentrirter H_3PO_4, Mesitylsenföl.

Succinmesidil $C_{13}H_{15}NO_2 = C_4H_4O_2.NC_9H_{11}$. *D.* Durch Kochen von Mesidin mit Bernsteinsäure (EISENBERG, *B.* 15, 1018). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und Eisessig.

Verbindung $C_{15}H_{20}N_2 = C_2H_5.C(N.C_9H_{11}).CH(CH_3).CN$. *B.* Durch Erhitzen von Methylpropionylacetonitril mit Mesidin auf 240° (BOUVEAULT, *thèse*, S. 72). — Schmelzp.: 114—115°.

16. ***ω-Mesitylamin, 1¹-Amino-1,3,5-Trimethylphen*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH_2$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 190—200° von ω-Mesitylphtalimid mit 5 Thln. konc. HCl (LANDAU, *B.* 25, 3013). — Oel. Siedep.: 217—218° bei 756 mm. — $C_9H_{13}N.HCl$. Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 244°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, sechsseitige Blätter. Schmelzp.: 204°. — $C_9H_{13}N.HNO_3$. Lange Nadeln. — Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, rhombische Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 225°.

Dinitromesitylamin $C_9H_{11}N_3O_4 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dinitromesitylacetamid mit HCl (spec. Gew. = 1,1) auf 150° (LANDAU). — Flüssig. — $C_9H_{11}N_3O_4.HCl$. Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 245°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $(C_9H_{11}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. — Pikrat $C_9H_{11}N_3O_4.C_6H_3N_3O_7$. Lange, hellgelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220°. Unlöslich in Alkohol.

ω-Mesitylacetamid $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.C_2H_3O$. Dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 78° (LANDAU, *B.* 25, 3013).

Dinitromesitylacetamid $C_{11}H_{13}N_3O_5 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.CH_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) ω-Mesitylacetamid in (4,5 Thle.) rauchende HNO_3 bei 0° (LANDAU). — Lange Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser.

ω-Mesitylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = (CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.CO.NH_2$. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 181° (LANDAU).

Mesitylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = (CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.CS.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 135° (LANDAU). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Allylmesitylthioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91° (LANDAU). Leicht löslich in Alkohol.

Di-ω-Mesitylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = CS[NH.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus ω-Mesitylamin, gelöst in Alkohol, und CS_2 (LANDAU). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 165°.

17. ***Xylocumidin*** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Xylidin und Holzgeist bei 250° (ENGEL, *B.* 18, 2229). — Flüssig. Siedep.: 223—224°. — $C_9H_{13}N.HCl$.

Dinitrocumidin $C_9H_{11}N_3O_4 = C_9H_9(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Beim Kochen des Acetylderivates dieses Körpers (s. u.) mit viel koncentrirter HCl (ENGEL, *B.* 18, 2232). — Goldgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Eisessig.

Acetcumidid $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{11}.NH.C_2H_3O$. Krystalle. Schmelzp.: 112° (ENGEL, *B.* 18, 2230).

Acetnitrocumidid $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_9H_{10}(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Acetcumidid in 5—6 Thle. kaltgehaltene, rauchende Salpetersäure (ENGEL, *B.* 18, 2231). — Mattgelbe Nadeln. Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Acetdinitrocumidid $C_{11}H_{13}N_3O_5 = C_9H_9(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus 1 Thl. Acetcumidid und 20 Thln. rauchender Salpetersäure (Engel, *B.* 18, 2232). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelp.: 204°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol.

Cumylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = NH_2.CO.NH.C_9H_{11}$. *B.* Aus salzsaurem Cumidin und Kaliumcyanat (Engel, *B.* 18, 2232). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 227°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Aether, leichter in heiſsem Alkohol.

Dicumylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O = CO(NH.C_9H_{11})_2$. *B.* Beim Schmelzen von Cumylharnstoff (Engel, *B.* 18, 2233). $2NH_2.CO.NH.C_9H_{11} = CO(NH.C_9H_{11})_2 + CO(NH_2)_2$. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in heiſsem Alkohol.

Dicumylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = CS(NH.C_9H_{11})_2$. *B.* Beim Kochen von Cumidin mit CS_2 (Engel, *B.* 18, 2233). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Aether, leichter in heiſsem Alkohol.

5. Basen $C_{10}H_{15}N$.

1. ***m-Aminoisobutylbenzol*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von m-Nitroisobutylbenzol mit $SnCl_2$ und Salzsäure (Gelzer, *B.* 21, 2947). — Flüssig. Siedepunkt: 229° (i. D.) bei 708 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Blättchen (aus Benzol). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol. Schwer in Benzol. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Fast unlöslich in Aether und Benzol. — Oxalat $C_{10}H_{15}N.C_2H_2O_4$. Groſse Blätter (aus Wasser).

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 101° (Gelzer, *B.* 21, 2949). Leicht löslich in Alkohol, Aether und besonders in Benzol.

4-Nitro-3-Aminoisobutylbenzol $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Bei halbstündigem Erwärmen des entsprechenden Acetylderivates $C_{10}H_{13}N_2O_2.C_2H_3O$ (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (Gelzer, *B.* 21, 2950). — Hellgelbe Blätter (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Behandeln von m-Acetaminoisobutylbenzol mit koncentrirter Salpetersäure (Gelzer, *B.* 21, 2950). — Feine, gelbe Nädelchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 105,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. ***p-Aminoisobutylbenzol (Phenisobutylamin), 4-Amino-1²-Methopropylphen*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen von 2 Thln. salzsaurem Anilin mit 1 Thl. Isobutylalkohol auf 270—280° (Studer, *A.* 211, 237; Gasiorowski, Merz, *B.* 18, 1009). Das ausgeschiedene salzsaure Aminoisobutylbenzol wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Bei 7—8stündigem Erhitzen eines Gemisches aus Anilin, Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ (oder P_2O_5) auf 250—260° (Louis, *B.* 16, 115). Bei 40stündigem Erhitzen auf 320—330° von 1 Thl. Isobutylphenol mit 1 Thl. NH_4Br und 3 Thln. Bromzinkammoniak (Lloyd, *B.* 20, 1255). — Erstarrt im Kältegemisch blätterig und schmilzt dann bei +17° (G., M.). Siedep.: 235—237° (Gelzer, *B.* 20, 3253). Spec. Gew. = 0,937 bei 95°. Sehr wenig löslich in Wasser; mit Alkohol und Aether u. s. w. in allen Verhältnissen mischbar. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Prismatische Tafeln (aus Wasser). Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Platindoppelsalz ist ein rother, öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit zu einer schellackähnlichen Masse erstarrt. — $C_{10}H_{15}N.HBr$. Blätter oder Nadeln. — $C_{10}H_{15}N.HJ$. Lange, spieſsförmige Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das in Blättchen krystallisirende Sulfat ist in Wasser weniger löslich als die anderen Salze.

3-Brom-4-Aminoisobutylbenzol $C_{10}H_{14}BrN = C_4H_9.C_6H_3Br.NH_2$. *B.* Bei 10- bis 16stündigem Erhitzen des Acetylderivates $C_{10}H_{12}Br.NH.C_2H_3O$ (s. u.) mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,19) (Gelzer, *B.* 21, 2942). — Gelbbraunes, aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 264—265° (i. D.) bei 710 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{10}H_{14}N.HCl$. Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Benzol, fast unlöslich in Aether. — $(C_{10}H_{14}BrN.HCl)_2.PtCl_4$ (exsiccatortrocken). Beim Versetzen der Base mit salzsäurehaltigem $PtCl_4$. Feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, reichlich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{10}H_{14}BrN)_2.PtCl_4$. *B.* Aus der Base und salzsäurefreiem $PtCl_4$. — Blättrig. Zersetzt sich an der Luft. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{14}BrN.C_6H_3N_3O_7$. Feine, gelbe Spieſse (aus Benzol + Ligroïn). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

3-Nitroaminoisobutylbenzol $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Aus dem Acetylderivat $C_4H_9.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (s. u.) und alkoholischem Kali (GELZER, *B.* 20, 3254). — Gelbrothe, kurze Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 106,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether.

3-Brom-5-Nitro-4-Aminoisobutylbenzol $C_{10}H_{13}BrN_2O_2 = C_4H_9.C_6H_2Br(NO_2)NH_2$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen des entsprechenden Acetylderivates $C_{10}H_{12}BrN_2O_2.C_2H_3O$ (s. u.) mit alkoholischem Kali (GELZER, *B.* 21, 2954). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 69,5°. Siedet nicht unzersetzt, an der Luft, bei 278—280°. Siedet fast unzersetzt im Wasserstoffstrome. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}BrN_2O_3 = C_4H_9.C_6H_2Br(NO_2)NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintragen von 4-Acetylamino-3-Bromisobutylbenzol in, auf 0° gekühlte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (GELZER, *B.* 21, 2953). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Isobutylaminoisobutylbenzol $C_{14}H_{23}N = C_4H_9.C_6H_4.NH(C_4H_9)$. *B.* Beim Erhitzen von 10 Thln. salzsaurem Anilin mit 12—14 Thln. Isobutylalkohol auf 230°, neben isomeren Verbindungen $(C_4H_9)_2.C_6H_3.NH_2$ (?), $C_4H_9.C_6H_4.N(C_4H_9)_2$ (?) (STUDER, *A.* 211, 240). Das Rohprodukt wird mit salpetriger Säure behandelt und die gebildete Nitrosoverbindung des Isobutylaminoisobutylbenzols in Aether aufgenommen. Man behandelt die Nitrosoverbindung mit Zinn und Salzsäure. — Flüssig. Siedep.: 260—270°. Die Verbindungen mit HCl und HBr sind ölig, in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{22}N_2O = C_4H_9.C_6H_4.N(C_4H_9)(NO)$. Erstarrt, bei längerem Aufbewahren, zum gröſsten Theile zu Blättchen. Spec. Gew. = 0,9907 bei 24° (STUDER). Unzersetzt, allein sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diphenisobutylamin $C_{20}H_{27}N = (C_4H_9.C_6H_4)_2.NH$. *B.* Aus Isobutylphenol, NH_4Br und Bromzinkammoniak bei 320° (LLOYD, *B.* 20, 1256). — Dickölig. Erstarrt nicht bei —15°. Siedep.: 305—315°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch 1 Tropfen Salpetersäure vorübergehend violett, dann blau und später blauschwarz gefärbt. — $(C_{20}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser, reichlich in kochendem Alkohol.

Diphenisobutylguanidin $C_{21}H_{29}N_3 = NH:C(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenisobutylthioharnstoff mit PbO und Ammoniak (PAHL, *B.* 17, 1240). — Blättchen. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol und Benzol. — $(C_{21}H_{29}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 205°). Gelblicher, körnig-krystallinischer Niederschlag.

Triphenisobutylguanidin $C_{31}H_{41}N_3 = C_4H_9.C_6H_4.N:C(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenisobutylthioharnstoff und p-Aminoisobutylamin mit PbO (PAHL, *B.* 17, 1241). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 163—164°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{31}H_{41}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Hellgelber, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag.

Carbodiphenisobutylimid $C_{21}H_{26}N_2 = C(N.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von (1 Thl.) Diphenisobutylharnstoff in Benzol mit 2½ Thln. PbO (PAHL, *B.* 17, 1242). — Undeutliche Krystallkörner. Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in kochendem Benzol, schwer in warmem Aether. Wird von verdünntem, warmem Alkohol leicht in Diphenisobutylharnstoff übergeführt. Mit CS_2 entsteht bei 150° Phenisobutylsenföl. Verbindet sich mit NH_3 zu Diphenisobutylguanidin.

Formylaminoisobutylbenzol $C_{11}H_{15}NO = C_{10}H_{13}.NH(CHO)$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59°; Siedep.: 314—316° (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1009). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Ligroïn.

Acetaminoisobutylbenzol $C_{12}H_{17}NO = C_4H_9.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (STUDER).

Acetamino-p-Bromisobutylbenzol $C_{12}H_{16}BrNO = C_{10}H_{12}Br.NH.C_2H_3O$. *B.* Unter Wasser befindliches p-Acetaminoisobutylbenzol wird mit (1 Mol.) Brom versetzt (GELZER, *B.* 21, 2941). — Groſse, silberglänzende Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und warmem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

3-Nitroacetaminoisobutylbenzol $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintragen von p-Aminoisobutylbenzol in eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,485) (GELZER, *B.* 20, 3253). — Gelbe, feine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 104,5°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 250—252°.

Isobutylacetaminoisobutylbenzol $C_{16}H_{25}NO = C_4H_9.C_6H_4.N(C_4H_9)(C_2H_3O)$. *B.* Aus Isobutylaminoisobutylbenzol und Acetylchlorid (STUDER). — Büschelförmig gruppirte Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°. Siedet oberhalb 300°. Wird beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge nur unvollständig verseift.

Acetyldiphenisobutylamin $C_{22}H_{29}NO = (C_4H_9.C_6H_4)_2.N.C_2H_3O$. *B.* Aus Diphenisobutylamin und Essigsäureanhydrid bei 130° (LLOYD, *B.* 20, 1257). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 75°. Reichlich löslich in Alkohol und Benzol.

Diphenisobutylharnstoff $C_{21}H_{28}N_2O = CO(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *B.* Aus p-Aminoisobutylbenzol und $COCl_2$ (PAHL, *B.* 17, 1240). Aus Diphenisobutylthioharnstoff mit HgO (PAHL). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 283—284°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Phenisobutylsenföl $C_{11}H_{13}NS = CS:N.C_6H_4.C_4H_9$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von 1 Thl. Diphenisobutylthioharnstoff mit 3 Thln. Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,7) (PAHL, *B.* 17, 1235). Das Produkt wird mit salzsäurehaltigem Wasser destillirt. — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42°. Siedep.: 277°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenisobutylthioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *B.* Aus p-Aminoisobutylbenzol mit CS_2 und Alkohol (PAHL, *B.* 17, 1235). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 192,5°. Wenig löslich in heifsem Alkohol, leicht in warmem Aether und Benzol.

Phenylphenisobutylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(C_4H_9)$. *B.* Aus Phenylsenföl und p-Aminoisobutylbenzol (MAINZER, *B.* 16, 2023). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Reichlich löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäure, in Phenylsenföl, Isobutylphenylsenföl, Anilin und Aminoisobutylbenzol.

p-Tolylphenisobutylthioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = NH(C_6H_4.CH_3).CS.NH.C_6H_4.C_4H_9$. Glänzende Blätter. Schmelzp.: 137° (MAINZER). Reichlich löslich in warmem Alkohol und Aether.

Phenäthylphenisobutylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = NH(C_6H_4.C_2H_5).CS.NH.C_6H_4(C_4H_9)$. *B.* Aus Aethylphenylsenföl und p-Aminoisobutylamin (MAINZER). — Körner oder kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol.

3. ***o-Aminotrimethylphenylmethan, 2-Aminodimethoäthylphen*** $(CH_3)_3C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von o-Nitrotrimethylphenylmethan mit Zinn und Salzsäure (SENKOWSKI, *B.* 22, 2415). — Oel. Siedep.: 233—235°; spec. Gew. = 0,977 bei 15°. Färbt sich an der Luft röthlich. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Kleine Nädelchen. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{10}H_{15}N.HNO_3$. Nädelchen. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4$. Platten.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 159° (SENKOWSKI, *B.* 23, 2416).

4. ***4-Aminodimethoäthylphen, p-Aminotrimethylphenylmethan*** $(CH_3)_3C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus p-Nitrotrimethylphenylmethan mit Zinn und Salzsäure (SENKOWSKI, *B.* 23, 2416). — Flüssig. Siedep.: 239,4—240,4° bei 739,2 mm; spec. Gew. = 0,9525 bei 15°. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Nädelchen. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Nädelchen. Löslich in Wasser — $C_{10}H_{15}N.HNO_3$. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4$.

3,5-Dinitro-4-Aminopseudobutylbenzol $C_{10}H_{13}N_3O_4 = (CH_3)_3C.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ (?). *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 175° von 3 g Dinitro-p-Isobutylphenol mit 10 ccm Ammoniak (von 27%) (BARR, *B.* 21, 1544). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Sublimirt leicht in gelben Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH(C_2H_3O)$. Lange, platte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 172° (SENKOWSKI, *B.* 23, 2417).

Tetranitroäthylendi-ψ-Butyldiphenyldiamin $C_{22}H_{28}N_6O_8 = C_2H_4[NH.C_6H_2(NO_2)_2.C(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus dem Methyläther des Dinitro-ψ-Butylphenols $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C(CH_3)_3$ und Aethylendiamin bei 130° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 203). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 174—175°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Benzol.

5. ***m-Isocymidin, 4(?)-Aminomethyl-3-Methoäthylphen*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Aus Nitro-m-Isocymol mit Sn und HCl (KELBE, WARTH, *A.* 221, 163). — Gelbliches Oel. Siedep.: 232—233°.

$(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4$. Dünne, glänzende Blättchen. Löslich in viel Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{10}H_{15}N.C_2H_2O_4$. Warzen. Löslich in viel Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Nitroisocymidin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalnitrocymidid mit konc. HCl auf 180° (KELBE, WARTH, *A.* 221, 176). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Aethyl-m-Isocyminylguanidin $C_{13}H_{21}N_3 = NH(C_2H_5).C(NH).NH(C_{10}H_{13})$. *B.* Beim Kochen von Aethylcyminylthioharnstoff (gebildet aus m-Isocymidin und Aethylsenföl)

mit alkoholischem Ammoniak und PbO (KELBE, WARTH, *A*. 221, 175). — Braune, klebrige Masse.

Acetcymidid $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH(C_2H_3O)$. Dünne, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 118° (K., W., *A*. 221, 166). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Isocyminylcarbylamin $C_{11}H_{13}N = H_{10}H_{13}.NC$. *B*. Aus m-Isocymidin, $CHCl_3$ und alkoholischer Kalilauge (KELBE, WARTH, *A*. 221, 170). — Aeufserst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 152—162°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

m-Isocyminylurethan $C_{13}H_{19}NO_2 = NH(C_{10}H_{13}).CO_2.C_2H_5$. *B*. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von m-Isocymidin mit Chlorameisensäureäthylester (K., W., *A*. 221, 173). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Isocyminylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{10}H_{13}$. *B*. Aus m-Isocymidinsulfat und überschüssigem Kaliumcyanat, unter Zusatz von etwas H_2SO_4 (KELBE, WARTH, *A*. 221, 171). — Feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol.

Di-m-Isocyminylharnstoff $C_{21}H_{28}N_2O = CO(NH.C_{10}H_{13})_2$. *B*. Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Lösung von m-Isocymidin in absoluten Aether (K., W.). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether.

Di-m-Isocyminylthioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{13})_2$. *B*. Aus m-Isocymidin und CS_2 (K., W.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether.

6. ***Carvakrylamin, 2-Aminomethyl-4-Methoäthylphen*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *B*. Aus Carvakrol, NH_4Br und $ZnBr_2.NH_3$ bei 350—360° (LLOYD, *B*. 20, 1262). Bei der Reduktion von Nitrocymol durch Zinn und Salzsäure (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B*. 21, 2127) oder von Isocarvoxim, gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und Eisessig (GOLDSCHMIDT, *B*. 26, 2086). Man versetzt eine siedende alkoholische Lösung von 100 Thln. Tanacetonoxim in 300 Thln. Alkohol allmählich mit einer Lösung von 117,5 Thln. Schwefelsäure (von 50%) in 100 Thln. Alkohol (von 50%) (SEMMLER, *B*. 25, 3352). — Erstarrt bei —16° krystallinisch. Siedep.: 241—242° (LL.); 118—121° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9442 bei 20°. Molek. Brechungsvermögen = 49,30 (SEMMLER). Das Hydrochlorid färbt einen Fichtenspan intensiv gelb. Chlorkalklösung erzeugt eine rothe Färbung. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Platte Nadeln. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Gelbe Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol. $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Blätter. Zersetzt sich bei 100°.

Dicarvakrylamin $C_{20}H_{27}N = (C_{10}H_{13})_2.NH$. *B*. Entsteht, neben Carvakrylamin, aus Carvakrol, NH_4Br und $ZnBr_2.NH_3$ bei 350° (LLOYD, *B*. 20, 1262). — Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 344—348°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch HNO_3 blau gefärbt. — $C_{20}H_{27}N.HCl$. Körnig-krystallinisch. — $(C_{20}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Goldgelb, krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Weingeist.

Acetylcarvakrylamin $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Tafeln (aus verd. Alkohol) (LLOYD). Schmelzp.: 71° (GOLDSCHMIDT). Leicht löslich in warmem Alkohol.

Acetyldicarvakrylamin $C_{22}H_{29}NO = (C_{10}H_{13})_2.N.C_2H_3O$. Glänzende Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 78° (LLOYD). Spärlich löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.

7. ***Cymidin (Amino-p-Methylpropylphen)*** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).NH_2$. *B*. Bei der Reduktion von Nitrocymol mit Eisenfeile und Essigsäure (BARLOW, *A*. 98, 248). Da kein homogenes Nitrocymol verwendet wurde, so beziehen sich BARLOW's Angaben offenbar auf ein Gemenge isomerer Basen. — Flüssig. Siedep.: 250°. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

8. ***p-Cymidin, 3-Aminomethyl-4-Methoäthylpylphen*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NH_2).CH_3$ entsteht beim Behandeln von Nitrocymylenchlorid $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHCl_2$ mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WIDMANN, *B*. 15, 167). Die Temperatur darf hierbei anfangs nicht über 12° steigen. Wird die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt, so kocht man noch einige Stunden lang mit Zinkstaub und Salzsäure (WIDMANN, *B*. 15, 167). Aus Thymol, NH_4Br und $ZnBr_2.NH_3$ bei 350—360° (LLOYD, *B*. 20, 1260). — Unangenehm riechendes Oel; Siedep.: 230° (LL.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt keine Färbung mit NaClO, oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Oel; erstarrt bei längerem Stehen zu feinen, seideglänzenden Nadeln. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, glänzende Nadeln.

Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Bromcymidin $C_{10}H_{14}BrN = CH_3.C_6H_2Br.(C_3H_7).NH_2$. *B.* Aus Bromnitrocymol mit Sn und HCl (MAZZARA, *G.* 16, 193). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

2,6-Dinitrocymidin $C_{10}H_{13}N_3O_4 = C_3H_7.C_6H(NO_2)_2(CH_3).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Aethyläthers des Dinitrothymols mit alkoholischem NH_3 auf 180—190° (MAZZARA, *G.* 19, 161). — Dunkelgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Schwer löslich in Ligroïn.

Dithymylamin $C_{20}H_{27}N = (C_{10}H_{13})_2.NH$. *B.* Aus Thymol, NH_4Br und $ZnBr_2.NH_3$ bei 350—360° (LLOYD, *B.* 20, 1260). — Oel. Siedet im Wasserstoffstrome bei 340—345°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch HNO_3 dunkelblau gefärbt. — $(C_{20}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Dickes, gelblichbraunes Oel. Unlöslich in kaltem Alkohol.

Acetcymidin $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 112° (WIDMANN).

Acetdithymylamin $C_{22}H_{29}NO = (C_{10}H_{13})_2.N.C_2H_3O$. *B.* Aus Dithymylamin und Essigsäureanhydrid (LLOYD, *B.* 20, 1261). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in warmem Benzol und Ligroïn.

9. ***Cumylamin, 1¹-Aminomethyl-4-Methoäthylphen*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Di- und Tricumylamin, beim Erhitzen von Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (ROSSI, *A. Spl.* 1, 141). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiocuminamid $C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$ mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (CZUMPELIK, *B.* 2, 185). Man behandelt eine alkoholische Lösung von 5 Thln. Cuminaldoxim $C_3H_7.C_6H_4.CH:N.OH$ mit 12 Thln. Eisessig und 150 Thln. Natriumamalgam (von $2^1/_2$%) (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 20, 2414). Entsteht, neben Dicumylamin, beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von Hydrocuminamid $(C_{10}H_{12})_3N_2$ (aus Cuminol und NH_3 bereitet) in absol. Alkohol (UEBEL, *A.* 245, 304). Man trennt beide Basen durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei sich nur Cumylamin verflüchtigt. — Flüssig. Siedep.: 225—227° bei 724 mm (G., G.). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zieht CO_2 an.

$C_{10}H_{15}N.HCl$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{15}N.HNO_3$. Grofse Blättchen. Schmelzp.: 155—157° (G., G., *B.* 22, 931). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}N.H_2SO_4$. Blättchen (G., G.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylcuminamin $C_{12}H_{19}N = C_{10}H_{13}.N(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Cumylamin (?) und Methyljodid (HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747).

Phenylcumylamin $C_{16}H_{19}N = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von Cuminanilin $C_3H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ (aus Cuminol und Anilin bereitet) in absol. Alkohol (UEBEL, *A.* 245, 290). — Trikline (GROTH, *A.* 245, 290) Tafeln oder Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 41,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung vom Anilin und Cuminol). — $C_{16}H_{19}N.HCl$. Glänzende, feine Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{18}N_2O = C_{10}H_{13}.N(NO).C_6H_5$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 94,5° (UEBEL).

Cuminyltoluidin $C_{17}H_{21}N = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Cumin-p-Toluidin (aus Cuminol und p-Toluidin bereitet) mit Natriumamalgam (UEBEL, *A.* 245, 293). — Trikline Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 36°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Destillirt im Vakuum unzersetzt. — $C_{17}H_{21}N.HCl$. Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem.

Nitrosoderivat $C_{17}H_{20}N_2O = C_{10}H_{13}.N(NO).C_7H_7$. Hellgelbe, prismatische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 67° (UEBEL).

Dicumylamin $C_{20}H_{27}N = NH(C_{10}H_{13})_2$. *B.* Aus Cumylchlorid und alkoholischem Ammoniak (siehe Cumylamin) (ROSSI). Das Produkt der Einwirkung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt. Hierbei bleibt freies Tricumylamin ungelöst. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt zunächst salzsaures Dicumylamin, dann das löslichere salzsaure Cumylamin. Siehe Cumylamin (UEBEL, *A.* 245, 309). — Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 168° (UE.). Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Siedet unzersetzt bei 280—300° bei 100 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{20}H_{27}N.HCl$. Grofse, seideglänzende Blätter (aus Alkohol) (UEBEL). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $(C_{20}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{20}H_{26}N_2O = (C_{10}H_{13})_2N.NO$. Lange, prismatische Nadeln (aus Alkohol) (UEBEL). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Tricumylamin $C_{30}H_{39}N = (C_{10}H_{13})_3N$. *B.* Aus Cumylchlorid und NH_3. (Siehe Dicumylamin) (ROSSI). — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 81—82°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Aether. Reagirt nicht alkalisch. — Das salzsaure Salz bildet Nadeln, die sich nicht in Wasser lösen, aber leicht in Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist eine zähe, schwer krystallisirende Substanz.

Acetylcumylamin $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65° (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 20, 2416). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Cumylcarbaminsaures Cumylamin $C_{21}H_{30}N_2O_2 = NH(C_{10}H_{13}).CO_2H.C_{10}H_{15}N$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Cumylamin in Benzol (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 931). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 97,5°.

Cumylcarbonimid $C_{11}H_{13}NO = C_{10}H_{13}.N:CO$. *B.* Aus Cumylchlorid $C_{10}H_{13}.Cl$ (durch Behandeln von Cuminalkohol mit HCl bereitet) und Silbercyanat (RAAB). — Wurde nicht frei von Cumylcyanurat erhalten.

Cumylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{10}H_{13})$. *B.* Aus Cumylcarbonimid $C_{10}H_{13}.N:CO$ und Ammoniak (RAAB, *B.* 8, 1151). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 133° (R.); 135° (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 20, 2415). Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser.

Phenylcumylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_{10}H_{13})$. *B.* Aus Cumylcarbonimid und Anilin (RAAB). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 146° (R.); 143,5° (G., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Tolylcumylharnstoff $C_{18}H_{22}N_2O = NH(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus p-Tolylcarbonimid und Cumylamin (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 932). — Atlasglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Dicumylharnstoff $C_{21}H_{28}N_2O = CO(NH.C_{10}H_{13})_2$. *B.* Aus Cumylcarbonimid und Cumylamin (RAAB, *B.* 10, 52). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 122° (R.); 118° (G., G., *B.* 22, 932).

Cumylsenföl $C_{11}H_{13}NS = C_{10}H_{13}.N:CS$. *B.* Man mengt 1 Mol. CS_2 mit 2 Mol. Cumylamin und behandelt das Produkt mit Sublimat (RAAB). — Schwach, aber deutlich nach Senf riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 245—270°.

Cumylthioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = NH_2.CS.NH.C_{10}H_{13}$. Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 110° (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 20, 2416). Leicht löslich in kaltem Wasser.

Allylcumylthioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus Cumylamin und Allylsenföl (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 932). — Schmelzp.: 47°.

Phenylcumylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_{13})$. Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 106° (G., G., *B.* 20, 2416). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in heißem Wasser und in heißem Ligroïn.

Dicumylthioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{13})_2$. *B.* Aus Cumylsenföl und Cumylamin oder aus Cumylamin, CS_2 und Alkohol (RAAB, *B.* 10, 53). — Nadeln. Schmelzp.: 128°.

Dicumyloxamid $C_{22}H_{28}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_{13})_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 181 bis 182° (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 932).

Cumylthiohydantoïn. Das Hydrochlorid $C_{13}H_{16}N_2SO.HCl = C_{10}H_{13}.N:C\langle{S-CH_2 \atop NH.CO}.HCl$ entsteht aus Cumylthioharnstoff und Chloressigsäure (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 933). — Das Hydrochlorid bildet glänzende Krystalle, die bei 225—235° unter Zersetzung schmelzen.

10. ***6-Amino-1,3-Dimethyl-4-Aethylphen*** $(CH_3)_2.C_6H_2(C_2H_5).NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-1,3-Dimethyl-4-Aethylbenzol mit Eisen und Eisessig (TÖHL, GEYGER, *B.* 25, 1535). — Oel. Siedep.: 144—145° bei 20 mm. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen.

11. ***2-Amino-1,4-Dimethyl-3-Aethylphen*** $(CH_3)_2.C_6H_2(C_2H_5).NH_2$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 280° von 1 Mol. salzsaurem 1,4-2-Xylidin mit 1 Mol. Aethylalkohol (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 61, 421). Man stellt das Sulfat der Base dar. — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 237° (i. D.); spec. Gew. = 0,9635 bei 15°. — $C_{10}H_{15}N.HCl + 3H_2O$. Prismen. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,55 Thle.

Formylderivat $C_{11}H_{15}NO = CHO.NH.C_{10}H_{13}$. Seideglänzende Prismen. Schmelzp.: 104—105° (HODGKINSON, LIMPACH).

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 142—143°.

12. ***Amino-1,3-Diäthylbenzol*** $(C_2H_5)_2.C_6H_3.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Nitro-m-Diäthylbenzol durch Eisen und Essigsäure (VOSWINKEL, *B.* 21, 2830). — Flüssig. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Lange Nadeln. Leicht löslich.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 104° (VOSWINKEL, *B.* 21, 2830).

13. ***Amino-1,4-Diäthylbenzol*** $(C_2H_5)_2C_6H_3.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Nitro-p-Diäthylbenzol (VOSWINKEL, *B.* 22, 316). — Flüssig. Siedep.: 140—142° bei 20 mm. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Feine Nadeln.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (VOSWINKEL).

14. ***5-Amino-1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Prehnidin)*** $(CH_3)_4.C_6H.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1,3-5-Xylidin mit Holzgeist auf 250—260° (LIMPACH, *B.* 21, 644). Durch Reduktion von Nitroprehnitol mit Eisen und Essigsäure (TÖHL, *B.* 21, 905). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 64—66° (L.), 70° (T.); Siedep.: 259—260°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (Unterschied von Aminopentamethylbenzol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Büschelförmige, lange Nadeln (aus Wasser) (T.). Schwer löslich in konc. HCl. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4$. Grofse, blätterige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (T.).

Nitroprehnidin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_{10}H_{12}(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Dinitroprehnitol mit alkoholischem Schwefelammonium (TÖHL, *B.* 21, 906). — Rothe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Löst sich in starker HCl und wird daraus durch viel Wasser gefällt.

Formylderivat $C_{11}H_{15}NO = C_{10}H_{13}.NH.CHO$. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143—144° (LIMPACH).

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}NH.C_2H_3O$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 169,5° (LIMPACH); 172° (TÖHL).

Nitroacetprehnid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{12}(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Durch Eintragen des Acetylderivats des Prehnidins in konc. HNO_3 oder aus Nitroprehnidin und Acetylchlorid (TÖHL, *B.* 21, 906). — Haarfeine Nadeln (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 225°.

15. ***Isoduridin, 4-Amino-1,2,3,5-Tetramethylphen*** $(CH_3)_4.C_6H.NH_2$. Identisch mit der Base Nr. 18 aus Xylidin (s. S. 563) (?). *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von salzsaurem Pseudocumidin (oder salzsaurem Mesidin) mit (1 Mol.) Holzgeist auf 200° und hierauf folgendem, 10stündigem Erhitzen auf 300° (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1149). Nach LIMPACH (*B.* 21, 642) entsteht aus salzsaurem Mesidin und Holzgeist bei 300° keine Base $C_{10}H_{15}N$. — Schmelzp.: 23—24°; Siedep.: 255° (LIMPACH, *B.* 21, 646). Liefert mit CrO_3 ein Chinon $C_9H_{10}O_2$. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Täfelchen.

Nitroisoduridin, 6-Nitro-4-Amino-1,2,3,5-Tetramethylphen $C_{10}H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_4.C_6(NO_2).NH_2$. *B.* Aus Isoduridin, gelöst in Vitriolöl, und HNO_3 bei —10° (NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* 24, 572). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87—88°.

Formylderivat $C_{11}H_{15}NO = C_{10}H_{13}.NH.CHO$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 183° (LIMPACH, *B.* 21, 646).

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 210—211° (NÖLTING, BAUMANN, *B.* 18, 1149); 215° (LIMPACH). Leicht löslich in Alkohol.

Tetramethylphenylaminocrotonsäureäthylester $C_{16}H_{23}NO_2 = (CH_3)_4.C_6H.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester und Aminotetramethylbenzol (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1656). — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 101°. Zerfällt bei 280° in Alkohol, Aminotetramethylbenzol und Tetramethylphenyllutidoncarbonsäureester $C_{16}H_{16}NO_3.C_2H_5$ (s. u.).

Tetramethylphenyllutidoncarbonsäure $C_{18}H_{21}NO_3 = (CH_3)_4.C_6H.N\langle{C(CH_3):C.CO_2H \atop C(CH_3):CH.CO}\rangle$. *B.* Bei einige Minuten langem Erhitzen von Tetramethylphenylaminocrotonsäureester auf 280—285° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1656). $2C_{14}H_{18}NO_2.C_2H_5 = C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5 + (CH_3)_4.C_6H.NH_2 + C_2H_5.OH$. Man verseift den gebildeten Ester durch alkoholisches Kali. — Krystallinisch. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

16. ***1,2,4,5-Cumobenzylamin, 1¹-Amino-1,2,4,5-Tetramethylphen*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Durylonitril mit Natrium (und Alkohol) (KRÖMER,

B. 24, 2409). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 64,5°. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Kurze Prismen oder Nadeln. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 240—242°. — $C_{10}H_{15}N.HCl.HgCl_2$. Dünne Tafeln und Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelber Niederschlag; Krystallwarzen. Zersetzt sich bei 208—209°. — $C_{10}H_{15}N.HJ.BiJ_3$. Rother Niederschlag. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 238°.

17. ***1,3,4,5-Hemimellibenzylamin, 1¹-Amino-1,3,4,5-Tetramethylphen*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Isodurylsäurenitril $(CH_3)_3.C_6H_2.CN$ mit Natrium und absol. Alkohol (KRÖMER, *B.* 24, 2411). — Silberglänzende Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 123°. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 270°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}N.HCl.HgCl_2$. Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 240—241°. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombendodekaëder (aus verd. HCl). Schmilzt, unter Schwärzung, bei 219—220°. — $C_{10}H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Granatrothe Prismen. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 162—165°.

18. ***Aminotetramethylbenzol*** $(CH_3)_4.C_6H.NH_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei starkem Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Holzgeist (HOFMANN, *B.* 17, 1913). Das Rohprodukt wird fraktionnirt, der bei 250—270° siedende Antheil an Salpetersäure gebunden, das ausgeschiedene Nitrat wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und durch Natron zerlegt. Aus der freien Base stellt man das Senföl $C_{10}H_{13}N.CS$ dar und zerlegt dieses durch Destillation über festem Kali. — Erstarrt bei 11° krystallinisch und schmilzt bei 14°. Siedep.: 252—253°; spec. Gew. = 0,978 bei 24°. — $C_{10}H_{15}N.HCl$ (bei 100°). Krystalle. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

Dimethylaminotetramethylbenzol $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_4.C_6H.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Aminotetramethylbenzol, Methyljodid und alkoholischem Natron (HOFMANN, *B.* 17, 1914). — Flüssig. Siedep.: 236—238°. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Isonitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_4.C_6H.NC$. *B.* Aus Aminotetramethylbenzol, $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (HOFMANN, *B.* 17, 1914). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°. Wandelt sich bei 240° in das isomere Nitril $(CH_3)_4.C_6H.CN$ um.

Senföl $C_{11}H_{13}NS = (CH_3)_4.C_6H.N.CS$. *B.* Aus Aminotetramethylbenzol, CS_2 und Kali (HOFMANN, *B.* 17, 1915). — Krystalle. Schmelzp.: 65°.

Thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS[NH.C_6H(CH_3)_4]_2$. *B.* Aus Aminotetramethylbenzol und CS_2 (HOFMANN, *B.* 17, 1916). — Vierseitige Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 278°. Schwer löslich in Alkohol.

6. Basen $C_{11}H_{17}N$.

1. ***Aminoisoamylbenzol (Phenisoamylamin, Amino-1³-Methobutylphen)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Isoamylanilin auf 300 bis 340° (HOFMANN, *B.* 7, 529). $C_6H_5.NH(C_5H_{11}).HCl = C_5H_{11}.C_6H_4.NH_2.HCl$. Beim Erhitzen von (1 Mol.) Isoamylalkohol mit (2 Mol.) Anilin und (1 Mol.) $ZnCl_2$ auf 270° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2346; CALM, *B.* 15, 1642). Die Base wird durch Darstellung des Sulfates gereinigt. Aus Isoamylphenol, NH_4Br und $ZnBr_2.NH_3$ bei 330—340° (LLOYD, *B.* 20, 1257). — Flüssig. Siedep.: 256—258° (C.); 259—262° (LL.). — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $(C_{11}H_{17}N)_2.H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in schwefelsäurehaltigem.

Trimethylaminoisoamylbenzoljodid $C_{14}H_{24}NJ = C_5H_{11}.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von Aminoisoamylbenzol mit Methyljodid (HOFMANN).

Diphenisoamylamin $C_{22}H_{31}N = (C_5H_{11}.C_6H_4)_2.NH$. *B.* Aus Isoamylphenol, NH_4Br und $ZnBr_2.NH_3$ bei 330—340° (LLOYD, *B.* 20, 1258). — Dickölig. Siedet, im Wasserstoffstrome, bei 319—321°. — $(C_{22}H_{31}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelgoldgelbe, schwach krystallinische Substanz. Wenig löslich in warmem Alkohol.

Acetyldiphenisoamylamin $C_{24}H_{33}NO = (C_{11}H_{15})_2N.C_2H_3O$. *B.* Aus Diphenisoamylamin und Essigsäureanhydrid (LLOYD, *B.* 20, 1259). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in warmem Benzol und $CHCl_3$ und in kochendem, absol. Alkohol.

2. ***3-Isobutyl-o-Toluidin, 2-Aminomethyl-3²-Methopropyl(3)phen*** $CH_3.C_6H_3.(NH_2).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Toluidin, Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ (ERHARDT, *B.* 17, 419). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. o-Toluidin mit 1 Thl. $ZnCl_2$ und $^1/_2$ Thl. Isobutylalkohol 8 Stunden lang auf 270—280°, übersättigt dann mit NH_3 und schüttelt mit Aether. Die in den Aether übergegangene Base wird zweimal mit Wasser destillirt, wobei man das zunächst Uebergehende jedesmal für sich auffängt und schliefslich fraktionnirt (EFFRONT,

B. 17, 2340). — Flüssig. Siedep.: 243—244°. Wird von Methyljodid, selbst bei 150°, kaum angegriffen. — Das Hydrochlorid und Sulfat krystallisiren in Blättchen. Das Oxalat löst sich reichlich in Aether (Unterschied vom Pseudobutyl-o-Toluidin).

Formylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).NH.CHO$. Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 103—105° (EFFRONT, *B.* 17, 2342). Fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, das Nitril $C_{11}H_{15}.CN$.

Acetylderivat $C_{13}H_{19}NO = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 141—142° (EFFRONT, *B.* 17, 2340).

Toluisobutylsenföl $C_{12}H_{15}NS = CS:N.C_{11}H_{15}$. *B.* Beim Kochen von Ditoluisobutylthioharnstoff mit Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,75) (EFFRONT, *B.* 17, 2345). — Blätterige Krystallmasse. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 267°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Kupferpulver, das Nitril $C_{11}H_{15}.CN$.

Ditoluisobutylthioharnstoff $C_{23}H_{32}N_2S = CS(NH.C_{11}H_{15})_2$. *B.* Durch dreitägiges Kochen von Isobutyl-o-Toluidin mit CS_2 und Alkohol (EFFRONT, *B.* 17, 2344). — Glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 175°.

3. ***5-Pseudobutyl-o-Toluidin (Tolu-ψ-Butylamin, 6-Aminomethyl-3-Dimethoäthylphen)*** $CH_3.C_6H_3(NH_2)C(CH_3)_3$. *B.* Man erhitzt 100 Thle. salzsaures o-Toluidin, das rein ist und keine freie Säure enthält, mit 65 Thln. Isobutylalkohol erst 10 Stunden lang auf 200° und dann 10—12 Stunden lang auf 280—300°. Die gebildeten Basen werden fraktionnirt und der bei 230—250° siedende Antheil in 5 Thln. Wasser und wenig überschüssiger Salzsäure gelöst. Man fällt die filtrirte Lösung mit konc. HCl und reinigt das ausgeschiedene Salz durch wiederholtes Lösen in (4 Thln.) heifsem Wasser und Fällen mit HCl (EFFRONT, *B.* 17, 2320). Durch Reduktion von 6-Nitro-3-Pseudobutyltoluol (BAUR, *B.* 24, 2838). — Flüssig. Siedep.: 143°. Das Formylderivat liefert mit Zinkstaub das Nitril der m-Isobutyltoluylsäure, welche durch Oxydation in Trimellithsäure übergeht.

Salze: EFFRONT. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Lange, dünne Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in HCl. — $C_{11}H_{17}N.HBr$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{17}N)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{11}H_{17}N)_2.C_2H_2O_4$. Silberglänzende Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Dinitroamino-ψ-Butyltoluol $C_{11}H_{15}N_3O_4 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(C_4H_9).NH_2$. *B.* Aus Trinitro-ψ-Butyltoluol und alkoholischem $(NH_4)_2S$ (BAUR, *B.* 24, 2839). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—126°. — $C_{11}H_{15}N_3O_4.HCl$. Lamellen.

Dimethyl-o-Tolu-ψ-Butylamin $C_{13}H_{21}N = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Tolu-ψ-Butylamin und CH_3J (EFFRONT, *B.* 17, 2339). — Flüssig. Siedep.: 250—251°. — $(C_{13}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rother, öliger Niederschlag, der im Exsiccator krystallinisch erstarrt.

Formylderivat $C_{11}H_{17}NO = C_{11}H_{15}.NH.CHO$. Tafeln (aus verdünnter Ameisensäure). Schmelzp.: 105—106° (EFFRONT, *B.* 17, 2332). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, das Nitril $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).CN$.

Acetylderivat $C_{13}H_{19}NO = C_{11}H_{15}.NH.C_2H_3O$. Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 162° (EFFRONT, *B.* 17, 2322). Schwer löslich, selbst in heifsem Wasser, leicht in Alkohol.

Tolu-ψ-Butylsenföl $C_{12}H_{15}NS = CS:N.C_{11}H_{15}$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von Ditolu-ψ-Butylthioharnstoff mit Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,75) (EFFRONT, *B.* 17, 2336). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 46°. Siedet, unter beginnender Zersetzung, bei 275—280°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen mit Kupferpulver, das Nitril $C_{11}H_{15}.CN$.

Ditolu-ψ-Butylthioharnstoff $C_{23}H_{32}N_2S = CS(NH.C_{11}H_{15})_2$. *B.* Aus Tolu-ψ-Butylamin mit CS_2 und Alkohol (EFFRONT, *B.* 17, 2335). — Lange, dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Sehr wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht in Aether.

4. ***Amino-p-Aethylisopropylbenzol, Amino-1,4-Aethylmethoäthylphen*** $C_2H_5.C_6H_3[CH(CH_3)_2].NH_2$. *B.* Aus Nitro-p-Aethylisopropylbenzol mit Zink und Eisessig (BECKE, *B.* 23, 3194). — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Nadeln.

5. ***Aminopentamethylbenzol*** $C_6(CH_3)_5.NH_2$. *B.* Das Hydrojodid dieser Base entsteht bei 8stündigem Erhitzen von Dimethylaminocumidin $(CH_3)_2N.C_6H_2(CH_3)_3$ (1, 2, 4—5) mit CH_3J auf 240—250° (HOFMANN, *B.* 18, 1822). Durch Erhitzen von salzsaurem 5-Amino-1,2,3-Trimethylbenzol mit Holzgeist auf 250° (LIMPACH, *B.* 21, 645). — Grofse Nadeln (aus

wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 151—152°; Siedep.: 277—278°. Unlöslich in (kochendem) Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Lange, dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rhombische, schwer lösliche Täfelchen.

Methylaminopentamethylbenzol $C_{12}H_{19}N = C_{11}H_{15}.NH(CH_3)$. *B.* Aus Aminopentamethylbenzol und CH_3J bei 100° (HOFMANN, *B.* 18, 1824). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. Methyljodid wirkt selbst bei 170° nicht ein. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Formylaminopentamethylbenzol $C_{12}H_{17}NO = C_{11}H_{15}.NH.CHO$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 217° (LIMPACH, *B.* 21, 645).

Acetylaminopentamethylbenzol $C_{13}H_{19}NO = C_{11}H_{15}.NH(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (HOFMANN, *B.* 18, 1825).

Pentamethylphenylsenföl $C_{12}H_{15}NS = C_{11}H_{15}.N:CS$. *B.* Entsteht, neben dem Thioharnstoff $(C_{11}H_{15}.NH)_2.CS$, beim Kochen von Aminopentamethylbenzol mit CS_2 (HOFMANN, *B.* 18, 1827). Destillirt man das Produkt mit Wasser, so geht nur das Senföl über. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°.

Pentamethylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = NH_2.CS.NH.C_{11}H_{15}$. *B.* Aus dem Senföl $C_{11}H_{15}.N.CS$ und alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 18, 1827). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°.

Pentamethylphenylthiocarbamid $C_{23}H_{32}N_2S = CS(NH.C_{11}H_{15})_2$. *B.* Siehe Pentamethylphenylsenföl (HOFMANN, *B.* 18, 1828). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

7. Basen $C_{12}H_{19}N$.

1. ***Aminohexylbenzol*** $C_6H_{13}.C_6H_4.NH_2$. **Dimethylaminohexylbenzol** $C_{14}H_{23}N = C_6H_{13}.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel der Base $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, bei 10stündigem Erhitzen auf 190° von 1 Thl. Methylhexylketon mit 2 Thln. Dimethylanilin und 1 Thl. $ZnCl_2$ (DÖBNER, PETSCHOW, *A.* 242, 344). Man trennt beide Basen durch Fraktionniren. — Flüssig. Siedet unterhalb 360°.

Jodmethylat $C_{14}H_{23}N.CH_3J + H_2O$. Gelbe Blättchen. Schmilzt bei 154—155° unter Zersetzung (DÖBNER, PETSCHOW).

7. ***Amino-p-Propylisopropylbenzol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(C_3H_7).NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Nitro-p-Propylisopropylbenzol (FILETI, *G.* 21, 8). — Flüssig. Siedep.: 260—265°.

Acetylderivat $C_{14}H_{21}NO = (C_3H_7)_2.C_6H_3.NH.C_2H_3O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 70—71° (FILETI).

8. Basen $C_{13}H_{21}N$.

1. ***Aminoheptylbenzol*** $C_6H_{13}.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Nitroheptylbenzol (AUGER, *Bl.* 47, 50). — Flüssig. Siedep.: 175° bei 10 mm.

2. ***Amino-1,2,5-Trimethyl-3,6-Diäthylbenzol*** $(CH_3)_3.C_6(C_2H_5)_2.NH_2$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 260° von Aethyl- und Diäthylpseudocumidin mit C_2H_5J (RUTTAN, *B.* 19, 2383). — Flüssig. Siedep.: 286—290°; spec. Gew. = 0,971.

Acetylderivat $C_{15}H_{23}NO = C_{13}H_{19}.NH.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 182° (RUTTAN, *B.* 19, 2384).

9. Basen $C_{14}H_{23}N$.

1. ***o-Aminooktylbenzol*** $C_{14}H_{23}N = C_8H_{17}.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus Nitrooktylbenzol mit Sn und HCl (AHRENS, *B.* 19, 2725). — $(C_{14}H_{23}N.HCl)_2.SnCl_4$. Seideglänzende Nadeln.

2. ***p-Aminonormaloktylbenzol (Phenoktylamin)*** $C_8H_{17}.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen von je 7 g Normal-Oktylalkohol mit 25 g Chlorzinkanilin (1 Mol. $ZnCl_2$, 2 Mol. Anilin) auf 270—280° (BERAN, *B.* 18, 132). Man behandelt das Produkt mit verdünnter warmer Salzsäure, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Base wird fraktionnirt und der bei 300 bis 320° übergehende Antheil in sehr verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Das ausgefällte Sulfat wäscht man mit Wasser, kocht es mit wenig Alkohol aus und zerlegt es durch NaOH. — Erstarrt bei 0° zu grofsen Blättern, die bei 19,5° schmelzen. Siedep.: 310—311° (kor.). — $C_{14}H_{23}N.HCl$. Grofse Blätter (aus heifsem Weingeist). Sehr leicht löslich in Aether. — $(C_{14}H_{23}N)_2.H_2SO_4$. Grofse, seideglänzende Blätter. Fast unlöslich

in kaltem Wasser. Wenig löslich in kochendem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — Oxalat $(C_{14}H_{23}N)_2.C_2H_2O_4$. Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

Formaminooktylbenzol $C_{15}H_{23}NO = C_{14}H_{21}.NH.CHO$. Glänzende Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 56° (BERAN, *B.* 18, 135). Kaum löslich in warmem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether.

Acetaminooktylbenzol $C_{16}H_{25}NO = C_{14}H_{21}.NH.C_2H_3O$. Grofse Blätter oder Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 93° (BERAN, *B.* 18, 135). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Ligroïn.

3. ***p-Aminosekundäroktylbenzol (Aminocaprylbenzol, Phenylcaprylamin)*** $C_6H_{13}.CH(CH_3).C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus 25 g Chlorzinkanilin und 7 g Sekundär-Oktylalkohol (aus Ricinusöl) bei 280°, wie bei p-Aminonormaloktylbenzol (BERAN, *B.* 18, 139). Die rohe, bei 280—300° überdestillirende Base wird an Oxalsäure gebunden und das erhaltene Oxalat aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 290 bis 292° (kor.). — Oxalat $(C_{14}H_{23}N)_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

4. ***Base*** $C_{14}H_{23}N$. *B.* Aus dem Nitroderivat des Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{22}$ aus rohem Anilin (HELL, ROCKENBACH, *B.* 22, 510). — Flocken. — $(C_{14}H_{23}N.HCl)_2.PtCl_4$. Brauner Niederschlag.

10. o-Aminonormaloktyltoluol $C_{15}H_{25}N = C_8H_{17}.C_6H_3(CH_3)NH_2$. *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen von 8 g Normaloktylalkohol mit 30 g Chlorzink-o-Toluidin auf 280° (BERAN, *B.* 18, 145). Die erhaltene Base wird an H_2SO_4 gebunden und das Sulfat aus etwas verdünntem Weingeist umkrystallisirt. -- Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 324—326°. — $C_{15}H_{25}N.HCl$. Lange, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(C_{15}H_{25}N)_2.H_2SO_4$. Glänzende Blättchen (aus Weingeist). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. — Oxalat $(C_{15}H_{25}N)_2.C_2H_2O_4$. Grofse, glänzende Blätter (aus Weingeist). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Acetylaminooktyltoluol $C_{17}H_{27}NO = C_{15}H_{23}.NH.C_2H_3O$. Feine Nädelchen. Schmelzp.: 81° (BERAN, *B.* 18, 147). Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

11. Aminocetylbenzol $C_{22}H_{39}N = C_{16}H_{33}.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Nitrocetylbenzol (KRAFFT, *B.* 19, 2984). — Schmelzp.: 53°; Siedep.: 254—255° bei 14 mm. — $(C_{22}H_{39}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich löslich in Aether und in starkem Alkohol.

Acetylderivat $C_{24}H_{41}NO = C_{16}H_{33}.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Schmelzp.: 104—104,5°. Siedet gegen 295° bei 15 mm (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3181).

12. Amino-p-Methylhexadekylbenzol $C_{23}H_{41}N = C_{16}H_{33}.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *D.* Man nitrirt p-Methylhexadekylbenzol und reducirt dann mit $SnCl_2 + HCl$ (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3183). — Krystallinisch. Schmelzp.: 54°. Siedep.: 264—265° bei 15 mm.

Sulfinsäuren des Anilins und seiner Homologen.

Die Thiosulfonsäuren der Homologen des Anilins gehen, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Sulfinsäuren über. $NH_2.C_7H_6.SO_2.SH + H_2 = NH_2.C_7H_6.SO_2H + H_2S$. Diese Säuren werden auch gebildet beim Kochen der Thiosulfonsäuren mit Salzsäure, doch wandeln sich hierbei die gebildeten Sulfinsäuren theilweise weiter um in isomere Basen (Sulfamine). $NH_2.C_7H_6.SO_2.SH = NH_2.C_7H_6.SO_2H + S$. Salpetrige Säure bildet aus den, in absolutem Alkohol vertheilten, Sulfinsäuren Diazoderivate, aus welchen durch Kochen mit absolutem Alkohol, Phenoläthersulfonsäuren hervorgehen. Beim Digeriren mit gelbem Schwefelammonium gehen die Sulfinsäuren wieder in Thiosulfonsäuren über. $NH_2.C_7H_6.SO_2H + S = NH_2.C_7H_6.SO_2.SH$.

1. m-Aminobenzolsulfinsäure $C_6H_7NSO_2 = NH_2.C_6H_4.SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von aminobenzolthiosulfonsaurem Natrium mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, *A.* 278, 252). — Grofse Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Verkohlt bei 210°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit HCl entstehen Anilinsulfonsäure und Aminophenyldisulfoxyd. — $Ag.C_6H_6NSO_2$. Mikroskopische Prismen.

2. Toluidinsulfinsäuren $C_7H_9NSO_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_2H$.

1. ***2-Toluidin-4-Sulfinsäure.*** *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von 2-Toluidin-4-Sulfonsäure (CH_3 = 1) mit Natriumamalgam (Paysan, *A.* 221, 361). Man fällt die alkalische Lösung mit Essigsäure. — Grofse, rechteckige Tafeln. Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol; unlöslich in Aether und Benzol. Wandelt sich, beim Kochen mit Salzsäure, in das isomere Toluolsulfamin um. Verliert, beim Erwärmen im Salzsäurestrome auf 90°, 1 Mol. H_2O. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, durchsichtige, rhombische Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln.

Toluolsulfamin $C_7H_9NSO_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Toluidin-4-Sulfinsäure mit Salzsäure (Paysan, *A.* 221, 364). Man fällt die salzsaure Lösung mit NH_3. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $C_7H_9NSO_2.HCl$. Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure.

2. ***4-Toluidin-2-Sulfinsäure.*** *B.* Beim Behandeln von p-Toluidin-o-Thiosulfonsäure mit Natriumamalgam (Heffter, *A.* 221, 347). — Prismen oder feine, kurze Nadeln. Schmilzt nicht bei 240°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Wasser. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 0,46 Thle. Säure. Liefert, beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure, 4-Toluidin-2-Sulfonsäure und p-Toluolsulfamin. Wird von Sn + HCl nicht angegriffen. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Gegenwart von HBr, entsteht 4-Bromtoluol-2-Sulfinsäure. — $K.\bar{A}$. Mikroskopische Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Toluolsulfamin $C_7H_9NSO_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluidin-o-Sulfinsäure mit HCl (Heffter, *A.* 221, 355). — Niederschlag. Wenig löslich in Wasser. Löst sich leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich aus diesen Lösungen als braunes Harz aus. Schmelzp.: 132°. Sehr leicht löslich in Säuren; wird daraus durch NH_3 gefällt. Verliert, beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 90°, 1 Mol. H_2O. Wird von Alkalien nicht verändert, wird aber durch Natriumamalgam in die isomere Toluidinsulfinsäure zurück verwandelt. Aus der Lösung des Toluolsulfamins in Salzsäure oder besser in HBr scheidet sich, beim Stehen, p-Toluidin-o-Sulfonsäure ab. Diese Säure entsteht auch beim Erwärmen von Toluolsulfamin mit verdünnter Salpetersäure. — $C_7H_9NSO_2.HCl$. Feine Nadeln oder kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser oder Alkohol, schwer in Salzsäure. — $C_7H_9NSO_2.HBr$ (bei 120°). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NSO_2.HNO_3$. Feine Nadeln.

Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen.

Die Sulfonsäuren der aromatischen Basen von der Form $NH_2.C_nH_m.SO_3H$ entstehen beim Erhitzen der Basen mit rauchender Schwefelsäure (oder mit SO_3HCl) oder bei der Reduktion der nitrirten Kohlenwasserstoffsulfonsäuren mit Schwefelammonium. Im ersteren Falle erfolgt der Eintritt des Schwefelsäurerestes unter denselben Bedingungen wie der Eintritt von Chlor. Gleichwie beim Chloriren von Anilin zunächst p-Chloranilin entsteht, so wird auch beim Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure p-Anilinsulfonsäure gebildet.

Statt die freien Basen mit Schwefelsäure zu erhitzen, empfiehlt es sich, nach Limpricht (*B.* 7, 1349), eine Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk $(C_2H_5.SO_4)_2Ca$ mit der oxalsauren Base zu fällen, die Lösung der ätherschwefelsauren Base zu verdunsten und den Rückstand allmählich bis auf 200° zu erhitzen. Das Zurückbleibende wird aus Wasser umkrystallisirt. Es bilden sich nur wenig Nebenprodukte. Bequemer ist es, die sauren Sulfate der Basen zwei Stunden lang auf 180—190° zu erhitzen. $N(CH_3)_2.C_6H_5.H_2SO_4 = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H + H_2O$. Will man Nitrosulfonsäuren reduciren, so übersättigt man dieselben mit NH_3 und leitet so lange H_2S ein, als noch Temperaturerhöhung eintritt. Man verdunstet zur Entfernung des Schwefelammoniums, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und säuert stark mit Salzsäure an (Limpricht, *A.* 177, 79).

Sulfonsäuren, resp. deren Chloride, entstehen auch bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf (tertiäre) Basen (Michaelis, Godchaux, *B.* 23, 553). $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2SOCl_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2Cl + S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + 3HCl$.

Die Aminosulfonsäuren krystallisiren meist gut. Sie röthen sich leicht an der Luft, lösen sich schwer in kaltem Wasser, gar nicht in Weingeist und Aether. Sie sind meist sehr beständig und zersetzen sich nicht beim Kochen mit Wasser. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist ohne vorher zu schmelzen. Sie verbinden sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Gegen salpetrige Säure verhalten sie sich dem Anilin analog. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom erfolgt leicht Substitution, wobei zuweilen ein

Theil des Chlors oder Broms an die Stelle des Schwefelsäurerestes (SO_3H) tritt. Von Chamäleonlösung werden sie zu Azodisulfonsäuren oxydirt. $2CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_3H + O_2 = 2H_2O + CH_3.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_6H_3(SO_3H).CH_3$. Die Natriumsalze liefern, beim Erhitzen mit Säureanhydriden, Säurederivate. $SO_3Na.C_6H_4.NH_2 + (C_2H_3O)_2O = SO_3Na.C_6H_4.NH.C_2H_3O + C_2H_3O.OH$.

Durch Behandeln der Chloride nitrirter Sulfonsäuren mit HJ entstehen Sulfimide, indifferente, nicht flüchtige, sehr beständige Verbindungen, die, ihrer Zusammensetzung nach, als Anhydride der Sulfonsäuren von Basen betrachtet werden können (CLEVE, *B.* 20, 1534). Die relative Stellung der Nitrogruppe zum SO_3H ist hierbei ohne Einfluss.

$$C_6H_4(NO_2).SO_2Cl + 6HJ = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ \dot{S}O_2\end{matrix}\right. + HCl + 2H_2O + J_6.$$

Sulfaminsäuren von der Form $C_nH_m.NH.SO_3H$ erhält man durch Eintröpfeln von SO_3HCl (oder $H_2S_2O_7$) in eine abgekühlte Lösung der aromatischen Basen (Anilin u. s. w.) in $CHCl_3$. Diese Säuren zerfallen, schon beim Kochen mit Wasser, in H_2SO_4 und die Basen. Ihre Salze sind viel beständiger.

I. Sulfonsäuren des Anilins.

1. **Anilinsulfonsäure** $C_6H_7NSO_3$. a. ***o-Anilinsulfonsäure*** $NH_2.C_6H_4.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von o-Nitrobenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, BERNDSEN, *A.* 177, 98). Aus nitrirter m-Brombenzolsulfonsäure durch Reduktion und Elimination des Broms (THOMAS. *A.* 186, 128). — Rhomboëdrische Krystalle (wasserfrei) oder vierseitige Säulen (mit $\frac{1}{2}H_2O$). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 406. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 1,060 g wasserfreie Säure; bei 21° 1,660 Thle. (TH.); bei 11° 1,310 Thle. (BAHLMANN, *A.* 186, 309). Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von dibromanilinsulfonsaurem Baryum und Tribromanilin. Verhält sich gegen $KMnO_4$ wie die p-Säure. — $K.C_6H_6NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (BAHLMANN). — $Ba.\bar{A}_2$. Schiefe, vierseitige Säulen (L., B.); hält nach THOMAS $2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Blättchen. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 6° 3,508 g wasserfreies Salz (K., B.). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (BAHLMANN).

b. ***m-Anilinsulfonsäure*** $NH_2.C_6H_4.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzolsulfonsäure (LAURENT, *J.* 1850, 418; SCHMITT, *A.* 120, 164). — Verhalten: BERNDSEN, *A.* 177, 82. — Krystallisirt wasserfrei in langen, feinen Nadeln. Beim langsamen Verdunsten entstehen monokline Prismen, die $1\frac{1}{2}H_2O$ halten. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 406. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 7° 1,276 g wasserfreier Säure (B.). 1 Thl. Säure löst sich in 68 Thln. Wasser von 15° (SCHMITT). Giebt mit Chromsäuregemisch (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 168) oder mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon. Bromwasser erzeugt Di- und Tribromanilinsulfonsäure, aber kein Tribromanilin (Unterschied von der p-Säure). Ueberschüssiges Brom oder Chlor geben Brom- oder Chloranil (BECKURTS, *A.* 181, 209). Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht m-Brombenzolsulfonsäure. Liefert, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali, Resorcin (JANOVSKY, *M.* 3, 244). Verhält sich gegen $KMnO_4$ wie die p-Säure. — $Ba(C_6H_6NSO_3)_2 + 6H_2O$. Kleine Säulen, leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Sechsseitige Prismen. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 6° 2,600 Thle. Salz.

Amid $C_6H_8N_2SO_2 = NH_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Amid der m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* 177, 72; HYBBENETH, *A.* 221, 204). — Glänzende Blättchen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 142° (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Leitet man salpetrige Säure in ein Gemisch des Amids mit Salpetersäure, so erfolgt Lösung, aus welcher absoluter Alkohol entweder das Derivat der Diazobenzolsulfonsäure $NH_2.SO_2.C_6H_4.N_2.NO_3$ oder ein Derivat des Diazoaminobenzols $NH_2.SO_2.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.SO_2.NH_2$ ausfällt. Verbindet sich mit Säuren. — $C_6H_8N_2SO_2.HCl$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235° (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Acetyl-m-Aminobenzolsulfonsäure $C_8H_9NSO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Das Baryumsalz $Ba(C_8H_8NSO_4)_2$ (bei 190°) entsteht, wenn m-aminobenzolsulfonsaurer Baryt mehrmals mit Essigsäureanhydrid fast bis zur Trockne abgedampft wird (EGER, *B.* 21, 2580). — Das Baryumsalz bildet seideglänzende Nadeln.

c. ***p-Anilinsulfonsäure (Sulfanilsäure)*** $NH_2.C_6H_4.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Säureaniliden (Oxanilid, Formanilid) mit koncentrirter Schwefelsäure (GERHARDT, *A.* 60, 310); beim Erhitzen von Anilin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 163). Aus Anilin und Aethylschwefelsäurechlorid $(C_2H_5O).SO_2Cl$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 454). p-Phenolsulfonsaures Anilin zerfällt, bei der Destillation, in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (PRATESI, *B.* 4, 970; KOPP, *B.* 4, 978). Bei der Reduktion von p-Nitrobenzolsulfonsäure (LIMPRICHT). — *D.* Durch Erhitzen von

ätherschwefelsaurem Anilin (s. S. 567) (LIMPRICHT, *A.* 177, 80). — Rhombische Tafeln, die sehr rasch verwittern. Krystallisirt aus einprocentigen Lösungen mit $2H_2O$ in monoklinen Krystallen (LAAR, *J. pr.* [2] 29, 246); krystallisirt wasserfrei aus rauchender Salzsäure (LAAR, *B.* 14, 1933). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 406. Verkohlt beim Erhitzen auf 280—300°. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 6° 0,592 g wasserfreie Säure (LIMPRICHT, *A.* 177, 76); 1 Thl. Säure löst sich in 182 Thln Wasser von 0° (SCHMITT, *A.* 120, 134); in 166 Thln. Wasser bei 10° (JANOVSKY, *M.* 3, 238). Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert; entwickelt erst beim Schmelzen mit Kali Anilin. Bromwasser, zur Lösung des Baryumsalzes gefügt, giebt einen Niederschlag von dibromanilinsulfonsaurem Baryum und Tribromanilin. Starke Säure; die Alkalisalze reagiren neutral. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor entsteht p-Chlorbenzolsulfonsäure (GOSLICH, *A.* 180, 106; MEYER, *A.* 156, 291; 159, 3; GOSLICH, *A.* 180, 95). Vom Chromsäuregemisch wird p-Anilinsulfonsäure zu Chinon oxydirt (MEYER, ADOR, *A.* 159, 7). Vollständiger gelingt die Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit freier Chromsäure (SCHRADER, *B.* 8, 759). Mit $KMnO_4$ entsteht Azobenzoldisulfonsäure (LAAR, *J pr.* [2] 20, 264). Mit überschüssigem $KMnO_4$ entstehen CO_2, H_2SO_4, NH_3, Oxalsäure, sowie kleine Mengen von Azoxybenzolmonosulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 18, 1419). Mit Aethylnitrit entsteht Benzolsulfonsäure; salpetrige Säure und Wasser geben Phenolsulfonsäure.

Salze: GERHARDT; LAAR. — $NH_4.C_6H_6NSO_3 + 1^1/_2H_2O$ (L.). Rhombische Prismen. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Tafeln oder Blätter. Trimetrische Krystalle (HENNIGES, *J.* 1882, 367). — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$ (L.). Schwer löslich in Alkohol. Krystallisirt aus koncentrirter, wässeriger Lösung in Nadeln (LAAR). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Rhombische Prismen (L.). Trimetrische Krystalle (HENNIGES). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwarzgrüne Prismen. — $Ag.\bar{A}$. — Anilinsalz: $C_6H_7N.(C_6H_7NSO_3)_2$ (LAAR).

Sulfanilocyamin $C_7H_9N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.NH.C(NH).NH_2$. *B.* Bei zweitägigem Digeriren, auf dem Wasserbade, eines Gemisches aus 10 g p-Anilinsulfonsäure, 200 g H_2O, 3 g Cyanamid und 20—25 Tropfen Ammoniak (VILLE, *Bl.* 49, 41). — Lange, dünne, perlmutterglänzende, prismatische Tafeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral.

Methylphenylsulfaminsäure $C_7H_9NSO_3 = C_6H_5.N(CH_3).SO_3H$. *B.* Aus Methylanilin, gelöst in $CHCl_3$ und (2 Mol.) SO_3HCl und Behandeln des Gemisches mit NH_3 (TRAUBE, *B.* 24, 362). — Zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, in Methylanilin und Schwefelsäure. — $(NH_4).C_7H_8NSO_3$. — $K.\bar{A}$. Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol.

Pikrylsulfanilsäure $C_{12}H_8N_4SO_9 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Sulfanilsäure mit Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol, NaOH und Alkohol (TURPIN, *Soc.* 59, 717). — $Na.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Orangegelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Phosphanilidsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.NH.PO_3H_2$. Das Chlorid dieser Säure $C_6H_5NSPO_3Cl_3 = SO_2Cl.C_6H_4.NH.POCl_2$ erhält man aus der p-Anilinsulfonsäure und PCl_5 (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 250). $SO_3H.C_6H_4.NH_2 + PCl_5 = C_6H_5NSPO_3Cl_3 + 2HCl$. — Das Chlorid bildet kleine, körnige Krystalle, die bei 158° schmelzen und sich in Benzol, Aether und heißem Chloroform lösen.

Trimethylester $C_9H_{14}NSPO_6 = CH_3O.SO_2.C_6H_4.NH.PO(OCH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (LAAR). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 114°.

Triäthylester $C_{12}H_{20}NSPO_6 = C_2H_5O.SO_2.C_6H_4.NH.PO(OC_2H_5)_2$. Längliche, schiefwinkelige Blättchen. Schmelzp.: 102° (LAAR). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Alkohol, Anilinsulfonsäure und Aetherphosphorsäuren.

p-Acetanilinsulfonsäure $C_8H_9NSO_4 = SO_3H.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Essigsäureanhydrid auf 140° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 17, 707). — Die freie Säure zerfällt, beim Eindampfen, fast völlig in Essigsäure und Sulfanilsäure. — $Na.C_8H_8NSO_4$. Kleine Prismen. Aeußerst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

p-Sulfocarbanilsäuremethylester $C_8H_9NSO_5 = CH_3O.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Carbanilsäuremethylester in 2—3 Thln. rauchender Schwefelsäure (HENTSCHEL, *B.* 18, 979). Das Natriumsalz entsteht aus sulfanilsaurem Natrium, Chlorameisensäuremethylester und (1 Mol.) Natronlauge (NÖLTING). — Prismen. Schmilzt bei 188°, dabei in CO_2 und Sulfanilsäure zerfallend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert mit salpetriger Säure kein Diazoderivat.

Thiocarbanilsulfonsäureanhydrid $C_7H_5NS_2O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.CS\\SO_2.O\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Phenylsenföl und SO_3 (MAGATTI, *B.* 11, 2267). $C_6H_5.N.CS + SO_3 = C_7H_5NS_2O_3$. — Krystalle

(aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180—183°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig. Leicht löslich in siedendem Benzol, $CHCl_3$, Nitrobenzol. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Wird durch Alkalien leicht entschwefelt. Zerfällt mit Wasser, im Rohr, bei 100°, in H_2S, CO_2 und p-Anilinsulfonsäure.

Carbamidosulfanilsäure $C_7H_8N_2SO_4 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen gleicher Moleküle von Sulfanilsäure und KCNO mit Wasser (Pellizzari, Matteucci, *A.* 248, 156). Das Ammoniaksalz bildet sich beim Erhitzen von 20 g Sulfanilsäure mit 10,5 g Harnstoff auf 115—120° (Ville, *Bl.* [3] 6, 6). — Mikroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $K.C_7H_7N_2SO_4$. Perlmutterglänzende Schuppen (aus verdünntem Alkohol) (P., M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Monokline Prismen (V.). Verliert im Vakuum $1H_2O$. Unlöslich in Alkohol.

Thiocarbamidosulfanilsäure $C_7H_8N_2S_2O_3 = NH_2.CS.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei zweistündigem Erhitzen von Sulfanilsäure mit KCNS auf 140° (Pellizzari, Matteucci). — $K.C_7H_7N_2S_2O_3$. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

Oxanilid-p-Disulfonsäure $C_{14}H_{12}N_2S_2O_8 = C_2O_2(NH.C_6H_4.SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Oxanilid mit Vitriolöl auf 100° (Beckmann, Köster, *A.* 274, 16). — Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, völlig in Oxalsäure und Sulfanilsäure. — $Ba.C_{14}H_{10}N_2S_2O_8$. Schwer löslich.

Succinimidosulfanisäure $C_{10}H_9NSO_5 = C_4H_4O_2.N.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei halbstündigem Erhitzen auf 170° von Natriumsulfanilat mit Bernsteinsäure (Pellizzari, Matteucci, *A.* 248, 155). — $Na.C_{10}H_8NSO_5$. Kleine Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

d. ***Phenylsulfaminsäure, 1¹-Anilinsulfonsäure*** $C_6H_5.NH.SO_3H$. *B.* Man lässt allmählich (1 Mol.) SO_3HCl in eine gekühlte Lösung von (3 Mol.) Anilin in $CHCl_3$ fliefsen (Traube, *B.* 23, 1654). Man schüttelt das Produkt anhaltend mit Wasser und Baryt, neutralisirt die wässerige Lösung mit Salzsäure und filtrirt. Das Filtrat dampft man, unter zeitweiligem Zusatz von NH_3, vorsichtig bis zur beginnenden Krystallisation ein und krystallisirt das beim Erkaltem sich ausscheidende Baryumsalz aus schwach ammoniakalischem Wasser um. Das Anilinsalz dieser Säure entsteht beim Behandeln von Pyridinschwefelsäure mit Anilin (J. Wagner, *B.* 19, 1158). — Die freie Säure zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Anilin und Schwefelsäure. — $Na.C_6H_6NSO_3$. Wird aus einer alkoholischen Lösung des Anilinsalzes durch C_2H_5ONa als krystallinischer Niederschlag gefällt (W.). — $K.\bar{A}$. Kleine Blättchen (Tr.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen oder lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Anilinsalz $C_6H_7NSO_3.C_6H_5(NH_2)$. Blättchen. Schmelzp.: 192°. Wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von Anilinsulfat.

Dibromphenylsulfaminsäure $C_6H_5Br_2NSO_3 = C_6H_3Br_2.NH.SO_3H$. *B.* Aus phenylsulfaminsaurem Baryum und Bromwasser (Traube, *B.* 24, 361). — $Ba.(C_6H_4Br_2NSO_3)_2$. Gelbliche Krystalle.

e. ***Sulfanilidsäure*** $NH(C_6H_5).SO_2.OH$ (?). *B.* Durch Kochen von Nitrobenzol mit Alkohol und Ammoniumsulfit erhielt Hilkenkamp (*A.* 95, 90) das Salz einer Disulfonsäure $C_6H_6N_4S_2O_6(NH_4)_2$, dessen Entstehung er einem Gehalte des Nitrobenzols an Dinitrobenzol zuschreibt. Carius (*J.* 1861, 634) erhielt, bei der gleichen Reaktion, ein Salz $C_6H_5NS_2O_6(NH_4)_2$, während nach Smit (*B.* 8, 1442) hierbei sulfanilidsaures Ammoniak $NH(C_6H_5).SO_3.NH_4$ entsteht. Dieses Salz krystallisirt und entwickelt, beim Kochen mit starker Kalilauge, Anilin.

2. **Anilindisulfonsäure** $C_6H_7NS_2O_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H)_2$. a. ***Anilin-3,4-Disulfonsäure*** (?) $C_6H_7NS_2O_6 + 4H_2O$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von m-Anilinsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (Drebes, *B.* 9, 552; Zander, *A.* 198, 21). — Rhombenoktaëder. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Geht durch Aethylnitrit in Phenetoldisulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3(SO_3H)_2$ über.

Salze: Zander. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$. — $KH.\bar{A}$. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$; hält $1H_2O$ (D.). — $Ba(H.\bar{A})_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). 100 g wässeriger Lösung von 8° halten 2,9682 g trockenes Salz. — $Pb(H.\bar{A})_2$. — $Pb.\bar{A} + H_2O$.

b. ***Anilin-3,5-Disulfonsäure*** $C_6H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von Nitrobenzol-3,5-Disulfonsäure mit Schwefelammonium (Heinzelmann, *A.* 188, 167). — Vier- und sechsseitige Säulen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von Bromanil $C_6Br_4O_2$. Die neutralen Salze sind löslicher als die sauren. — $NH_4.H.C_6H_5NS_2O_6 + xH_2O$. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$. — $KH.\bar{A} + H_2O$. — $K_2.\bar{A}$. Krystallisirt mit $3H_2O$ in rhombischen Oktaëdern oder mit

$4H_2O$ in langen, flachen Säulen. — $Ba(H.C_6H_5NS_2O_6)_2 + 5H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2 H_2O$. Lange, dünne Säulen, leicht löslich in Wasser. — $Pb(H.\bar{A})_2 + 6H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 3^1/_2 H_2O$. Sechsseitige Säulen. — $Ag_2.\bar{A}$. Rhombische Tafeln.

c. ***Anilin-2,4-Disulfonsäure (Disulfanilsäure)*** $C_6H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von p-Anilinsulfonsäure (Hofmann, Buckton, *A.* 100, 164) oder o-Anilinsulfonsäure (Zander, *A.* 198, 17) mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180° oder besser mit SO_3HCl (Limpricht, *B.* 21, 3412). Bei der Reduktion von Nitrobenzol-2,4-Disulfonsäure (Heinzelmann, *A.* 188, 170). Aus Brombenzol-2,4-Disulfonsäure und alkoholischem NH_3 bei 160 bis 180° (Fischer, *B.* 24, 3806). — *D.* Zur Reinigung stellt man das saure Bleisalz dar (Zander, *A.* 198, 2). — Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich über 120°. Giebt mit Bromwasser Bromanilindisulfonsäure, Dibromanilinsulfonsäure und Tribromanilin. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht m-Benzoldisulfonsäure (Drebes, *B.* 9, 552; Zander). Die sauren Salze sind in Wasser schwerer löslich als die neutralen. — $(NH_4)H.\bar{A} + 2H_2O$ (Z.). — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$ (Z.). — $KH.\bar{A} + H_2O$ (Z.). — $K_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$ (Heinzelmann, *A.* 190, 226). — $Ca(H.\bar{A})_2$ (Z.). — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$ (Z.). — $Ba(H.\bar{A})_2 + H_2O$ (Hz., *A.* 190, 226). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$ (Hz., *A.* 188, 170). — $Pb(H.\bar{A})_2 + 6H_2O$ (Hz.); krystallisirt auch mit $1H_2O$ (Z.). — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Krusten. — $AgH.\bar{A}$ (Z.). — $Ag_2.\bar{A}$ (H., B.).

Amid $C_6H_9N_3S_2O_4 = NH_2.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 235° (Fischer, *B.* 24, 3806).

3. **Chloranilinsulfonsäuren** $C_6H_6ClNSO_3 = NH_2.C_6H_3Cl.SO_3H$. a. ***2-Chloranilin-5-Sulfonsäure*** $C_6H_3Cl(NH_2).SO_3H + H_2O$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (1 Mol.) 2-chlor-1-nitrobenzol-5-sulfonsaurem Baryum mit (1 Mol.) Eisenvitriol und darauf mit (1 Mol.) Aetzbaryt (P. Fischer, *B.* 24, 3193). — Glänzende, 2 ccm lange Nadeln (aus Wasser). — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln.

b. ***3-Chloranilin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Reduktion von 3-Chlornitrobenzol-2-Sulfonsäure (Post, Meyer). — Blättchen; schwer löslich in Wasser. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in kleinen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 7^1/_2 H_2O$. Derbe Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c. ***3-Chloranilin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Entsteht beim Sulfoniren von m-Chloranilin (Claus, Bopp, *A.* 265, 106).

d. ***3-Chloranilin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Reduktion von 1,3,5-Chlornitrobenzolsulfonsäure (Post, Chr. Meyer, *B.* 14, 1607). — Seideglänzende Nadeln; ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

e. ***3-Chloranilin-6-Sulfonsäure.*** Aus m-Chloranilin und Schwefelsäure (Post, Meyer; Claus, Bopp, *A.* 265, 105). — Röthliche Krystalle, schwer löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Gelbliche Nadeln; krystallisirt auch mit $2H_2O$ in farblosen Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Lange Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln; löslich in Alkohol.

f. ***4-Chloranilin-2-Sulfonsäure*** $C_6H_6ClNSO_3 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben der 3-Sulfonsäure, aus p-Chloranilinsulfat und rauchender Schwefelsäure (Claus, Mann, *A.* 265, 94). — Dicke, prismatische Tafeln. In Wasser viel löslicher als die m-Säure.

g. ***4-Chloranilin-3-Sulfonsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Chlornitrobenzolsulfonsäure mit $SnCl_2$ (+ HCl) (Claus, Mann, *A.* 265, 92) oder deren Baryumsalz mit $FeSO_4$ und Baryt (P. Fischer, *B.* 24, 3196). Nach Armstrong und Briggs (*B.* 25 [2] 752) entsteht aus p-Chloranilin und Schwefelsäure nur die 3-Sulfonsäure. — Dieselbe krystallisirt, je nach dem Wassergehalt, in drei verschiedenen Formen. Unlöslich in absolutem Alkohol und Eisessig. Aus p-Chlortoluidinsulfat und $H_2S_2O_7$ (Cl., J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln (Cl., M.). Hält $4H_2O$ (F.).

4. **Dichloranilinsulfonsäure** $C_6H_5Cl_2NSO_3 + 2H_2O = NH_2.C_6H_2Cl_2.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Einleiten von 2 Mol. Chlor in m-Anilinsulfonsäure (Beckurts, *A.* 181, 212). — Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,16 (Ebersbach, *Ph. Ch.* 11, 612).

5. **Bromanilinsulfonsäuren** $C_6H_6BrNSO_3 = NH_2.C_6H_3Br.SO_3H$. a. ***2-Bromanilin-3-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Reduktion von Nitro-2,3-Brombenzolsulfonsäure (Bahlmann, *A.* 186, 322). — Säulen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 8° 0,737 g Säure. — $Ba.A_2 + xH_2O$. Kleine Warzen, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

b. ***2-Bromanilin-5-Sulfonsäure*** $C_6H_6BrNSO_3 + H_2O$. *B.* Durch Reduktion von nitrirter p-Brombenzolsulfonsäure (Goslich, *A.* 180, 100) mit salzsaurer Zinnchlorür-

lösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 260) oder von der Sulfonsäure des o-Bromnitrobenzols. Durch Erhitzen von o-Bromanilin mit rauchender Schwefelsäure (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1560; ANDREWS, *B.* 13, 2126). Durch Bromiren von m-Anilinsulfonsäure oder aus zweifachgebromter m-Anilinsulfonsäure beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und amorphem Phosphor auf 150° (LANGFURTH, *A.* 191, 176). Beim Erhitzen von 2,4-Dibromanilin-5-Sulfonsäure mit Wasser auf 250° (LIMPRICHT, *B.* 10, 1542). — Krystallisirt wasserfrei in feinen Nadeln oder, aus verdünnteren Lösungen, in kurzen, vierseitigen Prismen. Säulen oder Tafeln (LELLMANN, LANGE, *B.* 20, 3086). Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ (GOSLICH). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 409. 100 g wässeriger Lösung halten bei 4° 1,277 g (L.); bei 11° 1,468 g (SP.); bei 17° 2,61 Thle.; bei 22° 2,54 Thle. (ANDREWS) wasserfreie Säure. Liefert mit viel $KMnO_4$: CO_2, NH_3, H_2SO_4, Oxalsäure, Dibromazobenzoldisulfonsäure und Bromazoxybenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 18, 1422).

Salze: LANGFURTH; SPIEGELBERG. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (L.). Krystallisirt mit $1H_2O$ in schiefen, rhombischen Tafeln (SP.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Säulen. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (L.) in Warzen oder Nadeln (ANDREWS). — 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 17° 5,86 Thle. trockenes Salz (ANDREWS). — $Pb.\bar{A}_2$. Rhombische Säulen (SP.). — $Ag.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (SP.).

c. ***Sulfonsäure des m-Bromanilins.*** *B.* Beim Erhitzen von Acet-m-Bromanilid mit rauchender Schwefelsäure (BORNS, *B.* 8, 1072). — Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$.

d. ***4-Bromanilin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von o-anilinsulfonsaurem Baryum (LIMPRICHT, *A.* 181, 196). Beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem p-Bromanilin (NÖLTING, *B.* 8, 1095) oder von Acet-p-Bromanilid mit rauch. Schwefelsäure auf 170—180° (BORNS, *A.* 187, 868). Aus nitrirter m-Benzolsulfonsäure durch Reduktion (THOMAS, *A.* 186, 126). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in haarförmigen Nadeln oder mit $2H_2O$ in derben Prismen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 408. 100 g wässerige Lösung enthalten bei 15° 0,463 g wasserfreie Säure (BAHLMANN, *A.* 186, 311) und bei 22° 0,595 g (THOMAS). Unlöslich in Alkohol. Giebt mit überschüssigem Brom Tribromanilin.

Salze: BORNS. — $NH_4.C_6H_5BrNSO_3$. — $K.\bar{A}$ (TH.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (TH.).

e. ***4-Bromanilin-3-Sulfonsäure*** $C_6H_6BrNSO_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure mit Zinn- und Salzsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 318). — Krystallisirt, aus koncentrirten Lösungen, wasserfrei in feinen Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in rhomboëdrischen Krystallen mit $2H_2O$. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 409. 100 g wässeriger Lösung halten bei 18° 1,131 g wasserfreier Säure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

6. **Bromanilindisulfonsäuren** $C_6H_6BrNS_2O_6$. a. ***2-(oder 4)-Bromanilin-3,5-Disulfonsäure*** $NH_2.C_6H_2Br(SO_3H)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei Zusatz von 1 Mol. Brom zu einer wässerigen Lösung von Anilin-3,5-Disulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 179). Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt erst unveränderte Anilindisulfonsäure aus. Die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisirt, wobei zuerst das Ammoniaksalz der Dibromanilindisulfonsäure und dann jenes der Bromanilindisulfonsäure auskrystallisirt. In Wasser sehr leicht lösliche Prismen. — $(NH_4)_2.C_6H_4BrNS_2O_6$. Grofse Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 8H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$.

b. ***6-Bromanilin-2,4-Disulfonsäure*** $C_6H_6BrNS_2O_6 + H_2O$. *B.* Durch Eingiefsen von Brom in eine wässerige Lösung von Anilin-2,4-Disulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 12). — Warzen oder feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die sauren Salze sind schwerer löslich als die neutralen. — $(NH_4)_2.C_6H_4BrNS_2O_6 + 2H_2O$. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ba(H.\bar{A})_2 + 5H_2O$. $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Warzen. — $Pb(H.\bar{A})_2 + 5H_2O$.

7. **Dibromanilinsulfonsäuren** $C_6H_5Br_2NSO_3 = NH_2.C_6H_2Br_2.SO_3H$. a. ***4,5-Dibromanilin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von nitrirter 3,4-Dibrombenzolsulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 279). — Rhombische Tafeln. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 408. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 0,1089 g; bei 24° 0,1525 g Säure. Fast unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser bei 175° kaum verändert. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Tafeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln; oder $+ 4H_2O$, rhombische Säulen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 11° 0,6696 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1095 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen. 100 g Lösung von 11° halten 0,0531 g Salz.

b. ***4,6-Dibromanilin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Bei der Reduktion von nitrirter 1,3,5-Dibrombenzolsulfonsäure (LENZ, *A.* 181, 36); beim Bromiren von o-Anilinsulfonsäure (LIMPRICHT, *A.* 181, 198). — Krystallisirt wasserfrei in kleinen, rhombischen Tafeln oder in vierseitigen Prismen mit $1H_2O$. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 408. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10,5° 3,04 g wasserfreier Säure (LIMPRICHT). Ziemlich leicht löslich in Weingeist. Giebt mit überschüssigem Brom Tribromanilin. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Prismen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 12,2° 3,55 g wasserfreies Salz (LIMPRICHT). — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 11° 0,199 g wasserfreies Salz (LIMPRICHT). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (LIMPRICHT).

c. ***4,6-Dibromanilin-3-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen von 2 Mol. Brom in eine wässerige Lösung von m-Anilinsulfonsäure (BERNDSEN, *A.* 177, 84). Beim Bromiren von 2-Bromanilin-5-Sulfonsäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 266). Bei der Reduktion von 2,4,6-Tribromnitrobenzol-3-Sulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (REINKE, *A.* 186, 286; vgl. KNUTH, *A.* 186, 301) oder beim Erhitzen der 2,4,6-Tribromanilin-3-Sulfonsäure mit Wasser im Rohr auf 145° (BÄSSMANN, *A.* 191, 227). Bei der Reduktion der nitrirten 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure (BÄSSMANN, *A.* 191, 238). — Feine Nadeln. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 410. 100 g wässeriger Lösung halten bei 4° 0,192 g; bei 7° 0,248 g (LANGFURTH, *A.* 191, 181); bei 11° 0,255 g (BECKURTS); bei 21° 0,264 g (REINKE); bei 22° 0,287 g (KNUTH), 0,304—0,321 g (SP.) Säure. Unlöslich in Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 250°, in o-Bromanilinsulfonsäure und dann in m-Anilinsulfonsäure über. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und rothem Phosphor auf 150° zu 2-Bromanilin-5-Sulfonsäure reducirt. Liefert mit viel $KMnO_4$: CO_2, H_2SO_4, NH_3, Tetrabromazobenzoldisulfonsäure und wenig Azoxydibrombenzolsulfonsäure $C_6H_4Br.N_2O.C_6H_3Br.SO_3H$. — $NH_4.\bar{A}$ (REINKE). — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 3,9 Thle. wasserfreies Salz (BECKURTS). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (KNUTH). Hält $5H_2O$ (REINKE). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 4° 2,709 g (LANGFURTH); bei 6° 2,885 g (BÄSSMANN); bei 10° 3,10 g (BECKURTS); bei 23° 3,5874 g (BÄSSMANN) wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 22,5° 2,83 g Salz (REINKE).

d. ***2,6-Dibromanilin-4-Sulfonsäure*** $C_6H_5Br_2NSO_3 + 1^1/_2 H_2O$ (oder $2H_2O$). *B.* Beim Eintragen von 4 Atomen Brom in eine wässerige Lösung von p-Anilinsulfonsäure (SCHMITT, *A.* 120, 138) oder von Anilin-2,4-Disulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 16). — *D.* Man tröpfelt eine Lösung von 10 ccm Brom in 125 ccm Natronlauge (enthaltend 16 g NaOH) in ein Gemisch aus 17,3 g p-Anilinsulfonsaure in 500 ccm heifsem Wasser und 21 g Salzsäure (von 35%). Man bindet die gebildete Säure an Baryt (HEINICHEN, *A.* 253, 269). — Grofse Nadeln. Hält $2H_2O$ (Z.). Leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. Fängt bei 180° an, sich zu zersetzen. Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 611. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 150° werden Schwefelsäure, Tribromanilin und zwei isomere Dibromaniline gebildet (LIMPRICHT, *B.* 10, 1541). Verhält sich gegen $KMnO_4$ wie die 4,6-Dibromanilin-3-Sulfonsäure. — $K.\bar{A}$. Kleine Nadeln (Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Hält $3^1/_2 H_2O$ (Z.). 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,1577 g wasserfreies Salz (Z.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. — $(C_6H_5BrNSO_3)_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Nadeln (LING, *Soc.* 61, 561).

Dibromphosphanilidsulfonsäure $SO_3H.C_6H_2Br_2.NH.PO(OH)_2$. *B.* Behandelt man das Kaliumsalz der Dibromanilinsulfonsäure mit PCl_5, so entsteht das Chlorid $SO_2Cl.C_6H_2Br_2.NH(POCl_2)$ (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 257). Wird dasselbe in Alkohol gegossen, so erhält man das Esterchlorid: $SO_2Cl.C_6H_2Br_2.NH.PO(OC_2H_5)_2$. Dasselbe krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei etwa 170° und löst sich leicht in Aceton, $CHCl_3$, Benzol.

e. ***2,5-Dibromanilin-3-Sulfonsäure*** (?) $C_6H_5Br_2NSO_3 + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Aus nitrirter p-Dibrombenzolsulfonsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* 187, 362). — Nadeln oder Säulen. Zersetzt sich über 150°, ohne zu schmelzen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10,5° 0,620 g wasserfreie Säure. — $K.\bar{A}$. Monokline Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen, leicht löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (?).

8. Dibromanilindisulfonsäuren $C_6H_5Br_2NS_2O_6 = NH_2.C_6HBr_2(SO_3H)_2$. a. ***3,6-Dibromanilin-2,4-Disulfonsäure.*** *B.* Aus nitrirter 1,4-Dibrombenzoldisulfonsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* 187, 367). — Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in Gegenwart von HBr, entsteht Dibrombenzoldisulfonsäure. — $K_2.C_6H_3Br_2NS_2O_6$. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Leicht lösliche, kleine Säulen.

b. ***2,4-Dibromanilin-3,5-Disulfonsäure*** $NH_2.C_6HBr_2(SO_3H)_2 + 4H_2O$. *B.* Durch Zusatz von 2 Mol. Brom zur wässerigen Lösung von Anilin-3,5-Disulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 182). — $(NH_4)_2.\bar{A}$. Prismen oder quadratische Tafeln. Ziemlich

schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A} + 8H_2O$. Lange, feine Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$.

9. **Tribromanilinsulfonsäuren** $C_6H_4Br_3NSO_3 = NH_2.C_6HBr_3.SO_3H$. a. ***4,5,6-Tribromanilin-2-Sulfonsäure*** $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von 4,5,6-Tribrom-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (LENZ, *A.* 181, 43). — Feine Nadeln. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 409. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

b. ***2,5,6-Tribromanilin-3-Sulfonsäure*** $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O$ und $+ 1^1/_2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen der entsprechenden Tribromnitrobenzolsulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 288). — Krystallisirt in langen Prismen mit $1^1/_2H_2O$; bei längerem Stehen der koncentrirten Lösung über H_2SO_4 bilden sich feine Nadeln mit $1H_2O$. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 410. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 195° entsteht nur wenig freie Schwefelsäure. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange, schmale, rhombische Säulen. 100 g wässeriger Lösung von 1° halten 2,0481 g wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Prismen oder Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Blätter. 100 g Lösung von 1° halten 0,0963 g Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3,5° halten 0,3963 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. 100 g Lösung von 10° halten 0,4587 g wasserfreies Salz.

c. ***2,4,6-Tribromanilin-3-Sulfonsäure*** $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O$. *B.* Aus m-Anilinsulfonsäure und 3 Mol. Brom (BERNDSEN, *A.* 177, 86; vgl. BECKURTS, *A.* 181, 214). Beim Bromiren von 2-Bromanilin-5-Sulfonsäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 275). Aus 2,4,6-Tribrombenzolsulfonsäure durch Nitriren und darauf folgende Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KNUTH, *A.* 186, 298; LANGFURTH, *A.* 191, 198; BÄSSMANN, *A.* 191, 220). — Feine Nadeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 9° 14,17 g wasserfreie Säure (BÄSSMANN), 2,39 g (BECKURTS); bei 15° 10,86 g (LANGFURTH); bei 22,5° 3,05 g (REINKE, *A.* 186, 282); bei 22° 13,3 g (BERNDSEN); bei 13° 11,048 g (SP.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 410. Geht, beim Erhitzen mit Wasser oder Weingeist, zum Theil in 4,6-Dibromanilin-3-Sulfonsäure über; ebenso beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 145°. Auf Zusatz von Brom zur siedenden Lösung scheidet sich Bromanil ab. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung von 14° halten 6,01 g wasserfreies Salz (SP.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 3,9 g wasserfreies Salz (BECKURTS); bei 8° 0,845 g (BÄSSMANN); bei 14° 0,8825 g (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 3° 0,331 g wasserfreies Salz (BÄSSMANN); bei 7° 0,387 g (LANGFURTH); bei 12° 0,480 g (BECKURTS); bei 24° 0,7242 g (SP.). — $Pb.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 14° 0,7283 g wasserfreies Salz (SP.).

10. **Tetrabromanilinsulfonsäuren** $C_6H_3Br_4NSO_3 = NH_2.C_6Br_4.SO_3H$. a. ***2,3,4,5-Tetrabromanilin-6-Sulfonsäure*** $C_6H_3Br_4NSO_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 2,3,4,5-Tetrabromnitrobenzol-6-Sulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 302). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,0298 g wasserfreie Säure. Fängt bei 130° an, sich zu zersetzen. Wird, beim Erhitzen mit Wasser, schon bei 135° zersetzt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,1056 g wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 g Lösung von 11,5° halten 0,1071 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallpulver. 100 g Lösung von 11,5° halten 0,0155 g wasserfreies Salz.

b. ***2,3,4,6-Tetrabromanilin-5-Sulfonsäure*** $C_6H_3Br_4NSO_3 + 2H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von 2,3,4,6-Tetrabromnitrobenzol-5-Sulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (BECKURTS, *A.* 181, 223; LANGFURTH, *A.* 191, 204). — Feine Nadeln, leicht löslich in Alkohol. 100 g wässeriger Lösung halten bei 11° 2,2 g wasserfreie Säure (B.). — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 15° 1,69 g wasserfreies Salz (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 0,4 g wasserfreies Salz (B.).

11. **Nitranilinsulfonsäuren** $C_6H_6N_2SO_5 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. a. ***2-Nitranilin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 1-Brom-2-Nitrobenzol-4-Sulfonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 180° (GOSLICH, *A.* 180, 102). Beim Eingiefsen von (1 Mol.) koncentrirter Salpetersäure in die Lösung von 1 Thl. p-acetanilidsulfonsaurem Natrium $NH(C_2H_3O).C_6H_4.SO_3Na$ (dargestellt aus p-Anilinsulfonsäure und Essigsäureanhydrid) in 5 Thln. Vitriolöl; beim Erwärmen von 1 Thl. Acetanilid mit 3—4 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 18—20% SO_3), Zusatz (nach mehrstündigem Digeriren bei 100°) von 2 Thln. Vitriolöl und dann von (1 Mol.) koncentrirter Salpetersäure, gemischt mit dem

gleichen Volumen Vitriolöl (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 294; 21, 3220). — Die freie Säure krystallisirt nicht. Aeufserst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol und in verdünnter H_2SO_4. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Nitrophenolsulfonsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) auf 180° wird o-Nitranilin abgespalten.

Salze: GOSLICH. — $NH_4.\bar{A}$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 6° 13,44 g Salz. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 ccm Lösung halten bei 6° 5.29 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Blättchen. 100 ccm Lösung von 9° halten 0,5168 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm Lösung halten bei 6° 2,087 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_5N_2ClSO_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 59—60° (GOSLICH).

Amid $C_6H_7N_3SO_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Goldglänzende Blättchen oder tiefgelbe Nadeln (aus Wasser); Schmelzp.: 206—207° (FISCHER, *B.* 24, 3788).

Durch Erhitzen von o-Nitranilin mit (10 Thln.) rauchender Schwefelsäure haben POST und HARDTUNG (*A.* 205, 96) eine Nitranilinsulfonsäure dargestellt, die augenscheinlich identisch mit der obigen ist. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine, dunkelgelbe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln, löslich in 4—6 Thln. siedenden Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Dunkelgelbe, lange Nadeln.

b. ***4-Nitranilin-3-Sulfonsäure.*** *B* Man übergiefst 1 Thl. acetyl-m-anilinsulfonsaures Baryum mit 5 Thln. Vitriolöl, versetzt mit (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,385), gelöst in der vierfachen Menge Vitriolöl, und giefst in Eiswasser (EGER, *B.* 21, 2581). Entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von 4-Brom-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 160° (THOMAS, *A.* 186, 132). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $K.C_6H_5N_2SO_5$. Hellgelbe, glänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Rothe, flache Nadeln oder Blätter. 100 g wässeriger Lösung halten bei 15° 0,1498 g trockenes Salz.

c. ***3-Nitranilin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von m-Nitranilin mit krystallisirter rauchender Schwefelsäure auf 160° (POST, HARDTUNG, *B.* 205, 102). — Grofse gelbbraune Prismen. Elektrische Leitfähigkeit: k = 0,85 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 611). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelbraune, lange Spiefse. Löslich in 6—8 Thln. siedenden Wassers.

d. ***4-Nitranilin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 4-Chlornitrobenzol-3-Sulfonsäure und alkoholischem NH_3 bei 130° (FISCHER, *B.* 24, 3789). — Gelbe Kryställchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

Amid $C_6H_7N_3SO_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 210° (FISCHER).

12. **m-Nitranilindisulfonsäure** $C_6H_6N_2S_2O_8 = NH_2.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Behandeln von m-Dinitrobenzoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Sehr leicht zerfliefsliche Masse. Die Salze krystallisiren schwer und sind zerfliefslich. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in Nitrobenzoldisulfonsäure über. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt.

13. **Methylanilinsulfonsäure** $C_7H_9NSO_3 = NH(CH_3).C_6H_4.SO_3H$. a. ***1,2-Säure*** (?). *B.* Beim Erhitzen von Methylacetanilid $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$ mit Schwefelsäure auf 140 bis 150°, neben Methandisulfonsäure (SMYTH, *B.* 7, 1240). — Die freie Säure ist wasserfrei. Zersetzt sich bei 182°, ohne vorher zu schmelzen. Die Salze sind äufserst leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

b. ***1,4-Säure*** (?) *B.* Beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem Methylanilin auf 210° (MUNDELIUS, *B.* 7, 1350). — Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen. Unlöslich in Alkohol und Aether. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,0665 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 609). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Kleine Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$.

14. **Dimethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 + H_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure auf 180—190° (SMYTH, *B.* 6, 344; 7, 1237; ARMSTRONG, *B.* 6, 663) oder aus Dimethylanilin und $ClSO_3.C_2H_5$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 448). Aus Bromdimethylanilin und Vitriolöl bei 180° (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2177). Entsteht, neben Thiodimethylanilin, aus Dimethylanilin und $SOCl_2$ (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 556). — Blätter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 257° (M., G.; vgl. LAAR, *J. pr.* [2] 20, 260). Elektrische Leitfähigkeit k = 0,0375 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 610). Liefert, beim Behandeln mit (wässeriger) salpetriger Säure, p-Nitrodimethylanilin und Nitrodimethylanilinsulfonsäure. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Lange Nadeln (M., G.). Unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (S.). Krystall-

platten. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt auch mit $11 H_2O$ (LAAR).

Aethylester $C_{10}H_{15}NSO_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.SO_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumäthylat (LAAR). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 85°. Ziemlich leicht löslich in CS_2, Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Chlorid $(CH_3)_2.N.C_6H_4.SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (LAAR).

15. **Nitrodimethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{10}N_2SO_5 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer angesäuerten Lösung von Dimethylanilinsulfonsäure mit Natriumnitritlösung (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2176). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 610. — $Ca.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Citronengelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

16. **Trimethyl-p-Anilinsulfonsäure** $C_9H_{13}NSO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\SO_2\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Man lässt ein Gemisch von p-Anilinsulfonsäure, koncentrirter Kalilauge, Holzgeist und Methyljodid einige Zeit kalt stehen (GRIESS, *B.* 12, 2116) — Vierseitige Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Aether. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch eine Lösung von Jod in HJ vollständig ausgefällt als Superjodid.

$(C_9H_{13}NSO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Gelbrothe Tafeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

17. **Aethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 = NH(C_2H_5).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Aethylanilin und Schwefelsäure bei 190—200° (SMYTH, *B.* 7, 1241). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

18. **Diäthylanilinsulfonsäure** $C_{10}H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Diäthylanilin und Schwefelsäure bei 200—210° (SMYTH, *B.* 7, 1243). Entsteht, neben Thiodiäthylanilin, aus Diäthylanilin und $SOCl_2$ (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 557). — Bräunt sich bei 250° und schmilzt, unter Zersetzung, bei 270° (M., G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

19. **Diphenylaminsulfonsäure** $C_{12}H_{11}NSO_3 = NH(C_6H_5).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Diphenylamindisulfonsäure, beim Erhitzen von Diphenylamin mit koncentrirter Schwefelsäure auf 150—170° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1512). Man neutralisirt das Produkt mit Baryt und erhält, beim Eindampfen, zuerst Warzen des Monosulfonsäuresalzes und zuletzt das Baryumsalz der Disulfonsäure. — Blätterig-krystallinisch. Zerfällt, mit salzsäurehaltigem Wasser, erst oberhalb 200° in Diphenylamin und Schwefelsäure. — $K.C_{12}H_{10}NSO_3$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Wenig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

20. **Säuren** $C_{12}H_{11}NS_2O_6$. a. ***Anilinobenzol-2,4-Disulfonsäure*** $NH(C_6H_5).C_6H_3(SO_3H)_2$. — $Ba.C_{12}H_9NS_2O_6 + 3H_2O$. Amorph (FISCHER, *B.* 24, 3807).

Anilid $C_{24}H_{21}N_3S_2O_4 = NH(C_6H_5).C_6H_3(SO_2.NHC_6H_5)_2$. *B.* Aus Brombenzol-2,4-Disulfonsäurechlorid und Anilin (FISCHER, *B.* 24, 3807). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig.

b. ***Diphenylamindisulfonsäure*** $NH(C_6H_4.SO_3H)_2$. *B.* Siehe Diphenylaminsulfonsäure. — $Ba.C_{12}H_9NS_2O_6 + 2H_2O$. Blumenkohlartige Masse (MERZ, WEITH, *B.* 5, 283). Sehr leicht löslich in Wasser.

21. **Nitrodiphenylaminsulfonsäure** $C_{12}H_{10}N_2SO_5 = NH(C_6H_5).C_6H_3(NO_2).SO_3H$. a. ***Anilino-2-Nitrobenzol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Das Anilinsalz entsteht beim Kochen von 2-Chlornitrobenzol-5-Sulfonsäure mit (3—4 Thln.) Anilin (FISCHER, *B.* 24, 3791). — Orangefarbene Kryställchen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Aufserordentlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Benzol und Aether. — $NH_4.C_{12}H_9N_2SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Goldglänzende Blättchen. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Orangegelbe Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelgoldglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Anilinsalz $C_6H_5.NH_2.C_{12}H_{10}N_2SO_5$. Gelbbraune, grofse Nadeln.

Amid $C_{12}H_{11}N_3SO_4 = NH(C_6H_5).C_6H_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Glänzende, rothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 162° (FISCHER).

Anilid $C_{18}H_{15}N_3SO_4 = C_{12}H_9N_2O_2.SO_2.NH.C_6H_5$. Lange, orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (F.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

b. ***Anilino-4-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Wie Anilino-2-Nitrobenzol-4-Sulfonsäure (FISCHER, *B.* 24, 3798). — Kleine, glänzende, olivengrüne Blättchen (aus Salzsäure). — $Ba(C_{12}H_9N_2SO_5)_2 + 5H_2O$. Glänzende, orangegelbe Nadeln. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{12}H_{10}N_2SO_5$. Grofse, gelbbraune Nadeln.

Das **Chlorid** schmilzt bei 102—104° (FISCHER), das **Amid** bei 173° (F.).

Anilid $C_{18}H_{15}N_3SO_4 = NH(C_6H_5).C_6H_3(NO_2).SO_2.NH.C_6H_5$. Glänzende, grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164° (FISCHER).

22. **Triphenylamintrisulfonsäure** $C_{18}H_{15}NS_3O_9 = N(C_6H_4.SO_3H)_3$. *B.* Aus Triphenylamin und Pyroschwefelsäure bei 60° (HERZ, *B.* 23, 2541). — $Na_3.C_{18}H_{12}NS_3O_9$. Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

23. **m-Anilinthiosulfonsäure** $C_6H_7NS_2O_2 = NH_2.C_6H_4.SO_2.SH$. *B.* Beim Eintragen von m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in koncentrirtes Schwefelammonium (LIMPRICHT, A. 278, 249). Zur Reinigung stellt man das Baryumsalz und aus diesem das Bleisalz dar. — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. Beim Erwärmen mit HCl oder mit Natriumamalgam entsteht Anilinsulfinsäure. — $Ba(C_6H_6NS_2O_2)$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln.

2. Sulfonsäuren der Toluidine und des Benzylamins.

Sulfonsäuren des o-Toluidins $C_7H_9NSO_3 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. a. ***(2)-Toluidin-3-Sulfonsäuren.*** *B.* 4-Toluidin-3-Sulfonsäure, in rauchende Salpetersäure eingetragen, erzeugt Nitrodiazo-3-Toluolsulfonsäure $C_6H_2(CH_3)NO_2.SO_3.N_2$, welche beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, in 2-Nitro-3-Toluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammonium reducirt (PECHMANN, *A.* 173, 215). — Mikroskopische Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Die wässerige Lösung giebt, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, eine intensiv rothgelbe Färbung. — Das **Bleisalz** bildet mikroskopische Prismen.

b. ***2-Toluidin-4-Sulfonsäure*** $C_7H_9NSO_3 + H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitrotoluol-4-Sulfonsäure mit Schwefelammonium (BEK, *Z.* 1869, 211; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 21). Aus o-Toluidinsulfat und rauch. Schwefelsäure unter 0° (CLAUS, IMMEL, *A.* 265, 71). — *D.:* WECKWARTH, *A.* 172, 193. — *Verhalten:* HAYDUCK, *A.* 172, 204; 174, 343. — Lange Nadeln oder vierseitige Prismen. Elektrisches Leitungsvermögen: k = 0,025 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 614; vergl. OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 411). Unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 0,974 Thle. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt (HERZFELD, *B.* 17, 904). Giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, Anthranilsäure. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Trichlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2$. Brom erzeugt nur Dibromtoluidinsulfonsäure Mit salpetriger Säure und Alkohol wird Aethylätherkresolsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(OC_2H_5).SO_3H$ gebildet.

$Na.\bar{A} + 4H_2O$ (BEK). Hält $3H_2O$ (CL., J.). — $K.\bar{A} + H_2O$ (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (H.).

Amid $C_7H_{10}N_2SO_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitrotoluol-4-Sulfamid $CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH_2$ mit Schwefelammonium (PAYSAN, *A.* 221, 210). Grofse, vierseitige Säulen. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Aether, Benzol und NH_3; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser. Durch Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure entsteht Diazoaminotoluoldisulfamid.

$C_7H_{10}N_2SO_2.HCl$. Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 240°. Sehr leicht löslich in Wasser.

c. ***2-Toluidin-5-Sulfonsäure*** (CH_3 = 1). *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—180° (GERVER, *A.* 169, 374) oder besser von äthylschwefelsaurem o-Toluidin auf 200° (PAGEL, *A.* 176, 292). Durch Behandeln von 2-Nitrotoluol-5-Sulfonsäure mit Schwefelammonium (FOTH, *A.* 230, 306). *D.* Man erhitzt gleiche Moleküle o-Toluidin und Vitriolöl auf 200—230° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1941). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in grofsen, prismatischen, monoklinen (ZEPHAROVICH, *B.* 21, 1803) Krystallen. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11° 2,692 Thle. wasserfreier Säure (HASSE, *A.* 230, 287). 1 Thl. Säure löst sich in 31,5 Thln. Wasser von 19° (P.). 100 Thle. Weingeist (70%) lösen bei 17,5° 2,105 Thle. (G.). Elektrisches Leitungsvermögen: k = 0,0753 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 615; vergl. OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 412). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, glatt in H_2SO_4 und o-Toluidin. Bromwasser erzeugt zunächst Bromtoluidinsulfonsäure und dann Dibrom-o-Toluidin (N., W.). Die kalte wässerige Lösung wird durch wenig PbO_2 rosa, dann grün und durch mehr PbO_2 schwarz-violett gefärbt. Reducirt nicht Silberlösung (JANOWSKY, *B.* 21, 1804). Entwickelt mit Oxydationsmitteln Toluchinon.

Salze: GERVER. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$ (N., W.). — $K.\bar{A} + ^1/_2H_2O$. Hält $1H_2O$ (N., W.). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Grofse rhombische Blätter. 1 Thl. trockenes Salz löst sich in

7,9 Thln. Wasser von 22° (P.). Hält $7 H_2O$ (N., W.; FOTH). — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$ (?). — $Ag.\bar{A}$.

d. ***o-Tolylsulfaminsäure*** $CH_3.C_6H_4.NH.SO_3H$. *B.* Aus o-Toluidin, gelöst in $CHCl_3$, und SO_3HCl, wie Phenylsulfaminsäure (TRAUBE, *B.* 23, 1656). — Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in o-Toluidin und Schwefelsäure. — $Ba(C_7H_8NSO_3)_2 + 2 H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

2-Toluidin-3,5-Disulfonsäure $CH_3.C_6H_2(SO_3H)_2.NH_2 + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Bei $^1/_2$—1stündigem Erhitzen von 5 g 2-Toluidin-5-Sulfonsäure mit 16 g stark rauchender Schwefelsäure auf 150—170° (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2992; HASSE, *A.* 230, 288). — Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 617. Zerfällt bei 240° in H_2SO_4 und 2-Toluidin-5-Sulfonsäure. Liefert, beim Erhitzen mit SO_3HCl auf 230°, eine isomere (?) Toluidindisulfonsäure (HASSE).

Salze: HASSE. — $Na_2.\bar{A} + 6 H_2O$. Schiefe Tafeln. — $K_2.\bar{A} + 2 H_2O$. Monokline Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 5 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_7H_7NS_2O_6 + 3 H_2O$. Trikline Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Quadratische Säulen. — $Pb.C_7H_7NS_2O_6 + 2 H_2O$. Säulen. In Wasser weniger löslich als das saure Salz, unlöslich in Alkohol.

Bromtoluidinsulfonsäuren $C_7H_8BrNSO_3 = NH_2.C_6H_2Br(CH_3).SO_3H$. a. ***3-Brom-2-Toluidin-5-Sulfonsäure.*** *D.* Durch Versetzen von 2-Toluidin-5-Sulfonsäure mit Bromwasser (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1942). — Prismen. Hält $1 H_2O$ (CLAUS, IMMEL, *A.* 265, 68). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 619. Schwer löslich in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure auf 160°, Bromtoluidin (Schmelzpunkt: 56°), Dibromtoluidin (Schmelzp.: 46°) und ein flüssiges Bromtoluidin. — $Na.\bar{A} + 18 H_2O$ (WYNNE, *Soc.* 61, 1037). — $K.\bar{A}$. Schuppen (W.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3 H_2O$. Glänzende Nadeln (CL., I.).

b. ***Säure aus o-Toluidinsulfonsäure.*** o-Toluidin wird durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in o-Toluidinsulfonsäure übergeführt, daraus, durch Austausch von NH_2 gegen Br, o-Bromtoluolsulfonsäure bereitet, diese nitrirt und dann reducirt (PAGEL, *A.* 176, 300). — Dünne, mikroskopische Prismen. 1 Thl. Säure löst sich in 529 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dicke Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Dibromtoluidinsulfonsäuren $C_7H_7Br_2NSO_3 = NH_2.C_6HBr_2(CH_3).SO_3H$. a. ***Säure aus o-Toluidin*** $C_7H_6Br_2NSO_3 + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von 2-Toluidin-5-Sulfonsäure, neben Tribromtoluidin (GERVER, *A.* 169, 380). — Lange Nadeln (aus Weingeist). In heifsem Wasser und heifsem Alkohol leicht löslich. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Giebt, bei der Destillation mit Kali, Tribromtoluidin (Schmelzp.: 112°). — $Ba.\bar{A}_2 + 4 H_2O$. Lange Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3 H_2O$. Nadeln oder Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

b. ***3,5-Dibrom-2-Toluidin-4-Sulfonsäure*** $C_7H_7Br_2NSO_3 + H_2O$. *B.* Durch Behandeln von 2-Toluidin-4-Sulfonsäure mit Brom (HAYDUCK, *A.* 172, 211). — Krystallisirt, aus Wasser, in langen, haarfeinen Nadeln mit $1 H_2O$. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Schwer löslich in Alkohol. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 13,5° 0,6390 g Säure (KORNATZKI, *A.* 221, 191). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 619. — $Ba.\bar{A}_2 + 9 H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

4-Jod-2-Toluidin-5-Sulfonsäure $C_7H_8JNSO_3 + H_2O = CH_3.C_6H_2J(NH_2).SO_3H + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen des Diazoderivates der 2-Nitro-4-Toluidin-5-Sulfonsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (FOTH, *A.* 230, 308). — Feine, atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 621.

Nitrotoluidinsulfonsäuren $C_7H_8N_2SO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2).(NH_2).SO_3H$. a. ***3-Nitro-2-Toluidin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Nitriren von Acetyl-2-Toluidin-5-Sulfonsäure (NIETZKI, POLLINI, *B.* 23, 138). — Hellgelbe Nädelchen. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht 3-Nitro-o-Toluidin. Liefert, mit Krokonsäure, eine Säure $C_{12}H_8N_2O_6$. — $K.C_7H_7N_2SO_5$.

b. ***6-Nitro-2-Aminotoluol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine ammoniakalische Lösung von 2,6-Dinitrotoluol-4-Sulfonsäure (MARCKWALD, *A.* 274, 350). — Feine Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 19° in 102,7 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol u. s. w. — $K.C_7H_7N_2SO_5$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —

Ca.Ā$_2$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Ba.Ā$_2$ + $2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā + $^1/_2H_2O$. Nadeln.

Dimethyl-o-Toluidinsulfonsäure $C_9H_{13}NSO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethyl-o-Toluidin mit 4 Thln. Vitriolöl auf 180—210° (MICHLER, SAMPAIO, *B.* 14, 2168). — Grofse, glänzende Prismen (aus Wasser), die an der Luft matt und undurchsichtig werden. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Wasser. — Ca.Ā$_2$ (bei 130°). Kleine Warzen. — Ba.Ā$_2$ (bei 130°). Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser. — Zn.Ā$_2$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

2-Toluidinthio-4-Sulfonsäure $C_7H_9NS_2O_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_2.SH$. *B.* Beim Eintragen des Chlorids der 2-Nitrotoluol-4-Sulfonsäure in koncentrirtes Schwefelammonium (PAYSAN, *A.* 221, 360). — *D.* Man verdampft die Flüssigkeit und behandelt den Rückstand mit HCl oder Essigsäure. — Ziemlich grofse, vierseitige Prismen. Zersetzt sich bei 115°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; unlöslich in Alkohol. Scheidet, beim Erwärmen mit Säuren, sofort Schwefel ab und geht in Toluolsulfamin $C_7H_9NSO_2$ über. Liefert mit Natriumamalgam Toluidinsulfinsäure. — Ag. $C_7H_8NS_2O_2$. Käsiger Niederschlag.

Sulfonsäuren des m-Toluidins. **Säuren** $C_7H_9NSO_3$. a. ***3-Toluidin-2-Sulfonsäure*** $NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—175°, neben m-Toluidindisulfonsäure (LORENZ, *A.* 172, 185). Beim Umkrystallisiren aus Wasser bleibt die Disulfonsäure in Lösung. — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Verkohlt über 275°, ohne vorher zu schmelzen. Elektrisches Leitungsvermögen: k = 0,0357 (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 412). Schwer löslich in Wasser. Giebt mit Bromwasser Tribromtoluidin. — Ba.Ā$_2$ + $9H_2O$. Dünne Tafeln oder lange Prismen. — Pb.Ā$_2$ + $3^1/_2H_2O$. Warzen.

b. ***3-Toluidin-4-Sulfonsäure*** $C_7H_8N.SO_3H + H_2O$. *B.* 2-Brom-4-Toluolsulfonsäure wird nitrirt, die entstandene Nitrosäure reducirt und aus der Bromtoluidinsulfonsäure, durch Natriumamalgam, das Brom entfernt (HAYDUCK, *A.* 174, 350). — Mikroskopische Nadeln. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich in 715 Thln. Wasser von 16°. — Das Baryumsalz ist amorph. — Das Bleisalz bildet voluminöse Flocken.

m-Toluidin-2,4-Disulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 = NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (LORENZ, s. 3-Toluidin-2-Sulfonsäure). — Die freie Säure zerfällt sehr leicht in Schwefelsäure und Toluidinsulfonsäure. Elektr. Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 618. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 12^1/_2H_2O$ (?). Nadeln. $Pb.C_7H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Krusten. Schwer löslich in Wasser.

5-Phenylamino-4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure $C_{13}H_{12}N_2SO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2,SO_3H).NH.C_6H_5$. *B.* Das Anilinsalz entsteht bei 2—3stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. 5-chlor-4-nitrotoluol-2-sulfonsaurem Anilin mit 5 Thln. Anilin (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* 26, 580). — $Ba(C_{13}H_{11}N_2SO_5)_2 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Sulfonsäuren des p-Toluidins. **Toluidinsulfonsäuren** $C_7H_9NSO_3 = CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_3H$. a. ***4-Toluidin-2-Sulfonsäure*** $C_7H_9NSO_3 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben p-Toluidin-3-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure, beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (SELL, *A.* 126, 155; MALYSCHEW, *Z.* 1869, 212). Bei der Reduktion von 4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 172, 230). — *D.* (aus p-Nitrotoluol) und *Verhalten:* JENSSEN, *A.* 172, 233. Man mischt 5 Thle. 4-nitrotoluol-2-sulfonsaures Kalium mit 6 Thln. Sn und 30 Thln. konc. HCl, filtrirt, nach beendeter Reduktion, das ausgeschiedene Salz ab, zerlegt es durch Soda und fällt die filtrirte Lösung durch HCl (BRACKETT, HAYES, *Am.* 9, 400). — Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *B.* 21, 2188). Verliert nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure. Zersetzt sich in sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 20° 0,45 g wasserhaltige Säure. Unlöslich in Alkohol. Die kalte wässerige Lösung wird durch wenig PbO_2 gelbroth gefärbt (JANOWSKY, *B.* 21, 1804). $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung erst beim Erwärmen bordeauxroth (J., REIMANN, *B.* 21, 1217). Elektrische Leitfähigkeit: k = 0,00408 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 616). Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Erwärmen, unter Spiegelbildung. 4-Toluidin-2-Sulfonsäure liefert mit HNO_2, in Gegenwart von absolutem Alkohol, ein Diazoderivat, welches, beim Kochen mit Alkohol, in o-Toluolsulfonsäure (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSSEN) und p-Aethoxyl-o-Toluolsulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 245) zerfällt. Steigert man, während dieses Kochens, den Druck, so wächst die Menge der Aethoxyltoluolsulfonsäure. Giebt mit Brom Bromtoluolsulfonsäure.

Salze: MALYSCHEW. — K.Ā. Blättchen oder Prismen. Aeufserst löslich in kalter Kalilauge (Unterschied und Trennung dieser Säure von 4-Toluidin-3-Sulfonsäure)

(SCHNEIDER, *Am.* 8, 274). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Amid $C_7H_{10}N_2SO_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitrotoluol-2-Sulfamid $C_7H_6(NO_2).SO_2.NH_2$ mit Schwefelammonium in der Wärme (HEFFTER, *A.* 221, 208). — Seideglänzende Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Weingeist. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, Azotoluoldisulfamid $NH_2.SO_2.C_7H_6N_2.C_7H_6.SO_2.NH_2$. Beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol entsteht o-Toluolsulfamid $C_7H_7.SO_2.NH_2$. Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch des Amids und konc. HCl resultirt p-Chlortoluolsulfamid.

b. ***4-Toluidin-3-Sulfonsäure*** $C_7H_9NSO_3 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Entsteht, neben der 2-Säure, beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure. Erhitzt man 20—30 g p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale auf 180°, bis der Geruch nach SO_2 bemerkbar wird, so bildet sich wesentlich p-Toluidin-3-Sulfonsäure. Lässt man die Wirkung längere Zeit andauern, so erhält man weniger 3-Sulfonsäure und dafür mehr p-Toluidin-2-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 195; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1947). — *D.* Um aus dem Gemisch der Sulfonsäuren die 3-Sulfonsäure abzuscheiden, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Baryt, fällt aus der Lösung den gelösten Baryt genau aus und verdampft. Erst krystallisirt die 3-Sulfonsäure in Nadeln und dann die 2-Sulfonsäure in Rhomboëdern. Die letzten, zum Syrup eingedampften Mutterlaugen erstarren zu einem aus Warzen nestehenden Brei der Toluidindisulfonsäure (PECHMANN). — Zur Trennung der 3-Säure von der 2-Säure kann auch Alkohol angewendet werden, der nur die m-Säure löst (BUFF, *B.* 3, 796). Ferner ist das Bleisalz der 2-Säure sehr leicht löslich in Wasser, jenes der 3-Säure ziemlich schwer. — Schwefelgelbe Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,085 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 615). Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser. Die kalte, wässerige Lösung wird durch wenig PbO_2 weinroth gefärbt (JANOWSKY, *B.* 21, 1804). Liefert, beim Schmelzen mit Aetzkali, p-Oxybenzoësäure. Mit Brom entstehen Bromtoluidinsulfonsäure, Dibromtoluidin und Tribromtoluidin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, in p-Toluidin und H_2SO_4. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ (MALYSCHEW). Unlöslich in kalter Kalilauge (SCHNEIDER, *Am.* 8, 274). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (P.). Hält nach MALYSCHEW $1^3/_5H_2O$ (?). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (P.). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen, wenig löslich in heifsem Wasser.

Toluldindisulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 = NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. a. ***4-Toluidin-2,3-Disulfonsäure*** $NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PECHMANN, *A.* 173, 217). — *D.* Man erhitzt 20 g trockene p-Toluidin-3-Sulfonsäure mit 14 g SO_3HCl 2 Stunden lang auf 120° und dann noch 2 Stunden lang auf 140—160°; oder: man erhitzt 15 g p-Toluidin-3-Sulfonsäure mit 60 g rauchender Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden lang auf 160° (L. RICHTER, *A.* 230, 315). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf 200°, oder mit Wasser auf 140°, in H_2SO_4 und p-Toluidin-3-Sulfonsäure.

Salze: RICHTER. — $K_2.C_7H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Lange, sehr spitze Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Durch viel Weingeist wird das Salz, wasserfrei, ausgefällt. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Ba.C_7H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. Blättchen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. In Wasser etwas schwerer löslich als das neutrale Salz. — $Pb.C_7H_7NS_2O_6$. Seideglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

b. ***4-Toluidin-2,6 (?)-Disulfonsäure*** $C_7H_9NS_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin o-Sulfonsäure mit SO_3HCl auf 150° oder mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (L. RICHTER, *A.* 230, 331). — Lange, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Weingeist. Zerfällt erst bei 290° in H_2SO_4 und p-Toluidin-o-Sulfonsäure. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2$. Krystallisirt, bei raschem Abdampfen, in Warzen mit ${}^1/_2H_2O$ und bei langsamem Verdunsten in seideglänzenden Nadeln mit $1^1/_2H_2O$. — $Ba.C_7H_7NS_2O_6 + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als Krystallpulver gefällt.

c. ***Toluidindisulfonsäure*** $C_7H_9NS_2O_6 + 2H_2O$ (?). *B.* Beim Behandeln von Nitrotoluoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (KORNATZKI, *A.* 221, 198). — Dünne, gelbliche Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die wässerige Lösung wird nicht durch Brom gefällt.

Bromtoluidinsulfonsäuren $C_7H_8BrNSO_3 = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).SO_3H$. a. ***Brom-4-Toluidin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von 4-Toluidin-2-Sulfonsäure (JENSSEN, *A.* 172, 234). — Feine Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,45 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 620). 100 g der wässerigen Lösung halten bei 20° 0,2342 g Säure (KORNATZKI, *A.* 221, 188). — K.Ā + H_2O. — Ba.$Ā_2$ + 7H_2O. Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Das Bleisalz bildet leicht lösliche Blättchen.

b. ***6-Brom-4-Toluidin-3-Sulfonsäure*** $C_7H_7BrN.SO_3H + {}^2/_3H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wässerige Lösung von 4-Toluidin-3-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 210). — Gelbliche, warzenförmig gruppirte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das Krystallwasser entweicht erst bei 130°. Giebt, bei der Destillation mit Kali, Bromtoluidin. — K.Ā. — Ba.$Ā_2$ + 2H_2O. Kleine rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$Ā_2$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā.

2-Nitro-4-Toluidin-5-Sulfonsäure $C_7H_8N_2SO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2).SO_3H$. *B.* Aus o-Nitro-p-Toluidin und rauch. Schwefelsäure bei 135—150° oder mit SO_3HCl bei 160° (FOTH, *A.* 230, 300). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Verkohlt. beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11° 0,1746 Thle. Säure. Kaum löslich in Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 620. — K.Ā + H_2O. Kleine, orangerothe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$Ā_2$ + 4H_2O. Kurze, gelblichrothe Prismen. Krystallisirt auch mit 1H_2O in rothen Warzen. — Pb.$Ā_2$ + $3^1/_2$(?)H_2O. Kleine, rothe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

4-Aethyltoluidin-2-Sulfonsäure $C_9H_{13}NSO_3 + H_2O = NH(C_2H_5).C_6H_3(CH_3).SO_3H + H_2O$. *B.* Aus p-Aethyltoluidin und rauch. Schwefelsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 62). — Gelbe Prismen. — K.Ā + H_2O. Gelbe Tafeln.

Diäthyltoluidinsulfonsäuren $C_{11}H_{17}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. a. ***4-Diäthyltoluidin-2-Sulfonsäure*** $C_{11}H_{17}NSO_3 + H_2O$. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 180—200° von 1 Thl. Diäthyl-p-Toluidin mit 4 Thln. Vitriolöl (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 54). Aus 4-toluidin-2-sulfonsaurem Kalium mit C_2H_5Br und absol. Alkohol bei 150° (SCHMIDT). — Prismen (aus Wasser). Nicht schmelzbar. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 1,5 Thle. Säure. Sehr schwer löslich in Alkohol unlöslich in Aether. — K.Ā + 2H_2O. Trikline Tafeln. — Ca.$Ā_2$ + 3H_2O. — Ba.$Ā_2$ + 4H_2O. Trikline Tafeln.

b. ***4-Diäthyltoluidin-3-Sulfonsäure*** $C_{11}H_{17}NSO_3 + H_2O$. *B.* Aus 4-toluidin-3-sulfonsaurem Kalium mit C_2H_5Br (+ absol. Alkohol) bei 150° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 47). — Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 243°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht kein Baryumsalz. — K.Ā + $1^1/_2H_2O$. Tafeln. Schmelzp.: 297°.

4-Isopropyltoluidin-2-Sulfonsäure $C_{10}H_{15}NSO_3 = NH(C_3H_7).C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Aus 4-toluidin-2-sulfonsaurem Kalium mit Isopropylbromid (+ absol. Alkohol) bei 150° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 67). — Prismen. Schmilzt nicht bei 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

4-Diisopropyltoluidin-3-Sulfonsäure $C_{13}H_{21}NSO_3 + 2H_2O = N(C_3H_7)_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H + 2H_2O$. *B.* Aus 4-toluidin-3-sulfonsaurem Kalium mit Isopropylbromid und absol. Alkohol bei 150° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 66). — Schmelzp.: 222—223°.

4-Toluidin-2-Thiosulfonsäure $C_7H_9NSO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_2.SH$. *B.* Beim Eintragen des Chlorids der 4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure in koncentrirtes Schwefelammonium (HEFFTER, *A.* 221, 345). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in Schwefel, Toluidinsulfinsäure und Toluolsulfamin, während beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure p-Toluidin-2-Sulfonsäure entsteht. — Ba.$Ā_2$ + 2H_2O. Kleine, gelbliche Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$.

Toluidinsulfonsäuren von unbekannter Konstitution. **Toluidinsulfonsäuren** $C_7H_9NSO_3$. a. ***Säure aus p-Toluidin-2-Sulfonsäure.*** *B.* Rauchende Salpetersäure verwandelt die p-Toluidino-Sulfonsäure in eine Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)SO_3N_2$, die, beim Kochen mit absol. Alkohol unter Druck, in Nitrotoluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammonium reducirt (PAGEL, *A.* 176, 305). — Nadeln. 1 Thl. Säure löst sich in 293 Thln. Wasser von 22°. — Ba.$Ā_2$ + $2^1/_2H_2O$. Mikroskopische, sehr leicht lösliche Prismen. — Pb.$Ā_2$ + H_2O. Sehr leicht lösliche Krusten.

b. ***Säure aus Toluol*** $NH_2.C_7H_6.SO_3H + H_2O$. *B.* Toluol wird durch rauchende Schwefelsäure in Sulfonsäure übergeführt, Letztere nitrirt und die rohe Nitrotoluolsulfon-

säure mit $(NH_4)_2S$ reducirt. Erst krystallisirt p-Toluidinsulfonsäure und dann die neue Säure (HAYDUCK, *A.* 177, 57). — Mikroskopische Krystalle. Verliert nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt nicht aus wässeriger Lösung, wird aber daraus, durch absoluten Alkohol, in Blättchen gefällt. — Das Bleisalz zersetzt sich beim Abdampfen.

Bromtoluidinsulfonsäuren $C_7H_8BrNSO_3 = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).SO_3H$. a. ***Säure aus 4-Bromtoluol-2-Sulfonsäure*** durch Nitrirung und darauf folgende Reduktion (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich in 31 Thln. kalten Wassers. Leichter löslich in Weingeist. Giebt mit Brom Tribromtoluidin (Schmelzp.: 72°). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.

b. ***Säure aus 6-Bromtoluol-3-Sulfonsäure.*** *B.* 6-Brom-3-Toluolsulfonsäure wird nitrirt dann durch Schwefelammonium reducirt (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Lange, rhombische Blätter. 1 Thl. Säure löst sich in 188 Thln. Wasser von 21° und in 32 Thln. Alkohol (von 94%) bei 22°. Giebt mit Brom Tribromtoluidin (Schmelzp.: 82°). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Leicht lösliche, längliche Tafeln.

c. ***Säure aus 4-Bromtoluol-3-Sulfonsäure*** durch Nitrirung und darauf folgende Reduktion (SCHÄFER). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen.

Sulfonsäuren des Benzylamins. **Säuren** $C_7H_9NSO_3$. a. ***Benzylaminosulfonsäure*** $C_7H_9NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_5.CH_2.NH.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Man sättigt eine konc. wässerige Lösung von β-Benzylhydroxylaminhydrochlorid mit SO_2 (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 44, 514). — Krystalle. Spaltet leicht H_2SO_4 ab.

b. ***p-Aminobenzylsulfonsäure*** $C_7H_9NSO_3 = NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von p-Nitrobenzylsulfonsäure mit Schwefelammonium in der Wärme (G. MOHR, *A.* 221, 219). — Prismen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11° 0,0965 Thle. Unlöslich in Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,00234 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 618). Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, Oxybenzylsulfonsäure $OH.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. — $K.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Prismen oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Dibenzylaminosulfonsäure $C_{14}H_{15}NSO_3 + H_2O = (C_6H_5.CH_2)N.SO_3H + H_2O$. *B.* Man trägt β-Dibenzylhydroxylamin in eine siedende, 40procentige, wässerige Lösung von $NaHSO_3$ ein, solange dasselbe noch gelöst wird (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 44, 515). Man filtrirt heifs und lässt das Filtrat zwölf Stunden lang stehen, saugt ab, wäscht den Filterrückstand mit kaltem Wasser und fällt den wässerigen Auszug mit HCl. — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160 - 170°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in mäfsig verdünnter HCl. Spaltet sehr leicht H_2SO_4 ab.

Benzylaminsulfonsäure $C_7H_9NSO_4$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Benzylamin mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 144, 320). — Das Calciumsalz $Ca(C_7H_8NSO_4)_2$ bildet in Wasser leicht lösliche, kleine Warzen.

Nitroaminobenzylsulfonsäure $C_7H_8N_2SO_5 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Dinitrobenzylsulfonsäure mit Schwefelammonium (G. MOHR, *A.* 221, 226). — Wird aus der Lösung des Kaliumsalzes, durch Essigsäure, in Nadeln gefällt, die leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem löslich sind. — $K.\bar{A}$. Purpurrothe, wetzsteinförmige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbe Blätter.

Methylbenzylanilinsulfonsäure $C_{14}H_{15}NSO_3 = C_6H_5.CH_2.N(CH_3).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Methylbenzylanilin und $SOCl_2$ (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 558). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 238°.

Aethylbenzylanilinsulfonsäure $C_{15}H_{17}NSO_3 = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Aethylbenzylanilin und $SOCl_2$ (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 558). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Schmelzp.: 222°.

Dibenzylamindisulfonsäure $C_{14}H_{15}NS_2O_6$. *B.* Aus Dibenzylamin und rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Dickflüssige, krystallisirende Masse. — Das Baryumsalz $(C_{14}H_{14}NS_2O_6)_2Ba$ bildet leicht lösliche Warzen.

Tribenzylamintrisulfonsäure $C_{21}H_{21}NS_3O_9$. *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Tribenzylamin entsteht wahrscheinlich zunächst ein Körper $C_{21}H_{21}NS_3O_9 = N(C_7H_7)_3 + 3SO_3$. Durch Wasser wird diese Verbindung gespalten: $C_{21}H_{21}NS_3O_9 + H_2O = C_{14}H_{15}NS_2O_6 + C_7H_8SO_4$ (LIMPRICHT, *A.* 144, 311).

3. Sulfonsäuren der Basen $C_8H_{11}N$.

1. **o-Aminoäthylbenzolsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 = NH_2.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von o-Aminoäthylbenzol mit Vitriolöl (PAUKSCH, *B.* 17, 2803). — Nadeln.

2. **Xylidinsulfonsäuren** $NH_2.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$. a. ***1,3-4-Xylidin-5(?)-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1,3-Xylidin (4) und Schwefelsäure; bei der Reduktion von Nitro-xylolsulfonsäure (von HARMSEN s. S. 145) mit Schwefelammonium (JACOBSEN, LEDDERBOGE, *B.* 16, 193; vgl. DEUMELANDT, *Z.* 1866, 22). — *D.* Man gieſst käufliches Xylidin allmählich in das $1^1/_2$ fache Volumen schwach rauchender Schwefelsäure, erhitzt dann 2 Stunden lang auf 140—150° und versetzt hierauf mit Eiswasser, bis ein dünner Brei entsteht. Die gefällte Säure wird an Baryt gebunden und aus dem Baryumsalz das Kaliumsalz dargestellt (J., L.). — Ziemlich lange, flache, rechtwinkelig abgeschnittene Prismen (aus Wasser). Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich bei 0° in 362,3 Thln. und bei 100° in 136,3 Thln. Wasser.

Salze: JACOBSEN, LEDDERBOGE. — Na.Ā + H_2O. Groſse, rhombische Tafeln. — K.Ā + H_2O. Sehr groſse, durchsichtige, rhombische Tafeln. Leicht löslich. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Warzen aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Aeuſserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hält $2H_2O$ (SARTIG, *A.* 230, 334; NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 138).

b. ***m-Xylylsulfaminsäure*** $C_8H_{11}NSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.SO_3H$. *B.* Aus 1,3-4-(m)-Xylidin, gelöst in $CHCl_3$, und SO_3HCl, wie Phenylsulfaminsäure (TRAUBE, *B.* 23, 1657). — $Ba(C_8H_{10}NSO_3)_2 + H_2O$.

c. ***1,4-2-Xylidin-6-Sulfonsäure*** $C_8H_{11}NSO_3 + H_2O$. *B.* Man erwärmt 1,4-Xylol-2-Sulfonsäure mit rauchender Salpetersäure und reducirt die gebildete Nitrosäure durch Schwefelammonium (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 143). — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert mit CrO_3 kein Xylochinon. Beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 entsteht eine Xylochinolinsulfonsäure.

d. ***1,4-2-Xylidin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Auflösen von 2-Amino-1,4-Xylol in rauchender Schwefelsäure (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2664; NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 141). — Leicht löslich in Wasser. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 411. Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes entweicht p-Xylidin. — Na.Ā. Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Wird von Brom sofort in H_2SO_4 und Dibromxylidin gespalten. Bei Behandeln mit CrO_3 entsteht Xylochinon (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 142). — Ba.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser (N., K.).

Bromxylidinsulfonsäuren $C_8H_{10}BrNSO_3 = (CH_3)_2.C_6HBr(NH_2).SO_3H$. a. ***5(?)-Brom-1,3-4-Xylidin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Man versetzt eine Lösung der 1,3-4-Xylidin-6-Sulfonsäure in Natronlauge mit einer Lösung von Brom in Natron und säuert an (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 140). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

b. ***3-*** oder ***5-Brom-1,4-2-Xylidin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Behandeln von 1,4-2--Xylidin--6-Sulfonsäure mit Brom (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 143). — Kleine Blättchen (aus siedendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — K.Ā.

2- oder 5-Nitro-1,3-4-Xylidin-6-Sulfonsäure $C_8H_{10}N_2SO_5 = NH_2.C_6H(NO_2)(CH_3)_2.SO_3H$. *B.* Man gieſst allmählich die Lösung von 1 Thl. (1 Mol.) höchst koncentrirter Salpetersäure in 4 Thln. H_2SO_4 in eine eiskalte Lösung von 1 Thl. 1,3-4-Xylidin-6-Sulfonsäure in 10 Thln. Vitriolöl (SARTIG, *A.* 230, 338). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Feine Nadeln (aus Wasser). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 225°. Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — K.Ā + $1^1/_2H_2O$. Groſse, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $1^1/_2H_2O$. Schwefelgelbe, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. Gelbe, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4. Säuren der Basen $C_9H_{13}N$.

3-Nitro-1,2,4-5-Pseudocumidin-6-Sulfonsäure $C_9H_{12}N_2SO_5 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)(NH_2).SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine siedende, alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Trinitropseudocumol (MAYER, *B.* 19, 2313; 20, 966). — $(CH_3)_3.C_6(NO_2)_3 + H_2S = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.SH + HNO_2$ und $(CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.SH + H_2O = C_9H_{12}N_2SO_5$. Bei 4stündigem Erhitzen auf 165° des entsprechenden Nitrocumidins mit SO_3HCl (MAYER, *B.* 20, 968). — Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt bei 240° unter Verkohlung. Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig, löslich in heiſsem Wasser. Zerfällt, durch Erwärmen mit Vitriolöl auf 140—150° oder durch Wasser bei 180°, in 3-Nitro-1,2,4-5-Cumidin und H_2SO_4. Liefert ein Diazoderivat. — Die Salze sind meist undeutlich krystallinisch. — Na.Ā. — Ca.$\bar{A}_2$. — Ba.$\bar{A}_2$.

Acetylderivat $C_{11}H_{14}N_2SO_6 = C_9H_{11}N_2SO_5(C_2H_3O)$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Nitropseudocumidinsulfonsäure mit 10—15 Thln. Essigsäureanhydrid (MAYER, *B.* 20, 970). — Amorph. Schmilzt, unter Zersetzung, bei etwa 230°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Aminomesitylensulfonsäure $C_9H_{13}NSO_3 + H_2O = (NH_2).C_6H(CH_3)_3.SO_3H + H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von Nitromesitylensulfonsäure mit Schwefelammonium (H. ROSE, *A.* 164, 70). — Feine Nadeln oder Prismen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol. — $Mg(C_9H_{12}NSO_3)_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen; in Wasser leicht löslich. — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

5. Säuren der Basen $C_{10}H_{15}N$.

Cymidinsulfonsäuren $C_{10}H_{15}NSO_3 = (CH_3)_2.CH.C_6H_2(CH_3)(NH_2).SO_3H$. a. ***2-Aminomethyl-4-Methoäthylphen-6-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitrocymolsulfonsäure (ERRERA, *G.* 19, 537; 21, 68). — Glänzende Prismen oder Tafeln. — Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen.

b. ***3-Aminomethyl-4-Methoäthylphen-6-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des entsprechenden Cymidinsulfats mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 160—165° (WIDMAN, *B.* 19, 246). — Glänzende, dicke Prismen oder dünne Blättchen. Ist bei 110° wasserfrei und schmilzt nicht bei 260°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Baryumsalz ist amorph; äufserst löslich in Wasser und Alkohol.

m-Isocymidinsulfonsäure. *B.* Beim Auflösen von m-Isocymidin in rauchender Schwefelsäure (KELBE, WARTH, *A.* 221, 177). — Dünne Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2$. Ziemlich grofse Nadeln, von gleicher Löslichkeit wie die freie Säure.

B. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

(Basen $C_nH_{2n-7}N$.)

I. Aminostyrol C_8H_9N. a. ***o-Aminostyrol*** $NH_2.C_6H_4.CH:CH_2$. *B.* Durch Reduktion von o-Nitrostyrol (KOMPPA, *B.* 26 [2] 677). — Sehr unbeständig. — Das Acetylderivat schmilzt bei 129°.

b. ***m-Aminostyrol*** $NH_2.C_6H_4.CH:CH_2$. *B.* Aus m-Nitrostyrol (KOMPPA). — Siedep.: 112—115° bei 12—13 mm. — Das Acetylderivat schmilzt bei 74—75°.

m-Styrylharnstoff $C_9H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.C_8H_4.C_2H_3$. Schmelzp.: 142—143° (K.).

c. ***p-Aminostyrol*** $NH_2.C_6H_4.C_2H_3$. *B.* Entsteht, neben p-Aminozimmtsäure, beim Behandeln von p-Nitozimmtsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure (BENDER, *B.* 14, 2360). Bei längerem Erhitzen von p-Aminozimmtsäure (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 15, 1982). — Amorph. Nicht flüchtig. Erweicht bei 76° und schmilzt bei 81°. Fast unlöslich in Ligroïn, mäfsig löslich in Benzol. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether; unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Säuren. Das salzsaure Salz ist amorph. — $(C_8H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Sehr schwer löslich.

d. ***1²-Aminostyrol*** $C_6H_5.CH:CH.NH_2$. Sehr unbeständig (KOMPPA, *B.* 26 [2] 677). — Das Acetylderivat schmilzt bei 142°.

Styrylharnstoff $C_9H_{10}N_2O = C_6H_5.CH:CH.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 173—174° (KOMPPA).

2-Amino-1²-Chloräthenylphen, o-Aminophenyl-ω-Chloräthylen $C_8H_8ClN = NH_2.C_6H_4.CH:CHCl$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitrophenyl-ω-Chloräthylen mit Sn + HCl (LIPP, *B.* 17, 1071). — Monokline (WÜK, *Privatmitth.*) Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55,5—56,5° (KOMPPA, *B.* 26, 2970). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv gelb. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 160°, Indol C_8H_7N. — $C_8H_8ClN.HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in starker Salzsäure, unlöslich in Aether. — $(C_8H_8NCl.HCl)_2.PtCl_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Lange, braungelbe Nadeln (K.).

Methylaminophenylchloräthylen $C_9H_{10}ClN = NH(CH_3).C_6H_4.C_2H_2Cl$. *B.* Durch Kochen von o-Aminophenylchloräthylen mit Methyljodid und Alkohol (LIPP, *B.* 17, 2509). Man verdampft den Alkohol, löst den Rückstand in verdünnter HCl, übersättigt mit Kali

und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 140°, Methylindol C_9H_9N.

Acetaminophenyl-ω-Chloräthylen $C_{10}H_{10}ClNO = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2H_2Cl$. Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 158—159° (KOMPPA, *B.* 26, 2970). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroïn und Benzol.

Bromacetaminostyrol $C_{10}H_{10}BrNO = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.C_2H_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von p-Aminozimmtsäure (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2043). — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 182,5°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; unlöslich in Ammoniak.

Nitro-p-Amino-ω-Nitrostyrol $C_8H_7N_3O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CH:CH.NO_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Aminozimmtsäure mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 27 Thln. H_2SO_4, in der Kälte (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 247). — Feine, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, reines Kohlenoxyd. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein in Nadeln krystallisirendes und bei 250 bis 252° schmelzendes Acetylderivat.

Dinitroacetaminostyrol $C_{10}H_9N_3O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. p-Acetaminozimmtsäure in 5 Thle. rauchender Salpetersäure, bei mittlerer Temperatur (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2041). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 211—212°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

2. Base $C_9H_{11}N$. 1. ***Styrylamin, 1³-Aminopropenyl-(1¹)-Phen*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Styrylchlorid $C_6H_5.CH:CH.CH_2Cl$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (RAMDOHR, *J.* 1858, 448). Beim Kochen von Styrylphtalaminsäure mit (10 Thln.) konc. HCl (POSNER, *B.* 26, 1858). — Flüssig. Siedep.: 235—237°. Zieht begierig CO_2 an. — $C_9H_{11}N.HCl$. Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 210°. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Eigelber Niederschlag. Schmelzp.: 205—207°.

Distyrylamin $C_{18}H_{19}N = (C_9H_9)_2.NH$. *B.* Aus Styrylchlorid und (10 Vol.) alkoholischem NH_3 bei 100° (POSNER, *B.* 26, 1863). Man verjagt den Alkohol und verdunstet die Lösung, nach dem Ansäuern mit HCl. Aus dem Rückstande zieht kaltes Wasser salzsaures Styrylamin aus. Das Ungelöste behandelt man mit Essigäther, welcher salzsaures Tristyrylamin leichter löst, als salzsaures Distyrylamin. — Oel. — $C_{18}H_{19}N.HCl$. Grofse Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt bei 223° unter Bräunung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Tristyrylamin $C_{27}H_{27}N = N(C_9H_9)_3$. *B.* Siehe Distyrylamin (POSNER, *B.* 26, 1864). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 89°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Aether. — $C_{27}H_{27}N.HCl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 101°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{27}H_{27}N.CH_3J$. Sechsseitige Säulen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 129 bis 130° (POSNER). — $C_{27}H_{27}N.CH_3Cl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 166°. — $(C_{27}H_{27}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Styrylphenylthioharnstoff $C_{16}H_{16}N_2S$. a. ***Verbindung*** $C_6H_5.NH.CS.NH.C_9H_9$. *B.* Aus Styrylamin und $C_6H_5.N.CS$ (POSNER, *B.* 26, 1860). — Krystalle (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 116—118°. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether.

b. ***ψ-Verbindung*** $C_6H_5.NH.C\langle{}^{S}_{N}\rangle C_9H_{10}$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 100° von 5 g Styrylphenylharnstoff mit 50 ccm rauchender HCl (POSNER). Man fällt durch Natron. — Prismen (aus Fuselöl). Schmelzp.: 205°. — $(C_{16}H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

2. ***o-Vinylbenzylamin, 1¹-Aminomethyl-2-Aethenylphen*** $CH_2:CH.C_6H_4.CH_2.NH_2$. Dimethyl-o-Vinylbenzylamin $C_{11}H_{15}N = C_2H_3.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Methyltetrahydroisochinolin, bei der Destillation von Methyltetrahydroisochinolinjodmethylat mit festem Kali (FERRATINI, *G.* 22 [2] 425; 23 [2] 412). $C_6H_4\langle{}^{CH_2.N(CH_3).CH_3J}_{CH_2.CH_2}$ + KHO = KJ + H_2O + $C_{11}H_{15}N$.

Bromid $C_{11}H_{14}Br_2N.HBr$. *B.* Aus Dimethyl-o-Vinylbenzylamin und Brom, beide gelöst in CS_2 (F., *G.* 23 [2] 413). — Schmelzp.: 108°.

Jodmethylat $C_{11}H_{15}N.CH_3J$. Krystalle. Schmilzt gegen 200°, unter Zersetzung (FERRATINI). — $(C_{11}H_{15}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Schmilzt bei 224°, unter Zersetzung.

3. ***α-Aminohydrinden*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH(NH_2)}\rangle CH_2$. *B.* Durch Reduktion einer alkoholischen, durch Zusatz von Eisessig stets schwach sauer gehaltenen, Lösung von α-Hydrindonoxim mit Natriumamalgam (KÖNIG, *A.* 275, 348). — Oel. Siedep.: 220,5° bei 747 mm. Zieht begierig CO_2 an. — $C_9H_{11}N.HCl$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 208°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 256—257°.

3. Basen $C_{10}H_{13}N$.

1. ***Ac-Tetrahydro-α-Naphtylamin*** $\begin{matrix}CH:CH.C.CH(NH_2).CH_2\\ CH:CH.C.CH_2 \quad CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Zutröpfeln einer 10procentigen Kupfervitriollösung in eine erwärmte Lösung von 1 Thl. Tetrahydro-1,5-Aminonaphtylhydrazin $NH_2.NH.C_{10}H_{10}.NH_2$ in 15—20 Thln. Wasser, bis die Lösung dauernd blau gefärbt wird (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 964). Man übersättigt mit Kali und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat wird mit HCl angesäuert und dann verdunstet. — Zähflüssiges Oel. Siedep.: 246,5°. Riecht ammoniakalisch. Mäfsig leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation durch Chamäleonlösung entstehen o-Carbonhydrozimmtsäure $C_{10}H_{10}O_4$ und Phtalsäure. Liefert kein Diazoderivat. Starke Base. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Zolllange, orangegelbe, glänzende Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{13}N.HNO_3$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138—139°. Aeufserst löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}NO = C_{10}H_{11}.NH.C_2H_3O$. Lange Prismen. Schmelzp.: 148 bis 149° (BAMBERGER, BAMMANN). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

2. ***Ar-α-Tetrahydronaphtylamin*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C \;.\; CH : CH\\ CH_2.CH_2.C.C(NH_2):CH\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von 15 g α-Naphtylamin in 160—170 g kochendem Isoamylalkohol mit 12 g Natrium (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1789). Die amylalkoholische Lösung wird abgehoben, mit Salzsäure angesäuert und dann der Isoamylalkohol abdestillirt u. s. w. — Zähes, schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 275° bei 712 mm; spec. Gew. = 1,0625 bei 16°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Natronlauge. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber Silber-, Gold- und Platinsalze. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, n-Adipinsäure und Oxalsäure. Wird von HNO_2 in α-Tetrahydronaphtol $C_{10}H_{12}O$ umgewandelt. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt ein Bromderivat. Schwache Base. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Tetragonale (GROTH, *B.* 21, 1791) Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Fuselöl, unlöslich in Salzsäure. — $C_{10}H_{13}N.HCl + HgCl_2$. Flache Tafeln (aus Wasser). — Das Nitrat ist in kaltem Wasser schwer löslich (Unterschied von α-Naphtylaminnitrat). — $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende, flache Nadeln oder Tafeln. Schwerer löslich als das HCl-Salz. — Oxalat $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2C_2O_4$. Glänzende Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$. Blassgelbe, glänzende Prismen (aus heifsem Wasser). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

Ar-Tetrahydrodimethyl-α-Naphtylamin $C_{12}H_{17}N = \begin{matrix}CH_2.CH_2.C.C.N(CH_3)_2\\ CH_2.CH_2.C.CH:CH\end{matrix}\rangle CH$. *B.* Bei der Reduktion einer siedenden Lösung von (10 g) Dimethyl-α-Naphtylamin in (220—250 g) Fuselöl mit (16 g) Natrium (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1315). Oel. Siedep.: 261—262° bei 721 mm. Reducirt Silbersalze. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, zu Adipinsäure oxydirt. Liefert ein Nitrosoderivat. — $(C_{12}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe, krystallinische Flocken. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{13}H_{20}NJ = C_{12}H_{17}N.CH_3J$. Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 164,5° (B., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether.

Ar-Tetrahydroäthyl-α-Naphtylamin $C_{12}H_{17}N = \begin{matrix}CH_2.CH_2.C.C(NH.C_2H_5)\\ CH_2.CH_2.C.CH:CH\end{matrix}\rangle CH$. *B.* Bei der Reduktion einer siedenden Lösung von (10 g) Aethyl-α-Naphtylamin in Fuselöl mit (16—17 g) Natrium (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1312). — Zähes Oel. Siedep.: 286 bis 287° (i. D.) bei 717 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Reagirt neutral. Reducirt Silberlösungen. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, zu Adipin-

säure und Oxalsäure oxydirt. — $C_{12}H_{17}N.HCl + xH_2O$. Glänzende Prismen. Schmelzpunkt: 118°. — $(C_{12}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Tetrahydronitrosoäthyl-α-Naphtylamin $C_{12}H_{16}N_2O = C_{10}H_{11}.N(NO)C_2H_5$. *B.* Aus (4 g) Tetrahydroäthyl-α-Naphtylaminhydrochlorid, gelöst in HCl, und (1,7 g) $NaNO_2$ (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1313). — Gelbes Oel. Die Lösung in alkoholischer Salzsäure liefert, beim Stehen, goldglänzende Prismen des Hydrochlorides von Tetrahydro-p-Nitrosoäthylnaphtylamin $\begin{matrix} CH_2.CH_2.C.C(NH.C_2H_5):CH \\ | \quad\quad \| \quad\quad / \\ CH_2.CH_2.C.C(NO):CH \end{matrix}$. Die freie Base krystallisirt (aus Wasser) in messinggelben, seideglänzenden Nadeln, die bei 119° schmelzen. Von Zinkstaub und Salzsäure wird sie in Tetrahydro p-Aethylnaphtylendiamin übergeführt.

α-Tetrahydroacetnaphtalid $C_{12}H_{15}NO = C_{10}H_{11}.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Erwärmen von 6 g salzsaurem α-Tetrahydronaphtylamin mit 3 g Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1793). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 158°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromtetrahydroacetnaphtalid $C_{12}H_{14}BrNO = C_{10}H_{10}Br.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintröpfeln, unter starker Kühlung, von 0,42 g Brom (gelöst in $CHCl_3$) in eine Lösung von 0,5 g α-Tetrahydroacetnaphtalid in $CHCl_3$ (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1895). — Glasglänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwer in Benzol.

Phenyl-α-Tetrahydronaphtylharnstoff $C_{17}H_{18}N_2O = C_{10}H_{11}.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus α-Tetrahydronaphtylamin und Phenylcarbonimid (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1794). — Spitze Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Phenyl-α-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_{10}H_{11}.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus α-Tetrahydronaphtylamin und Phenylsenföl (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1794). — Glänzende Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 153°.

Di-α-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{24}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{11})_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 6 g α-Tetrahydronaphtylamin mit Alkohol und 3,4 g CS_2 (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1795). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether.

β-Tetrahydronaphtylamin. *B.* Bei der Reduktion von β-Naphtylamin mit Natrium und Fuselöl entsteht vorwiegend Ac-Tetrahydro-β-Naphtylamin, neben wenig Ar-Tetrahydro-β-Naphtylamin (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 850; BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 23, 876). — *D.* Eine kochende Lösung von 15 g β-Naphtylamin in 170—180 g wasserfreiem Isoamylalkohol wird zu 20 g Natrium hinzugefügt und gekocht, bis alles Natrium gelöst ist. Die heifse Lösung giefst man in Wasser, hebt die obere Schicht ab, säuert sie mit HCl an und verdunstet zur Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle saugt man ab, wäscht sie mit Aether, löst sie dann in wenig heifsem Wasser, übersättigt mit Natron, schüttelt mit Ligroïn aus und leitet in die Ligroïnlösung, unter Abkühlen, $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang feuchte Kohlensäure ein, wodurch fast ausschliefslich das Carbonat des Ac-Tetrahydronaphtylamins gefällt wird. Das rohe Carbonat löst man in Essigsäure (von 5—8%), wobei das Ar-Tetrahydronaphtylamin als Oel zurückbleibt (BAMBERGER, KITSCHELT). Aus der amylalkoholischen Mutterlauge kann noch eine weitere Portion der Base gewonnen werden.

3. ***Ac-Tetrahydro-β-Naphtylamin*** $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH.NH_2\end{matrix}$. Flüssig, von intensivem ammoniakalischem, an Piperidin erinnerndem Geruch. Siedet unzersetzt bei 162° bei 36 mm; siedet, unter geringer Zersetzung, bei 249,5° (i. D.) bei 710 mm; spec. Gew. = 1,031 bei 16°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Reagirt stark alkalisch. Zieht begierig CO_2 an. Setzt Ammoniak aus dessen Salzen in Freiheit, wird aber aus seinen Salzen durch freies NH_3 zum Theil ausgetrieben. Reducirt weder Goldsalze, noch FEHLING'sche Lösung. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (von 48%) auf 150° erfolgt Spaltung in Naphtalin, NH_3 und Wasserstoff (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 1115). Salpetrigsaures Tetrahydronaphtylamin ist beständig; es zersetzt sich bei 180—190° in Stickstoff, Hydronaphtalin $C_{10}H_{10}$ und Wasser. In saurer Lösung wird Tetrahydronaphtylamin, durch HNO_2, in Naphtalin und Stickstoff zerlegt. Isoamylnitrit bewirkt, in der Wärme, Zersetzung in Hydronaphtalin, Stickstoff (und Isoamylalkohol) (B., M.). Brom wirkt auf das Acetylderivat des Tetrahydronaphtylamins, in der Kälte, nicht ein. Tetrahydro-β-Naphtylamin wird von $KMnO_4$ zu o-Hydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ oxydirt. Chromsäuregemisch erzeugt α-Naphtochinon, α-Naphtol und Phtalsäure. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Naph-

talin. Tetrahydronaphtylamin, ins Auge getröpfelt, erweitert die Pupille sehr stark. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Perlmutterglänzende, tetragonale Tafeln. Schmelzp.: 237°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Isoamylalkohol. — Das $HgCl_2$-Doppelsalz krystallisirt, aus kochendem Wasser, in zolllangen Prismen, die bei 241,5° schmelzen; es löst sich wenig in kaltem Wasser. — $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, atlasglänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser. — $C_{10}H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_{10}H_{13}N_2.HNO_2$. *B.* Beim Einleiten von HNO_2 in die ätherische Lösung der Base. — Lange, seideglänzende Nadeln oder kurze Prismen. Schmilzt bei 60° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. — $C_{10}H_{13}N.HNO_3$. Atlasglänzende Tafeln. Schmelzp.: 210—212° (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 23, 879). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_{13}N.H_2CO_3$. *B.* Aus $C_{10}H_{13}N.HCl$ und $NaHCO_3$. — Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch kochendes Wasser in CO_2 und die freie Base gespalten. — $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2CO_3$. Glänzende Nädelchen. — $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Flache Prismen. — $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Eigelber Niederschlag oder orangegelbe, flache Prismen (aus heifsem Wasser). — Acetat $C_{10}H_{13}N.C_2H_4O_2$. Glasglänzende, dicke, monokline (MUTHMANN, *B.* 23, 878) Prismen. Schmelzp.: 155—156° (B., K.).

β-Tetrahydroacetnaphtalid $C_{12}H_{15}NO = C_{10}H_{11}.NH(C_2H_3O)$. Prismen oder Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107,5° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 856). Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Natronlauge.

β-Phenyltetrahydronaphtylharnstoff $C_{17}H_{18}N_2O = C_6H_5.NH.CO.NH.C_{10}H_{11}$. *B.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von β-Tetrahydronaphtylamin und Phenylcarbonimid (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 859). — Nadeln. Schmelzp.: 165,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether.

Phenyl-β-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_{10}H_{11}$. *B.* Beim Vermischen der verdünnten, stark gekühlten, ätherischen Lösungen von β-Tetrahydronaphtylamin und Phenylsenföl (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 858). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Entwickelt, bei starkem Erhitzen, Phenylsenföl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

β-Tetrahydronaphtylthiocarbaminsaures β-Tetrahydronaphtylamin $C_{21}H_{26}N_2S_2 = NH(C_{10}H_{11}).CS_2H.C_{10}H_{13}N$. *B.* Beim tropfenweisen Vermischen, unter starker Kühlung, der ätherischen Lösungen von CS_2 und β-Tetrahydronaphtylamin (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 857). — Zolllange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142°.

Di-β-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{24}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{11})_2$. *B.* Beim Kochen von β-tetrahydronaphtylthiocarbaminsaurem β-Tetrahydronaphtylamin mit Alkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 858). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5°. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether und Benzol.

Benzoyl-β-Tetrahydronaphtalid $C_{17}H_{17}NO = C_{10}H_{11}.NH(C_7H_5O)$. Seideglänzende, lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 150—151° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 857). Sehr wenig löslich, selbst in kochendem Wasser, leicht in kochendem Benzol.

4. ***Ar-Tetrahydro-β-Naphtylamin*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.C.CH:C.NH_2 \\ CH_2.CH_2.C.CH:CH \end{matrix}$. *B.* Siehe Ac-Tetrahydro-β-Naphtylamin (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 23, 882). — *D.* Man versetzt die Fuselölschicht mit Salzsäure, löst die gefällten Hydrochloride in Wasser und versetzt mit Natron bis zur alkalischen Reaktion. Hierbei fällt das Ar-Derivat aus (B., K.). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 38°; Siedep.: 275—277° (i. D.) bei 713 mm. $KMnO_4$ oxydirt zu Adipinsäure.

Tetrahydrodimethyl-β-Naphtylamine $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}.N(CH_3)_2$. Bei der Reduktion von (15 g) Dimethyl-β-Naphtylaminjodmethylat, in siedender amylalkoholischer Lösung, mit (12 g) Natrium entsteht hauptsächlich Ar-Tetrahydrodimethyl-β-Naphtylamin, neben wenig Ac-Tetrahydrodimethyl-β-Naphtylamin (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 22, 1306). Man trennt die beiden isomeren Basen, wie die isomeren Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamine (s. u.).

a. ***Ac-Tetrahydrodimethyl-β-Naphtylamin*** $C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2.CH.N(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{matrix}$. Zähes Oel. Siedep.: 166,5° bei 22 mm (B., M.).

b. ***Ar-Tetrahydrodimethyl-β-Naphtylamin*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.C.CH:C.N(CH_3)_2 \\ CH_2.CH_2.C.CH:CH \end{matrix}$. Zähes Oel. Siedep.: 287° bei 718 mm; 168° bei 69,5 mm (B., M.). Reducirt Gold- und Silbersalze. Wird von $KMnO_4$ zu Adipinsäure oxydirt. — $(C_{12}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber

Niederschlag. — Das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt in langen Nadeln, die bei 127,5° zu einer rothvioletten Flüssigkeit schmelzen.

Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamine $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}.NH.C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion einer siedenden Lösung von (15 g) Aethyl-β-Naphtylamin in Fuselöl mit (24 g) Natrium entsteht vorwiegend Ac-Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamin, neben wenig Ar-Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamin (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 22, 1298). Man trennt die beiden Basen durch Einleiten von CO_2 in die Lösung der Basen in Ligroïn, wobei nur die Ac-Base gefällt wird.

a. ***Ac-Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamin*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH.NH(C_2H_5)}_{CH_2.CH_2}$. Zähes Oel. Siedep.: 267° bei 724 mm; 153° bei 23 mm; spec. Gew. = 0,998 bei 15°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Reagirt stark alkalisch. — $C_{12}H_{17}N.HCl$. Flache Prismen; Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 223,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, stark verdünnter Essigsäure und $CHCl_3$, sehr schwer in Salzsäure, unlöslich in Ligroïn. — $(C_{12}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, orangegelbe Sternchen aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 204°. — $C_{12}H_{17}N.HNO_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit reinem Wasser nicht zersetzt. — $C_{12}H_{17}N.HNO_3$. Glasglänzende, lange Nadeln oder Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 184°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Carbonat bildet zerfliefsliche Nadeln. — Oxalat $(C_{12}H_{17}N)_2.C_2H_2O_4$. Atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). — Pikrat $C_{12}H_{17}N.C_6H_3N_3O_7$. Lange, orangerothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 183,5°.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{16}N_2O = C_{10}H_{11}.N(NO).C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Ac-Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamin mit $NaNO_2$ (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 22, 1301). Man operirt im geschlossenen Gefäfs und zieht das Produkt mit Aether aus. — Oel. Giebt, mit Phenol und Schwefelsäure und darauf mit Natron versetzt, eine hellgrasgrüne Färbung.

Acetylderivat $C_{14}H_{19}NO = C_{10}H_{11}.N(C_2H_5).C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 328° bei 718 mm (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 22, 1301). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***Ar-Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamin*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C.CH:C.NH.C_2H_5\\ CH_2.CH_2.C.CH:CH\end{matrix}$. *B.* Siehe ac-Tetrahydroäthylnaphtylamin (BAMBERGER, MÜLLER). — Zähes Oel. Siedep.: 291—293°. Sehr wenig löslich in Wasser in stark verdünnter Essigsäure (Trennung von der isomeren ac-Base). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit CO_2. Reducirt, beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung. Reagirt neutral. Wird von $KMnO_4$ zu Adipinsäure oxydirt. — $C_{12}H_{17}N.HCl$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 173,5°. — $(C_{12}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Eigelbe Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Ar-Tetrahydrodiäthyl-β-Naphtylamin $C_{14}H_{21}N = \begin{matrix}CH_2.CH_2.C.CH:C.N(C_2H_5)_2\\ CH_2.CH_2.C.CH:CH\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben sehr wenig ac-Tetrahydrodiäthylnaphtylamin, aus β-Diäthylnaphtylamin mit Natrium und Fuselöl (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* 22, 1762). — Oel. Siedep: 167° bei 16 mm; 298° bei 709 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von $KMnO_4$ zu Adipinsäure oxydirt.

4. Basen $C_{11}H_{15}N$. 1. ***α-Tetrahydronaphtobenzylamin*** $C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Naphtalinhydrür, beim Uebergiefsen von 18 g Natrium mit der kochenden Lösung von 10 g α-Naphtonitril in 150 g absolutem Alkohol (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1707). Man destillirt das Produkt im Dampfstrome, versetzt das Destillat mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Der ätherischen Lösung wird die Base, durch Schütteln mit verdünnter HCl, entzogen. Entsteht auch durch Eintragen von Natrium in eine kochende alkoholische Lösung von Naphtobenzylamin $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$ (B., L.). — Flüssig. Siedep.: 269—270° (kor.) bei 722 mm. Riecht süfslich-ammoniakalisch. Zieht sehr begierig CO_2 an. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Oxalsäure und Phtalsäure (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1917). — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Stark glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Chamoisgelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{13}H_{17}NO = C_{11}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 88,5° (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1917).

Phenyltetrahydronaphtobenzylharnstoff $C_{18}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_{11}H_{13}$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 126,5° (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1917). Leicht löslich in Aether und in warmem Alkohol.

2. *β-Tetrahydronaphtobenzylamin* $C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g Natrium in eine heifse Lösung von 10 g β-Naphtonitril in 100 g absol. Alkohol (BAMBERGER, BÖKMANN, *B.* 20, 1711). — Flüssig. Siedep.: 270,2° (kor.) bei 729 mm. Zieht sehr begierig CO_2 an. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Phtalsäure und o-Hydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1917). — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 228,5—229°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_{15}N)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Lange, glasglänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{13}H_{17}NO = C_{11}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 64—65° (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1915). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton.

Tetrahydronaphtobenzylharnstoff $C_{12}H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{11}H_{13}$. Atlasglänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 135—135,5° (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1913).

Ditetrahydronaphtobenzylharnstoff $C_{23}H_{28}N_2O = CO(NH.C_{11}H_{13})_2$. Atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 225,5—226° (BAMBERGER, HELWIG).

Phenyltetrahydronaphtobenzylharnstoff $C_{18}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_{11}H_{13}$. Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141° (BAMBERGER, HELWIG). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton.

Tetrahydronaphtobenzylthiocarbaminsaures Tetrahydronaphtobenzylamin $C_{23}H_{30}N_2S_2 = NH(C_{11}H_{13}).CS_2.NH_3(C_{11}H_{13})$. Glasglänzende Nadeln (aus kaltem Alkohol). Schmilzt bei 128° unter Gasentwickelung (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1914). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Ditetrahydronaphtobenzylthioharnstoff $C_{23}H_{28}N_2S = CS(NH.C_{11}H_{13})_2$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 142,5—143° (BAMBERGER, *B.* 22, 1914). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Benzol.

Phenyltetrahydronaphtobenzylthioharnstoff $C_{18}H_{20}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_{11}H_{13}$. Glasglänzende Rosetten (aus Alkohol). Schmelzp.: 139,5—140° (BAMBERGER, HELWIG).

5. Cholesterylamin $C_{26}H_{45}N = C_{26}H_{43}.NH_2$. *B.* Aus Cholesterylchlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (LÖBISCH, *B.* 5, 513). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Die geschmolzene Masse zeigt eine bläulich-violette Fluorescenz.

Nach WALITZKY ist alkoholisches Ammoniak, selbst bei 130°, ohne Wirkung auf Cholesterylchlorid. Erst oberhalb 160° tritt Einwirkung und Bildung des Chlorides $C_{52}H_{85}Cl$ ein.

Cholesterylanilin $C_{32}H_{49}N = C_6H_5.NH(C_{26}H_{43})$. *B.* Aus Cholesterylchlorid und Anilin bei 180° (WALITZKY, *Ж.* 10, 355). — Grofse, rechtwinkelige Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 187°. Wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, leichter in kochendem Xylol und noch leichter in CS_2. — Das salzsaure Salz schmilzt bei 160°, das schwefelsaure Salz zersetzt sich bei 160°.

Cholesteryltoluidin $C_{33}H_{51}N = C_7H_7.NH(C_{26}H_{43})$. *B.* Aus Cholesterylchlorid und p-Toluidin bei 150—180° (WALITZKY). — Rechtwinkelige Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 172°. Die Salze verlieren sämmtliche Säure durch kochendes Wasser. Das salpetersaure Salz schmilzt unter Zersetzung.

C. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10}.

I. o-Aminophenylacetylen, 2-Aminoäthinylphen $C_8H_7N = NH_2.C_6H_4.C:CH$. *D.* Man behandelt je 20 g o-Nitrophenylacetylen, in der Kälte, mit 60 g Zinkstaub und NH_3 (40 ccm Ammoniak, 30 ccm Wasser), destillirt das Produkt mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Salzsäure und fällt die saure Flüssigkeit mit Natron (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 60; BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 964). — Gelbliches Oel, das an der Luft nachdunkelt und dickflüssig wird. Riecht nach Naphtalin. Färbt einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan gelb. Die alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Trocknen zersetzt und beim Erhitzen verpufft. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entsteht ein beständiger, gelber Niederschlag. Wandelt sich, beim Stehen mit wasserhaltiger Schwefelsäure, um in o-Aminoacetophenon $NH_2.C_6H_4.CO.CH_3$. — $C_8H_7N.HCl$. Gelbe Krystallmasse, leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Eindampfen.

Acetylderivat $C_{10}H_9NO = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C:CH$. *D.* Aus Aminophenylacetylen und Essigsäureanhydrid (B., L.). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Geht, beim Behandeln mit Kali und rothem Blutlaugensalz, in Diacetylaminodiphenyldiacetylen $[NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2]_2$ über. — Die Kupferverbindung ist gelb, die Silberverbindung gelblichweifs.

2. Aminomethylinden $C_{10}H_{11}N = \begin{matrix} CH:CH.C.CH \\ NH_2.\dot{C}:CH.\ddot{C}.CH_2 \end{matrix} > C.CH_3$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von 15 g m-Nitro-α-Methylzimmtaldehyd in 150 g Alkohol mit 60 g Sn und 80 g koncentrirter Salzsäure (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 1249). $C_6H_4(NO_2).CH:C(CH_3).CHO + H_8 = C_{10}H_{11}N + 3H_2O$. Man entfernt das gelöste Zinn durch H_2S, dampft ein, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird etwas eingedampft und durch Fällen mit Ligroïn von Beimengungen befreit. — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 98°; Siedep.: 271—272° bei 718 mm. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. — $(C_{10}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Feine Nädelchen.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO = C_{10}H_9.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus der Base $C_{10}H_{11}N$ und Essigsäureanhydrid (MILLER, KINKELIN, *B.* 17, 1251). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 148°.

3. Basen $C_{11}H_{13}N$.

1. ***m-Amino-βγ-Dimethylinden*** $NH_2.C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3) \end{matrix} > C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von m-Nitro-α-Methylbenzalaceton (erhalten aus m-Nitrobenzaldehyd mit Methyläthylketon und wenig Natronlauge) mit Zinn und Salzsäure (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1885). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 62—63°. Aeufserst leicht löslich. Unbeständig.

2.* ***Aminoäthylinden*** $\begin{matrix} CH:CH.C.CH \\ NH_2.\dot{C}:CH.\ddot{C}.CH_2 \end{matrix} > C.C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von m-Nitro-α-Aethylzimmtaldehyd mit Sn und HCl (MILLER, ROHDE, *B.* 22, 1839). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn.

4. Aminoisopropylinden $C_{12}H_{15}N = \begin{matrix} CH:CH.C.CH \\ NH_2.\dot{C}:CH.\ddot{C}.CH_2 \end{matrix} > C.CH(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt m-Nitrobenzaldehyd mit Isovaleraldehyd und verd. Natronlauge, löst das gebildete Produkt in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Sn und HCl behandelt (MILLER, ROHDE, *B.* 22, 1841). — Blättchen. Schmelzp.: 84°. Sublimirbar.

D. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

(Basen ($C_nH_{2n-11}N$.)

1. Aminonaphtalin (Naphtalidin, Aminonaphten) $C_{10}H_9N = C_{10}H_7.NH_2$. a. ***α-Naphtylamin.*** *B.* Bei der Reduktion von α-Nitronaphtalin (ZININ, *J. pr.* 27, 140). Bei achtstündigem Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. α-Naphtol, 24 Thln. trockenem Natriumacetat, 8 Thln. Salmiak und 10 Thln. Eisessig auf 270° werden 62% des Naphtols in Acetnaphtalid umgewandelt (CALM, *B.* 15, 616). Beim Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtol mit 4 Thln. wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak auf 270° (BENZ, *B.* 16, 14). Beim Erhitzen von Brenzschleimsäure mit Anilin, $ZnCl_2$ und CaO auf 300° (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 16, 493). $C_5H_4O_3 + C_6H_5.NH_2 = C_{10}H_9N + CO_2 + H_2O$. Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Mannit mit salzsaurem Anilin auf 200—240° (EFFRONT, *J.* 1885, 1210). — *D.* Die Reduktion des α-Nitronaphtalins wird am besten mit Essigsäure und Eisenfeile vorgenommen (BÉCHAMP, *A.* 92, 401) und die Base durch Destillation gereinigt (SCHIFF, *J.* 1857, 389; BALLO, *B.* 3, 674). Man krystallisirt käufliches α-Naphtylamin wiederholt aus warmem Ligroïn um (ERDMANN, *A.* 275, 217). Darstellung im Grofsen: WITT, *chem. Industrie*, 1887, 218. — Feine, flache Nadeln. Krystallisirt sehr schön aus Anilin (BALLO, *B.* 3, 289). Schmelzp.: 50°; Siedep.: 300° (Z.). Riecht unangenehm. 100 ccm kaltes Wasser lösen 0,167 g Naphtylamin (BALLO, *B.* 3, 675). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt nicht alkalisch. Zerfällt, durch Erhitzen mit $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$ auf 280°, zum Theil in NH_3 und Dinaphtylamin, doch wird viel weniger Dinaphtylamin gebildet, wie bei der gleichen Reaktion mit β-Naphtylamin (BENZ). Beim Destilliren von

α-Naphtylamin über PbO entsteht Naphtazin $C_{14}H_{12}N_2$. Beim Kochen von Naphtylamin mit Chromsäuregemisch entstehen Naphtochinon, Phtalsäure und ein brauner, unlöslicher Körper (Reverdin, Nölting, *B.* 12, 2306). Wird von Natrium (und heifsem Fuselöle) zu α-Tetrahydronaphtylamin reducirt. Beim Erhitzen mit Holzgeist und $ZnCl_2$ auf 180—200° wird wesentlich Methyl-α-Naphtyläther $CH_3.OC_{10}H_7$ gebildet; Weingeist, anstatt des Holzgeistes angewendet, liefert aber nur sehr wenig Aethylnaphtyläther (Hantzsch, *B.* 13, 1347). Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von α-Naphtylamin, salzsaurem α-Naphtylamin und α-Nitronaphtalin auf 200° entsteht Trinaphtylendiamin $C_{30}H_{18}N_2$. Beim Zusammenschmelzen mit Chloressigsäure und Natriumacetat und Erhitzen des Produktes mit Kali auf 290° entsteht ein Körper, der in wässeriger Lösung, durch Luft, zu α-Naphtylindigo oxydirt wird. Beim Erhitzen von salzsaurem a-Naphtylamin mit o-Aminoazoverbindungen entstehen Farbstoffe (Eurhodine). α-Naphtylamin verhält sich, im Allgemeinen, ganz dem Anilin analog. Die Salze des Naphtylamins krystallisiren gut. In ihrer wässerigen Lösung erzeugen Oxydationsmittel: Eisenchlorid, Silbernitrat, Goldchlorid (Piria, *A.* 78, 64), Platinchlorid, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ und CrO_3 (Schiff, *A.* 101, 92) einen azurblauen Niederschlag von Oxynaphtamin (Naphtameïn) $C_{10}H_9NO$ (Schiff), der bald purpurfarbig wird. Derselbe ist amorph, leicht löslich in Essigäther, $CHCl_3$, CS_2 (Schiff, *A.* 129, 255), indifferent und wird durch SO_2 nicht verändert.

Reaktion auf Naphtylamin. Die Lösung von Naphtylamin in Alkohol oder Eisessig wird auf Zusatz von wenig salpetrigsäurehaltigem Alkohol gelb. Auf Zusatz von HCl zu dieser Lösung entsteht eine rothe Färbung, die bei Gegenwart gröfserer Mengen Base intensiv violett — bis fuchsinroth ist (Bildung von salzsaurem Azoaminonaphtalin). (Unterschied von β-Naphtylamin) (Liebermann, *A.* 183, 265; s. o.).

Salze: Zinin. — $C_{10}H_9N.HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sublimirbar. — $2C_{10}H_9N.HgCl_2$ (Leeds, *J.* 1882, 504). — $4C_{10}H_9N.CuCl_2$ (Lachowicz, *M.* 10, 891). — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Grüngelbes Krystallpulver. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_9N.HBr$ (Schiff, *A.* 101, 91). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2SO_4$. Silberglänzende Schuppen. Hält $2H_2O$ (Willm, Schützenberger, *J.* 1858, 357). — Chloracetat $C_{10}H_7NH_2.CH_2Cl.CO_2H$. Schmelzp.: 90° (Bischoff, Nastvogel, *B.* 22, 1807). Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol u. s. w. — Neutrales Oxalat $(C_{10}H_9N)_2.C_2H_2O_4$. Schmale, glänzende Blättchen. — Dioxalat $C_{10}H_9N.C_2H_2O_4$. Kleine Warzen. Liefert, bei der trocknen Destillation, Oxalnaphtalid $(C_{10}H_7.NH)_2.C_2O_2$ und Formonaphtalid $C_{10}H_7.NH(CHO)$. — Citrakonsaures Naphtylamin $C_{10}H_9N.C_5H_6O_4$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 99° (Morawski, Gläser, *M.* 9, 285). Geht bei 100° in Citrakon-α-Naphtil über. — $(C_{10}H_9N.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Rauchgraue, glasglänzende, rhombische Krystalle (Scholtz, *M.* 1, 905). — $(C_{10}H_9N.HSCN)_2.Pt(SCN)_4$. Dunkelgelber Niederschlag. Schmilzt gegen 140° (Guareschi, *Privatmitth.*). — Benzolsulfonsaures Salz $C_{10}H_9N.C_6H_6SO_3$. Sehr feine Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei 225° (Norton, Westenhoff, *Am.* 10, 136). Löslich in 30 Thln. Alkohol und in 5 Thln. heifsem Wasser. — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{10}H_9N.C_7H_8SO_3$. Nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 239° (Norton, Otten, *Am.* 10, 144). Löslich in 20 Thln. Alkohol.

Salze verschiedener organischer Säuren: Daccomo, *J.* 1884, 1385.

Verbindung mit Phenol. $C_{10}H_7.NH_2 + C_6H_6O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 30,1° (Dyson, *Soc.* 43, 468).

b. ***β-Naphtylamin.*** *B.* Beim Behandeln von α-Brom-β-Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (Liebermann, *A.* 183, 264). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit trockenem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (Merz, Weith, *B.* 13, 1300). Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in stark erhitztes β-Naphtol (Graebe, *B.* 13, 1850). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniumacetat auf 270—280° entsteht sehr viel β-Acetnaphtalid, neben β-Naphtylamin und etwas Dinaphtylamin (Merz, Weith, *B.* 14, 2343). Beim Erhitzen von 1 Thl. β-Naphtol mit 4 Thln. Chlorcalciumammoniak (dargestellt durch Sättigen von 16—19% Wasser enthaltendem, granulirtem Chlorcalcium mit Ammoniakgas) zuerst 2 Stunden lang auf 230—250° und dann 6 Stunden lang auf 270—280°. Gleichzeitig wird etwas Dinaphtylamin gebildet (Benz, *B.* 16, 11). — *D.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang β-Naphtol mit Chlorzinkammoniak auf 280—300° (Merz, Weith). — Man erhitzt 8 Stunden lang ein Gemenge von 10 Thln. β-Naphtol, 24 Thln. trockenem Natriumacetat, 16 Thln. NH_4Cl und 10 Thln. Eisessig auf 270° (Calm, *B.* 15, 613). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 111—112°; Siedep.: 294° (Liebermann, Jacobson, *A.* 211, 41). Geruchlos. Giebt mit Eisenchlorid, CrO_3 u. s. w. keine Färbungen. Durch anhaltendes Erhitzen auf 280—300° zerfallen etwa 3½% des Naphtylamins in NH_3 und Dinaphtylamin. Dieses Zerfallen findet in gröfserem Mafsstabe statt, wenn man das Naphtylamin mit $CaCl_2$ oder besonders mit $ZnCl_2$ auf 280° erhitzt, wobei ⅓ des Naphtylamins zerlegt wird (Benz, s. Dinaphtylamin). Beim Eintragen des Nitrates in Vitriolöl

entstehen 5-Nitro- und 8-Nitro-2-Naphtylamin. Beim Kochen von p-Naphtylamin mit Fuselöl und Natrium resultiren Tetrahydronaphtylamin $C_{10}H_{13}N$ und wenig Hydronaphtalin $C_{10}H_{10}$. Beim Zusammenschmelzen mit Chloressigsäure und Natriumacetat und Erhitzen des Produktes mit Kali auf 290° entsteht ein Körper, der, in wässeriger Lösung, durch Luft zu β-Naphtylindigo oxydirt wird. Glyoxal-Natriumdisulfit erzeugt N-Aethyl-β-Naphtindolsulfonsäuresalz $C_{14}H_{12}N.SO_3Na$. Beim Erhitzen von β-Naphtylamin mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Eisessig entsteht Dimethylnaphteurhodin $C_{16}H_9N_3(CH_3)_2$. Aus p-Tolylnaphtylamin, salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Eisessig entsteht die Verbindung $C_{25}H_{22}N_3Cl$; setzt man aber dem Gemisch noch $ZnCl_2$ hinzu, so resultirt der Körper $C_{24}H_{28}N_2$.

Salze: LIEBERMANN. — $C_{10}H_9N.HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $4C_{10}H_9N.CuCl_2$ (LACHOWICZ, *M.* 10, 891). — $3C_{10}H_9N.2HgCl_2$ (LACHOWICZ, *M.* 10, 893). — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_9N.HNO_3$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (LIEBERMANN, JACOBSON). — $2C_{10}H_9N.AgNO_3$ (LACHOWICZ, *M* 10, 888). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. In Wasser viel schwerer löslich als das Salz von α-Naphtylamin. — $2C_{10}H_9N + CuSO_4$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 516). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Säuren.

Citrakonat $C_{10}H_9N.C_5H_6O_4$. Glänzende, honiggelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 173—174° unter Wasserabspaltung (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* 9, 285). — Citrat $C_{10}H_9N.C_6H_8O_7$. Warzen. Schmelzp.: 89° (HECHT, *B.* 19, 2616). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol. Geht beim Erhitzen in Citrodinaphtylamid über. — $(C_{10}H_9N.HSCN)_2.Pt(SCN)_4$. Hellgelber Niederschlag. Schmilzt gegen 120° (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Das Pikrat krystallisirt in langen, gelben Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Leicht löslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte der Naphtylamine. **Chlornaphtylamine** $C_{10}H_8ClN = C_{10}H_6Cl.NH_2$. a. ***1,4-Chlornaphtylamin.*** *B.* Bei der Reduktion von 1,4-Chlornitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — Schmelzp.: 85—86°. Riecht wie α-Naphtylamin. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{10}H_8ClN.HCl$.

b. ***1,8-Chlornaphtylamin.*** *B.* Beim Behandeln von 4,8-Dichlor-1-Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (ATTERBERG, *B.* 9, 1730). — Wird aus den Salzen, durch NH_3, in flockigen Massen gefällt. Schmelzp.: 93—94°. Geruchlos. Giebt mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung und dann Fällung. Giebt, beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure, 1,8-Dichlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — $C_{10}H_8ClN.HCl + H_2O$. Lange Prismen. — $C_{10}H_8ClN.HCl + SnCl_2$. Grofse Blätter, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_8ClN.H_2SO_4$. Längliche Blätter.

Bei der Reduktion von α-Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure entsteht, neben α-Naphtylamin, ein ***Chlornaphtylamin,*** das sich auch beim Stehen von α-Naphtylamin mit Zinnchlorid, an der Luft, bildet (SEIDLER, *B.* 11, 1201). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Geruchlos.

c. ***2-Chlor-1-Naphtylamin.*** *B.* Beim Erwärmen von 1-Acet-2,4-Dichlornaphtalid (Schmelzp.: 214°) mit Sn und HCl (CLEVE, *B.* 20, 450). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 56°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Riecht unangenehm fäkalartig. Wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{10}H_8ClN.HCl + H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Wird durch Wasser leicht und vollständig zerlegt. — $C_{10}H_8ClN.HCl.SnCl_2$. Dünne, glänzende Blättchen. — $C_{10}H_8ClN.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln.

d. ***1-Chlor-2-Naphtylamin.*** *B.* Durch Zerlegen von Acet-1-Chlor-2-Naphtalid (Schmelzp.: 147°) durch HCl (CLEVE, *B.* 20, 1990). — Feine Nadeln (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 59°. Liefert mit Aethylnitrit 1-Chlornaphtalin. Wird von HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt. Beim Glühen mit Kalk entsteht αβ-Naphtazin. — $C_{10}H_8ClN.HCl + H_2O$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dichlornaphtylamine $C_{10}H_7Cl_2N = C_{10}H_5Cl_2.NH_2$. a. ***5,8-Dichlor-1-Naphtylamin.*** *B.* Bei der Reduktion von 5,8-Dichlor-1-Nitronaphtalin (Schmelzp.: 68°) (WIDMANN, *Bl.* 28, 510). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Nadeln. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl.SnCl_2$. Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. — $(C_{10}H_7Cl_2N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $C_{10}H_7Cl_2N.H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser.

5,8-Dichlor-1-Naphtylamin. *B.* Aus 5,8-Dichlor-1-Naphtol und konc. wässerigem NH_3 bei 300° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 275, 291). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 68—69°. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Zersetzt sich bei 230°, ohne zu schmelzen.

Sollte mit dem obigen Dichlornaphtylamin (Schmelzp.: 104°) identisch sein.

b. ***4,7-Dichlor-1-Naphtylamin.*** *B.* Bei der Reduktion von 4,7-Dichlor-1-Nitronaphtalin (CLÈVE, *Bl.* 29, 500) — Nadeln. Schmelzp.: 94°. Riecht unangenehm. Wenig

löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{10}H_7Cl_2N\,HCl$. Dünne Krystalle, sehr wenig löslich in Wasser.

c. ***2,4-Dichlor-1-Naphtylamin.*** *B.* Beim Kochen von zweifach-gechlortem Acet-α-Naphtalid mit sehr konc. Kalilauge (Cleve, *B.* 20, 448). — Warzen (aus Alkohol). Riecht fäkalartig. Schmelzp.: 82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Weingeist. Wird durch Kochen mit Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. — $C_{10}H_7Cl_2N$. HCl. Schmelzp.: 186—187° (Erdmann, *A.* 275, 260).

d. ***5,7-Dichlor-1-Naphtylamin.*** *B.* Aus 5,7-Dichlor-1-Naphtol und konc. wässerigem NH_3 bei 200—300° (Erdmann, Schwechten. *A.* 275, 288). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 204—205°.

e. ***5,8-Dichlor-2-Naphtylamin.*** *B.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor bei 0° in ein Gemisch aus 1 Thl. β-Naphtylaminsulfat und 50 Thln. Schwefelsäure (von 80%) (Claus, Philipson, *J. pr.* [2] 43, 59). — Lange, feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 96°. Bei der Oxydation durch verd. HNO_3 bei 180° entsteht 3,6-Dichlorphtalsäure.

Bromnaphtylamine $C_{10}H_8BrN = C_{10}H_6Br.NH_2$. a. ***5(?)-Brom-1-Naphtylamin.*** *B.* Bei der Reduktion von Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°) mit Sn + HCl (Guareschi, *A.* 222, 297). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmelzp.: 63—64°. Wenig löslich in Wasser. Liefert mit $KMnO_4$ 4-Bromphtalsäure. — $C_{10}H_9BrN.HCl$. Quadratische Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

b. ***4-Brom-1-Naphtylamin.*** *B.* Beim Bromiren von Acet-α-Naphtalid und Zerlegen des gebildeten Acetbromnaphtalids $C_{10}H_6Br.NH(C_2H_3O)$ durch sehr koncentrirte Kalilauge (Rother, *B.* 4, 850). Beim Kochen von Bromcitrakon-α-Bromnaphtil mit konc. Kalilauge (Morawski, Gläser, *M.* 9, 293). — Nadeln. Schmelzp.: 102°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Aethylnitrit α-Bromnaphtalin. Die Salze krystallisiren gut.

Dasselbe Bromnaphtylamin sollte bei der Reduktion von 1,4-Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 85°) entstehen. Bei dieser Reaktion erhielt indessen Guareschi (*A.* 222, 299) ein flüssiges Bromnaphtylamin, das von Eisenchlorid violettblau gefärbt wurde.

c. ***1,8-Bromnaphtylamin.*** *B.* Aus 1,8-Bromnitronaphtalin, gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und Essigsäure, in der Kälte (Meldola, Streatfeild, *Soc.* 63, 1057). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89—90°.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 138—139°.

d. ***Brom-α-Naphtylamin.*** *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus α-Naphtylamin und rauch. HCl (L. Michaelis, *B.* 26, 2196). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 118,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. — $C_{10}H_8BrN.HCl$. Prismen. Zersetzt sich von 200° an. Unlöslich in kaltem Wasser.

e. ***1-Brom-2-Naphtylamin.*** *D.* Durch Zerlegen von 1-Acetbrom-β-Naphtalid mit Kali (Cosiner, *B.* 14, 59). Durch Kochen von Bromcitrakon-β-Bromnaphtil mit konc. Kalilauge (Morawski, Gläser, *M.* 9, 294). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 63° (C.); 75—79° (M., G.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, weniger leicht in Aether, schwer in heifsem Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verbindet sich nicht mit Säuren (Unterschied von Brom-α-Naphtylamin). Wird von verd. HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt (Meldola, *Soc.* 43, 7). Beim Erhitzen mit Glycerin und Vitriolöl entsteht β-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$. — $C_{10}H_8BrN.HCl$. Blättchen (Claus, Philipson, *J. pr.* [2] 43, 47). — $(C_{10}H_8BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, glänzende Blättchen (Cl., Ph.).

f. ***4-Brom-2-Naphtylamin.*** *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Bromnitronaphtalins mit Eisessig und Zinkstaub (Meldola, *Soc.* 47, 509; Armstrong, Rossiter, *B.* 25 [2] 750). — Nadeln. Schmelzp.: 71,5°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Dibromnaphtylamine $C_{10}H_7Br_2N = C_{10}H_5Br_2.NH_2$. a. ***2,4-Dibrom-1-Naphtylamin.*** *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dibromacetnaphtalid $C_{10}H_5Br_2.NH(C_2H_3O)$ mit starker Natronlauge auf 140—150° (Meldola, *B.* 12, 1961). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 118 bis 119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn. In der eisessigsauren Lösung der Base entsteht, auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in Eisessig, eine bald verschwindende indigblaue Färbung. Giebt, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Phtalsäure.

b. ***3,5- oder 3,8-Dibrom-1-Naphtylamin.*** *B.* Aus dem entsprechenden Acetylderivat (Schmelzp.: 221°) mit koncentrirter Kalilauge (Meldola, *Soc.* 47, 514). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—102°.

c. ***4,7- oder 4,6-Dibrom-2-Naphtylamin.*** *B.* Beim Kochen des zugehörigen Acetylderivates mit koncentrirter Kalilauge (Meldola, *Soc.* 47, 511). — Seideglänzende

Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit verd. HNO_3, 3-Bromphtalsäure.

d. ***1,4-Dibrom-2-Naphtylamin.*** *B.* Durch Bromiren von 4-Brom-2-Naphtylamin (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25 [2] 750). — Schmelzp.: 106°.

e. ***1,6-Dibrom-2-Naphtylamin.*** *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Diazoderivaten des β-Naphtylamins (Benzoldiazo-β-Naphtylamin u. s. w.) mit Brom (LAWSON, *B.* 18, 2424). Bei einigem Stehen einer kalten Lösung von Acet-β-Naphtalid in $CHCl_3$ mit 2 Mol. Brom (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 48). Aus β-Naphtylamin, gelöst in rauch. HCl, und Brom (L. MICHAELIS, *B.* 26, 2196). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 190° entsteht 4-Bromphtalsäure. — $C_{10}H_7Br_2N.HCl$. Warzen.

1,3(oder 4), 6-Tribrom-2-Naphtylamin $C_{10}H_6Br_3N = C_{10}H_4Br_3.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1-Brom-2-Naphtylamin (oder 1,6-Dibrom-2-Naphtylamin) in $CHCl_3$ mit Brom (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 56). — Warzen (aus Aether und Alkohol). Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 180° entsteht a-Bromphtalsäure.

Chlorbromnaphtylamine $C_{10}H_7ClBrN = C_{10}H_5ClBr.NH_2$. a. ***1-Chlor-6-Brom-2-Naphtylamin.*** *B.* Siehe das entsprechende Acetylderivat (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 24 [2] 719). — Schmelzp.: 119°.

b. ***1-Chlor-4-Brom-2-Naphtylamin.*** *B.* Aus dem entsprechenden Chlorbromnitronaphtylamin (MELDOLA, DESCH, *Soc.* 61, 768). — Nädelchen. Schmelzp.: 93°.

1-Jod-4-Brom-2-Naphtylamin $C_{10}H_5JBr.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden $C_{10}H_5BrJ.NO_2$ (MELDOLA, DESCH, *Soc.* 61, 767). — Nadeln. Schmelzp.: 89°.

Nitrosonaphtylamine $C_{10}H_8N_2O = C_{10}H_6(NO).NH_2$. a. ***2-Nitroso-1-Naphtylamin*** $C_{10}H_6(NO).NH_2 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ \dot{N}\end{matrix}\right\rangle O = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH\\ \dot{N}.OH\end{matrix}\right.$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (10 g) 2-Nitroso-α-Naphtol mit (20 g) NH_4Cl und (50 g) Ammoniumacetat (HARDEN, *A.* 255, 151). Man rührt die Schmelze beständig um und hält durch Zusatz von Ammoniumcarbonat, die Reaktion stark alkalisch. — Kleine, kantharidengrüne Prismen (aus Benzol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Unlöslich in wässerigen Alkalien. Wird durch Alkalien und Säuren leicht zersetzt in NH_3 und Nitrosonaphtol. Rothes Blutlaugensalz oxydirt zu o-Naphtylendioximanhydrid. Schwefelammonium erzeugt 1,2-Naphtylendiamin. Mit salpetriger Säure entsteht ein Körper $C_{10}H_8N_4O_4$ (s. u.). Hydroxylamin erzeugt o-Naphtylendioxim $C_{10}H_6(N.OH)_2$. Essigsaures Phenylhydrazin erzeugt α-Azoxy-β-Naphtylamin; salzsaures Phenylhydrazin erzeugt, in der Hitze, α-Phenyl-o-Naphtylendiamin. — $Na(OH).C_{10}H_8N_2O$. Hellbraune Krystallwarzen (aus Alkohol + Aether). — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Lange rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrother, amorpher Niederschlag. — $C_{10}H_8N_2O.H_2SO_4 + H_2O$. Lange Nadeln.

Körper $C_{10}H_8N_4O_4 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N(OH):N.O.NO\\ \dot{N}.OH\end{matrix}\right.$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei fünf Minuten langem Kochen einer alkoholischen Lösung von (2 g) 2-Nitroso-1-Naphtylamin mit (2 g) KNO_2 (gelöst in Wasser) und (1 Mol.) Salzsäure (HARDEN, *A.* 255, 156). — $K.C_{10}H_7N_4O_4 + {}^5/_4 H_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Blättchen (aus verd. Kalilauge). Das wasserfreie Salz verpufft bei 250°. Verdünnte, mit etwas Eisenvitriol versetzte, Schwefelsäure scheidet einen Körper $C_{10}H_7N_3O$ (s. u.) ab. Beim Kochen mit konc. Salzsäure wird 2-Nitroso-1-Naphtol gebildet.

Körper $C_{10}H_7N_3O = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N(OH):N\\ \dot{N}\quad\quad |\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes $K.C_{10}H_7N_4O_4$ (s. o.) mit überschüssiger verd. Schwefelsäure und etwas Eisenvitriol (HARDEN, *A.* 255, 159). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 212—215°. Unverändert löslich in Vitriolöl und kochender Salzsäure. Löst sich in Alkalien. — $AgNO_3.C_{10}H_7N_3O$. Amorph. Schwer löslich in siedendem Wasser.

b. ***Ninaphtylamin.*** *B.* Bei mehrstündigem Durchleiten von H_2S durch eine kochende alkoholische Lösung von 1,5(?)-Dinitronaphtalin (WOOD, *A.* 113, 98). — Dunkelkarminrothe, verfilzte, kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Zersetzt sich theilweise bei 100°. Schwer löslich in siedendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich lösliche, gelbbraune Nadeln. — $(C_{10}H_8N_2O)_2.H_2SO_4$. Schuppen.

c. ***1-Nitroso-2-Naphtylamin (Naphto-β-Imino-α-Oxim, o-Naphtalin-α-Oxim-β-Imid)*** $C_{10}H_8N_2O = C_{10}H_6(NO).NH_2 = C_{10}H_6<{N \atop NH_2}>O$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von 1-Nitroso-2-Naphtol mit wässerigem Ammoniak (von $10^0/_0$), im Rohr, auf 100^0 (ILINSKI, *B.* 17, 391; 19, 343). Man saugt die gebildete Verbindung ab, löst sie rasch in kalter verdünnter HCl und fällt, unter Abkühlung, mit NH_3. — Grüne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. und in verdünnten Säuren, schwer löslich in heifsem Wasser, nicht in Ligroïn. Krystallisirt, aus Benzol, in dunkelgrünen, benzolhaltigen, prismatischen Nadeln. Löst sich in Alkalien, wird aber daraus durch Wasser gefällt. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu o-Naphtalindioxim $C_{10}H_8N_2O_2$. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Mit NaOBr oder mit Alkali und rothem Blutlaugensalz wird das Anhydrid des o-Naphtalindioxims gebildet. Wird durch Schwefelammonium in eine bei 92—95° schmelzende Base $C_{10}H_8N_2$ umgewandelt. Wird durch Kochen mit konc. Kalilauge oder mit HCl in NH_3 und 1-Nitroso-2-Naphtol zerlegt. Beim Erhitzen mit Anilin und Eisessig wird Anilinonaphtochinonanilid $C_{22}H_{16}N_2O$ (Schmelzp.: 187°) gebildet. — $K.C_{10}H_7N_2O$. Rothes Krystallpulver, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Naphtalinoximimid mit alkoholischem Kali und Aether. Zersetzt sich an der Luft (durch Feuchtigkeit). — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Gelbe Blättchen, erhalten durch Versetzen von $C_{10}H_8N_2O$ mit alkoholischer Salzsäure und Aether. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Wird aus alkoholischer Lösung, durch Aether, in rothen, wasserfreien Prismen gefällt. — $C_{10}H_8N_2O.HNO_3$. Gelbe, feine Nadeln oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{10}H_7N_3O_2 = (N.OH).C_{10}H_6(N.NO)$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 1,2-Nitrosonaphtylamin mit 1 Mol. HCl und dann mit überschüssigem KNO_2 (ILINSKI, *B.* 19, 346). — Das freie Nitrosoderivat ist höchst unbeständig. — $K.C_{10}H_6N_3O_2$. Gelbe Krystalle. — $Ag.C_{10}H_6N_3O_2$. Feine, blassgelbe Nadeln.

Nitronaphtylamine $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).NH_2$. a. ***2-Nitro-1-Naphtylamin.*** *B.* Beim Kochen einer heifsen Lösung von 4 g 1-Acet-2-Nitronaphtalid in 80 ccm Alkohol mit 60 ccm konc. HCl (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 802; 20, 893; vgl. *B.* 17, 112). — Rothgelbe, monokline (REUSCH, *B.* 11, 112; *J.* 1886, 869) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3 und 2-Nitro-1-Naphtol.

b. ***4-Nitro-1-Naphtylamin.*** *B.* Beim Kochen von 4 Thln. 4-Nitro-1-Acetnaphtalid mit 1—$1^1/_4$ Thl. Kali und Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 232). — Dünne, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Löst sich, beim Erwärmen, in Säuren etwas leichter als in Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert aus. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Nitro-α-Naphtol.

c. ***1,5-Nitronaphtylamin.*** *B.* Bei partieller Reduktion von 1,5-Dinitronaphtalin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *B.* 169, 87). — *D.* Man übergiefst 1,5-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit Alkohol und etwas Ammoniak und leitet so lange H_2S ein, bis 3 Mol. Schwefelwasserstoff aufgenommen sind. Dann fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure aus, fällt die Lösung mit NH_3 und bindet die freie Base an Schwefelsäure. — Kleine, rothe, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—119°. — $[C_{10}H_6(NO_2).NH_2]_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

d. ***1,8-Nitronaphtylamin.*** *D.* Man löst 1 Thl. α-Naphtylamin in 10 Thln. kaltem Vitriolöl, kühlt die Lösung im Kältegemisch ab und tröpfelt (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42), gelöst in dem doppelten Gewicht Vitriolöl, hinzu. Man lässt 12 Stunden im Kältegemisch stehen und tröpfelt dann auf viel Eis. Dabei scheidet sich 1,5-Nitronaphtylaminsulfat, neben wenig 1,4-Nitronaphtylaminsulfat aus. Das Filtrat wird mit viel H_2O verdünnt und durch Soda gefällt. Man löst den Niederschlag in möglichst wenig kalter verd. H_2SO_4, wobei sich noch etwas 1,5-Sulfat ausscheidet (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 63, 1055). — Schmelzp.: 96—97°.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 187—188°.

e. ***1-Nitro-2-Naphtylamin.*** *B.* Man kocht $^1/_2$ Stunde lang eine alkoholische Lösung von 4 Thln. 1-Nitro-2-Acetnaphtalid mit einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. Kali und fällt dann mit Wasser (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 64). Beim Erhitzen von 1-Nitro-2-Naphtoläthyläther (Schmelzp.: 103—104°) mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° (WITTKAMPF, *B.* 17, 395). — Lange, orangegelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 126—127° (L., J.); 123—124° (MELDOLA, *Soc.* 47, 520). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Das zugehörige Acetylderivat $C_{10}H_6(NO_2)$.

$NH.C_2H_3O$ liefert mit $SnCl_2$ eine Anhydrobase. Liefert, beim Erhitzen mit Glycerin und Vitriolöl, β-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$.

f. ***5-Nitro-2-Naphtylamin.*** *B.* Entsteht, neben 8-Nitro-2-Naphtylamin, beim Eintragen von getrocknetem β-Naphtylaminnitrat in (10 Thln.) Vitriolöl bei 0° (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* 25, 2077). Man giefst in 7 Thle. Wasser und filtrirt heifs. Die freien Basen werden in Benzol gelöst; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich zunächst das 5-Nitroderivat ab. — Rothe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Das Benzoylderivat schmilzt bei 181,5° (FR., SZ.).

g. ***8-Nitro-2-Naphtylamin.*** *B.* Siehe 5-Nitro-2-Naphtylamin (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* 25, 2077). Man führt die rohe Base in das Acetylderivat über und krystallisirt dieses wiederholt aus Alkohol um. — Glänzende rothe Nadeln. Schmelzp.: 103,5°. Unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Das Benzoylderivat schmilzt bei 162° (FR., SA.).

Dinitronaphtylamine $C_{10}H_7N_3O_4 = C_{10}H_5(NO_2)_2.NH_2$. a. ***2,4-Dinitro-1-Naphtylamin.*** *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 50 g 2,4-Dinitroacet-α-Naphtalid (LIEBERMANN, *A.* 183, 274) (oder von Dinitrobenzonaphtalid [EBELL, *B.* 8, 564]) mit 150 ccm Vitriolöl und 150 ccm auf dem Wasserbade (MELDOLA, FORSTER, *B.* 19, 2683; *Proc. chem. soc.* 118, 8). Man fällt durch Wasser. Bei 6—7stündigem Erhitzen auf 190—200° von 2,4-Dinitro-α-Naphtol mit alkoholischem NH_3 (WITT, *B.* 19, 2033). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237°. Wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem; leicht löslich in Alkohol (HÜBNER, *A.* 208, 330). Wird von wässeriger Kalilauge, schon in der Kälte, in Dinitro-α-Naphtol, NH_3 und Essigsäure zerlegt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

b. ***1,6-(oder 7)-Dinitro-2-Naphtylamin.*** *B.* Beim Erhitzen von Dinitro-β-Naphtoläthyläther (Schmelzp.: 144°) mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 140° (GRAEBE, DREWS, *B.* 17, 1172). — Schmelzp.: 238°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Giebt mit Aethylnitrit leicht δ-Dinitronaphtalin (Schmelzp.: 161,5°).

c. ***5,8-Dinitro-2-Naphtylamin.*** *B.* Aus 5,8-Dinitro-β-Naphtoläthyläther mit konc. alkoholischem Ammoniak bei 220—225° (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3362). — Dünne Nadeln (aus Toluol). Schwärzt sich von 235° an, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Benzol.

d. ***1,8-Dinitro-2-Naphtylamin.*** *B.* Aus 1,8-Dinitro-β-Naphtoläthyläther und alkoholischem Ammoniak bei 180° (GAESS, *J. pr.* [2] 43, 33). — Grofse, rothgelbe, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 223°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in Aceton.

Trinitronaphtylamine $C_{10}H_6N_4O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_3.NH_2$. a. ***Trinitro-α-Naphtylamin.*** *B.* Beim Behandeln von Trinitro-α-Naphtoläthyläther mit alkoholischem Ammoniak (STÄDEL, *A.* 217, 173). — Kleine, gelbe Blättchen (aus Toluol). Schwärzt sich bei 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Toluol. Giebt mit Aethylnitrit β-Trinitronaphtalin.

b. ***Trinitro-β-Naphtylamin.*** *B.* Aus Trinitro-β-Naphtoläthyläther und alkoholischem Ammoniak (STÄDEL). — Kleine, glänzende Nadeln (aus Toluol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; sehr schwer löslich in Toluol. Färbt sich bei 240° und ist bei 266° völlig schwarz. Giebt mit Aethylnitrit β-Trinitronaphtalin.

Tetranitronaphtylamine $C_{10}H_5N_5O_8 = C_{10}H_3(NO_2)_4.NH_2$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Bei Einwirkung von NH_3 auf eine Lösung von 4-Brom-1,3,6,8-Tetranitronaphtalin in Benzol (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2717). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 194°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Benzol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Aus 4-Brom-1,3,5,8-Tetranitronaphtalin und NH_3, in Gegenwart von Benzol (MERZ, WEITH). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 202°.

Chlortrinitronaphtylamin $C_{10}H_5ClN_4O_6 = C_{10}H_3Cl(NO_2)_3.NH_2$. *B.* Aus 1,3-Dichlortrinitronaphtalin und alkoholischem NH_3 bei 100° (CLEVE, *B.* 23, 957). — Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in langen, citronengelben Nadeln. Schmelzp.: 252°.

4-Brom-2-Nitro-1-Naphtylamin $C_{10}H_7BrN_2O_2 = C_{10}H_5Br(NO_2).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4,2-Bromnitro-1-Acetnaphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° oder durch zweitägiges Kochen desselben mit (1/5 Thl.) Kali und (1 Thln.) absolutem Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 260). Durch Bromiren von 2-Nitro-1-Acetnaphtalid u. s. w. (MELDOLA, *Soc.* 47, 500; ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 25, 750). — Lange, orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, schwer in CS_2.

Giebt, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Phtalsäure und, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, 4-Brom-2-Nitronaphtalin (Schmelzp.: 131—132°). Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure auf 130° in 1,2,4-Tribromnaphtalin umgewandelt.

Alkylderivate des α-Naphtylamins. **Methylnaphtylamin** $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.NH(CH_3)$. *D.* Man leitet durch, auf 150—180° erhitztes, α-Naphtylamin Methylchlorid, zieht das Produkt mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Dadurch wird Naphtylaminsulfat gefällt; in der Schwefelsäure bleibt Methylnaphtylamin gelöst und im Aether Dinaphtylamin (LANDSHOFF, *B.* 11, 638). — Dunkelrothes Oel. Siedep.: 293°. Wird an der Luft rasch undurchsichtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Gelblichgrün, krystallinisch.

Methyldinitronaphtylnitramin $C_{10}H_5(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Methylacetnaphtalid $C_{10}H_7.N(CH_3).C_2H_3O$ mit Salpetersäure (von 10%) (NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2272). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 157,5°. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge (von 4%), α-Dinitronaphtol (Schmelzp.: 138°).

Dimethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$. *D.* Durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° (LANDSHOFF). Aus salzsaurem α-Naphtylamin und Holzgeist bei 180° (HANTZSCH, *B.* 13, 1348). — Flüssig. Siedep.: 274,5° (i. D.) bei 711 mm (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1315). Spec. Gew. = 1,0423 bei 20° (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3124). Brechungsexponent für Natriumlicht = 1,624. Riecht nach Petroleum. Besitzt eine intensiv grüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung, din an der Luft in violett übergeht. [Nach MONNET, REVERDIN, NÖLTING (*B.* 12, 2306) liefert Eisenchlorid keine Färbung.] — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, platte Nadeln.

Bromdimethylnaphtylamin $C_{12}H_{12}BrN = C_{10}H_6Br.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dimethyl-α-Naphtylamin mit (1 Mol.) Brom (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3127). — Flüssig. Zersetzt sich gegen 260°. — $(C_{12}H_{12}BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Nitrosodimethylnaphtylamin $C_{12}H_{12}N_2O = C_{10}H_6(NO).N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen einer Lösung von (17 g) Dimethyl-α-Naphtylamin in (30 ccm) Salzsäure bei 0° mit (7 g) $NaNO_2$ (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3125). — Wird durch verdünnte Säuren und rascher durch Alkalien in Dimethylamin und α-Nitroso-α-Naphtol zerlegt. — $(C_{12}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{13}H_{16}NJ = C_{10}H_7.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Dimethylnaphtylamin und Methyljodid bei 100° (LANDSHOFF). — Schwach gelblichgrüne, platte Nadeln. Zerfällt bei 164° in Dimethylnaphtylamin und CH_3J. — Die freie Base ist zerfliefslich und stark basisch. — $(C_{13}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$.

Aethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus α-Naphtylamin und $C_2H_5.Br$ (LIMPRICHT, *A.* 99, 117). Beim Behandeln von Thioacetnaphtalid $C_{10}H_7.NH(CS.CH_3)$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1761). — $C_{12}H_{13}N.HCl$. Warzen. Schmelzp.: 193°. Siedep.: 303° (i. D.) bei 722,5 mm (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 12, 1312). Färbt sich an der Luft stahlblau. Liefert mit Natrium nur Ar-Tetrahydroäthyl-α-Naphtylamin. — $C_{12}H_{13}N.HBr$ (L.). Giebt mit Kali Naphtylamin. — $C_{12}H_{13}N.HJ$. Vierseitige Prismen (SCHIFF, *A.* 101, 90) Giebt mit Kali kein Aethylnaphtylamin.

Aethylnitrosonaphtylamin $C_{12}H_{12}N_2O = C_{10}H_6(NO).NH.C_2H_5$. a. ***1,4-Aethylnitrosonaphtylamin.*** *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin $C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5$ mit alkoholischer Salzsäure (KOCK, *A.* 243, 310). Man löst das gefällte Hydrochlorid in verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung durch CO_2. — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 133°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Natronlauge, leicht in Aethylamin und 4-Nitroso-1-Naphtol. — $Na.C_{12}H_{11}N_2O$. Atlasglänzende Schuppen. Löst sich mit orangegelber Farbe leicht in Wasser und Alkohol; unlöslich in viel Natronlauge. — $C_{12}H_{12}N_2O.HCl$. Olivengrüne Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in verd. HCl. — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lauchgrüne, glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

b. ***β-Nitroso-α-Aethylnaphtylamin.*** *B.* Man erhitzt, unter stetem Zusatz von Aethylamincarbonat, (1 Thl.) β-Nitroso-α-Naphtol mit (5 Thln.) Aethylaminacetat und (2 Thln.) Aethylaminhydrochlorid 20 Minuten lang auf dem Wasserbade (HARDEN, *A.* 255, 162). — Grüne, glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95°.

c. ***Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin*** $C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5$. *B* Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Anilin und Essigsäure entstehen Phenylrosindulin $C_{28}H_{19}N_3$, 1,2,4-Trianilinonaphtalin $C_{10}H_5(NH.C_6H_5)_3$ und v-Tetranilinonaphtalin $C_{10}H_4(NH.C_6H_5)_4$.

Diäthylnaphtylamin $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7.N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 100 bis 120° von (1 Mol.) α-Naphtylamin mit (2 Mol.) C_2H_5Br, (2 Mol.) Natron und wenig Wasser (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3130). Das Hydrobromid entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. Naphtylamin mit 1½ Thl. Aethylbromid und etwas Alkohol auf 120° (B. SMITH, *Soc.* 41, 180). — Hellstrohgelbes Oel. Siedep.: 290° (S.); 283—285°; spec. Gew. = 1,005 (FR., W.). Brechungsexponent (für Natriumlicht) = 1,592. Bräunt sich rasch am Lichte und an der Luft. Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200°, eine Monosulfonsäure und das Dinaphtyldiaminderivat $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Diäthylnaphtylamin scheidet sich ein Niederschlag ab, gebildet aus den zwei Chloriden $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.CO.Cl$ und dem Amide $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_5(CO.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2)_2$ (s. Aminonaphtoësäure). Starke Base. — $(C_{14}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, seideglänzende Tafeln.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{16}N_2O = C_{10}H_6(NO).N(C_2H_5)_2$. *D.* Durch Versetzen einer stark gekühlten, eisessigsauren Lösung von Diäthylnaphtylamin mit einer schwach überschüssigen Natriumnitritlösung (B. SMITH). — Goldrothe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt sich mit Schwefelsäure dunkelblau.

Triäthylnaphtylaminbromid $C_{16}H_{22}NBr = C_{10}H_7.N(C_2H_5)_3.Br$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben $C_{10}H_7.N(C_2H_5)_2$, beim Erhitzen von Naphtylamin mit Aethylbromid (SMITH). — Kleine seideglänzende Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Versetzt man die Lösung des Bromids in überschüssiger H_2SO_4 mit rothem Blutlaugensalz, so fällt ein Salz des Diäthylnaphtylamins nieder. — $C_{10}H_7.N(C_2H_5)_3J$. Würfel. Schmelzp.: 98—100° (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3130). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Propylnaphtylamin $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.C_3H_7$. *B.* Bei rascher Destillation von α-Naphtylaminobuttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2324). — Oel. Siedep.: 316—318° bei 771 mm.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 93—94° und siedet bei 342° bei 771 mm (B., M.).

Phenylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit salzsaurem Anilin auf 240° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 68; STREIFF, *A.* 209, 152). Bei 9stündigem Erhitzen eines Gemisches aus (1 Mol.) α-Naphtol, 2 Mol. Anilin und 1 Mol. $CaCl_2$ auf 280° (FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2077). — Prismen oder Blättchen. Schmelzpunkt: 60° (FR.); 62° (ST.). Siedep.: 335° bei 258 mm; 226° bei 15 mm (G., V.). Unlöslich in verdünnten Säuren. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Löst sich in salpetersäurehaltigem Vitriolöl mit blauer Farbe. — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Wird durch Sättigen einer Lösung der Base in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas dargestellt (ST.). — Prismen; löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Warzen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelbrother Farbe. Wird von Wasser zersetzt (ST.).

Tribromphenylnaphtylamin $C_{16}H_{10}Br_3N$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Brom (STREIFF). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Aether, sehr wenig in kaltem Eisessig.

Nitrosophenylnaphtylamine $C_{16}H_{12}N_2O$. a. ***Verbindung*** $C_{10}H_7.N(NO).C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von gepulvertem $NaNO_2$ in eine Eisessiglösung von Phenylnaphtylamin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 1247). — Schwach gelbrothe Tafeln oder Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 92°. Wird durch alkoholische Salzsäure in die isomere Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O$ (s. u.) umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in 4-Nitroso-1-Naphtol und Anilin (WACKER, *A.* 243, 306).

b. ***Verbindung*** $C_{16}H_{11}(NO).NH$. *B.* Man schüttelt 1 Thl. Nitrosophenylnaphtylamin $C_{10}H_7.N(NO).C_6H_5$, gelöst in 5 Thln. Aether und 2 Thln. absol. Alkohol, mit 1 Thl. alkoholischer Salzsäure (FISCHER, HEPP). Das ausgefällte Hydrochlorid zerlegt man durch NH_3. — Gelbbraune Blättchen oder flache Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 150°.

Dinitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. a. ***α-Derivat.*** *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Salpetersäure (von 40° B.) (STREIFF). — Braunrothes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 77°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, besser in Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

b. ***2,4-Dinitroderivat*** $C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei 3dreistündigem Kochen von 11,6 g α-Naphtylamin mit 10 g Brom-2,4-Dinitrobenzol und 40 ccm Alkohol (HEIM, *B.* 21, 2302). — Glänzende, orangerothe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 190,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, lehr leicht in Benzol und $CHCl_3$. Durch $(NH_4)_2S$ wird die o-Nitrogruppe reducirt.

Pikrylnaphtylamin $C_{16}H_{10}N_4O_6 = C_{10}H_7.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Tiefrothe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (TURPIN, *Soc.* 59, 716). Unlöslich in Alkohol.

Phenyltetranitronaphtylamine $C_{16}H_9N_5O_8 = C_{10}H_3(NO_2)_4.NH.C_6H_5$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von 4-Brom-1,3,6,8-Tetranitronaphtalin in Benzol mit Anilin (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2127). — Orangegelbe, benzolhaltige Nadeln (aus Benzol); dunkelrothe, glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 162,5°. Wenig löslich in warmem Alkohol oder Aether, reichlicher in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Anilin und Tetranitro-α-Naphtol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Durch Erwärmen von 4-Brom-1,3,5,8-Tetranitronaphtalin mit Anilin, in Gegenwart von Benzol (MERZ, WEITH). — Krystallisirt (aus Benzol) in orangefarbenen, benzolhaltigen Nadeln; dunkelrothe, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 253°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Benzol. Wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge langsam zersetzt.

Diphenylnaphtylamin $C_{22}H_{17}N = C_{10}H_7.N(C_6H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine siedende Lösung von (20 g) Diphenylamin in (15 ccm) Anilin allmählich mit (3,5 g) Kalium und darauf mit (20 g) α-Bromnaphtalin (HERZ, *B.* 23, 2541). Man kocht $^1/_4$ Stunde, verjagt das Anilin und fraktionnirt den Rückstand bei 80—85 mm. — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 142°. Siedep.: 335—340° bei 80—85 mm. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2, Aceton und Benzol, unlöslich in kaltem verd. Alkohol.

Tolylnaphtylamine $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus α-Naphtol, o-Toluidin und $CaCl_2$, wie bei Phenylnaphtylamin (FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2084). — Lange, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 94—95°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig selbst in warmem Ligroïn.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Aus Naphtylamin und salzsaurem p-Toluidin (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 68). Aus α-Naphtol, p-Toluidin und $CaCl_2$ wie das o-Derivat (FRIEDLÄNDER). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 360° bei 528 mm; 236° bei 15 mm (G., V.). Leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und in siedendem Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau.

Benzylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Naphtylamin, $C_6H_5.CH_2Cl$ und etwas Zinkpulver (FROTE, TOMMASI, *Bl.* 20, 68). — Schmelzp.: 66—67°.

Xylylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus $C_{10}H_7.NH_2$ und salzsaurem Xylidin (GIRARD, VOGT). — Zähflüssig. Siedep.: 243—245° bei 15 mm.

Cholesterylnaphtylamin $C_{36}H_{51}N = C_{10}H_7.NH(C_{26}H_{43})$. *D.* Durch Erhitzen von Naphtylamin mit Cholesterylchlorid auf 150—180° (WALITZKY, *Ж.* 10, 356). — Krystalle. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und in kochendem Alkohol.

Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$. *B.* Aus α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin bei 150° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 68). Beim Durchleiten von Chlormethyl durch α-Naphtylamin bei 150—180° (LANDSHOFF, *B.* 11, 639). Bei 8stündigem Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. α-Naphtol, 3 Thln. trockenem Natriumacetat und 8 Thln. Salmiak auf 270° werden 31 % des Naphtols in Dinaphtylamin umgewandelt (CALM, *B.* 15, 616). Beim Erhitzen von α-Naphtylamin (s. d.) mit $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$ auf 280°. Durch Erhitzen von Naphtylamin mit α-Naphtol und $CaCl_2$ auf 260° (BENZ, *B.* 16, 17). — Quadratische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (L.); 113° (G., V.). Siedep.: 310—315° bei 15 mm (G., V.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine hellgrüne Fällung. Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. — Pikrat $C_{20}H_{15}N.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, schwarze, glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 168 bis 169° (BENZ).

Nitrosodinaphtylamin $C_{20}H_{14}N_2O$. a. ***Verbindung*** $(C_{10}H_7)_2N(NO)$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Dinaphtylamin in Eisessig mit KNO_2 (LANDSHOFF). — Gelbes Krystallpulver; schmilzt unter Zersetzung bei 260—262°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch kalte, alkoholische HCl in eine isomere Base (s. u.) umgewandelt.

b. ***α-Nitroso-α-Dinaphtylamin*** $C_{10}H_6(NO).NH.C_{10}H_7$. *B.* Bei 3—4stündigem Stehen von 1 Thl. des Nitrosoderivates $(C_{10}H_7)_2.N.NO$ mit 2—3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol,

mit Salzsäuregas gesättigt (WACKER, *A.* 243, 301). Man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch NH_3. — Dunkelrothe, glänzende Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, leichter in $CHCl_3$ und Aether, weniger in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in α-Naphtylamin und 4-Nitroso-1-Naphtol.

Aethylennaphtyldiamin $C_{12}H_{14}N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.NH.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphtylaminoäthylphtalimid mit konc. Salzsäure auf 150—160° (NEWMAN, *B.* 24, 2199). — **Pikrat** $C_{12}H_{14}N_2.C_6H_3N_3O_7$. Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 211°.

Aethylendinaphtyldiamin $C_{22}H_{20}N_2 = (C_{10}H_7.NH)_2.C_2H_4$. *D.* Man versetzt ein, auf 130° erwärmtes, Gemisch aus (50 g) α-Naphtylamin und (19 g) entwässertem Natriumacetat allmählich mit (33 g) $C_2H_4.Br_2$ (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2039). Man wäscht den Rückstand mit Wasser und nimmt das ungelöste Aethylendinaphtyldiamin in absolutem Alkohol auf (REUTER, *B.* 8, 23). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 127°. Wenig löslich in gewöhnlichem Alkohol, leicht in absolutem, sehr leicht in Aether. — $C_{22}H_{20}N_2.HBr$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 236—237° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3265). — $C_{22}H_{20}N_2.2HBr$. Schmelzp.: 205—207°. Unlöslich in Benzol (B., H.). — $C_{22}H_{20}N_2.H_2SO_4$. Glänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich.

Diäthylendinaphtyldiamin (**Dinaphtylpiperazin**) $C_{24}H_{22}N_2 = C_{10}H_7.N\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Mol. α-Naphtylamin und Aethylenbromid mit geglühtem Natriumcarbonat (BISCHOFF, *B.* 22, 1782). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 265°.

Propylendi-α-Naphtyldiamin $C_{23}H_{22}N_2 = C_{10}H_7.NH.CH(CH_3).CH_2.NH.C_{10}H_7$. *B.* Bei 1½stündigem Erhitzen auf 165° von 14,3 g α-Naphtylamin mit 10,1 g 1,2-Dibrompropan und 5,3 g geglühter Soda (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3278). — Kolophoniumartige Masse. — $C_{23}H_{22}N_2.HCl$. Krystallkörner. Schmelzp.: 218—220°.

Naphtalinoalkohol. **Oxäthylnaphtylamin, Aethylolaminonaphten** $C_{12}H_{13}NO = OH.CH_2.CH_2.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus $NH(C_{10}H_7).CO_2.CH_2.CH_2Cl$ und höchst konc. Kalilauge (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 18). — Nadeln. Schmelzp.: 51°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether. — $C_{12}H_{13}NO.HCl$. Blättchen (aus Alkohol).

Alkylderivate des β-Naphtylamins. **Dimethylnaphtylamin** $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von käuflichem Trimethylamin auf β-Naphtol bei 200° (HANTZSCH, *B.* 13, 2054). Lässt sich rein erhalten durch trockene Destillation von Trimethyl-β-Naphtylamin $C_{10}H_7.N(CH_3)_3.OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 46°. Siedep.: 305°. Liefert, bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Fuselöl, Ac- und Ar-Tetrahydrodimethyl-β-Naphtylamin. Die Salze sind sehr leicht löslich. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{10}H_7.N(CH_3)_3J$ entsteht beim Digeriren von Dimethylnaphtylamin mit CH_3J und Holzgeist (HANTZSCH). — Atlasglänzende, dünne Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in der Hitze. Silberoxyd scheidet daraus die stark kaustische freie Base ab, die im Vakuum allmählich krystallinisch erstarrt. Sie zerfällt, schon beim Kochen mit Wasser, glatt bei der trocknen Destillation, in Holzgeist und Dimethylnaphtylamin.

Aethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.NH.C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von β-Naphtylaminopropionsäure (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2312). — *D.* Man kocht eine Lösung von 100 g β-Naphtylamin in 300 g Alkohol 12 Stunden lang mit 85 g C_2H_5Br (O. FISCHER, *B.* 26, 193). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedet unzersetzt (HENRIQUES, *B.* 17, 2668) bei 315—316° (B., H.). Siedep.: 305° bei 716 mm; 191° bei 25 mm (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 22, 1297). Liefert, bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und Fuselöl), Ac- und Ar-Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamin. — $C_{12}H_{13}N.HCl$. Blätter. Schmelzpunkt: 235°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosoderivate $C_{12}H_{12}N_2O$. a. ***Aethylnaphtylnitrosoamin*** $C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 49° (HENRIQUES, *B.* 17, 2669); 56° (FISCHER, HEPP, *B.* 20, 1248). Liefert, beim Erwärmen mit Anilin und Essigsäure, Benzolazoäthylnaphtylamin $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. Ebenso wirken o- oder p-Toluidin ein, aber nicht Methylamin, Anilinsulfonsäuren oder Phenylhydrazin. Wird durch konc. alkoholische Salzsäure, in der Kälte, erst in Aethylnitrosonaphtylamin $C_{10}H_6(NO).NH.C_2H_5$ und dann in αβ-Aethenylnaphtylendiamin $C_{10}H_6.N_2.C_2H_3$ umgewandelt.

b. ***1-Aethylnitroso-2-Naphtylamin*** $C_{10}H_6(NO).NH.C_2H_5$. *B.* Man übergiefst 5 g Aethylnaphtylnitrosoamin $C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5$ mit 5 g absol. Alkohol, kühlt auf 0° ab,

fügt in zwei Portionen 5 g alkoholische HCl hinzu und lässt $1^1/_2$ Stunden bei 5—8° stehen (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2471). Man gießt dann in Wasser und fällt die filtrirte Lösung kalt durch NH_3. Entsteht auch aus 1-Nitroso-2-Naphtol und Aethylamin bei 100° (F., H., *B.* 20, 2475). — Grüne, flache Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 120—121°. Geht, durch Stehen mit alkoholischer HCl, in Aethenyl-$\alpha\beta$-Naphtylendiamin über.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{11}N_3O_2 = C_{10}H_6(NO).N(NO).C_2H_5$. *B.* Aus schwefelsaurem Aethylnitrosonaphtylamin und $NaNO_2$ (FISCHER, HEPP, *B.* 21, 686). — Nadeln. Zersetzt sich bei 105°.

Diäthylnaphtylamin $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7.N(C_2H_5)_2$. Zähflüssiges Oel. Siedep.: 316° (i. D.) bei 717 mm (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* 22, 1761). Liefert mit Natrium, in amylalkoholischer Lösung, Ar- und sehr wenig Ac-Tetrahydro-β-Diäthylnaphtylamin. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in β-Naphtylamin und Butylen. — $C_{14}H_{17}N.HCl$. Mikroskopische Täfelchen (aus Aether) oder Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Aeufserst löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schmelzp.: 95°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Propylnaphtylamin $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.C_3H_7$. Oel. Siedep.: 322—324° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2325).

Phenylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_5)$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphtol mit salzsaurem Anilin (GRAEBE, *B.* 13, 1850) oder von β-Naphtol mit Anilin und Chlorzinkammoniak auf 180—200° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1300). — *D.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol. β-Naphtol, 2 Mol. Anilin und 1 Mol. $CaCl_2$ 9 Stunden lang auf 280° (FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2077). — Nadeln (aus Holzgeist). Trimetrische Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 107,5—108°. Siedep.: 395—395,5° (CRAFTS, *A.* 202, 5). Sehr mäfsig löslich in kalten Lösungsmitteln, leicht in der Hitze. Die Lösungen besitzen blaue Fluorezsenz. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 240°, in β-Naphtol und Anilin (E. FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2089; vgl. STREIFF, *A.* 209, 157). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, Phtalsäure (ST.). — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Krystallpulver; wird durch Wasser zerlegt (M., W.). — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bräunliche Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$. Zersetzt sich leicht an feuchter Luft.

Dibromphenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}Br_2N$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Phenylnaphtylamin (STREIFF, *A.* 209, 158). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr wenig in kaltem Eisessig.

Tetrabromphenylnaphtylamin $C_{16}H_9Br_4N$. *B.* Beim Bromiren von Phenylnaphtylamin (STREIFF). Beim Eintragen von Brom in eine warme, eisessigsaure Lösung von Benzolazo-β-Phenylnaphtylamin (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1170). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 202—203° (Z., L.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in CS_2, $CHCl_3$ und Anilin.

Nitrosophenylnaphtylamin $C_{16}H_{12}N_2O = C_{10}H_7.N(NO).C_6H_5$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Phenylnaphtylamin mit Isoamylnitrit (STREIFF). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 93°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heifsem, leicht in Benzol und Eisessig. Wird von alkoholischer Salzsäure, in der Kälte, in $\alpha\beta$-Naphtophenazin $C_{16}H_{10}N_2$ umgewandelt.

Nitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{12}(NO_2)N$. *B.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Salpetersäure von 36° B. (STREIFF). Hierbei scheidet sich nur das Dinitroderivat aus. — Gelbe, krystallinische Masse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°.

Dinitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. a. ***α-Derivat.*** Siehe das Mononitroderivat (STREIFF). — Röthlichbraune Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—195°.

b. ***2,4-Dinitrophenylnaphtylamin*** $C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Brom-2,4-Dinitrobenzol und β-Naphtylamin (HEIM, *B.* 21, 589) oder beim Kochen einer alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumacetat (ERNST, *B.* 23, 3429). — Zinnoberrothe Säulen. Schmelzp.: 169,5° (H.); 179° (E.). Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Aether und Benzol, leicht löslich in heifsem Eisessig und Aceton. Wird von Schwefelammonium zu $C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NO_2).NH_2$ reducirt.

Phenylchlortrinitronaphtylamin $C_{16}H_9ClN_4O_6 = C_{10}H_3Cl(NO_2)_3.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 1,3-Dichlortrinitronaphtalin und Anilin (CLEVE, *B.* 23, 957). — Rothe Schuppen. Schmelzpunkt: 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Benzylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N_2 = C_{10}H_7.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzyliden-$\beta$-Naphtylamin $C_6H_5.CH:N.C_{10}H_7$ mit absol. Alkohol und Natriumamalgam (KOHLER, *A.* 241, 360). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Löslich in Benzol und Ligroïn. Beim Er-

wärmen mit Isoamylnitrat + alkoholischer Salzsäure entsteht 1,2-Benzenylnaphtylendiamin $C_{10}H_6.N_2H.(C.C_6H_5)$.

Nitrosoderivat $C_{17}H_{14}N_2O = C_{10}H_7.N(NO).C_7H_7$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112° (Kohler). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Tolylnaphtylamine $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus β-Naphtol, o-Toluidin und $CaCl_2$, wie bei Phenylnaphtylamin (Friedländer, *B.* 16, 2082). — Kleine Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und scheidet sich aus diesen Lösungen ölig ab. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl (4 Thln.) auf 240°, in β-Naphtol und o-Toluidin. — Pikrat $C_{17}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothbraune Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 110°.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit p-Toluidinchlorcalcium auf 260—280° (Merz, Weith, *B.* 14, 2344; Friedländer, *B.* 16, 2078). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Destillirt fast unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 240°, in β-Naphtol und p-Toluidin.

Tetrabromtolylnaphtylamin $C_{17}H_{11}Br_4N$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Tolylnaphtylamin in CS_2 mit überschüssigem Brom (Friedländer). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

ββ-Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2.NH$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphtol mit trockenem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (Merz, Weith, *B.* 13, 1300; Benz, *B.* 16, 15). Entsteht auch, neben Acetnaphtalid, bei mehrstündigem Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig (P. Jacobson, Liebermann, *A.* 211, 43), oder beim Erhitzen von β-Naphtylamin im Salzsäurestrome auf 170—190° (Klopsch, *B.* 18, 1586). Beim Erhitzen von β-Naphtylamin oder von β-Naphtol mit wasserfreiem Chlorcalciumammoniak auf 260—280° (Merz, Weith, *B.* 14, 2344; s. β-Naphtylamin S. 592). Bei 18stündigem Erhitzen von 10 Thln. β-Naphtol mit 3 Thln. Natriumacetat und 2 Thln. Salmiak auf 270° wird viel Dinaphtylamin gebildet, infolge der Umsetzung zwischen zunächst gebildetem Acetnaphtalid und β-Naphtol (Calm, *B.* 15, 613). Durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit β-Naphtol und $CaCl_2$ auf 270—280° (Benz, *B.* 16, 17). — Silberglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 170,5°. Siedep.: 471° (kor.) (Ris, *B.* 20, 2619). Wenig löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in kochendem Eisessig. 1 Thl. löst sich bei 14,5° in 93,2 Thln. Benzol (Kym, *B.* 23, 1541). Die Lösungen fluoresciren blau. Wird von konc. HCl bei 150° nicht angegriffen; erst bei 240° erfolgt völlige Spaltung in β-Naphtol und β-Naphtylamin (Ris, *B.* 19, 2016). Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 370° wird viel β-Naphtylamin gebildet (Ris). Liefert mit SCl_2 zwei isomere Monothio-β-Dinaphtylamine $S(C_{10}H_6)_2NH$ und wenig Thiotetranaphtyldiamin $S(C_{10}H_6.NH.C_{10}H_7)_2$, mit S_2Cl_2 zwei isomere Dithiodinaphtylamine $NH(C_{10}H_6)_2S_2$ und wenig Thio-β-dinaphtylamin. — $(C_{20}H_{15}N.HCl$. Krystallpulver. Wird durch Wasser zerlegt. — Pikrat $C_{20}H_{15}N.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, rothbraune, haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 164—165° (Benz).

Tetrabromdinaphtylamin $C_{20}H_{11}Br_4N = (C_{10}H_5Br_2)_2.NH$ (?). *B.* Beim Vermischen einer abgekühlten, eisessigsauren Lösung von Dinaphtylamin mit 4 Mol. Brom (Ris, *B.* 20, 2621). — Lange, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 245—246°. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Oktobromdinaphtylamin $C_{20}H_7Br_8N = (C_{10}H_3Br_4)_2.NH$ (?). *B.* Aus Dinaphtylamin und Brom, in Gegenwart von $AlBr_3$ (Ris, *B.* 20, 2621). — Feine Nädelchen (aus Cumol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, wenig löslich in kochendem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in kochendem Nitrobenzol. Wird von Brom (+ $AlBr_3$) bei 100° nicht angegriffen.

Nitrosodinaphtylamin $C_{20}H_{14}N_2O = (C_{10}H_7)_2.N.NO$. *B.* Man vermischt β-Dinaphtylamin mit Weingeist und Vitriolöl und trägt allmählich und unter Abkühlen (1 Mol.) $NaNO_2$, gelöst in wenig Wasser, ein (Ris, *B.* 20, 2621). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 139—140°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol.

Dinitrodinaphtylamin $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N$. *B.* Durch Eintragen von (1 Thl.). β-Dinaphtylamin in (1 Thl.) mit Eisessig verdünnte, kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure (Ris, Weber, *B.* 17, 197; Ris, *B.* 20, 2623). — Gelbrothe Nadeln oder feine Prismen (aus Cumol). Schmelzp.: 224—225°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in kochendem Cumol.

Tetranitrodinaphtylamin $C_{20}H_{11}(NO_2)_4N$. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) β-Dinaphtylamin in (3 Thle.) mit Eisessig verdünnte, nicht gekühlte, rauchende Salpetersäure (Ris, Weber, *B.* 17, 198; Ris, 20, 2624). — Gelbe Krystallkörner (aus siedendem Nitrobenzol). Schmelzp.: 285—286°. Sehr schwer löslich in Benzol, Cumol, Alkohol und Aether, leicht in siedendem Nitrobenzol.

Hexanitrodinaphtylamin $C_{20}H_9N_7O_{12} = C_{20}H_9(NO_2)_6N$. *B.* Beim Erwärmen von Tetranitrodinaphtylamin mit überschüssiger, rauch. HNO_3 (RIS, *B.* 20, 2624). — Flocken. Sehr leicht löslich in Weingeist, ziemlich leicht in Eisessig, unlöslich in Aether, Cumol und Nitrobenzol. — $K.C_{20}H_8N_7O_{12}$ (bei 120°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Brauner, flockiger Niederschlag.

Methyldinaphtylamin $C_{21}H_{17}N = (C_{10}H_7)_2.N.CH_3$. *B.* Aus β-Dinaphtylamin und CH_3J bei 150° (RIS, *B.* 20, 2619). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 139—140° (R.); 123—124° (KYM, *B.* 23, 2460). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Ligroïn und in verd. Säuren, wenig löslich in Alkohol und Aether. Schwefel erzeugt bei 240° Methylthiodinaphtylamin. S_2Cl_2 oder SCl_2 wirken in der Kälte ebenso. Die alkoholische Lösung fluorescirt blauviolett.

Aethyldinaphtylamin $C_{22}H_{19}N = (C_{10}H_7)_2.N.C_2H_5$. *B.* Aus β-Dinaphtylamin und C_2H_5J (RIS, *B.* 20, 2619). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 231°.

αβ-Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2.NH$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen eines Gemenges aus 1 Thl. α-Naphtylamin, 1 Thl. β-Naphtol und 2 Thln. $CaCl_2$ (wasserhaltig) auf 280° (BENZ, *B.* 16, 17). Wendet man β-Naphtylamin und α-Naphtol an, so erhält man nur ββ-Dinaphtylamin. — Prismen. Schmelzp.: 110—111°. Reichlich löslich in warmem Benzol, Aether und Weingeist, spärlich in Ligroïn. — Pikrat $C_{20}H_{15}N.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, braunschwarze Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 172—173°.

Aethylendinaphtylamin $C_{22}H_{20}N_2 = C_2H_4(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Entsteht, neben Diäthylendi-β-Naphtylamin, aus β-Naphtylamin mit $C_2H_4.Br_2$ und entwässerter Soda bei 140° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1985). — Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Aceton.

Diäthylendi-β-Naphtylamin (**β-Dinaphtylpiperazin**) $C_{24}H_{22}N_2 = C_{10}H_7.N\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Siehe Aethylendi-β-Naphtylamin (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1984). — Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in kaltem $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w.

Propylendi-β-Naphtyldiamin $C_{23}H_{22}N_2 = C_{10}H_7.NH.CH(CH_3).CH_2.NH.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 57 g β-Naphtylamin mit 40,5 g 1,2-Dibrompropan und 21,5 g geglühter Soda (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3279). — Amorph. — $C_{23}H_{22}N_2.HCl$. Krystallkörner. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190—191°.

Naphtylamidine. **Phenyl-α-Naphtylmethanamidin** $C_{17}H_{14}N_2 = C_{10}H_7.N:CH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Methylformo-α-Naphtalid und Anilin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 516). — Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Ligroïn.

α-Dinaphtylmethanamidin $C_{21}H_{16}N_2 = C_{10}H_7.N:CH.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Methylformo-α-Naphtalid und Naphtylamin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 516). — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Ligroïn.

Naphtyläthanamidin $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3.C(NH)NH.C_{10}H_7$. a. ***α-Naphtyläthanamidin.*** *B.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 160 bis 170° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1758). — Halbflüssig, fadenziehend. Wird bei —15° fest und spröde. Reagirt stark alkalisch. In jedem Verhältnisse in Lösungsmitteln (aufser Wasser und Ligroïn) löslich. — Das salzsaure Salz bildet glänzende Prismen, das Sulfat reguläre (?) Krystalle; das Nitrat ist ölig.

α-Dinaphtyläthanamidin $C_{22}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_{10}H_7)NH.C_{10}H_7$. *B.* Bei der Wechselwirkung von 1 Mol. PCl_3, 3 Mol. Acetylchlorid und 6 Mol. α-Naphtylamin (HOFMANN, *J.* 1865, 415). — Harzig.

b. ***β-Naphtyläthanamidin.*** Schmelzp.: 168° (MASCHKE, *J.* 1886, 868).

Naphtyltriamine. **Diphenylnaphtylguanidin** $C_{23}H_{19}N_3 = CN_3H_2(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2$. *B.* Durchen Erhitzen gleicher Moleküle Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ und α-Naphtylamin, in alkoholischer Lösung, mit Bleioxyd (TIEMANN, *B.* 3, 7). — Krystallinische Krusten (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. — Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle.

Phenyltolylnaphtylguanidin $C_{24}H_{21}N_3 = CN_3H_2(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)(C_{10}H_7)$. *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylthioharnstoff und α-Naphtylamin mit PbO (TIEMANN). — Helles, sprödes Harz. Schmelzp.: 60°. — Das salpetersaure Salz ist krystallinisch und schwer löslich.

α-**Dinaphtylguanidin (Menaphtylamin)** $C_{21}H_{17}N_3 = NH:C(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Durchleiten von Chlorcyan durch erwärmtes *α*-Naphtylamin (PERKIN, *A.* 98, 238). Beim Erhitzen von *α*-Dinaphtylthioharnstoffmethyläther $NH(C_{10}H_7).C(N.C_{10}H_7).SCH_3$ mit alkoholischem NH_3 auf 150° (EVERS, *B.* 21, 969). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Entwickelt bei 260° Naphtylamin. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. — Die Salze sind meist amorph und schwer löslich in Wasser. — $C_{21}H_{17}N_3.HCl$. Amorph, sehr löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{21}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Fällt aus alkoholischen Lösungen in kleinen, gelben Schuppen nieder.

Cyanid $C_{23}H_{17}N_5 = C_{21}H_{17}N_3(CN)_2$. *B.* Beim Durchleiten von Cyan durch, in Aether suspendirtes, *α*-Dinaphtylguanidin (PERKIN, *A.* 98, 242). — Krystallinische, dunkelgelbe Masse. Sehr unbeständig. Leicht löslich in verdünnten Säuren, dabei aber rasch in NH_3 und Menaphtoximid zerfallend.

Menaphtoximid $C_{23}H_{15}N_3O_2$. *B.* Man versetzt eine warme alkoholische Lösung von Dinaphtylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (PERKIN). — Kleine gelbe Schuppen. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Säuren in Oxalsäure und Dinaphtylguanidin.

α-**Trinaphtylguanidin** $C_{31}H_{23}N_3 = (NH.C_{10}H_7)_2.C.N(C_{10}H_7)$. *B.* Aus *α*-Dinaphtylthioharnstoffmethyläther, *α*-Naphtylamin und absolutem Alkohol bei 150—160° (EVERS, *B.* 21, 969). — $NH(C_{10}H_7).C(NC_{10}H_7)SCH_3 + NH_2.C_{10}H_7 = C_{31}H_{23}N_3 + CH_3.SH$. — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Reichlich löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in verdünnten Säuren.

Naphtalinoalkohol. **Oxäthylnaphtylamin** $C_{12}H_{13}NO = NH(C_{10}H_7).CH_2.CH_2.OH$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 51° (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 19). Aeufserst löslich in Alkohol und Aether. — $C_{12}H_{13}NO.HCl$. Blättchen.

Säurederivate des *α*-Naphtylamins. **Thionyl-*α*-Naphtylamin** $C_{10}H_7.N:SO$. *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) *α*-Naphtylamin mit (1 Mol.) $SOCl_2$ und Benzol (MICHAELIS, *A.* 274, 253). — Feine, rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 33°. Siedep.: 226° bei 100 mm. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Thionylnitronaphtylamin $C_{10}H_6N_2SO_3 = NO_2.C_{10}H_6N:SO$. a. ***4-Nitroderivat.*** *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-1-Naphtylamin mit Benzol und $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* 274, 258). — Rothgelbe Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und in Benzol, schwerer in Aether, schwer in Ligroïn.

b. ***5-Nitroderivat.*** Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 134—135° (MICHAELIS, *A.* 274, 259). Leicht löslich in absolutem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Orthophosphorsäure-*α*-Naphtalid $C_{30}H_{24}N_3PO = PO(NH.C_{10}H_7)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 57 g *α*-Naphtylamin mit 10 g $POCl_3$ (RUDERT, *B.* 26, 573). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Silicotetranaphtylamid $C_{40}H_{32}N_4Si = Si(NH.C_{10}H_7)_4$. *B.* Wie die analoge Anilinverbindung (REYNOLDS, *Soc.* 55, 482). — Krystallinisch.

Formonaphtalid $C_{11}H_9NO = CHO.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Entsteht, neben Oxalnaphtalid, beim Erhitzen von saurem *α*-Naphtylaminoxalat auf 200° (ZININ, *A.* 108, 229). Durch Kochen von Naphtylamin mit Ameisensäure (TOBIAS, *B.* 15, 2447). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138,5° (T.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — Ag. $C_{11}H_8NO$. Amorpher Niederschlag (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 515).

Methylformonaphtalid $C_{12}H_{11}NO = CHO.N(CH_3).C_{10}H_7$. *B.* Aus $CHO.N(C_{10}H_7).Ag$ und CH_3J (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 515). — Oel. Siedep.: 306—308°.

Acetnaphtalid $C_{12}H_{11}NO = C_2H_3O.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus *α*-Naphtol und Ammoniumacetat (s. *α*-Naphtylamin S. 591). — *D.* Man kocht 4—5 Tage lang 400 g *α*-Naphtylamin mit 500 g Eisessig, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus heifsem Wasser um (LIEBERMANN, *A.* 183, 229). — Schmelzp.: 159° (BIEDERMANN, ANDREONI, *B.* 6, 342). Mäfsig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol (TOMMASI, *Bl.* 20, 20).

Diacetyläthylendi-*α*-Naphtyldiamin $C_{26}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4[N(C_{10}H_7).C_2H_3O]_2$. Schiefe Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 239—241° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3263). Leicht löslich in $CHCl_3$ und heifsem Eisessig, schwer in Alkohol u. s. w.

Chloracetnaphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_2ClO.NH(C_{10}H_7)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161° (TOMMASI).

Dibromdiacetyläthylendi-*α*-Naphtyldiamin $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_{10}H_7)CO.CH_2Br]_2$. Vierseitige Säulen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 215° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3264). Schwer löslich in heifsem Eisessig und kaltem $CHCl_3$, leicht in heifsem Alkohol. Tauscht, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, das Brom gegen H aus.

Thiacetnaphtalid $C_{12}H_{11}NS = CH_3.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphtyläthanamidin mit CS_2 auf 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). Beim Zusammenschmelzen von 5 g α-Acetnaphtalid mit 3 g P_2S_5 (JACOBSON, *B.* 20, 1897). — Tafeln. Schmelzp.: 95,5—96° (B., T.); 110—111° (J.). Wird durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz zu Aethenylaminothionaphtol $CH_3.C(NS).C_{10}H_6$ oxydirt. Giebt, bei der Reduktion, Aethylnaphtylamin.

Acetchlornaphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl$. *B.* Durch Kochen von Chlornaphtylamin (Schmelzp.: 98°) mit Eisessig (SEIDLER, *B.* 11, 1201). — Nadeln. Schmelzpunkt: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acet-2,4-Dichlornaphtalid $C_{12}H_9Cl_2NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in eine Eisessiglösung von α-Acetnaphtalid (CLÈVE, *B.* 20, 448). — Nadeln. Schmelzp.: 214°. Sublimirt in wolligen Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Acetbromnaphtalide $C_{12}H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$. a. ***3-Derivat.*** *B.* Aus 3-Brom-1-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid (MELDOLA, *Soc.* 47, 509). — Nadeln. Schmelzp.: 187°.

b. ***4-Derivat.*** *D.* Durch Eingiefsen von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. α-Acetnaphtalid in 6—7 Thln. Eisessig (MELDOLA, *B.* 11, 1906). Man reibt 100 g Acet-α-Naphtalid mit Wasser an, giefst eine Lösung von 85 g Brom in 70 g Natronlauge (von 30%) hinzu und dann allmählich und unter Verreiben 75 g Salzsäure (von 26%). Der Niederschlag wird abgesogen, mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt (PRAGER, *B.* 18, 2159). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (ROTHER, *B.* 4, 850). Unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol.

Acetdibromnaphtalide $C_{12}H_9Br_2NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br_2$. a. ***2,4-Derivat.*** *D.* Man löst Acet-4-Bromnaphtalid in (20 Thln.) Eisessig, giebt (1 Mol.) Brom und etwas Jod hinzu, lässt längere Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (MELDOLA, *B.* 11, 1906). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, weniger leicht in Benzol, schwer in CS_2. Giebt mit Natron Dibromnaphtylamin (Schmelzp.: 118—119°).

b. ***3,8 (oder 5)-Derivat.*** *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von 3-Brom-1-Acetnaphtalid mit Brom (MELDOLA, *Soc.* 47, 514). — Schmelzp.: 221°.

Acet-4-Jod-1-Naphtalid $C_{12}H_{10}JNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6J$. *B.* Man reducirt 1,4-Jodnitronaphtalin mit Zinkstaub und Essigsäure und kocht das gebildete Jodnaphtylamin mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, *Soc.* 47, 523). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 196°.

Acetnitronaphtalide $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. Das 2- und 4-Nitroderivat entstehen durch Versetzen einer gesättigten Lösung von α-Acetnaphtalid in Eisessig mit Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 229; ANDREONI, BIEDERMANN, *B.* 6, 342). — *D.* Man versetzt allmählich die abgekühlte Lösung von 100 g α-Acetnaphtalid in 600 g Eisessig mit einem Gemisch aus 45 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) und 40 g Eisessig und lässt 2 Tage stehen. Dann scheiden sich Krusten der Verbindung von 2- und 4-Acetnitronaphtalidverbindung aus und darauf Nadeln des reinen 4-Derivates, die man mechanisch trennt. Löst man 10 g der Doppelverbindung in 150 ccm Alkohol, giebt 1,5 g KOH, gelöst in 10 Thln. H_2O, hinzu und kocht 2 Stunden lang, so wird nur das 4-Derivat verseift (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 797; 20, 892). Man fällt die Lösung mit Wasser, saugt den Niederschlag ab und übergiefst ihn mit 100 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol und 10—20 ccm Vitriolöl und erwärmt auf 60—70°. Hierdurch geht 4-Nitronaphtylamin in Lösung, während 2-Acetnitronaphtalid ungelöst bleibt. Oder: der abgesogene Niederschlag wird in heifsem Alkohol gelöst und mit Aethylnitrit versetzt. Es fällt ein Diazosalz aus, das man rasch absaugt. Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisirt 2-Acetnitronaphtalid.

a. ***2-Acetnitronaphtalid.*** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 199° (L., R.). Mäfsig schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Sehr beständig gegen salpetrige Säure. Wird durch Sn + HCl in Naphtylenäthanamidin $C_{17}H_{10}N_2$ übergeführt.

b. ***4-Acetnitronaphtalid.*** Entsteht in geringer Menge. — Nadeln. Schmelzp.: 190° (LIEBERMANN, *A.* 183, 252; LELLMANN, REMY). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in 4-Nitronaphtol und Essigsäure.

2- und 4-Acetnitronaphtalid bilden eine Verbindung (zu gleichen Molekülen), die krystallisirt, bei 171° schmilzt und durch Lösungsmittel nicht in ihre Komponenten zerlegt werden kann (LELLMANN, REMY).

Diacetnitronaphtalide $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_6(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. a. ***2-Nitroderivat.*** *B.* Aus 2-Nitro-α-Naphtylamin und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 140° (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 807). — Gelbe, trikline Prismen (aus Eisessig) (L., *B.* 17, 111).

Schmelzp.: 115°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem NH_3, das bei 190° schmelzende Monoacetylderivat $C_{10}H_6(NO_2).NH(C_2H_3O)$.

b. ***4-Nitroderivat.*** *B.* Aus 4-Nitro-α-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid bei 140° (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 806; vgl. *B.* 17, 110). — Gelbe Nadeln oder trimetrische (REUSCH, *J.* 1886, 869) Prismen. Schmelzp.: 144°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem NH_3, das bei 190° schmelzende Mononitroderivat $C_{10}H_6(NO_2).NH.C_2H_3O$.

Acet-2,4-Dinitronaphtalid $C_{12}H_9N_3O_5 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen einer essigsauren Lösung von α-Acetnaphtalid mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 273; vgl. LELLMANN, *B.* 17, 114). Entsteht auch beim Umkrystallisiren von Benzoyldinitronaphtalid $C_7H_5O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$ aus Eisessig (EBELL, *A.* 208, 330). — *D.* Man giefst (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) in die abgekühlte eisessigsaure Lösung von α-Acetnaphtalid ein, lässt über Nacht stehen, erwärmt dann, bis Lösung erfolgt, und giefst dann noch (1 Mol.) HNO_3 hinzu. Die abgesogenen Krystalle kocht man mit Alkohol aus (MELDOLA, *B.* 19, 2683; *Proceed. chem. soc* 118, 8). — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 247° (L.), 250,5° (E.). Schwer löslich in heifsem Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (ROTHER, *B.* 4, 850). Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Essigsäure, NH_3 und 2,4-Dinitronaphtol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak enstehen Essigsäure und Dinitronaphtylamin.

Acet-4-Brom-2-Nitro-1-Naphtalid $C_{12}H_9BrN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br(NO_2)$. *D.* Man erwärmt eine gesättigte Lösung von (1 Thl.) Acet-4-Bromnaphtalid in Eisessig mit (½ Thl.) abgeblasener, rauchender Salpetersäure auf 60—70° (LIEBERMANN, *A.* 183, 260). Beim Bromiren von 2-Nitro-1-Acetnaphtalid (MELDOLA, *Soc.* 47, 499). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 229° (BIEDERMANN, REMMERS, *B.* 7, 539), 232° (L.). Giebt, beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge, NH_3 und Bromnitronaphtol und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Bromnitronaphtylamin. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Aethanbromnaphtylenamidin $C_{10}H_5Br.N_2H.C_2H_3$ übergeführt.

Acet-4-Jod-2-Nitro-1-Naphtalid $C_{12}H_9JN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5J(NO_2)$. *B.* Bei zweistündigem Erwärmen einer gesättigten eisessigsauren Lösung von Acet-4-Jod-α-Naphtalid mit (2 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) auf 70—80° (MELDOLA, *Soc.* 47, 523). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—236°.

Methylacetnaphtalid $C_{13}H_{13}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7).CH_3$. *D.* Durch Kochen von Methylnaphtylamin mit Essigsäureanhydrid (LANDSHOFF, *B.* 11, 643). Aus α-Acetnaphtalid (gelöst in Xylol) mit Natrium und CH_3J (NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2272). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91° (L.); 95° (N., L.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure (von 10%), Trinitromethylnaphtylamin $C_{10}H_5(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3$.

Phenylacetylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7).C_6H_5$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 115° (STREIFF, *A.* 209, 154). — Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Aether.

Acetyldinaphtalid $C_{22}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus αα-Dinaphtylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* 16, 20). — Kleine, gelbliche, sternförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°.

α-Brompropionsäurenaphtalid $C_{13}H_{12}BrNO = CH_3.CHBr.CO.NH.C_{10}H_7$. Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 158° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2922). Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

α-Brombuttersäurenaphtalid $C_{14}H_{14}BrNO = CH_3.CH_2.CHBr.CO.NH.C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2925). Schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Di-α-Bromdibutyryläthylendinaphtyldiamin $C_{30}H_{30}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_{10}H_7).CO.C_3H_6Br]_2$. Lange, vierseitige Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 232—234° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3266). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und heifsem Eisessig.

α-Bromisobuttersäurenaphtalid $C_{14}H_{14}BrNO = (CH_3)_2.CBr.CO.NH.C_{10}H_7$. Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 116° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2929). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Di-α-Bromdiisobutyryläthylendinaphtyldiamin $C_{30}H_{30}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_{10}H_7).CO.C_3H_6Br]_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3266).

Isovalerylnaphtalid $C_{15}H_{17}NO = C_5H_9O.NH.C_{10}H_7$. Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 125—126° (MELDOLA, FORSTER, *Proceed. chem. soc.* 118, 9).

Isovaleryl-2,4-Dinitronaphtalid $C_{15}H_{15}N_3O_5 = C_5H_9O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Man versetzt eine kaltgesättigte, eisessigsaure Lösung von Isovalerylnaphtalid mit (2 Mol.)

rauchender HNO_3, und erwärmt, nach mehrstündigem Stehen, 1/4 Stunde lang auf 70—80° (MELDOLA, FORSTER). — Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218°.

Naphtylcarbaminsäureäthylester (**Naphtylurethan**) $C_{13}H_{13}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 79° (HOFMANN, *B.* 3, 657).

Chloräthylester $C_{13}H_{12}ClNO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus $ClCO_2.C_2H_4Cl$ und α-Naphtylamin (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 18). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, mit verdünnter Kalilauge, das Anhydrid $C_{13}H_{11}NO_2$ und mit koncentrirter Kalilauge Aethoxylnaphtylamin.

Anhydrid $C_{13}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7.N\langle{CO.O \atop CH_2.CH_2}$. *B.* Aus dem Chloräthylester $C_{13}H_{12}ClNO_2$ und Kalilauge (OTTO). — Blättchen. Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

αβ-**Dichlorpropylester** $C_{14}H_{13}Cl_2NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93° (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 22).

Isopropylester $C_{14}H_{15}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.CH(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (SPICA, *G.* 17, 169).

s-Dichlorisopropylester $C_{14}H_{13}Cl_2NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.CH(CH_2Cl)_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 115° (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 20). Giebt mit Kalilauge die Verbindung $C_{14}H_{12}ClNO_2 = C_{10}H_7.N\langle{CO.O \atop CH_2.CH.CH_2Cl}$ (Blättchen; Schmelzp.: 118°).

Aethylennaphtylurethan $C_{28}H_{28}N_2O_4 = C_2H_4(N.C_{10}H_7.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylendinaphtyldiamin und Chlorameisenester (REUTER, *B.* 8, 25). — Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol.

Naphtylcarbonimid (**Naphtylisocyanat**) $C_{11}H_7NO = C_{10}H_7.N:CO$. *B.* Durch Destillation von Naphtylurethan mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 3, 658). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 269—270°.

Naphtylcarbamid (**Naphtylharnstoff**) $C_{11}H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von α-Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas (SCHIFF, *A.* 101, 90). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 150—160° (PAGLIANI, *B.* 12, 385). Durch Vermischen von Naphtylaminsulfat mit Kaliumcyanat wird nur gewöhnlicher Harnstoff erhalten (SCHIFF). — Glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 250°, ohne vorher zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol.

ab-m-Bromphenylnaphtylharnstoff $C_{17}H_{13}BrN_2O = NH(C_6H_4Br).CO.NH.C_{10}H_7$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 250° (H. RICHTER, *Dissertat.*).

Benzylnaphtylharnstoff $C_{18}H_{16}N_2O = NH(C_{10}H_7).CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus $C_6H_5.CH_2.NH.COCl$, gelöst in Alkohol, und α-Naphtylamin (KÜHN, RIESENFELD, *B.* 24, 3818). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°.

Dinaphtylcarbamid (**ab-Dinaphtylharnstoff**) $C_{21}H_{16}N_2O = CO(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalylnaphtalid (DELBOS, *A.* 64, 370; ZININ, *A.* 108, 229). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 150—160° (PAGLIANI, *B.* 12, 385). — Sehr kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Tetranitrodinaphtylharnstoff $C_{21}H_{12}N_6O_9 = CO[NH.C_{10}H_5(NO_2)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von α-Dinaphtylharnstoff mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, *Soc.* 61, 467). — Gelbes, unlösliches Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°.

α-**Naphtylcarbaminthiolsäuremethylster** $C_{12}H_{11}NSO = NH(C_{10}H_7).CO.SCH_3$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. α-Dinaphtylthioharnstoffmethylester $NH(C_{10}H_7).C(N.C_{10}H_7).SCH_3$ mit 5 Thln. Schwefelsäure (von 20%) (EVERS, *B.* 21, 970). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in verd. Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylenester $C_{13}H_{11}NSO = CO\langle{N.C_{10}H_7 \atop S.C_2H_4}$. Wie der Methylester (EVERS). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 102°.

α-**Naphtylcarbaminthiomilchsäure** $C_{14}H_{13}NSO_3 = C_{10}H_7.NH.CO.S.CH_2.CH_2.CO_2H$. Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 151° (LANGLET, *Privatmitth.*).

α-**Naphtyldiacitetrahydromazthin** $C_{14}H_{11}NSO_2 = C_{10}H_7.N\langle{CO.S \atop CO.CH_2}\rangle CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 173° (LANGLET). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

α-**Naphtyldithiocarbaminsäure** $NH(C_{10}H_7).CS.SH$. — $Ba(C_{11}H_8NS_2)_2$. *B.* Beim Stehen von *α*-Naphtylamin mit Alkohol, CS_2 und Aetzbarytlösung (Losanitsch, *B.* 24, 3028). — Nadeln. Unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen entsteht *α*-Dinaphtylthioharnstoff. — $Ni.\bar{A}_2$. Gelbbraune Nadeln. Löslich in Alkohol.

Methylester $C_{12}H_{11}NS_2 = NH(C_{10}H_7).CS_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) *α*-Dinaphtylthioharnstoffmethylester $NH(C_{10}H_7).C(N.C_{10}H_7).SCH_3$ mit (1 Mol.) CS_2 auf 180° (Evers, *B.* 21, 971). — Ziemlich leicht löslich in verdünntem heifsen Alkohol.

Aethylenester $C_{13}H_{11}NS_2 = CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N.C_{10}H_7}{\diagdown S.C_2H_4}$ (ring). *B.* Wie der Methylester (Evers). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich in Alkohol.

Naphtylsenföl $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7.N.CS$. *B.* Durch Destillation von ab-*α*-Dinaphtylthioharnstoff mit P_2O_5 (Hall, *J.* 1858, 350) oder Erhitzen mit Phosphorsäurelösung (spec. Gew. = 1,7) (Hofmann, *B.* 15, 986). — *D.* Man kocht 1 Thl. Dinaphtylthioharnstoff 10 Minuten lang mit 2½ Thln. Phosphorsäure (enthaltend 62—63% P_2O_5) (Mainzer, *B.* 16, 2017). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58° (Mainzer, 15, 1414; 53° (Evers, *B.* 21, 971). Leicht löslich in Aether, Benzol und heifsem Alkohol, viel weniger in Ligroïn. Verbindet sich mit Anilin u. a. Basen.

Naphtylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Man erwärmt eine wässerige Lösung von salzsaurem *α*-Naphtylamin mit Rhodanammonium im Wasserbade (Clermont, *Bl.* 26, 126). — Kleine, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Wenig löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

Acetalylnaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{22}N_2SO_2 = C_{10}H_7.NH.CS.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus *α*-Naphtylsenföl und Aminoacetal, gelöst in Alkohol (Marckwald, *B.* 25, 2371). — Feine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Aether, Eisessig und Ligroïn, schwerer in kaltem Alkohol.

Naphtylthiosinamin $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus *α*-Naphtylamin und Allylsenföl (Zinin, *A.* 84, 346). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 130° (Z.); 145° (Prager, *B.* 22, 3000). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Salzsäure, in N-*α*-Naphtylpropylenpseudothioharnstoff über.

N-*α*-Naphtylpropylenpseudothioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CH.S\diagdown}{CH_2.N\diagup}C.NH.C_{10}H_7$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen von (1 Thl.) *α*-Naphtylthiosinamin mit 5 Thln. konc. Salzsäure auf 100° (Prager, *B.* 22, 3001). — Rhombische Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol u. s. w. — Das Platinchloriddoppelsalz schmilzt bei 205—206°, unter Schäumen. — Das Pikrat schmilzt bei 192°.

Phenylnaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus Phenylsenföl und *α*-Naphtylamin (Hofmann, *J.* 1858, 350). Aus *α*-Naphtylsenföl und Anilin (Hall, *J.* 1858, 350). — Blätter, schwer löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 158 bis 159° (Mainzer, *B.* 15, 1414; 162—163° (Förster, *B.* 21, 1869). Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (von 34%) auf 150—160°, in Anilin, Naphtylamin, Phenylsenföl und Naphtylsenföl. Liefert mit Aethylenbromid zwei isomere Basen $C_{19}H_{16}N_2S$. Liefert mit CH_3J eine Base $C_{18}H_{16}N_2S$.

Base $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7.N:C(SCH_3).NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylnaphtylthioharnstoff und CH_3J (Förster, *B.* 21, 1870). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 96°.

Basen $C_{19}N_{16}N_2S$. a. *α-Base* $C_6H_5.N:C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N.C_{10}H_7}{\diagdown S.C_2H_4}$ (ring). *B.* Entsteht, neben der isomeren Base (s. u.) bei der Digestion von Phenylnaphtylthioharnstoff mit Aethylenbromid (Förster, *B.* 21, 1869). Man trennt die Basen durch Alkohol. Bei der Einwirkung von Anilin auf das Additionsprodukt von *α*-Naphtyldithiocarbaminsäureäthylenester und CH_3J (F.). — Nadeln. Schmelzp.: 184,5°. In Alkohol schwerer löslich als die *β*-Base. Liefert mit CS_2 Phenylsenföl und *α*-Naphtyldithiocarbaminsäureäthylenester. — $(C_{19}H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

b. *β-Base* $C_{10}H_7.N:C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N.C_6H_5}{\diagdown S.C_2H_4}$ (ring). *B.* Siehe die *α*-Base. — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5° (Förster, *B.* 21, 1870). — $(C_{19}H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

Tolylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = NH(C_6H_4.CH_3).CS.NH(C_{10}H_7)$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus Tolylsenföl und *α*-Naphtylamin oder aus *α*-Naphtylsenföl und o-Toluidin Mainzer, *B.* 15, 1416). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Zerfällt, beim

Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, in o-Toluidin, α-Naphtylamin, α-Naphtylsenföl und wenig o-Tolylsenföl.

b. ***p-Derivat.*** Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (Mainzer). Wird von konc. HCl bei 150° gespalten in p-Toluidin, α-Naphtylamin, p-Tolylsenföl und viel α-Naphtylsenföl.

ab-s-Benzylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = NH(CH_2.C_6H_5).CS.NH.C_{10}H_7$. Rhombische, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173° (Dixon, *Soc.* 59, 558).

p-Phenäthylnaphtylthioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = NH(C_6H_4.C_2H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus α-Naphtylsenföl und p-Aminoäthylbenzol (Mainzer, *B.* 16, 2023). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäure, in Aethylphenylsenföl, α-Naphtylsenföl, α-Naphtylamin und p-Aminoäthylbenzol.

s-Dinaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = CS(NH.C_{10}H_7)_2$. *D.* Durch Kochen von α-Naphtylamin mit CS_2 und absolutem Alkohol (Delbos, *A.* 64, 371; Berger, *B.* 12, 1860). — Sehr glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 203°; 207,5° (kor.) (Evers, *B.* 21. 963). Fast unlöslich in kaltem Aether, CS_2 und Benzol. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig.

Alkylderivate: Evers, *B.* 21, 964. **Methylderivat (Methyliminonaphtylcarbaminthiolsäuremethylester)** $C_{22}H_{18}N_2S = NH(C_{10}H_7).C(N.C_{10}H_7).S.CH_3$. *B.* Bei 7stündigem Erhitzen auf 100° gleicher Moleküle s-Dinaphtylthioharnstoff und CH_3J (E.). Man kocht das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser aus und fällt die Lösung mit Natron. — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, bei starkem Erhitzen, in Methylmerkaptan und Carbodinaphtylimid $C(N.C_{10}H_7)_2$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali erfolgt Spaltung in $CH_3.SH$ und $CO(NH.C_{10}H_7)_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 150° entsteht α-Dinaphtylguanidin. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 160° erfolgt Spaltung in α-Naphtylamin und den Ester $NH(C_{10}H_7).CO.SCH_3$. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 180° entstehen α-Naphtylsenföl und der Ester $NH(C_{10}H_7).CS_2.CH_3$. — $(C_{22}H_{18}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{22}H_{18}N_2S.HJ$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 174°.

Aethylderivat $C_{23}H_{20}N_2S = NH(C_{10}H_7).C(N.C_{10}H_7).S.C_2H_5$. *B.* Wie das Methylderivat (E.). – Feste Prismen. Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in heifsem Alkohol. — $(C_{23}H_{20}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln. — $C_{23}H_{20}N_2S.HJ$. Nadeln. Schmelzp.: 157°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Propylderivat $C_{24}H_{22}N_2S = C_{21}H_{15}N_2S.C_3H_7$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.: 95° (E.). — $(C_{24}H_{22}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylenderivat $C_{23}H_{18}N_2S = C_{10}H_7.N:C\langle{N.C_{10}H_7 \atop S.C_2H_4}\rangle$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 139° (Evers). Reichlich löslich in heifsem Alkohol. — $(C_{23}H_{18}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 200°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Acetylnaphtylthioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus α-Naphtylamin und Acetylrhodanid (Miquel, *Bl.* 28, 103). – Feine Nadeln. Schmelzp.: 198°. Löslich in 40 Thln. siedendem Alkohol, sehr wenig in Aether.

α-Naphtylhydroxylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2SO = C_{10}H_7.NH.CS.NH.OH$. *B.* Bei 1—2tägigem Stehen einer koncentrirten ätherischen Lösung von α-Naphtylsenföl mit einer konc. wässerigen Lösung von NH_3O (Voltmer, *B.* 24, 382). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in $CHCl_3$.

α-Naphtylbenzoxylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2SO = C_{10}H_7.NH.CS.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphtylsenföl und Benzylhydroxylamin (Voltmer, *B.* 24, 384). — Schmelzp.: 132—133°.

α-Dinaphtylthiohydantoïn $C_{22}H_{16}N_2SO = C_{10}H_7.N:C\langle{N(C_{10}H_7).CO \atop S \quad\quad CH_2}\rangle$. *B.* Beim Eintragen von ab-α-Dinaphtylthioharnstoff in geschmolzene Chloressigsäure (Evers, *B.* 21, 974). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkohol.

Methyl-α-Naphtylthiohydantoïn $C_{14}H_{12}N_2SO = CS\langle{N(C_{10}H_7).CO \atop NH \quad\quad CH.CH_3}\rangle$. *B.* Aus α-Naphtylsenföl, Alanin, KOH u. s. w. (Marckwald, Neumark, Stelzner, *B.* 24, 3282). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 242°. Schwer löslich.

α-Aethoxylbuttersäurenaphtalid $C_{16}H_{19}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben α-Dinaphtyl-2,4-Diäthyl-1,8-Diacipiperazin, aus α-Brombuttersäure-α-Naphtalid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2925). — Feine Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroïn.

α-Aethoxylisobuttersäurenaphtalid $C_{16}H_{19}NO_2 = (CH_3)_2C(OC_2H_5).CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Bromisobuttersäure-α-Naphtalid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2929). — Prismen. Schmelzp.: 74—76°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Naphtylaminocrotonsäureäthylester $C_{16}H_{17}NO_2 = CH_3.C(NH.C_{10}H_7):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Acetessigester mit (1 Mol.) α-Naphtylamin auf dem Wasserbade (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 531). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 45°. Zerfällt bei 240° heftig in Aethylalkohol und Naphto-Py-4-Oxychinaldin $C_{14}H_{11}NO$.

Verbindung $C_{16}H_{16}ClNO_2 = C_{10}H_7.N:C(CH_3).CHCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetessigsäureäthyletster und α-Naphtylamin (BENDER, *B.* 20, 2750). — Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 75°.

Naphtyliminomethylpropionylacetonitril $C_{16}H_{16}N_2 = C_2H_5.C(N.C_{10}H_7).CH(CH_3).CN$. *B.* Beim Kochen von α-Propionylpropionitril mit α-Naphtylamin (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 552). — Krystalle (aus Alkohol). — Schmelzp.: 70°; Siedep.: 425—430°. Wird von koncentrirter HCl erst bei 150° zerlegt in α-Naphtylamin und Propionylpropionitril

Naphtyloxaminsäure $C_{12}H_9NO_3 = OH.C_2O_2.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Der Aethylester dieser. Säure entsteht beim Kochen von Oxalsäurediäthylester mit α-Naphtylamin; setzt man dem Gemisch vorher Alkohol zu, so wird das Naphtylaminsalz der Säure gebildet (BALLO, *B.* 6, 247). — Die freie Säure bildet feine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. — $K.C_{12}H_8NO_3$. Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallpulver, in Wasser schwer löslich.

α-Naphtylaminsalz $C_{10}H_9N.C_{12}H_9NO_3$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 154°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, löslich in $CHCl_3$, CS_2, Aether.

Aethylester $C_{14}H_{13}NO_3 = C_{12}H_8NO_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106° (BALLO). Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Aether.

Oxalylnaphtalid $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Entsteht, neben Formonaphtalid $CHO.NH(C_{10}H_7)$, beim Erhitzen von oxalsaurem α-Naphtylamin auf 200° (ZININ, *A.* 108, 228). — Kleine Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, bei starkem Erhitzen, in CO und Carbonaphtalid.

Dinaphtyl-1,2-Diacipiperazin $C_{24}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_7.N\left\langle\begin{matrix}CO.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 180° von 1 Mol. Aethylendi-s-Naphtyldiamin mit 4 Mol. entwässerter Oxalsäure (BISCHOFF, *B.* 25, 2948). — Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 281 bis 283°. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

α-Dinaphtylparabansäure $C_{23}H_{14}N_2O_3 = CO(N.C_{10}H_7)_2.C_2O_2$. *B.* Man leitet Cyan in eine alkoholische Lösung von α-Dinaphtylthioharnstoffmethylester $NH(C_{10}H_7).C(N.C_{10}H_7).SCH_3$ und zerlegt das gebildete Produkt durch HCl (EVERS, *B.* 21, 973). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 246°. Reichlich löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether.

Succinnaphtylamidsäure $C_{14}H_{13}NO_3 = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B* Man löst Succinnaphtil in warmer Kalilauge und fällt durch Salzsäure (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* 248, 158). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol) oder Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 171°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Spaltet sich bei höherer Temperatur in Succinnaphtil und H_2O.

Succinnaphtil $C_{14}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt 12 Stunden lang ein Gemisch gleicher Moleküle Bernsteinsäure und Naphtylamin auf 100°, wäscht das Produkt erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Sodalösung und kocht es schliefslich mit Alkohol aus. Hierbei geht Succinnaphtyl in Lösung, während Succinnaphtalid ungelöst bleibt (HÜBNER, *A.* 200, 381). Beim Erhitzen von α-Naphtylaminsulfonsäure mit Bernsteinsäure auf 200° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* 248, 158). — Nadeln. Schmelzp.: 152°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Succindinitronaphtil $C_{14}H_9N_3O_6 = C_4H_4O_2.N.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Durch Auflösen von Succinnaphtil in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÜBNER). — Graugelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

Succinnaphtalid $C_{24}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Siehe Succinnaphtil (Hübner). — Zarte Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 285°. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, schwer in Eisessig.

Succintetranitronaphtalid $C_{24}H_{16}N_6O_{10} = C_4H_4O_2[NH.C_{10}H_5(NO_2)_2]_2$. *B.* Das mit Eisessig zu einem Schlamm angerührte Succinnaphtalid wird in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) eingetragen, so lange noch Lösung erfolgt. Nach einstündigem Stehen fällt man mit Wasser und kocht den Niederschlag mit Eisessig, wobei das Tetranitroderivat sich löst, und das Oktonitroderivat zurück bleibt (Hübner). — Zarte, gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 225°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Succinoktonitronaphtalid $C_{24}H_{12}N_{10}O_{18} = C_4H_4O_2[NH.C_{10}H_3(NO_2)_4]_2$. *B.* Siehe das Tetranitroderivat (Hübner). — Mikrokrystallinische, gelbliche Masse. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 256°. Unlöslich in kochendem Eisessig.

Fumarsäurenaphtalid $C_{24}H_{18}N_2O_2 = C_4H_2O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. Krystallpulver (aus Anilin). Bleibt bei 300° unverändert (Bischoff, *B.* 24, 2005). Unlöslich.

Pseudoitakonnaphtilsäure $C_{15}H_{13}NO_3 = NH(C_{10}H_7).C_5H_4O_2.OH$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. (1 Mol.) Itakonsäure mit (1 Mol.) α-Naphtylamin und 10 Thln. Wasser (Scharfenberg, *A.* 254, 151). — Krystallpulver. Schmelzp.: 205—206°. Sehr wenig löslich in Aether und $CHCl_3$.

Citrakonnaphtil $C_{15}H_{11}NO_2 = C_5H_4O_2:N.C_{10}H_7$. *B.* Durch halbstündiges Erhitzen auf 140—150° gleicher Moleküle Citrakonsäure und α-Naphtylamin (Morawski, Gläser, *M.* 9, 287). — Gelbe, rhombische (Vrba, *M.* 9, 288) Krystalle (aus 1 Thl. Eisessig + 2 Thln. Aceton); Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Siedet oberhalb 360° unter spurenweiser Zersetzung. Löst sich bei 25° in 146,3 Thln. und bei Siedehitze in 8,69 Thln. Alkohol (von 90,25 Gewichtsproc.).

4-Bromcitrakonbromnaphtil $C_{15}H_9Br_2NO_2 = C_5H_3BrO_2:N.C_{10}H_6Br$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol. Citrakonnaphtil in (10 Thln.) Eisessig mit 2 Mol. Brom (Morawski, Gläsee, *M.* 9, 290). — Glänzende, monokline (Vrba, *M.* 9, 291) Säulen. Schmelzp.: 199°. Ziemlich leicht löslich in Aceton.

α-Naphtylaminalloxan $C_{14}H_{11}N_3O_4 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_{10}H_6.NH_2$ (?). *B.* Beim Eintragen von α-Naphtylamin in eine heifse, wässerige Alloxanlösung (Pellizzari, *G.* 17, 410). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren und in NH_3; löst sich in Kalilauge, dabei in NH_3 und eine Säure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ zerfallend.

Säure $C_{14}H_{10}N_2O_5 = C_{14}H_8N_2O_4 + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von α-Naphtylaminalloxan in kalter, verdünnter Kalilauge (Pellizzari, *G.* 17, 411). $C_{14}H_{11}N_3O_4 + H_2O = C_{14}H_{10}N_2O_5 + NH_3$. Man fällt die Lösung durch HCl. — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Verliert bei 110° 1 Mol. H_2O; der Rückstand, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, entspricht wieder der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_5$. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Beim Kochen mit Kalilauge werden CO_2 und NH_3 abgespalten.

Aepfelsäurenaphtalid $C_{24}H_{20}N_2O_3 = C_{10}H_7.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 205° (Bischoff, Nastvogel, *B.* 23, 2046). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Acetylderivat $C_{26}H_{22}N_2O_4 = C_{24}H_{19}N_2O_3(C_2H_3O)$. Schmilzt nicht bei 232° (Bischoff, Nastvogel, *B.* 23, 2046; 24, 2005). Löslich in Alkohol. Zerfällt oberhalb 240° in Essigsäure und Fumarsäurenaphtalid.

Citrodinaphtylamidsäure $C_{26}H_{22}N_2O_5 = OH.C_3H_4(CO_2H)(CO.NH.C_{10}H_7)_2$. *B* Bei 6stündigem Erhitzen auf 160° von Citrodinaphtylamid $C_{26}H_{20}N_2O_4$ mit überschüssigem, koncentrirtem NH_3 (Hecht, *B.* 19, 2617). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. — $Ag.C_{26}H_{21}N_2O_5$. Schwer löslich in Wasser.

Citrodinaphtylamid $C_{26}H_{20}N_2O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_{10}H_7)\left\langle\begin{matrix}CO.N.C_{10}H_7\\ \diagup \\CO\end{matrix}\right.$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 140—150° von Citronensäure mit α-Naphtylamin (Hecht). — Sechsseitige Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton; unlöslich in Salzsäure.

Citrotrinaphtylamid $C_{36}H_{29}N_3O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_{10}H_7)_3$. *B.* Man erhitzt Citrodinaphtylamid mit α-Naphtylamin auf 150—170° (Hecht). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert.

Naphtalinsulfonsäurenaphtalide $C_{20}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_{10}H_7)$. a. ***Naphtalid der α-Sulfonsäure.*** Kleine Nadeln. Schmelzp.: 82° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

b. ***Naphtalid der β-Sulfonsäure.*** Nadeln. Schmelzp.: 177,5° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

α-Naphtalidosäuren. **α-Naphtylglycin** $C_{12}H_{11}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus α-Naphtylamin und Chloressigsäure (FORTE, *G.* 19, 361; JOLLES, *B.* 22, 2372; BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1808). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 192° (F.); 198—199° (B., N.). Elektr. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 642. Sehr schwer löslich in Wasser, Ligroïn und Aether, leicht in Aceton. Reducirt Silberlösung. Geht bei 230° in das Anhydrid über. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser) (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 11, 379). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen. — $Cu\bar{A}_2$. Rothbrauner Niederschlag. — $Ag.C_{12}H_{10}NO_2 + H_2O$. Silberglänzende Blättchen (JOLLES).

Aethylester $C_{14}H_{15}NO_2 = C_{10}H_7.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 99 g α-Naphtylamin mit 50 g Chloressigsäureäthylester und 45 g entwässerter Soda (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2290). — Oel. Siedep.: 244° bei 5 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{14}H_{13}NO_3 = C_2H_3O.N(C_{10}H_7).CH_2.CO_2H$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 154° (FORTE, *G.* 19, 364; 156° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2292). Elektr. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 643. Schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismatische Nadeln.

Anhydrid $C_{24}H_{20}N_2O_3 = (C_{12}H_{10}NO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphtylglycin auf 230° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1808; 25, 2293). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 273°. Unlöslich in Aether, Ligroïn, Alkalien und Säuren. Beim Kochen mit Natrium und Fuselöl entsteht Naphtylglycin.

α-Naphtalid $C_{22}H_{18}N_2O = C_{10}H_7.NH.CH_2.CO.NH.C_{10}H_7$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2295). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und heifsem Aether, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in kaltem Aether und Ligroïn. Mit Chloressigester und Natriumisoamylat entsteht α-Dinaphtyl-αγ-Diacipiperazin.

Di-α-Naphtylacipiperazin $C_{24}H_{20}N_2O = C_{10}H_7.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Durch Reduktion von Di-α-Naphtyl-1,2-Diacipiperazin mit Zinkstaub und Eisessig (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2934). — Pulver (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Schwer löslich in Ligroïn.

Dinaphtyldiacidihydropiazin (**α-Dinaphtyl-αγ-Diacipiperazin**) $C_{24}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_7.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Chloracetylnaphtalid mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 437). Aus α-Naphtylglycin mit Essigsäureanhydrid bei 200° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 2008). Aus α-Naphtylglycin-α-Naphtalid, Chloressigester und Natriumisoamylat (B., H., *B.* 25, 2295). — Glänzende, dünne Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 274—275°. Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht α-Naphtylglycinyl-α-Naphtylaminoessigester.

α-Naphtylglycinyl-α-Naphtylaminoessigsäureäthylester $C_{26}H_{24}N_2O_3 = C_{10}H_7.NH.CH_2.CO.N(C_{10}H_7).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von α-Dinaphtyl-αγ-Diacipiperazin mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2292). — Pulver. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Naphtyliminodiessigsäure $C_{14}H_{13}NO_4 = C_{10}H_7.N(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 140° von (1 Mol.) α-Naphtylglycin mit (1 Mol.) Monochloressigsäure und (1½ Mol.) entwässerter Soda (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 2004). — Schmelzp.: 133—133,5°. Elektr. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 645. Krystallisirt (aus Benzol) mit 1 Mol. C_6H_6. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, schwer in Benzol und Ligroïn.

Mono-α-Naphtalid $C_{24}H_{20}N_2O_3 = C_{10}H_7N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO.NH.C_{10}H_7\end{matrix}\right.$. Schmelzp.: 197 bis 199° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 2005).

Di-α-Naphtalid $C_{34}H_{27}N_3O_2 = C_{12}H_{11}N(CO.NH.C_{10}H_7)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 200 bis 202° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER). Schwer löslich in Ligroïn.

α-Naphtylaminopropionsäure $C_{13}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 86 g α-Naphtylamin mit 46 g α-Brompropionsäure und 1 l Wasser (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2309). Der Aethylester entsteht bei einstündigem Erhitzen

auf 165° von 39,5 g α-Naphtylamin mit 25 g α-Brompropionsäureäthylester (B., H.). — Schüppchen (aus Benzol). Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bei der Destillation entsteht Aethyl-α-Naphtylamin.

Aethylester $C_{15}H_{17}NO_2 = C_{13}H_{12}NO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (BISCHOFF, HAUSDÖRFER). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 65,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Dinaphtyl-2,4-Dimethyl-1,3-Diacipiperazin $C_{26}H_{22}N_2O_2 = C_{10}H_7.N\langle{CO.CH(CH_3) \atop CH(CH_3).CO}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{11}H_{11}NO$ (s. u.) und einem bei 140° schmelzenden Körper, aus α-Brompropionsäure-α-Naphtalid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2922). — Schiefe Täfelchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 220—224°. Schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Körper $C_{11}H_{11}NO_2$. *B.* Siehe Dinaphtyldimethyldiacipiperazin (TIGERSTEDT). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 207—209°. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$.

α-Naphtylamin-α-Cyanpropionsäureäthylester $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C(CN)(NH.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 12stündigem Erwärmen auf 80° von α-Cyanmilchsäureester $CH_3.C(CN)(OH).CO_2.C_2H_5$ mit α-Naphtylamin (GERSON, *B.* 19, 2968). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

α-Naphtylaminobuttersäure $C_{14}H_{15}NO_2$. a. ***Normalbuttersäurederivat*** $C_{10}H_7.NH.CH(C_2H_5).CO_2H$. Schiefwinkelige Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei 126° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2323). Unlöslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{16}H_{19}NO_2 = C_{14}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Seideglänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (BISCHOFF, MINTZ). Schwer löslich in Ligroïn.

b. ***Naphtylaminoisobuttersäure*** $C_{10}H_7.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$. Sechsseitige Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 146° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2346). Unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen wird α-Naphtylamin abgespalten.

Aethylester $C_{16}H_{19}NO_2 = C_{14}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76,5°. Siedep.: 200—220° bei 15 mm (BISCHOFF, MINTZ).

Acetylderivat $C_{16}H_{17}NO_3 = C_{10}H_7.N(C_2H_3O).C(CH_3)_2.CO_2H$. Schiefe Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 246° (BISCHOFF, MINTZ). Unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Dinaphtyl-2,4-Diäthyl-1,3-Diacipiperazin $C_{28}H_{26}N_2O_2 = C_{10}H_7.N\langle{CO.CH(C_2H_5) \atop CH(C_2H_5).CO}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Brombuttersäure-α-Naphtalid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2925). — Krystallmasse. Schmelzp.: 287—289°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

α-Naphtylaminobernsteinsäure $C_{14}H_{13}NO_4 = {C_{10}H_7.NH.CH.CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$. *B.* Siehe den Diäthylester (s. u.) (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 966). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — $Na_2.C_{14}H_{11}NO_4$. — $K_2.\bar{A}$. Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}$. Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{21}NO_4 = C_{14}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt (1 Mol.) Brombernsteinsäurediäthylester mit (etwas mehr als 2 Mol.) α-Naphtylamin einige Minuten lang auf 100° (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 965). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Aether, Ligroïn, Aceton und Benzol. Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Kali entstehen Fumarsäure und α-Naphtylamin.

α-Naphtylaminosuccinnaphtylamidsäure-Aethylester $C_{26}H_{24}N_2O_3 = {C_{10}H_7.NH.CH.CO_2.C_2H_5 \atop CH_2.CO.NH.C_{10}H_7}$. *B.* Entsteht, neben α-Naphtylaminobernsteinsäurediäthylester und α-Naphtylaminobernsteinsäurenaphtylamid, bei 3—5 stündigem Erhitzen auf 140—150° von (1 Mol.) Brombernsteinsäurediäthylester mit (4 Mol.) α-Naphtylamin (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 968). Beim Behandeln des, mit Aether und salzsäurehaltigem Wasser gewaschenen, Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol löst sich α-Naphtylaminobernsteinsäurenaphtylamid, während Naphtylaminosuccinnaphtylamidsäureäthylester zurückbleibt. — Grünes Krystallpulver. Schmilzt, gegen 223°, unter Zersetzung.

α-Naphtylaminobernsteinsäurenaphtylamid $C_{34}H_{27}N_3O_2 = C_{10}H_7.NH.C_2H_3(CO.NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus (4 Mol.) α-Naphtylamin und (1 Mol.) Brombernsteinsäurediäthylester bei 140—150° (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 968). — Silberglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt, bei 276—277°, unter Zersetzung.

α-Naphtylaminoisosuccinamidsäureäthylester $C_{16}H_{18}N_2O_3 = CH_3.C(CO.NH_2).(NH.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man löst α-Naphtylamin-α-Cyanpropionsäureäthylester in Vitriolöl, verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser und neutralisirt mit NH_3 (GERSON, *B.* 19, 2969). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem mit grüner Fluorescenz; leicht in Alkohol und Aether.

Säurederivate des β-Naphtylamins. **Thionyl-β-Naphtylamin** $C_{10}H_7.N:SO$. *B.* Aus 15 g β-Naphtylamin, 150 g Benzol und 12 g $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* 274, 255). — Feine gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53°.

Thionyl-1-Brom-2-Naphtylamin $C_{10}H_6Br.N:SO$. *B.* Aus 10 g 1-Brom-2-Naphtylamin, gelöst in 100 g heifsem Benzol, und 7 g $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* 274, 257). — Lange, gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Orthophosphorsäurenaphtalid $C_{30}H_{24}N_3PO = PO(NHC_{10}H_7)_3$. *B.* Wie bei dem entsprechenden α-Naphtylaminderivat (RUDERT, *B.* 26, 573). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Dichlorsilicondinaphtyldiamid $C_{20}H_{16}Cl_2N_2Si_2 = SiCl_2(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von $SiCl_4$ in eine Benzollösung von β-Naphtylamin (HARDEN, *Soc.* 51, 45). — Pulver. Verhält sich wie die analoge Anilinverbindung.

Silicotetranaphtylamid $C_{40}H_{32}N_4Si = Si(NH.C_{10}H_7)_4$. *B.* Wie die analoge Anilinverbindung (REYNOLDS, *Soc.* 55, 481). — Krystallinisch.

Formonaphtalid $C_{11}H_9NO = CHO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch Digeriren von Ameisensäureäthylester mit β-Naphtylamin und Alkohol (COSINER, *B.* 14, 58). — *D.* Man kocht 2 Thle. Naphtylamin mit 1,5 Thln. Ameisensäure (spec. Gew. = 1,2) (LIEBERMANN, JACOBSEN, *A.* 211, 42). — Blättchen. Schmelzp.: 129° (L., J.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, weniger in Aether, schwer in heifsem Wasser.

Phenyl-β-Naphtylharnstoffchlorid $C_{17}H_{12}ClNO = C_6H_5.N(C_{10}H_7).CClO$. *B.* Aus Phenyl-β-naphtylamin, gelöst in Benzol und $COCl_2$ (KYM, *B.* 23, 425; 23, 1540; vergl. KÜHN, LANDAU, *B.* 23, 811). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

Dinaphtylharnstoffchlorid $C_{21}H_{14}ClNO = (C_{10}H_7)_2N.CClO$. *B.* Bei 1½stündigem Erhitzen auf 150—160° gleicher Moleküle β-Dinaphtylamin und $COCl_2$ (KYM, *B.* 23, 428; KÜHN, LANDAU, *B.* 23, 811, 2162). — Blumenkohlartige Masse (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 173°. Unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in kaltem Eisessig, leicht in Benzol.

Acetnaphtalid $C_{12}H_{11}NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Eisessig und Ammoniumacetat auf 270—280° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2343). — Blättchen (aus Alkohol) (LIEBERMANN, JACOBSEN). Schmelzp.: 132° (COSINER). Wird von verdünnter Schwefelsäure oder 6 procentiger Salzsäure, bei Siedehitze, viel leichter verseift, als durch verdünnte wässerige Alkalien (CALM, *B.* 15, 612). Liefert, beim Erhitzen mit β-Naphtol auf 270—280°, β-Dinaphtylamin.

Diacetyläthylendinaphtyldiamin $C_{26}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4[N(C_{10}H_7).CO.CH_3]_2$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3268). Schwer löslich in Aether und Aceton, unlöslich in Ligroïn.

Dibromdiacetyläthylendinaphtyldiamin $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_{10}H_7).CO.CH_2Br]_2$. Mikroskopische Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 144° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroïn.

Thiacetnaphtalid $C_{12}H_{11}NS = CH_3.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Beim Zusammenschmelzen, in kleinen Portionen, von (5 Thln.) β-Acetnaphtalid mit (3 Thln.) P_2S_5 (SÜLLWALD, *B.* 21, 2627). — Krystallisirt, aus Alkohol, beim raschen Erkalten, in Nadeln, die in der Mutterlauge allmählich in Tafeln übergehen. Schmelzp.: 145—146°. Liefert, mit Ferridcyankalium, in alkalischer Lösung, Aethenylaminothionaphtol $C_{12}H_9NS$.

Acet-1-Chlor-2-Naphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von β-Acetnaphtalid in verd. Essigsäure (CLEVE, *B.* 20, 1989). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_{10}Cl_5NO = C_{12}H_{10}ClNO.Cl_4$. Säulen oder Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 140—145° unter Zersetzung (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 59). Wird von Alkohol zersetzt.

Acet-5.8-Dichlor-2-Naphtalid $C_{12}H_9Cl_2NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Cl_2$. Grofse Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 209° (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 60).

Acetbromnaphtalide $C_{12}H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$. a. ***1-Bromderivat.*** *D.* Durch Bromiren von Acet-β-Naphtalid (COSINER, *B.* 14, 59). — Nadeln. Schmelzp.: 140° (LELLMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 3154).

Diacet-1-Brom-2-Naphtalid $C_{14}H_{12}BrNO_2 = N(C_2H_3O)_2.C_{10}H_6Br$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 48).

b. ***3-Bromderivat.*** *B.* Aus 3-2-Bromnaphtylamin und Essigsäureanhydrid (MELDOLA, *Soc.* 47, 509). — Nadeln. Schmelzp.: 186,5°.

Acetdibromnaphtalid $C_{12}H_9Br_2NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br_2$. a. ***1,4-Derivat.*** *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine kalte, essigsaure Lösung von 2-Acet-4-Bromnaphtalid (MELDOLA, *Soc.* 47, 511). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°.

b. ***1,6-Derivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 208° (LAWSON, *B.* 18, 2424); 212° (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 49).

Diacetylderivat $C_{14}H_{11}Br_2NO_2 = (C_2H_3O)_2.N.C_{10}H_5Br_2$. Glasglänzende Prismen und Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180° (CLAUS, PHILIPSON).

Acet-1,3,6-Tribromnaphtalid $C_{12}H_8Br_3NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_4Br_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 250—251° (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 56).

Diacetylderivat $C_{14}H_{10}Br_3NO_2 = (C_2H_3O)_2N.C_{10}H_4Br_3$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159° (CLAUS, PHILIPSON).

Acettetrabromnaphtalid $C_{12}H_7Br_4NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_3Br_4$. *B.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Acetbromnaphtalid mit (1 Mol.) Brom (MELDOLA, *Soc.* 43, 8). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 138°. Reichlich löslich in warmem Alkohol, wenig in kaltem. Wird durch Kochen mit koncentrirter Kalilauge nicht verseift.

Acetchlorbromnaphtalid $C_{12}H_9ClBrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6ClBr$. a. ***1-Chlor-4-Bromderivat.*** Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 218° (MELDOLA, DESCH, *Soc.* 61, 769).

b. ***1-Chlor-6-Bromderivat.*** *B.* Beim Bromiren von 1-Chlor-2-Acetnaphtalid (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 24 [2] 749). — Schmelzp.: 216°.

1-Jod-4-Brom-2-Acetnaphtalid $C_{12}H_9BrJNO = C_{10}H_5BrJ.NH(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (MELDOLA, DESCH, *Soc.* 61, 767).

Acetnitronaphtalid $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. a. ***3-Nitroderivat.*** *D.* Man giefst tropfenweise und unter Abkühlung je 2,25 g abgeblasene, rauchende Salpetersäure in ein Gemenge von 4,5 g Acet-β-Naphtalid und 6 g Eisessig, lässt 1 Tag kalt stehen, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Aether und krystallisirt sie mehrmals aus Alkohol um (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 45). — Lange, gelbe Nadeln oder Säulen. Trimetrische Krystalle (KLEIN, *B.* 19, 805). Schmelzp.: 123,5°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwerer in Aether und Ligroïn. Löst sich sehr leicht in koncentrirter Kalilauge und wird dadurch rasch in Nitronaphtylamin und Essigsäure gespalten (KLEEMANN, *B.* 19, 338). Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3 und Nitro-β-Naphtol. Giebt mit Zinnchlorür eine Amidinbase $C_{10}H_6N_2.C_2H_3$.

b. ***5-Nitroderivat.*** Dicke, braungelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol); gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 185,5° (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* 25, 2078). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol.

c. ***8-Nitroderivat.*** Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 195,5° (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* 25, 2081). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig.

Acetdinitronaphtalid $C_{12}H_9N_3O_5 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. Beim Behandeln von β-Acetnaphtalid mit rauch. HNO_3 entstehen zwei Dinitroderivate (MASCHKE, *J.* 1868, 868). Das α-Derivat schmilzt bei 185° und löst sich in Alkohol; — das β-Derivat schmilzt bei 235° und ist in Alkohol unlöslich.

Acetylphenylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)(C_6H_5)$. *B.* Aus Phenyl-β-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid (STREIFF, *A.* 209, 157). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Acet-p-Tolylnaphtalid $C_{19}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Tolylnaphtylamin und Essigsäureanhydrid (E. FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2079). — Kurze, dicke Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 85°. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetdinaphtalid $C_{22}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)_2$. a. ***αβ-Derivat.*** *B.* Aus αβ-Dinaphtylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* 16, 19). — Dicke, sternförmig gruppirte Nadeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 124,5—125°.

b. ***ββ-Derivat.*** *B.* Aus ββ-Dinaphtylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* 16, 20). — Kleine Nadeln oder Warzen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 114—115°. Reichlich löslich in warmem Benzol, Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn.

α-Brompropionsäurenaphtalid $C_{13}H_{12}BrNO = CH_3.CHBr.CO.NH.C_{10}H_7$. Perlmutterglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2922). Schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Di-α-Brompropionyläthylendinaphtyldiamin $C_{28}H_{26}Br_2N_2O_2 = C_2H_4.N(C_{10}H_7).CO.C_2H_4Br]_2$. Schmelzp.: 196—197° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3269). Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in dünnen Säulen.

α-Brombuttersäurenaphtalid $C_{14}H_{14}BrNO = CH_3.CH_2.CHBr.CO.NH.C_{10}H_7$. Feine Nädelchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 134° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2926). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Di-α-Bromdibutyryläthylendinaphtyldiamin $C_{30}H_{30}Br_2N_2O_2 = C_2H_4[N(C_{10}H_7).CO.C_3H_6Br]_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 180° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3270).

α-Bromisobuttersäurenaphtalid $C_{14}H_{14}BrNO = (CH_3)_2CBr.CO.NH.C_{10}H_7$. Stäbchen (aus Benzol). Schmelzp.: 135° (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2930). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Isovalerylnaphtalid $C_{15}H_{17}NO = C_5H_9O.NH.C_{10}H_7$. Lange, glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 138,5° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 404).

β-Naphtylcarbamidsäure $NH(C_{10}H_7).CO_2H$. **Aethylester, Naphtylurethan** $C_{13}H_{13}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureester und β-Naphtylamin (in Aether gelöst) (COSINER, *B.* 14, 60). — Nadeln. Schmelzp.: 73°. Unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Chloräthylester $C_{13}H_{12}ClNO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.CH_2.CH_2Cl$. Blättchen. Schmelzp.: 98° (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 18). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{13}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7.N\left\langle\begin{matrix}CO\\C_2H_4\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Aus dem Chloräthylester $C_{13}H_{12}ClNO_2$ (s. o.) und Kalilauge (1:2) (OTTO). — Tafeln. Schmelzp.: 189°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether.

αβ-Dichlorpropylester $C_{14}H_{13}Cl_2NO_2 = C_{11}H_8NO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 22).

Isopropylester $C_{14}H_{15}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.CH(CH_3)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 70° (SPICA, *G.* 17, 170).

s-Dichlorisopropylester $C_{14}H_{13}Cl_2NO_2 = C_{11}H_8NO_2.CH(CH_2Cl)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 101° (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 20). Liefert, mit Kalilauge, die **Verbindung** $C_{14}H_{12}ClNO_2 = C_{10}H_7.N\left\langle\begin{matrix}CO.O\\CH_2.\dot{C}H.CH_2Cl\end{matrix}\right.$ (Nadeln; Schmelzp.: 107°).

Phenylnaphtylcarbamidsäure $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7.N(C_6H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{10}H_7.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Phenyl-β-Naphtylcarbamidsäurechlorid, gelöst in Alkohol, und Natriumäthylat (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2919). — Seideglänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in kaltem Benzol.

Phenylester $C_{23}H_{17}NO_2 = C_{10}H_7.N(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2919). 1 Thl. löst sich bei 17° in 278 Thln. Alkohol von 96% und in 43,4 Thln. Benzol. Sehr schwer löslich in Aether, schwer in kaltem Eisessig.

ββ-Dinaphtylcarbamidsäuremethylester $C_{22}H_{17}NO_2 = N(C_{10}H_7)_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus β-Dinaphtylamin und Chlorameisensäuremethylester bei 150° (RIS, *B.* 20, 2620). — Krystallisirt aus Benzol, mit ½ Mol. Benzol, in Warzen, die bei 94° das Benzol verlieren und dann bei 113—114° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Naphtylharnstoff $C_{11}H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Durch Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem β-Naphtylamin auf 150° (COSINER, *B.* 14, 62). — Nadeln. Erweicht gegen 200° und schmilzt bei 287°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol.

Phenylnaphtylharnstoff $C_{17}H_{14}N_2O$. a. ***ab-Derivat*** $(C_6H_5).NH.CO.NH(C_{10}H_7)$. Kurze, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—221° (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2567).

b. ***aa-Derivat*** $C_6H_5.N(C_{10}H_7).CO.NH_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 135° von Phenyl-β-Naphtylharnstoffchlorid $C_6H_5.N(C_{10}H_7).CClO$ mit alkoholischem Ammoniak (KYM, *B.* 23, 425). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—190°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Diphenyl-β-Naphtylharnstoff $C_{23}H_{18}N_2O = C_6H_5.N(C_{10}H_7)CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus $C_6H_5.N(C_{10}H_7).CClO$ und Anilin bei 130° (KYM, *B.* 23, 426). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Eisessig, leicht in Benzol. Beim Kochen mit Anilin entstehen ab-Diphenylharnstoff und Phenyl-β-Naphtylamin.

Triphenyl-β-Naphtylharnstoff $C_{29}H_{22}N_2O = C_{10}H_7.N(C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenyl-β-Naphtylcarbamidsäurechlorid und Diphenylamin bei 240° (PASCHKOWETZKY, *B.* 24,

2922). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol.

Dinaphtylharnstoff $C_{21}H_{16}N_2O$. a. ***aa-Derivat*** $NH_2.CO.N(C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus β-$(C_{10}H_7)_2N.CClO$ und alkoholischem Ammoniak bei 140° (Kym, *B.* 23, 428). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

b. ***ab-Derivat*** $CO(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Carbodinaphtylimid mit wässerigem Alkohol; aus ab-β-Dinaphtylthioharnstoff, Alkohol und HgO (Huhn, *B.* 19, 2406). — Nadeln. Schmelzp.: 293°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tetranitrodinaphtylharnstoff $C_{21}H_{12}N_6O_9 = CO[NH.C_{10}H_5(NO_2)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von β-Dinaphtylharnstoff mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) (Perkin, *Soc.* 61, 467). — Gelbes, unlösliches Krystallpulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Phenyldinaphtylharnstoff $C_{27}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.N(C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus $\beta\beta$-Dinaphtylamin und Phenylcarbonimid (Gebhardt, *B.* 17, 3039). Aus $(\beta$-$C_{10}H_7)_2N.CClO$ und Anilin bei 130° (Kym, *B.* 23, 429). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (G.); 181—182° (K.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Beim Kochen mit Anilin entstehen β-Dinaphtylamin und Carbanilid.

Diphenyldinaphtylharnstoff $C_{33}H_{24}N_2O$. a. ***aa-Diphenylderivat*** $N(C_6H_5)_2.CO.N(C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus (3 g) Diphenylcarbamidsäurechlorid und (3,5 g) β-Dinaphtylamin bei 220° oder aus β-Dinaphtylcarbamidsäurechlorid und Diphenylamin bei 260° (Paschkowetzky, *B.* 24, 2923). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***ab-Diphenylderivat*** $CO[N(C_6H_5)C_{10}H_7]_2$. *B.* Aus Phenyl-β-Naphtylcarbamidsäurechlorid und Phenyl-β-Naphtylamin bei 240—260° (Paschkowetzky, *B.* 24, 2920). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 102 Thln. Alkohol von 96% und in 17 Thln. Benzol. Schwer löslich in kaltem Aether. Konc. Salzsäure spaltet bei 250° in Phenylnaphtylamin, Anilin, β-Naphtol und CO_2. Konc. Kalilauge ist bei 260° ohne Einwirkung.

Phenyl-β-Trinaphtylharnstoff $C_{37}H_{26}N_2O = C_{10}H_7.N(C_6H_5).CO.N(C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus β-Dinaphtylcarbamidsäurechlorid und Phenyl-β-Naphtylamin bei 270° (Paschkowetzky, *B.* 24, 2924). — Feine Kryställchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 168°. 1 Thl. löst sich bei 16° in 109,5 Thln. Alkohol von 96% und in 22 Thln. Benzol. Schwer löslich in Aether und Eisessig.

β-**Tetranaphtylharnstoff** $C_{41}H_{28}N_2O = CO[N(C_{10}H_7)_2]_2$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 260° von (2 g) β-Dinaphtylamin mit (2,5 g) $(C_{10}H_7)_2N.COCl$ (Kym, *B.* 23, 1542). Man löst die Schmelze in siedendem Xylol und löst die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle in siedendem Benzol. Beim Einleiten von HCl-Gas in die erkaltete Benzollösung wird unangegriffenes β-Dinaphtylamin gefällt. — Glänzende Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 294—295° (K.); 287—288° (Kühn, Landau, *B.* 23, 2162). Unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig; ziemlich leicht löslich in kaltemBenzol.

Propylendi-β-Naphtylharnstoff $C_{24}H_{20}N_2O = CO\left\langle\begin{matrix}N(C_{10}H_7).CH.CH_3\\N(C_{10}H_7).CH_2\end{matrix}\right.$. Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 157° (Trapesonzjanz, *B.* 25, 3280). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Naphtylthiourethan $C_{13}H_{13}NSO = NH(C_{10}H_7).CS.OC_2H_5$. *B.* Aus β-Naphtylsenföl und Alkohol bei 130° (Cosiner). — Nadeln, Prismen oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 96—97°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien. $KMnO_4$ erzeugt Carbaminothionaphtoläthyläther $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\right\rangle C.OC_2H_5$. — $Ag.C_{13}H_{12}NSO$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Urethans, durch ammoniakalische Silberlösung, als käsiger Niederschlag erhalten.

β-**Naphtylthiocarbamidmilchsäure** $C_{14}H_{13}NSO_3 = NH(C_{10}H_7).CO.SCH_2.CH_2.CO_2H$. In Alkohol weniger löslich als das isomere α-Derivat (Langlet, *Privatmitth.*).

β-**Naphtyldiacitetrahydromazthin** $C_{14}H_{11}NSO_2 = C_{10}H_7.N\left\langle\begin{matrix}CO\quad S\\CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 197° (Langlet).

Naphtyldithiocarbaminsäure $C_{11}H_9NS_2 = C_{10}H_7.NH.CS.SH$. — $Ba.(C_{11}H_8NS_2)_2$. *B.* Wie das entsprechende α-Naphtylaminderivat (Losanitsch, *B.* 24, 3028). — Blättchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ni.\bar{A}_2$. Glänzende, braungelbe Nadeln. Löslich in Alkohol.

Naphtylsenföl $C_{11}H_7NS = CS.N.C_{10}H_7$. *D.* Aus ab-Di-β-Naphtylthioharnstoff und P_2O_5 (COSINER; siehe α-Naphtylsenföl). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Naphtylrhodanid $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7.S.CN$. *B.* Beim Behandeln von Blei-β-Thionaphtol $Pb(C_{10}H_7S)_2$ mit Chlorcyan (BILLETER, *B.* 8, 463). — Schmelzp.: 35°. Zersetzt sich völlig beim Destilliren.

Naphtylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{10}H_7)$. *D.* Durch längeres Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem β-Naphtylamin auf 100° (COSINER). — Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (HECTOR, *B.* 23, 362). Schwer löslich.

Phenylnaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus Phenylsenföl und β-Naphtylamin (MAINZER, *B.* 15, 1417). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—157° (M.); 165° (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1468). Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 140°, in Anilin, β-Naphtylamin, Phenylsenföl und β-Naphtylsenföl.

Methylphenylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = N(CH_3)(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus Methylanilin und β-Naphtylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 2091). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°.

Tolylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = NH(C_6H_4.CH_3).CS.NH(C_{10}H_7)$. a. ***o-Tolylderivat.*** *B.* Aus o-Tolylsenföl und β-Naphtylamin (MAINZER). — Schmelzp.: 193 bis 194°. Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt in o-Toluidin, β-Naphtylamin, o-Tolylsenföl, β-Naphtylsenföl.

b. ***p-Tolylderivat.*** Blätterig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 163—164° (MAINZER). Verhalten gegen HCl wie bei der o-Tolylverbindung.

ab-Benzylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = NH(CH_2.C_6H_5).CS.NH.C_{10}H_7$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166° (DIXON, *Soc.* 59, 559).

Phenäthylnaphtylthioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = NH(C_6H_4.C_2H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus β-Naphtylsenföl und p-Aminoäthylbenzol (MAINZER, *B.* 16, 2022). — Kleine, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol und Aether. Verhält sich beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäure, wie Phenylnaphtylthioharnstoff beim Kochen mit HCl.

Naphtylphenisobutylthioharnstoff $C_{21}H_{22}N_2S = NH(C_6H_4.C_4H_9).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Kleine Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (oder 160°?) (MAINZER). Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol. Mäfsig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in warmem Chloroform.

ab-Dinaphthylthioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = CS(NH.C_{10}H_7)_2$. *D.* Aus CS_2, β-Naphtylamin, Alkohol und etwas Kali (COSINER, *B.* 14, 60). — Blättchen. Schmelzp.: 198°; 203° (kor.) (EVERS, *B.* 21, 964). Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt, bei kurzem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100°, in Mononaphtylthioharnstoff und β-Naphtylamin (GEBHARDT, *B.* 17, 3045).

Alkylderivate: EVERS, *B.* 21, 967. Bildung und Verhalten derselben wie bei den isomeren Derivaten des α-Naphtylamins (S. 610).

Methylderivat $C_{22}H_{18}N_2S = NH(C_{10}H_7).C(N.C_{10}H_7).S.CH_3$. *B.* Gleiche Moleküle CH_3J und ab-Dinaphtylthioharnstoff werden mit der fünffachen Menge Alkohol (von 96%) fünf Stunden lang, unter Druck, auf dem Wasserbade erhitzt. Man verdünnt das Produkt mit Wasser und fällt durch NH_3. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. — $(C_{22}H_{18}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende Kryställchen. Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne zu schmelzen.

Aethylderivat $C_{23}H_{20}N_2S = C_{21}H_{15}N_2S.C_2H_5$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 100° (E.). Unbeständig. — $(C_{23}H_{20}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 155°, ohne zu schmelzen.

Propylderivat $C_{24}H_{22}N_2S = C_{21}H_{15}N_2S.C_3H_7$. Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 65 bis 66° (E.). Unbeständig. — $(C_{24}H_{22}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 120°, ohne zu schmelzen.

Aethylenderivat $C_{23}H_{18}N_2S = C_{10}H_7.N:C\langle{N.C_{10}H_7 \atop S.C_2H_4}\rangle$. Silberglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° (E.). — $(C_{23}H_{18}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 146°, ohne zu schmelzen.

Carbonylphenylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{12}N_2SO = C_6H_5.N:C\langle{N(C_{10}H_7) \atop S}\rangle CO$. *B.* Aus ab-Phenyl-β-Naphtylthioharnstoff, vertheilt in Toluol, und $COCl_2$, gelöst in Aether (FREUND, WOLF, *B.* 25, 1467). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 117°.

Thiocarbonyl-β-Dinaphtylthioharnstoff $C_{22}H_{14}N_2S_2 = C_{10}H_7.N:C\langle{}^{N(C_{10}H_7)}_{S}\rangle CS$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von ab-Dinaphtylthioharnstoff, vertheilt in Benzol, und $CSCl_2$, gelöst in Benzol (Freund, Wolf, *B.* 25, 1466). — Mikroskopische Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 152°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Benzol und Alkohol.

β-Dinaphtylthiohydantoïn $C_{23}H_{16}N_2SO = N(C_{10}H_7).C\langle{}^{N(C_{10}H_7).CO}_{S\quad\quad CH_2}$. *B.* Wie bei α-Dinaphtylthiohydantoïn (S. 610) (Evers, *B.* 21, 974). — Schmelzp.: 174°.

α-Oxyisobuttersäurenaphtalid $C_{14}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2C(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben α-Aethoxylisobuttersäure-β-Naphtalid und α-Aethoxylisobutyryl-β-Naphtalido-isobuttersäure-β-Naphtalid, aus α-Bromisobuttersäure-β-Naphtalid und alkoholischem Kali (Tigerstedt, *B.* 25, 2930). — Blättchen. Schmelzp.: 157—159°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. — $K.C_{14}H_{14}NO_2$.

α-Aethoxylisobuttersäurenaphtalid $C_{16}H_{19}NO_3 = (CH_3)_2.C(OC_2H_5).CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Siehe α-Oxyisobuttersäure-β-Naphtalid (Tigerstedt). — Lange, breite Nadeln. Schmelzpunkt: 50°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dinaphtyloxamid $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Kochen von Cyan-β-Naphtylamin mit Eisessig (Nordenskjöld, *Privatmitth.*). Man verdunstet zur Trockene und kocht den Rückstand mit Wasser aus. — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 276° (Bischoff, Hausdörfer, *B.* 25, 3267). Unlöslich in kochendem Wasser.

1-Dinitrodinaphtyloxamid $C_{22}H_{14}N_2O_6 = C_2O_2[NH.C_{10}H_6(NO_2)]_2$. *B.* Beim Aufkochen von β-Dinaphtyloxamid mit einem Gemisch aus Eisessig und HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) (Perkin, *Soc.* 61, 466). — Goldglänzende Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 270°. Sehr schwer löslich.

Di-β-Naphtyl-1,2-Diacipiperazin $C_{24}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_7.N\langle{}^{CO-CO}_{CH_2.CH_2}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 30 g Aethylendi-β-Naphtyldiamin mit 30 g entwässerter Oxalsäure auf 165° (Bischoff, *B*, 25, 2949). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Alkohol u. s. w., löslich in Ligroïn.

Succinnaphtylamidsäure $C_{14}H_{13}NO_3 = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von β-Succinnaphtil mit Kalilauge (Pellizzari, Matteucci, *A.* 248, 159). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192°. Wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol, reichlich in Alkohol. — $Ag.C_{14}H_{12}NO_3$. Pulveriger Niederschlag.

Succinnaphtil $C_{14}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2:N.C_{10}H_7$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen auf 200° von β-Naphtylamin mit Bernsteinsäure (Pellizzari, Matteucci, *A.* 248, 159). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Fast unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Bernsteinsäurenaphtalid $C_{24}H_{20}N_2O_2 = \begin{matrix}CH_2.CO.NH.C_{10}H_7\\ CH_2.CO.NH.C_{10}H_7\end{matrix}$. Mikroskopische Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 266° (Bischoff, Hausdörfer, *B.* 25, 3268). Unlöslich in Eisessig u. s. w.

Aepfelsäure-β-Naphtil $C_{14}H_{11}.NO_3 = \begin{matrix}CH(OH).CO\\ CH_2\quad\quad CO\end{matrix}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben Aepfelsäurenaphtalid, aus Aepfelsäure und β-Naphtylamin (Bischoff, Nastvogel, *B.* 23, 2046). — Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 193°.

Acetylderivat $C_{16}H_{13}NO_4 = C_2H_3O_2.C_4H_3O_2.N.C_{10}H_7$. Blättchen. Schmilzt bei 116° unter Zersetzung (Bischoff, *B.* 24, 2008).

Aepfelsäurenaphtalid $C_{24}H_{20}N_2O_3 = C_{10}H_7.N.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. Schmelzpunkt: 260—263° (Bischoff, Nastvogel, *B.* 23, 2047). Unlöslich in Alkohol u. s. w., löslich in Anilin.

Citrodinaphtylamidsäure $C_{26}H_{22}N_2O_5 = OH.C_3H_4(CO_2H)(CO.NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° von Citrodinaphtylamid $C_{26}H_{20}N_2O_4$ mit überschüssigem, koncentrirtem NH_3 (Hecht, *B.* 19, 2615). — Feine, citronengelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Wasser.

Citrakonnaphtil $C_{15}H_{11}NO_2 = C_5H_4O_2:N.C_{10}H_7$. *B.* Bei ¼stündigem Erhitzen auf 170—180° gleicher Mol. Citrakonsäure und β-Naphtylamin (Morawski, Gläser, *M.* 9, 289). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. 1 Thl. löst sich bei 17° in 155,5 und bei Siedehitze in 3,4 Thln. Alkohols (von 93,2 Gewichtsproc.).

Bromcitrakonbromnaphtil $C_{15}H_9Br_2NO_2 = C_5H_3BrO_2:N.C_{10}H_6Br$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Mol. Citrakon-β-Naphtil in 10 Thln. Eisessig mit 2 Mol. Brom (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* 9, 292). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 181°. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, Brom-β-Naphtylamin.

Citrodinaphtylamid $C_{26}H_{20}N_2O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_{10}H_7)\langle^{CO.N.C_{10}H_7}_{CO}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 140—150° von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. β-Naphtylamin (HECHT). — Sechsseitige Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, schwer löslich in Alkohol.

Citrotrinaphtylamid $C_{36}H_{29}N_3O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_{10}H_7)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Citrodinaphtylamid mit 1 Mol. β-Naphtylamin auf 150—170° (HECHT). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert.

β-Naphtalidosäuren. **β-Naphtylglycin** $C_{12}H_{11}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Chloressigsäure und Naphtylamin (JOLLES, *B.* 22, 2373). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 643. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{14}H_{15}NO_2 = C_{10}H_7.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Wie das entsprechende α-Naphtylaminderivat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2296). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 88°.

Glykolnaphtalid $C_{22}H_{18}N_2O = NH(C_{10}H_7).CH_2.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch Schmelzen von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. β-Naphtalidin (COSINER, *B.* 14, 60). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol).

Acetnaphtylaminoessigsäure $C_{14}H_{13}NO_3 = C_{10}H_7.N(C_2H_3O).CH_2.CO_2H$. Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 172° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2298). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 643. Schwer löslich in Ligroïn, CS_2 und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

β-Dinaphtylacipiperazin $C_{24}H_{20}N_2O = C_{10}H_7.N\langle^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 140—150°, unter stetem Rühren, von (1 Mol.) Aethylen-β-Dinaphtylamin mit (1 Mol.) $CH_2Cl.CO_2H$ und (1 Mol.) entwässertem Natriumacetat (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 2935). — Sechsseitige Tafeln (aus Anilin + Alkohol). Schmelzp.: 222—224°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Ligroïn, leichter in Benzol.

β-Dinaphtyl-αγ-Diacipiperazin $C_{24}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_7.N\langle^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt β-Naphtylglycin im CO_2-Strom sehr allmählich auf 175° und zuletzt auf 220° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 2006). Aus Natrium-β-Naphtylglycinmononaphtalid, gelöst in Fuselöl, mit Chloressigsäureäthylester (B., H.). — Kleine Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 360°. Beim Schmelzen mit KOH entsteht β-Naphtylglycin.

β-Naphtyliminodiessigsäure $C_{14}H_{13}NO_4 = C_{10}H_7.N(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 130—150° einer mit Soda neutralisirten wässerigen Lösung von β-Naphtylglycin mit Chloressigsäure (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 2008). — Krystalle. Zersetzt sich bei 182°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 645. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Xylol, unlöslich in Ligroïn und Benzol.

β-Naphtylaminopropionsäure $C_{13}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7.NH.CH(CH_3).CO_2H$. Schmilzt, nicht ganz unzersetzt, bei 170—171° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2311). Zerfällt, bei der Destillation, in Aethyl-β-Naphtylamin und CO_2. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Aethylester $C_{15}H_{17}NO_2 = C_{13}H_{12}.NO_2.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER). Schwer löslich in kaltem Eisessig und Ligroïn.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}NO_3 = C_{10}H_7.N(C_2H_3O).CH(CH_3).CO_2H$. Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 199—200° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER). Unlöslich in Ligroïn und CS_2, schwer löslich in kaltem Benzol.

Dinaphtyl-αγ-Dimethyl-βδ-Diacipiperazin $C_{26}H_{22}N_2O_2 = C_{10}H_7.N\langle^{CH(CH_3).CO}_{CO.CH(CH_3)}\rangle N.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Acet-β-Naphtalidopropionsäure, aus β-Naphtalidopropionsäure und Acetylchlorid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2313). Entsteht, neben einem Körper $C_{11}H_{11}NO_2$ (feine Nädelchen, Schmelzp.: 191—193°), aus α-Brompropionsäure-β-Naphtalid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2923). —

Nädelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 269°. Schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$; unlöslich in Aether und Ligroïn.

β-Naphtylamino-α-Cyanpropionsäureäthylester $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C(CN)(NH.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von α-Cyanmilchsäureester $CH_3.C(CN)(OH).CO_2.C_2H_5$ mit β-Naphtylamin (GERSON, *B.* 19, 2969). — Kleine Rosetten. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in Benzol.

Naphtylaminobuttersäure $C_{14}H_{15}NO_2$. a. *α-Naphtylaminonormalbuttersäure* $C_{10}H_7.NH.CH(CH_2.CH_3).CO_2H$. Undeutlich krystallinisch (aus Alkohol). Schmilzt bei 158°, unter geringer Zersetzung (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2324). Schwer löslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{16}H_{19}NO_2 = C_{14}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 69°. Siedep. 264° bei 43 mm (BISCHOFF, MINTZ).

b. *Naphtylaminoisobuttersäure* $C_{10}H_7.NH.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 25, 2349). Schwer löslich in CS_2, Benzol und kaltem $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{16}H_{19}NO_2 = C_{14}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 58° (BISCHOFF, MINTZ).

Acetylderivat $C_{16}H_{17}NO_3 = C_{10}H_7.N(C_2H_3O).C_3H_6.CO_2H$. Warzen (aus Benzol). Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 188° (BISCHOFF, MINTZ). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 659. Unlöslich in Ligroïn; schwer löslich in CS_2 und kaltem Benzol.

Dinaphtyl-2,4-Diäthyl-1,3-Diacipiperazin $C_{28}H_{26}N_2O_2 = C_{10}H_7.N\langle{CO.CH(C_2H_5) \atop CH(C_2H_5).CO}\rangle N.C_{10}H_7$. a. ***Paraderivat.*** *B.* Aus α-Brombuttersäure-β-Naphtalid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2926). — Sehr feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 304—306°. Schwer löslich.

b. ***Antiderivat.*** *B.* Beim Kochen des Paraderivates mit alkoholischem Kali (TIGERSTEDT). — Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton.

α-Aethoxylbutyryl-β-Naphtylamino-α-Buttersäure-β-Naphtalid $C_{30}H_{32}N_2O_3 = C_{10}H_7.NH.CO.CH(C_2H_5).N(C_{10}H_7).CO.CH(OC_2H_5).CH_2.CH_3$. *B.* Entsteht, neben β-Dinaphtyl-2,4-Diäthyl-1,3-Diacipiperazin, aus α-Brombuttersäure-β-Naphtalid und alkoholischem Kali (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2926). — Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 106—110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

α-Aethoxylisobutyryl-β-Naphtalino-α-Isobuttersäure-β-Naphtalid $C_{30}H_{32}N_2O_3 = C_{10}H_7.NH.CO.C(CH_3)_2.N(C_{10}H_7).CO.C(OC_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* Siehe α-Oxyisobuttersäure-β-Naphtalid (TIGERSTEDT, *B.* 25, 2930). — Schmelzp.: 156—165°.

β-Naphtylaminocrotonsäure (Naphtyl-β-Iminobuttersäure) $C_{14}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7.N:C(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Diese Säure, sowie ihr Naphtalid, entstehen beim Erhitzen von β-Naphtylamin mit Acetessigsäureäthylester auf 150—180° (KNORR, *B.* 17, 543). Das Produkt wird mit Alkohol gewaschen und dann in viel heifsem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Naphtalid aus, während die Säure gelöst bleibt. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92°. Wandelt sich, beim Aufkochen mit konc. HCl, in Naphto-γ-Oxychinaldin um.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{12}NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und 1 Mol. β-Naphtylamin bei 100° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 532). — Grofse Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Weingeist. Zerfällt bei 240° in Alkohol und Py-4-Oxy-naphtochinaldin $C_{14}H_{11}NO$.

Naphtalid $C_{24}H_{20}N_2O = C_{10}H_7N:C(CH_3).CH_2.CO.NH(C_{10}H_7)$. *B.* S. Naphtylimino-buttersäure. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 200° (KNORR). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure (von 4%), in Naphtylamin und Naphtyliminobuttersäure; wendet man koncentrirte Salzsäure an, so entsteht Naphto-oxychinaldin.

β-Naphtylaminobernsteinsäure $C_{14}H_{13}NO_4 = {C_{10}H_7.NH.CH.CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$. *B.* Wie α-Naphtylaminobernsteinsäure (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 970). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 189°. — $Na_2.C_{14}H_{11}NO_4$. — Ca.A. — Ba.Ā. Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{21}NO_4 = C_{14}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Wie α-Naphtylaminobernsteinsäurediäthylester (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 970). — Oel. Spec. Gew. = 1,032 bei 19°. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 108° bei 18—20 mm.

β-Naphtylaminosuccinnaphtylamidsäureäthylester $C_{26}H_{24}N_2O_3 = {C_{10}H_7.NH.CH.CO_2.C_2H_5 \atop CH_2.CO.NH.C_{10}H_7}$. *B.* Aus (4 Mol.) β-Naphtylamin und (1 Mol.) Brombern-

steinsäurediäthylester bei 170—180°, wie das entsprechende α-Naphtylaminderivat (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 971). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt gegen 215°, unter Zersetzung.

β-Naphtylaminobernsteinsäurenaphtylamid $C_{34}H_{27}N_3O_2 = C_{10}H_7.NH.C_2H_3(CO.NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Wie das entsprechende α-Naphtylaminderivat (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 971). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 250°, unter Zersetzung.

Aldehydderivate der Naphtylamine. **α-Oenantholnaphtylamin** $C_7H_{14}O.C_{10}H_9N$. *D.* Aus Oenanthol und α-Naphylamin wie die analoge Anilinverbindung (LEEDS, *B.* 16, 287). — Nach Fichtenäpfel riechendes Oel.

α-Oenanthylidennaphtylamiu $C_{17}H_{21}N = C_7H_{14}:N.C_{10}H_7$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von α-Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Oenanthol (PAPASOGLI, *A.* 171, 139). — Gelbe, glasartige Masse, ohne basische Eigenschaften. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

α-Naphtylamin und Glyoxal. **α-Naphtindolsulfonsäure** $C_{12}H_9NSO_3 = C_{10}H_6\langle{NH \atop CH}\rangle C.SO_3H = C_{10}H_6\langle{N:C.SO_3H \atop CH_2}\rangle$ (?). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei zwölfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einer verdünnten, alkoholischen Lösung von 1 Mol. Glyoxalnatriumdisulfit und α-Naphtylamin (HINSBERG, *B.* 21, 116). — Die Salze schmecken süfs. Wird durch Erwärmen mit koncentrirter HCl in SO_2 und α-Naphtoxindol zerlegt. — $Na.C_{12}H_8NSO_3$. — Ag.Ā. Blättchen.

α-Naphtoxindol $C_{12}H_9NO = C_{10}H_6\langle{NH \atop CH_2}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der α-Naphtindolsulfonsäure mit koncentrirter HCl (HINSBERG, *B.* 21, 116). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 245°. Liefert mit HNO_2 ein Isonitrosoderivat.

Isonitrosoderivat $C_{12}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6\langle{NH \atop C(N.OH)}\rangle CO$. *B.* Eine alkoholische, mit Eisessig versetzte Lösung von α-Naphtoxindol wird allmählich mit $NaNO_2$ versetzt (HINSBERG, *B.* 21, 117). — Gelbrothe Nädelchen. Schwärzt sich bei 230°. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Sn und HCl in eine Base umgewandelt, welche durch $FeCl_3$ zu Naphtisatin oxydirt wird.

α-Naphtisatin $C_{12}H_7NO_2 = C_{10}H_6\langle{NH \atop CO}\rangle CO$. *B.* Man behandelt eine alkoholische Lösung von Isonitrosonaphtoxindol mit Sn und HCl und fällt die Lösung durch $FeCl_3$ (HINSBERG, *B.* 21, 117). Man bindet den Niederschlag an $NaHSO_3$ und zerlegt das Additionsprodukt durch HCl. — Rothe Nädelchen. Schmelzp.: 255°. Löst sich in kalter, alkoholischer Kalilauge mit intensiv violetter Farbe.

Phenylhydrazinderivat $C_{18}H_{13}N_3O = C_{10}H_6\langle{NH.CO \atop C:N_2H(C_6H_5)}\rangle$. Gelbrothe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 268—270° (HINSBERG, *B.* 21, 118).

β-Naphtylamin und Glyoxal. **β-Naphtindolsulfonsäure** $C_{12}H_9NSO_3 = C_{10}H_6\langle{NH \atop CH}\rangle C.SO_3H = C_{10}H_6\langle{N:C.SO_3H \atop CH_2}\rangle$. *B.* Bei zwölfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade gleicher Mol. Glyoxalnatriumdisulfit und β-Naphtylamin, in verdünnter, alkoholischer Lösung, scheidet sich das, auch in heifsem Wasser fast unlösliche Salz $Na.C_{12}H_8NSO_3$ aus (HINSBERG, *B.* 21, 113). Durch Kochen mit Kalilauge wandelt es sich in Kaliumsalz um. — $K.C_{12}H_8NSO_3$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Beim Erwärmen mit koncentrirter HCl erfolgt Zerlegung in SO_2 und β-Naphtoxindol.

β-Naphtoxindol $C_{12}H_9NO = C_{10}H_6\langle{NH \atop CH_2}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen von β-naphindolsulfonsaurem Kalium mit koncentrirtem HCl auf 80—90° (HINSBERG, *B.* 21, 114). $C_{12}H_9NSO_3 = C_{12}H_9NO + SO_2$. — Schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich leicht in heifser, koncentrirter Kalilauge. Geht, durch Erhitzen mit Barytwasser auf 140°, in die Säure $C_{12}H_{11}NO_2$ (?) über.

Isonitrosoderivat $C_{12}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6\langle{NH \atop C(N.OH)}\rangle CO$. *B.* Beim Versetzen einer warmen alkohol. Lösung von β-Naphtoxindol abwechselnd mit $NaNO_2$ und Eisessig (HINSBERG, *B.* 21, 115). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Feine, gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, mäfsig lös-

lich in Alkohol und Eisessig, leicht in Alkalien. Wird von Sn und HCl reducirt; $FeCl_3$ fällt aus der reducirten Lösung Naphtisatin.

β-Naphtisatin $C_{12}H_7NO_2 = C_{10}H_6\langle{NH \atop CO}\rangle CO$. *B.* Man behandelt eine verdünnte, alkoholische Lösung von Isonitrosonaphtoxindol mit Sn und HCl und fällt die Lösung durch $FeCl_3$ (HINSBERG, *B.* 21, 115). Man bindet den Niederschlag an $NaHSO_3$ und zerlegt das Additionsprodukt durch HCl. — Feine, rothe Nädelchen. Schmelzp.: 248°. Ziemlich leicht löslich. Löst sich in kalter, alkoholischer Kalilauge mit intensiv violetter Farbe. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Amylennitrol-α-Naphtylamin $C_{15}H_{18}N_2O = (CH_3)_2C(NH.C_{10}H_7).C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von (15 g) α-Naphtylamin mit (8 g) Amylennitrosat $C_5H_{10}N_2O_4$ und (40 ccm) Alkohol (WALLACH, *A.* 262, 338). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Derivate der Nitrile. **Naphtyliminomethylpropionylacetonitril** $C_{16}H_{16}N_2 = C_2H_5.C(N.C_{10}H_7).CH.(CH_3).CN$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen von Methylpropionylacetonitril mit α-Naphtylamin (BOUVEAULT, *thèse*, S. 80). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 425°. Schwache Base.

b. ***β-Derivat.*** Lange Nadeln (aus Benzol und Aether). Schmelzp.: 116° (BOUVEAULT).

Cyanderivate der Naphtylamine. **Cyannaphtalin** $C_{22}H_{18}N_4 = {C_{10}H_7.NH.C:NH \atop C_{10}H_7.NH.C:NH}$. a. ***α-Derivat.*** *B.* α-Naphtylamin, gelöst in wässerigem Alkohol, vereinigt sich nur bei mehrwöchentlichem Stehen mit Cyan (NORDENSKJÖLD, *Privatmitth.*). — Krystallinisch. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 198°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in kochendem Benzol. — $C_{22}H_{18}N_4.2HCl$.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von β-Naphtylamin (NORDENSKJÖLD, *Privatmitth.*). — Glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 222°. — $C_{22}H_{18}N_4.2HCl$. Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{22}H_{18}N_4.H_2SO_4$. Feine Nadeln. — Dioxalat $C_{22}H_{18}N_4.2C_2H_2O_4$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

α-Naphtylcyanamid $C_{11}H_8N_2 = C_{10}H_7.NH.CN$. *B.* Man erhitzt eine alkalische Lösung von α-Naphtylhydroxylthioharnstoff (VOLTMER, *B.* 24, 383). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung fluorescirt, nach Zusatz eines Tropfens Natronlauge, blau. — Ag. $C_{11}H_7N_2$. Niederschlag.

Carbodinaphtylimid $C_{21}H_{14}N_2 = C(N.C_{10}H_7)_2$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim Eintragen von HgO in ein siedendes Gemisch aus ab-α-Dinaphtylthioharnstoff und Benzol (HUHN, *B.* 19, 2405). — Grofse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 93—94°. Reichlich löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Verbindet sich mit H_2S zu α-Dinaphtylthioharnstoff. Liefert mit CS_2 bei 200° α-Phenylsenföl.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Durch Eintragen von HgO in ein siedendes Gemisch aus β-Dinaphtylthioharnstoff und HgO (HUHN, *B.* 19, 2406). — Körner. Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in heifsem Benzol.

Naphtylaminocyanurchlorid $C_{13}H_8Cl_2N_4 = Cl_2(CN)_3.NH.C_{10}H_7$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Cyanurchlorid und (2 Mol.) α-Naphtylamin in absolutem Aether (FRIES, *B.* 19, 243). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

b. ***β-Derivat.*** Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 154° (FRIES, *B.* 19, 2056).

Dinaphtylaminocyanurchlorid $C_{23}H_{16}ClN_5 = Cl(CN)_3(NH.C_{10}H_7)_2$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Cyanurchlorid und (4 Mol.) α-Naphtylamin in absolutem Aether (FRIES, *B.* 19, 243). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. In Alkohol bedeutend schwerer löslich als Naphtylaminocyanurchlorid.

b. ***β-Derivat.*** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 278° (FRIES, *B.* 19, 2057).

Trinaphtylmelamin $C_{33}H_{24}N_6 = (CN.NH.C_{10}H_7)_3$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus a-Naphtylaminocyanurchlorid oder Dinaphtylaminocyanurchlorid und α-Naphtylamin, im Rohr, bei 100° (FRIES, *B.* 19, 244). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 223°.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Aus 1 Mol. Cyanurchlorid und 6 Mol. β-Naphtylamin bei 150° (FRIES, *B.* 19, 2057). — Nadeln (aus absolutem, alkoholhaltigem Nitrobenzol). Schmelzpunkt: 209°.

β-Tri β-**Naphtylguanidindicyanid** $C_{35}H_{23}N_5$. *B.* Entsteht, neben β-Cyannaphtalin, beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von β-Naphtylamin (NORDENSKJÖLD).

Den nach 4—5tägigem Stehen gebildeten Niederschlag behandelt man mit verdünnter H_2SO_4 (wobei Cyannaphtylamin in Lösung geht) und kocht das Ungelöste mit NH_3. — Braunrothe, krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $C_{33}H_{23}N_5.HNO_3$. Rother, amorpher Niederschlag.

Sulfonsäuren der Naphtylamine. Die Sulfonsäuren des β-Naphtylamins entstehen beim Erhitzen der Alkalisalze der β-Naphtolsulfonsäuren im Ammoniakstrome auf 200—250° (LANDSHOFF, B. 16, 1932). β-Naphtylaminsulfonsäuren mit SO_3H bei 1 verlieren, beim Kochen mit verd. Mineralsäuren, die Schwefelsäure. $NH_2.C_{10}H_6.SO_3H + H_2O = NH_2.C_{10}H_7 + H_2SO_4$.

Quantitative Bestimmung der Naphtylaminsulfonsäuren durch Titriren mit $KBrO_3$ (unter Zusatz von KBr und H_2SO_4): REINHARDT, *Fr.* 33, 91.

Naphtylaminsulfonäuren $C_{10}H_9NSO_3$. a. ***1-Naphtylamin-2-Sulfonsäure*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 1,4-naphtylaminsulfonsaurem Natrium auf 200—250° (LANDSHOFF, MEYER, *B.* 24, 3472), im Kohlensäurestrome (ERDMANN, *A.* 275, 226). Man bindet die Säure an Kalk, wäscht das auskrystallisirte Calciumsalz mit kaltem Wasser, kocht es dann mit absolutem Alkohol aus und zerlegt es durch K_2CO_3 (E.). — Trimetrische (MORTON, *B.* 24, 3472) Nadeln und Spiefse. 1 Thl. löst sich in 34 Thln. siedenden und in 225 Thln. kalten Wassers (CLEVE, *B.* 24, 3472). Molek. Verbrennungswärme = 1258,1 Cal.; elektrische Leitfähigkeit k = 2,23 (*A.* 275, 263).

Salze: CLEVE. — $NH_4.C_{10}H_8NSO_3$. Schuppen. Leicht löslich. — $Na.\bar{A}$. Kleine, glänzende Schuppen. Löst sich in 10 Thln. siedenden und 60 Thln. kalten Wassers. — $K.\bar{A}$. Dünne Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Tafeln. Leicht löslich. — $Ca.\bar{A}_2$. Grofse Prismen. Löslich in 20 Thln. siedenden Wassers (E.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dünne Schuppen. Schwer löslich. — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Dünne Nadeln. Leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich. — $Mn.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr kleine, quadratische Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

1,2-Acetaminonaphtalinsulfonsäure $C_{12}H_{11}NSO_3 + H_2O = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.SO_3H + H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln (aus Wasser) (CLEVE, *B.* 24, 3474).

b. ***γ-1-Naphtylamin-3-β-Sulfonsäure.*** *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitronaphtalin-3-Sulfonsäure (CLEVE, *B.* 21, 3271; vgl. *B.* 19, 2181). — Kleine, gelbe, schwer lösliche Nadeln. — $Na.C_{10}H_8NSO_3$. Leicht lösliche Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dünne Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Glänzende Prismen. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Amid $C_{10}H_{10}N_2SO_2 + H_2O = C_{10}H_6(NH_2).SO_2.NH_2 + H_2O$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Reduktion des entsprechenden Nitrosulfonsäureamids mit Jodwasserstoff (CLEVE, *B.* 21, 3272). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 131°. — $C_{10}H_{10}N_2SO_2.HCl$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6SO_2.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220—221° (CLEVE).

Harnstoffderivat $C_{12}H_{12}N_4SO_4 = NH_2.CO.NH.C_{10}H_6SO_2.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 1-Aminonaphtalin-3-Sulfonsäureamid und CNOK (CLEVE, *B.* 21, 3273). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 273°. Fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge.

c. ***1,4-Naphtylaminsulfonsäure (Naphthionsäure)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + 1/2H_2O$. *B.* Beim Kochen von α-Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit (PIRIA, *A.* 78, 31). Beim Erwärmen von α-Naphtylamin mit Schwefelsäure (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* 7, 1368; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1948; WITT, *B.* 19, 56). Beim Behandeln von 1,4 Nitronaphtalinsulfonsäure mit Schwefelammonium (CLEVE, *B.* 23, 960). — Kleine, glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Mol. Verbrennungswärme = 1257,0 Cal.; elektrische Leitfähigkeit k = 0,255 (*A.* 275, 263). 1 Thl. löst sich bei 15° in 4030—4504 Thln. Wasser (WITT). Kaum löslich in Alkohol. Beim Erhitzen der Alkalisalze auf 200—250° entstehen 1,2-Naphtylaminsulfonsäuresalze. Daneben werden NH_3, Na_2SO_4, α-Naphtylamin, Dinaphtylamin, Naphtylamindisulfonsäure gebildet (ERDMANN, *A.* 275, 225). Leitet man bei 180° Wasserdampf durch ein Gemisch von 1,4-Naphtylaminsulfonsäure und Schwefelsäure (1 Vol. H_2O, 2 Vol. H_2SO_4), so erfolgt rasch totale Spaltung in α-Naphtylamin und H_2SO_4. Bei der 1,5-Naphtylaminsulfonsäure findet diese Spaltung erst bei 180° statt, bei der 1,6-Säure aber auch dann nicht (E.). Wird von Oxydationsmitteln leicht zerstört, ohne dass hierbei Naphtochinon entsteht. Verbindet sich leicht mit Diazokörpern zu Farbstoffen von der Formel $NH_2.C_{10}H_5(SO_3H).N_2R$ ($NH_2 : N_2 : SO_3H = 1:2:4$) (WITT, *B.* 19, 1720). Die Lösungen der Salze zeigen eine intensiv rothblaue Fluorescenz.

Salze: PIRIA. — $Na.C_{10}H_6(NH_2)SO_3 + 4H_2O$. Grofse, monokline Prismen. Wird aus der gesättigten Lösung, durch feste Alkalien, gefällt. Verliert bei 80° $3^1/_2H_2O$. —

K.Ā. Sehr kleine Blättchen. — Mg.$\bar{A}_2$ + 8H_2O. Lange, monokline (GROTH, *B.* 19, 58) Prismen. Krystallisirt, bei gewöhnlicher Temperatur, mit 10H_2O in monoklinen Prismen. — Ca.$\bar{A}_2$ + 8H_2O. Grofse, monokline Krystalle, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + 8H_2O. Blätter (SCHMIDT, SCHAAL). — Pb.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Kleine, rothe Nadeln oder Körner. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā + H_2O. Pulveriger Niederschlag; löst sich etwas in warmem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten. — Ag.Ā.2NH_3 + H_2O. Körnige Krystalle; scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung des Silbersalzes ab.

Amid $C_{10}H_{10}N_2SO_2$ = $NH_2.C_{10}H_6.SO_2.NH_2$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206° (CLÈVE, *B.* 23, 961). — $C_{10}H_{10}N_2SO_2.HCl$. Kleine, sehr schwer lösliche Nadeln.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ = $NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Amid mit Essigsäureanhydrid (CLEVE, *B.* 23, 961). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 241°.

Succinimido-1,4-Naphtylaminsulfonsäure $C_{14}H_{11}NSO_5$ = $C_4H_4O_2.N.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei zweistündigem Erhitzen auf 150—160° von Kalium-1,4-Naphtylaminsulfonat mit Bernsteinsäure (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* 248, 157). — K.$C_{14}H_{10}NSO_5$ + 2H_2O. Kleine Nadeln (aus Alkohol).

d. ***1,5-Naphtylaminsulfonsäure*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$ + H_2O. *D.* Durch Kochen von 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäure mit Schwefelammonium (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* 7, 1367; CLÈVE, *Bl.* 24, 511; vgl. LAURENT, *J.* 1850, 508). Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α-Acetnaphtalid (LANGE, *B.* 20, 2940). Beim Eintragen von salzsaurem α-Naphtylamin in eiskalt gehaltene, rauchende Schwefelsäure (mit 20—25% SO_3) (WITT, *B.* 19, 578; SCHULTZ, *B.* 20, 3161; MAUZELIUS, *B.* 20, 3491). Man bindet die Säure an Kalk und krystallisirt das Calciumsalz erst aus kaltem Wasser und dann aus Alkohol um (M.). Beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit H_2SO_4 (von 95—96%) auf 130° entsteht zunächst die 1,4-Naphtylaminsulfonsäure. Erhitzt man längere Zeit auf 130°, so verschwindet diese Säure immer mehr, es bildet sich die 1,5- und zuletzt die 1,6-Sulfonsäure (ERDMANN, *A.* 275, 193). — *D.* Man erhitzt 400 g α-Naphtylamin mit 2 kg H_2SO_4 (von 95—96%) 22 Stunden lang auf 125—130°, giefst dann in 16 l Wasser und neutralisirt mit Kalk. Man verdunstet die Lösung zur Trockene, übergiefst den völlig trockenen und gepulverten Rückstand, im verschlossenen Kolben, mit absol. Alkohol, zum dünnen Brei, giefst nach einigen Stunden ab und kocht den Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol zieht nur 1,5-sulfonsaures Salz aus. Aus dem Rückstande wird, durch kalten Methylalkohol, α-naphtylamindisulfonsaures Calcium ausgezogen, und es hinterbleibt 1,6-naphtylaminsulfonsaures Calcium (E., *A.* 275, 200). — Wird leichter rein erhalten durch allmähliches Eintragen von 17 g Zinkstaub in ein Gemisch aus 16 g 1,5-nitronaphtalinsulfonsaurem Calcium, 80 ccm H_2O und 40 ccm konc. HCl (E., *A.* 275, 264). — Feine Nadeln. Molek. Verbrennungswärme = 1255,2 Cal.; elektrische Leitfähigkeit k = 0,024 (*A.* 275, 265). Die Salze sind meist sehr leicht löslich; ihre Lösungen zeigen eine grünliche Fluorescenz. Das Diazoderivat dieser Naphtylaminsulfonsäure giebt mit 1 Mol. PCl_5 1,5-Dichlornaphtalin.

Salze: CLÈVE. — Na.$C_{10}H_6(NH_2)SO_3$ + H_2O. Blättchen. — K.Ā + H_2O. Nadeln. — Mg.$\bar{A}_2$ + 8H_2O. Sechsseitige, rhombische Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser (M.). — Ca.$\bar{A}_2$ + 9H_2O. Dreieckige Tafeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + 6H_2O. Kleine Prismen. — Zn.$\bar{A}_2$ + 9H_2O. Platte Nadeln (M.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + 4H_2O. Warzen. — Ag.Ā. Krystallinisch (ERDMANN, *A.* 247, 317).

1,5-Naphtylaminsulfonsäureamid $C_{10}H_{10}N_2SO_2$ = $C_{10}H_6(NH_2).SO_2.NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht, neben Diaminodinaphtyldisulfid, bei sechsstündigem, gelindem Sieden von (5 g) 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäureamid mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) und Phosphor (EKBOM, *B.* 23, 1118). — Glänzende Täfelchen (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 259—260°. Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol, leicht in Eisessig. — $C_{10}H_{10}N_2SO_2.HCl$. Glänzende Schuppen oder Nadeln. — $(C_{10}H_{10}N_2SO_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

Monoacetylderivat $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ = $NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 231 bis 232° (EKBOM, *B.* 23, 1120). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{14}H_{14}N_2SO_4$ = $N(C_2H_3O)_2.C_{10}H_6.SO_2.NH_2$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200° (EKBOM). Schwer löslich in Alkohol.

e. ***1-Naphtylamin-6-Sulfonsäure*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$ + 2H_2O. *B.* Durch Reduktion von 1-Nitronaphtalin-6-Sulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 447). Siehe 1,5-Naphtylaminsulfonsäure (ERDMANN, *A.* 275, 205; HIRSCH, *B.* 21, 2371). Bei der Reduktion von 1,6-Nitronaphtalinsulfonsäure mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure (E., *A.* 275, 266). — Wird aus einer heifsen, alkoholischen Lösung, durch HCl, in Nadeln gefällt. Würfelartige Krystalle (aus heifsem Wasser). Schiefst, bei langsamer Krystallisation, in Blättchen

an. Erfolgt die Abscheidung (durch HCl, aus Salzen) aus koncentrirten Lösungen, aber erst nach einigen Tagen, so krystallisirt die Säure, mit $2H_2O$, in dicken Tafeln. Molek. Vebrennungswärme = 1258,4 Cal.; elektrische Leitfähigkeit k = 0,0196. 1 Thl. der reinen Säure löst sich in 1000 Thln. Wasser bei 16°. Die wässerige Lösung wird durch einen Tropfen $FeCl_3$ bald kornblumenblau gefärbt. Sehr beständig; wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2O, 2 Vol. H_2SO_4) auf 200° (selbst im Dampfstrome) nicht verändert (Unterschied von der 1,4- und 1,5-Naphtylaminsulfonsäure).

Salze: ERDMANN, *A.* 275, 209. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Aethylalkohol und in Kochsalzlösung. Krystallisirt auch mit $4\frac{1}{2}H_2O$ in grofsen Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Unlöslich in absolutem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Glänzende Tafeln (bei langsamer Krystallisation). Scheidet sich, aus heifsen, koncentrirten Lösungen, mit $2H_2O$ ab. Leicht löslich in Wasser. 1 l absoluter Alkohol löst, in der Kälte, 0,2 g und bei Siedehitze 0,7 g; 1 l siedender Methylalkohol löst 0,9 g Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Platte, glänzende Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 12H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln; krystallisirt auch, mit $4H_2O$, in Rhomben; mit $6H_2O$ in wasserfreien Nadeln.

Amid $C_{10}H_6(NH_2).SO_2.NH_2$. *B.* Aus 1,6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) und Phosphor (EKBOM, *B.* 24, 330). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 218—219°, unter Verkohlung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{10}H_{10}N_2SO_2.HCl$. Schuppen.

Acetaminonaphtalinsulfonsäureamid $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.SO_2.NH_2$. *B.* Durch Kochen des Amids mit Essigsäureanhydrid (EKBOM). — Hellrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 238—239°.

f. ***1-Naphtylamin-7-Sulfonsäure*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäure (CLEVE, *B.* 21, 3264) oder mit Eisenpulver und verd. Essigsäure (ERDMANN, *A.* 275, 272). — Nadeln oder flache Prismen. 1000 Thle. Wasser lösen bei 25° 4,64 Thle. Mol. Verbrennungswärme = 1259,5 Cal.; elektrische Leitfähigkeit k = 0,0227 (*A.* 275, 273). $FeCl_3$ erzeugt eine blaue Färbung. — $Na.C_{10}H_8NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Holzgeist. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht in Wasser lösliches Krystallpulver. 1 l absol. Alkohol löst 0,5 g; 1 l Holzgeist löst 13 g (E.). — $Ba.\bar{A}_2$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich.

Amid $C_{10}H_{10}N_2SO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_{10}H_6(NH_2).SO_2.NH_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Nitronaphtalinsulfonsäureamids oder von 2-Chlor-1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäureamid, gelöst in Eisessig, mit HJ (und Phosphor) (CLEVE, *B.* 21, 3266; 25, 2486). — Gelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Wird von Jodwasserstoffsäure zu Aminothionaphtol reducirt. — $C_{10}H_{10}N_2SO_2.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. — $C_{10}H_{10}N_2SO_2.HJ + H_2O$. Gelbliche Krystalle.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = C_{10}H_6(NH.C_2H_3O).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 213° (CLEVE, *B.* 21, 3266).

1-Aminonaphtalin-7-Sulfonharnstoff $C_{12}H_{12}N_4SO_4 = NH_2.CO.NH.C_{10}H_6.SO_2.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem 1-Aminonaphtalin-7-Sulfonsäureamid und CNOK (CLEVE, *B.* 21, 3266). — Amorph. Schmelzp.: 225°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., leicht in Natronlauge.

g. ***1,8-Naphtylaminsulfonsäure*** $C_{10}H_9NSO_3 + H_2O$. *B.* Beim Reduciren von 1,8-Nitronaphtalinsulfonsäure mit Eisenpulver und Essigsäure. Die 1,8-Naphtylaminsulfonsäure ist in kaltem Wasser schwerer löslich als die 1,5-Säure; ihr Natriumsalz ist in Wasser schwerer löslich als das der 1,5-Säure (H. ERDMANN, *A.* 247, 318; 275, 274). — Nadeln. Molek. Verbrennungswärme = 1254,4 Cal.; elektrische Leitfähigkeit k = 0,00102. 1 Thl. löst sich bei 21° in 4800 Thln. Wasser und in 238 Thln. siedendem Wasser. Die kaltgesättigte, wässerige Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt; ein Tropfen $AuCl_3$ bewirkt eine rothe, dann violette Färbung und Fluorescenz der Lösung. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 180° wird α-Naphtylamin abgespalten. — $Na.\bar{A}$. Tafeln oder Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 1,13 Thle. und bei 100° 2,67 Thle. Salz. — $K.\bar{A}$. Grofse, glänzende Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 3,56 Thle. und bei 100° 14,9 Thle. Salz.

h. ***2-Naphtylamin-5-Sulfonsäure.*** *B.* Siehe die 2-Naphtylamin-8-Sulfonsäure (FORSLING, *B.* 20, 2103). — *D.* Man lässt β-Naphtylamin mehrere Tage lang bei 15—20° mit gewöhnlicher koncentrirter Schwefelsäure stehen (ERDMANN, *A.* 275, 277). — Lange, feine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 1300 Thln. kalten Wassers. Fast unlöslich in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren blau. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,0094 (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 630). Mit Aethylnitrit entsteht α-Naphtalinsulfonsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 39, 315). — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Grofse, dicke, breite Tafeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$

$+ H_2O$. Kleine Rhomboëder. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Kleine Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2 + 11H_2O$. Lange Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 11 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Warzen. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

i. ***2-Naphtylamin-6-Sulfonsäure*** $C_{10}H_9NSO_3 + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphtol-6-Sulfonsäure mit NH_3 auf 180° (Brönner, *B.* 16, 1517; Forsling, *B.* 20, 76). Entsteht, neben β-Naphtylamin-7-Sulfonsäure, beim Erhitzen von β-Naphtylaminsulfat mit Vitriolöl (Weinberg, *B.* 20, 2909; Schultz, *B.* 20, 3159). — *D.* Man erhitzt 2-naphtol-6-sulfonsaures Alkali, im Ammoniakstrome, auf 250° (Landshoff, *B.* 16, 1932). — Seideglänzende Blätter oder Schuppen. Löslich in 260 Thln. siedenden Wassers (Brönner, *A.* 275, 279).

Salze: Forsling. — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. Bei starkem Erhitzen entwickeln sie β-Naphtylamin. Die wässerigen Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau. — $NH_4.C_{10}H_8NSO_3 + H_2O$. Breite, seideglänzende Nadeln. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 40 Thln. kalten Wassers. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Seideglänzende Blätter oder breite Nädelchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Seideglänzende Blätter. Löslich in 225 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Löslich in 450 Thln. kalten Wassers. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, äufserst schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mussivgoldähnliche, mikroskopische Nadeln. Aeufserst schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

k. ***2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure (δ-Säure)*** $C_{10}H_9NSO_3 + H_2O$. *B.* Man trägt 1 Thl. β-Naphtylaminsulfat in 5—6 Thle. auf 150° erhitztes Vitriolöl ein, hält $1^1/_2$ Stunden lang auf 150° und giefst die heifse Lösung auf Eis. Den erhaltenen Niederschlag kocht man wiederholt mit Wasser aus und bindet die in Lösung gegangene Säure an Baryt oder Natron (Bayer, Duisberg, *B.* 20, 1429). Entsteht auch beim Erhitzen der 2,5-Naphtylaminsulfonsäure und der 2.8-Säure. Aus 2-Naphtol-7-Sulfonsäure und NH_3 bei 200° (Weinberg, *B.* 20, 2908; B., D.; vergl. *B.* 21 [c] 557). Lässt sich von der gleichzeitig entstandenen 2,5-Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus lauwarmem (nicht kochendem) Wasser trennen, in welchem die 2,7-Säure viel leichter löslich ist (Schultz, *B.* 20, 3159). — Wird aus einer heifsen, verdünnten Lösung der Salze, durch HCl, in langen, seideglänzenden Nadeln gefällt. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in 350 Thln. heifsem H_2O. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,0102 (Ebersbach, *Ph. Ch.* 11, 630). Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Verlust des Krystallwassers, in ein in Wasser fast unlösliches Pulver um. Liefert mit PCl_5 bei 150° 2,7-Dichlornaphtalin (H. Erdmann, *B.* 21, 638). Beim Behandeln mit kalter rauchender Schwefelsäure entstehen die 2-Naphtylamin-4,7- und 5,7-Disulfonsäuren. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Kleine Nadeln. Löst sich in 70 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heifsem. Leicht löslich in heifsem Alkohol (von 90%). — Das Kaliumsalz bildet Nadeln, die sich in 40 Thln. kalten Wassers lösen. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine, blau fluorescirende Nadeln. Verliert bei 150° $1H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blau fluorescirende Blättchen (Schultz). 1 l Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 3,8 g Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Kleine, feine Blättchen. Löslich in 400 Thln. kalten Wassers, leicht in heifsem.

l. ***2-Naphtylamin-8-Sulfonsäure*** $NH_2.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Erhitzen von 1 Thl. β-Naphtylamin mit 3—4 Thln. Vitriolöl auf 140° (Forsling, *B.* 20, 2100; vergl. Green, *B.* 22, 722). Man sättigt mit $CaCO_3$ und trennt die Salze dieser Säure und der 2,5-Säure mechanisch. — Sehr kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 1700 Thln. kalten Wassers, fast unlöslich in Alkohol. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,0122 (Ebersbach, *Ph. Ch.* 11, 631). — $Na.\bar{A}$. Glänzende Täfelchen. Unlöslich in Alkohol (Erdmann, *A.* 275, 280). — $K.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Kleine Warzen. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, dicke Tafeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 11 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Säulen. 1 Thl. löst sich in 23 Thln. kalten Wassers. — $Zn.A_2 + 6H_2O$. Säulen.

m. ***r-Naphtylaminsulfonsäure.*** *B.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, aus käuflichem α-Naphtylamin und H_2SO_4 bei 138° (Erdmann, *A.* 275, 215). Ist wahrscheinlich ein Abkömmling des β-Naphtylamins. — Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Elektr. Leitfähigkeit k = 2,23. Die freie Säure giebt mit $FeCl_3$ einen moosgrünen Niederschlag. — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Leicht löslich in Wasser. 1 g löst sich, bei Siedehitze, in 884 ccm absol. Alkohol und in 189 ccm Alkohol (von 96%).

n. ***Thionaphtamsäure*** $C_{10}H_7.NH.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Naphtionsäure, bei der Einwirkung von Ammoniumsulfit auf α-Nitronaphtalin (Piria, *A.* 78, 54). — *D.* Man

kocht 1 Thl. (rohes) α-Nitronaphtalin mit 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. Ammoniumsulfitlösung (spec. Gew. = 1,24), unter beständigem Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, damit die Lösung nie sauer wird, bis die Lösung, auf Zusatz von Wasser, kein Nitronaphtalin mehr abscheidet. Man hebt dann die obere alkoholische Schicht ab und verdunstet sie bis zur öligen Konsistenz. Nach 24stündigem Stehen hat sich thionaphtamsaures Ammoniak abgeschieden. Die Mutterlauge von diesem Salz giebt, beim Versetzen mit HCl, einen Niederschlag von Naphtionsäure. — Die freie Säure existirt nicht: sie zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Naphtylamin und Schwefelsäure. Die Salze krystallisiren meist in Blättern, sind leicht löslich und ziemlich beständig in Gegenwart von freien Alkalien. Sie sind meist röthlich oder amethystblau gefärbt.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in rothen, glimmerartigen Blättchen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — $K.C_{10}H_8NSO_3$. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in reinem Wasser, wenig in einer Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Kali; kaum löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothe Blättchen. — $C_2H_3O_2$. $Pb.C_{10}H_8NSO_3$. *B.* Durch Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat und etwas Essigsäure. — Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

o. ***β-Naphtylsulfaminsäure*** $C_{10}H_7.NH.SO_2.OH$. *B.* Aus (2 Mol.) β-Naphtylamin, gelöst in $CHCl_3$ und (1 Mol.) SO_3HCl und Behandeln des Gemisches mit NH_3 (Traube, *B.* 24, 363). — $NH_4.C_{10}H_8NSO_3$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Dimethyl-α-Naphtylaminsulfonsäure $C_{12}H_{13}NSO_3 = (CH_3)_2N.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dimethyl-α-Naphtylamin mit (4 Thln.) Vitriolöl auf 150° (Friedländer, Welmans, *B.* 21, 3128). — Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv grün. — $Ba.(C_{12}H_{12}NSO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthyl-α-Naphtylaminsulfonsäure $C_{14}H_{17}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben der Base $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2$, beim Erhitzen von Diäthyl-α-Naphtylamin mit dem gleichen Gewicht Vitriolöl auf 190—210° (B. Smith, *Soc.* 41, 184). — Flache Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystalle.

Chlornaphtylaminsulfonsäure $C_{10}H_8ClNSO_3 = C_{10}H_5Cl(NH_2).SO_3H$. a. ***2-Chlor-1-Naphtylamin-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_8ClNSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus 2-Chlor-1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure mit $FeSO_4$ (+ Natronlauge) (Cleve, *Privatmitth.*). — Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Tafeln. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Tafeln.

b. ***2-Chlor-1-Naphtylamin-6-Sulfonsäure*** $C_{10}H_8ClNSO_3 + H_2O$. *B.* Aus der entsprechenden Chlornitronaphtalinsulfonsäure (Cleve). — Glänzende Nädelchen. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Täfelchen. — $K.\bar{A}$. Dünne Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr schwer lösliche, fettglänzende Schuppen.

c. ***2-Chlor-1-Naphtylamin-7-Sulfonsäure*** $C_{10}H_8ClNSO_3$. *B.* Beim Kochen von 2-chlor-1-nitronaphtalin-7-sulfonsaurem Kalium mit Eisenvitriol und KOH (Cleve, *B.* 25, 2487). — Mikroskopische Nadeln.

d. ***2-Chlor-1-Naphtylamin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Chlornitronaphtalinsulfonsäure mit der theoretischen Menge $FeSO_4$ (+ NH_3) (Cleve, *Privatmitth.*). — Schwer lösliches Krystallpulver.

e. ***4-Chlor-1-Naphtylamin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 4-Chlor-1-Nitronaphtalin-7-Sulfonsäure mit $FeSO_4$ (+ Natronlauge) (Cleve, *Privatmitth.*). — Schwer lösliches Krystallpulver.

f. ***8-Chlor-1-Naphtylamin-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_8ClNSO_3 + H_2O$. *B.* Aus 8-Chlor-1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure mit $FeSO_4$ (+ Natronlauge) (Cleve, *Privatmitth.*). — Sehr schwer lösliche Nadeln. — $Na.\bar{A} + H_2O$.

g. ***1-Chlor-2-Naphtylamin-5-Sulfonsäure*** $NH_2.C_{10}H_5Cl.SO_3H + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. salzsaurem 1-Chlor-2-Naphtylamin in 3—4 Thle. abgekühlte, rauchende Schwefelsäure (Hellström, *Privatmitth.*; vergl. Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 655). — Lange, feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Blätter. — $Na.\bar{A} + 3(?)H_2O$. Aeufserst leicht lösliche, krystallinische Masse. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln oder Schuppen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch mit $3\frac{1}{2}H_2O$ in Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Tafeln oder Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln.

h. ***1-Chlor-2-Naphtylamin-6-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Chlor-2-Naphtylamin und Vitriolöl (+ 2% SO_3) bei 100° (Armstrong, Wynne, *B.* [2] 24, 655). — Geht durch

Reduktion in 2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure über. — Die Salze sind schwer löslich. — Na.Ā + $4^1/_2 H_2O$. Glänzende Platten.

i. ***1-Chlor-2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 1-Chlor-2-Naphtylamin und Vitriolöl (+ 2% SO_3) bei 160° (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 655). — Nadeln. — Die Salze sind sehr löslich.

Chloracetnaphtylaminsulfonsäure $C_{12}H_{10}ClNSO_4 + 2H_2O = NH(C_2H_3O).C_{10}H_5Cl.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Aus 1-Chlor-2-Acetnaphtalid $C_{10}H_6Cl.NH.C_2H_3O$ und rauchender Schwefelsäure (HELLSTRÖM, *Privatmitth.*). — Feine Nadeln. Verliert bei 100° nur $1H_2O$, den Rest oberhalb 160°. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Essigsäure und 1,2,5-Chlornaphtylaminsulfonsäure. — Na.Ā + $2H_2O$. Aeufserst leicht lösliche Blättchen. — K.Ā + H_2O. Schuppen oder Tafeln. — Mg.$\bar{A}_2$ + 9(?)H_2O. Lange, feine, sehr leicht lösliche Nadeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + $8H_2O$. Nadeln oder vierseitige Krystalle. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Seideglänzende Blättchen. — Zn.$\bar{A}_2$ + 10(?)H_2O. Lange, äufserst leicht lösliche Nadeln.

Nitronaphtylaminsulfonsäuren $C_{10}H_8N_2SO_2 = NH_2.C_{10}H_5(NO_2).SO_3H$. a. ***5-Nitro-1-Aminonaphtalin-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Kochen des entspr. Acetylderivates (s. u.) mit verd. Kalilauge (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* 22, 452). — Nadeln.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}N_2SO_6 = NH.(C_2H_3O).C_{10}H_5(NO_2).SO_3H$. *B.* Man trägt (1 Mol.) Salpetersäure, gelöst in dem gleichen Volumen Vitriolöl, in ein gekühltes Gemisch aus (1 Thl.) acetylnaphtionsaurem Natrium (dargestellt aus naphtionsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid) und (5 Thln.) Vitriolöl ein (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* 22, 451). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Essigsäure, H_2SO_4 und 1,5-Nitronaphtylamin. — $NH_4.C_{12}H_9N_2SO_6$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

b. ***6-Nitro-2-Aminonaphtalin-8-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-8-Sulfonsäure, gelöst in Vitriolöl, und (1 Mol.) HNO_3 (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* 26, 3033). — Natriumamalgam erzeugt 2,6-Naphtylendiamin.

Naphtylamindisulfonsäuren $C_{10}H_9NS_2O_6 = NH_2.C_{10}H_5(SO_3H)_2$. a. ***1-Naphtylamin-2,7-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 1-Nitronaphtalin-2,7-Disulfonsäure mit Schwefelammonium (ALÉN, *Privatmitth.*). Man kocht das erhaltene Ammoniaksalz mit Baryt und zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4. Durch 8stündiges Erhitzen von 1-Naphtylamin-2,4,7-Trisulfonsäuresalzen mit (5 Thln.) Wasser auf 230° (*B.* 25 [2] 700). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Liefert mit Natriumamalgam α-Naphtylamin. — $NH_4.C_{10}H_8NS_2O_6 + 2H_2O$ (?). Feine Nadeln. — $K.C_{10}H_8NS_2O_6 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ca.C_{10}H_7NS_2O_6 + 5H_2O$. Schuppen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_7NS_2O_6 + 4H_2O$. Kleine Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pb. $C_{10}H_7NS_2O_6 + 4H_2O$ (?). Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

b. ***1-Naphtylamin-3,7-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 1-Nitronaphtalin-3,7-Disulfonsäure mit Schwefelammonium (ALÉN, *Privatmitth.*). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Behandeln mit Natriumamalgam wird α-Naphtylamin abgespalten. — $NH_4.C_{10}H_8NS_2O_6$. Wird aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes, durch HCl, in Nadeln gefällt, die sich ziemlich leicht in heifsem Wasser lösen. — $K.C_{10}H_8NS_2O_6$. Nadeln. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. — $Ca.C_{10}H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem. — $Ba.C_{10}H_7NS_2O_6 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_{10}H_7NS_2O_6$. Mikroskopische Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, in heifsem nicht leichter.

c. ***1-Naphtylamin-3,8-ε-Disulfonsäure*** $NH_2.C_{10}H_5(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *B.* Man sulfonirt Naphtalin mit Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4) bei 90—110°, nitrirt die entstandene Disulfonsäure, fällt die Lösung durch Kochsalzlösung und reducirt die gefällte Säure (BERNTHSEN, *B.* 22, 3328). Zur Reinigung stellt man das saure Natriumsalz dar. — Fettglänzende Schüppchen. Aufserordentlich leicht löslich in heifsem Wasser. Wird von Natriumamalgam in 1-Naphtylamin-3-Sulfonsäure übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* 26, 3032). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_6 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Löst sich in 30 Thln. kalten Wassers. — $Na_2.C_{10}H_7NS_2O_6 + 6H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche, lange Nadeln. — $Ba.(C_{10}H_8NS_2O_6)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nädelchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_{10}H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. Warzen. Krystallisirt auch mit $4H_2O$ in glänzenden Nadeln.

d. ***1-Naphtylamin-4,6-Disulfonsäure (II).*** *B.* Entsteht, neben der Säure III, beim Behandeln von α-Naphtylamin mit rauch. Schwefelsäure, in der Kälte (ERDMANN, *A.* 275, 218). Man bindet die rohe Säure an Kalk und kocht die Calciumsalze mit Alkohol (von 85%) aus, wobei das Salz der III-Säure ungelöst bleibt. Zur Reinigung stellt man das Benzidinsalz dar. — Ca.Ā + $5H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

e. ***1-Naphtylamin-4,7-Disulfonsäure (III).*** *B.* Siehe die Säure II (Erdmann, *A.* 275, 220). — $K_2.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Grofse, augitartige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Ca.Ā. 1 l siedender Methylalkohol löst 12,4 g Salz.

f. ***1-Naphtylamin-4,8-Disulfonsäure.*** *B.* Man behandelt Naphtalin mit rauch. Schwefelsäure, nitrirt die gebildeten Säuren und reducirt die Nitrosäuren. Die erhaltenen Naphtylaminsulfonsäuren bindet man an Natron; erst krystallisirt das Salz der 4,8-Disulfonsäure (Schöllkopf, *B.* 22, 3327). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_6 + H_2O$. Lange Prismen.

g. ***2-Naphtylamin-1,5-Disulfonsäure.*** *B.* Siehe 2-Naphtylamin-5,7-Disulfonsäure (A., W.).

h. ***2-Naphtylamin-1,6-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) 2-Naphtylamin-6-Sulfonsäure mit (3—4 Thln.) rauchender Schwefelsäure auf 110° (Forsling, *B.* 21, 3495). — Nädelchen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die verdünnte, wässerige Lösung fluorescirt schwach blau. — $NH_4.C_{10}H_8NS_2O_6$. — $(NH_4)_2C_{10}H_7NS_2O_6 + H_2O$. Grofse, rothe, trikline Prismen (aus Wasser). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_6 + 2H_2O$. — $K.C_{10}H_8NS_2O_6 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Grofse, gelbe Krystalle.

i. ***2-Naphtylamin-1,7-Disulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 2-Naphtylamin-4,7- und 5,7-Disulfonsäure, bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. 2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure in 4 Thle. eiskalter, rauchender Schwefelsäure (mit 25% SO_3) (Dressel, Kothe, *B.* 27, 1194). Man giefst, nach 2 Tagen, in Eiswasser, neutralisirt mit Kalkmilch und zerlegt die Kalzsalze durch K_2CO_3. Beim Eindampfen krystallisirt zunächst das Salz der 1,7-Disulfonsäure. — $K_2.C_{10}H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. Monokline (?), grofse Krystalle.

k. ***2-Naphtylamin-3,6-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen von 2-Naphtol-3,6-Disulfonsäure mit NH_3 auf 200—250° (Pfitzinger, Duisberg, *B.* 22, 398; Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 707).

l. ***2-Naphtylamin-3,7-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtol-3,7-Disulfonsäure und NH_3. Beim Kochen von 2-Naphtylamin-1,3,7-Trisulfonsäure mit verd. HCl (Dressel, Kothe, 27, 1199). — Rauchende Schwefelsäure erzeugt bei 80° 2-Naphtylamin-1,3,7-Trisulfonsäure, während bei 150° -3,6,7- und 3,5,7-Trisulfonsäure und -1,3,6,7-Tetrasulfonsäure entstehen. — $Na.C_{10}H_8NS_2O_6$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 2 Thle. und bei Siedehitze 8 Thle. Salz.

m. ***2-Naphtylamin-4,7-Disulfonsäure.*** *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitronaphtalin-4,7-Disulfonsäure (Schulz, *B.* 23, 77). Aus β-Naphtylamin und $H_2S_2O_7$ (siehe 2-Naphtylamino-1,7-Disulfonsäure). Das Filtrat vom 2-naphtylamin-1,7-disulfonsauren Kalk säuert man, in der Hitze, mit HCl an, löst das, beim Erkalten sich ausscheidende, Salzgemisch in heifsem Wasser und versetzt mit überschüssigem $BaCl_2$. Die, nach dem Erkalten, abgesaugten Baryumsalze werden mit wenig überschüssiger Soda gekocht. Beim Einengen der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der 4,7-Disulfonsäure und dann jenes der 5,7-Disulfonsäure. — $Na.C_{10}H_8NS_2O_6 + H_2O$. Nädelchen.

n. ***2-Naphtylamin-5,7-Disulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben wenig der 1,5-Disulfonsäure, aus 2-Naphtylamin-5-Sulfonsäure und rauch. Schwefelsäure bei 20° (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 716). Man trennt die Säuren durch Darstellung der neutralen Kaliumsalze.

o. ***2-Naphtylamin-6,8-Sulfonsäure.*** *B.* Aus β-Naphtylaminsulfat und rauch. Schwefelsäure (von 25%) bei 110—140° (*B.* 19 [2] 277). Aus 2-Naphtylamin-6- oder 8-Sulfonsäure und $H_2S_2O_7$ (Armstrong, Wynne, *B.* 24 [2] 716). Beim Erhitzen von 2-Naphtol-6,8-Disulfonsäure-Alkalisalzen im Ammoniakstrome auf 200—250° (Landshof, *B.* 17 [2] 267).

p. ***ξ-Naphtylamindisulfonsäure.*** *B.* Aus käuflichem α-Naphtylamin und Vitriolöl bei 130° (Erdmann, *A.* 275, 221). — Ca.Ā + $5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol.

Ist wahrscheinlich ein Abkömmling des β-Naphtylamins.

Naphtylamintrisulfonsäure $C_{10}H_9NS_3O_9 = NH_2.C_{10}H_4(SO_3H)_3$. a. ***2-Naphtylamin-1,3,7-Trisulfonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. saurem 2-naphtylamin-3,7-disulfonsaurem Natrium mit 3—4 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 40%) auf 80° (Dressel, Kothe, *B.* 27, 1199). Man giefst auf Eis, neutralisirt mit Kalkmilch, zerlegt das Kalksalz durch Soda, fügt Salzsäure hinzu und dampft ein. Es scheidet sich das Dinatriumsalz der 2-Naphtylamin-1,3,7-Trisulfonsäure aus. Entsteht auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° von 1 Thl. 2-Naphtol-1,3,7-Trisulfonsäure mit 3 Thln. NH_3 (von 20%) und etwas NH_4Cl. — Beim Kochen mit verd. HCl entsteht 2-Naphtylamin-3,7-Disulfonsäure. Beim Erhitzen mit rauch. Schwefelsäure auf 130° entstehen 2-Naphtylamin-3,6,7-Trisulfonsäure, -3,5,7-Trisulfonsäure und -1,3,6,7-Tetrasulfonsäure. — $Na_2.C_{10}H_7NS_3O_9 + 4H_2O$. Blätter (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

b. *2-Naphtylamin-3,5,7-Trisulfonsäure.* *B.* Siehe die 3,6,7-Trisulfonsäure (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 1202). Man neutralisirt das Filtrat vom 2-naphtylamin-3,6,7-trisulfonsauren Dinatriumsalz mit Natron, dampft auf ein kleines Volumen ein und säuert mit HCl an. Es scheidet sich das saure Salz der 3,5,7-Trisulfonsäure aus. — Die verdünnte Lösung der Salze fluorescirt intensiv grün. — $Na_2.C_{10}H_7NS_3O_9$ (bei 150°). Undeutliche Nadeln. — $Na_3.C_{10}H_6NS_3O_9 + 5H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

c. *2-Naphtylamin-3,6,7-Trisulfonsäure.* *B.* Entsteht, neben der 3,5,7-Trisulfonsäure und der 1,3,6,7-Tetrasulfonsäure, bei 6—8stündigem Erhitzen auf 120—130° von 2-Naphtylamin-3,7-Disulfonsäure mit 3—4 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 40%) (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 1200). Man trägt in Eiswasser ein und kocht, wobei die Tetrasulfonsäure ebenfalls in die 3,6,7-Trisulfonsäure übergeht, stellt dann das Kalksalz dar und aus diesem das Natriumsalz. Die eingeengte Lösung des Natriumsalzes versetzt man mit Salzsäure, wobei sich das saure Salz der 3,6,7-Trisulfonsäure ausscheidet. — $Na_2.C_{10}H_7NS_3O_9 + 3H_2O$. Seideglänzende, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kalter Salzsäure.

Phenyl-β-Naphtylamintrisulfonsäure $C_{16}H_{10}N(HSO_3)_3$. *D.* Durch Erhitzen von Phenyl-β-Naphtylamin mit 6 Thln. Vitriolöl auf 100° (STREIFF, *A.* 209, 160). — Krystallinisch. Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 632. — $Ba_3(C_{16}H_{10}NS_3O_9)_2$. Undeutliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2-Naphtylamin-1,3,6,7-Tetrasulfonsäure $C_{10}H_9NS_4O_{12} = NH_2.C_{10}H_3(SO_3H)_4$. *B.* Bei 2tägigem Erhitzen auf 100—130° von 2-Naphtylamin-3,6,7-Trisulfonsäure mit überschüssiger, stark rauchender Schwefelsäure (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 1203). Beim Erhitzen auf 180° von 2-Naphtol-1,3,6,7-Tetrasulfonsäure mit NH_3 (D., K.). — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht 2-Naphtylamin-3,6,7-Trisulfonsäure. — $Ba_2.C_{10}H_5NS_4O_{12} + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Phenyl-α-Naphtylamintetrasulfonsäure $C_{16}H_9N(HSO_3)_4$. *D.* Durch Erhitzen von Phenyl-α-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ mit 6 Thln. Vitriolöl auf 100° (STREIFF, *A.* 209, 156). — $Ba_2.C_{16}H_9NS_4O_{12}$. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser.

2. Menaphtylamin (Aminomethylnaphten, Naphtobenzylamin) $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.CH_2.NH_2$. a. *1¹-Amino-1-Methylnaphten.* *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Thionaphtoësäureamid $C_{10}H_7.CS.NH_2$ mit Zink und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 1, 101). — Aeufserst kaustische Flüssigkeit. Siedep.: 290—293°. Zieht sehr begierig CO_2 an. Wird von Natrium und Alkohol in Tetrahydronaphtobenzylamin $C_{10}H_{11}.CH_2$ umgewandelt. Die Salze krystallisiren sehr leicht und sind wenig löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Nitrit $C_{11}H_{11}N.HNO_2$. *D.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von salzsaurem α-Naphtobenzylamin und $NaNO_2$ (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 257). — Lange, feine Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Schmelzen und ebenso beim Erwärmen mit Wasser auf 50—60°, in Stickstoff und Naphtobenzylalkohol $C_{11}H_{10}O$.

b. *2¹-Amino-2-Methylnaphten.* *B.* Aus β-Thionaphtoëamid $C_{10}H_7.CS.NH_2$ mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure bei 30—40° (BAMBERGER, BOEKMANN, *B.* 20, 1117). — Wasserhelle, glänzende, dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 59—60°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zieht begierig CO_2 an. — $C_{11}H_{11}N.HCl$. Breite, atlasglänzende Prismen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 260—270°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{11}H_{11}NCl)_2.PtCl_4$. Feine, eigelbe Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

E. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

I. Basen $C_{12}H_{11}N$.

1. *o-Aminobiphenyl* $C_6H_5.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitrobiphenyl mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* 209, 351). Entsteht, neben p-Aminobiphenyl, beim Erhitzen von Diazoaminobenzol mit 9 Thln. Paraffinöl auf 150° (HEUSLER, *A.* 260, 235). Beim Erwärmen von Diazoaminobenzol mit Anilin (HIRSCH, *B.* 25, 1973). — *D.* Man vermischt (50 g) Anilin mit (150 g) HCl (von 30%), verdünnt die Lösung bei 0° auf 400 ccm und fügt hierzu eine Lösung von (39 g) technischem $NaNO_2$ in (100 ccm) Wasser. Die erhaltene Lösung schüttelt man mit (950 g) Anilin und fügt, nach einigen Minuten, so viel Natronlauge hinzu, dass die wässerige Schicht alkalisch reagirt. Die getrocknete ölige Schicht erwärmt man allmählich auf 190°, destillirt die bis 200° übergehenden Antheile ab, kocht den Rückstand mit 10 Thln. Wasser auf und neutralisirt mit HCl. Man

giebt zur Lösung etwas Natron und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Glaubersalz, worauf sich o-Aminobiphenylsulfat ausscheidet. Das Filtrat hiervon macht man alkalisch und fraktionnirt das ausgeschiedene Aminobiphenyl (HIRSCH, *B.* 25, 1974). — Schmelzp.: 44—45° (H.); 49° (HEUSLER). Beim Ueberleiten über erhitzten Kalk entsteht Carbazol $C_{12}H_9N$. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Kleine, glänzende, orangefarbene Blätter, in Wasser schwer löslich.

2. ***p-Aminobiphenyl (Xenylamin)*** $C_6H_5.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von p-Nitrobiphenyl (SCHULTZ, *A.* 174, 212; HÜBNER, *A.* 209, 342). Aus Diazoaminobenzol (siehe o-Aminobiphenyl) (HEUSLER, *A.* 260, 233). Findet sich in den hochsiedenden Rückständen von der Fabrikation des Anilins (HOFMANN, *J.* 1862, 344). — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 48—49° (HÜBNER); 51° (HIRSCH; *B.* 23, 3706); 53° (HEUSLER). Siedep.: 322° (HOFMANN). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Salze: HOFMANN; HÜBNER. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Kleine Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (HÜBNER). Beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser entsteht das Salz $(C_{12}H_{11}N)_2.HCl$ (HEUSLER). — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen, wird nach dem Trocknen graugelb. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{12}H_{11}N.HNO_3$. Tafeln, leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{12}H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{12}H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlor-o-Aminobiphenyl $C_{12}H_{10}ClN + H_2O = C_{12}H_8Cl.NH_2 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitrobiphenyl mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 209, 349). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 48°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkalilaugen, sehr leicht in Alkohol und Aether. Färbt sich am Lichte braun. Bildet sehr leicht lösliche Salze, die, an Wasser, einen Theil ihrer Säure abgeben. — $C_{12}H_{10}ClN.HCl$. Blätter. — $(C_{12}H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, orangerothe Tafeln. — $C_{12}H_{10}ClN.HNO_3$. Blätter. — $(C_{12}H_{10}ClN)_2.H_2SO_4$. Blätter.

Nitroaminobiphenyl $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.NH_2$. a. ***p-Nitro-p-Aminobiphenyl.*** *B.* Beim Behandeln von pp-Dinitrobiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (FITTIG, *A.* 124, 278). — Sehr kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (SCHULTZ, *A.* 174, 222). Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Giebt, bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig), p-Nitrobenzoësäure. Verbindet sich nur schwer mit Säuren. — $C_{12}H_{10}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (F.).

b. ***2¹-Isonitro-4-Aminobiphenyl.*** *B.* Beim Behandeln von Isodinitrobiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (SCHULTZ, *A.* 174, 225). — *D.* Man erwärmt gelinde ein Gemenge von 1 Thl. Isodinitrobiphenyl, 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. Schwefelammonium (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 350). — Kurze, monokline (FOCK, *J.* 1882, 467), rothe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Kann (durch Behandeln mit HNO_2 und HBr) in Isobromnitrobiphenyl umgewandelt werden. Giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze (Unterschied von p-Nitroaminobiphenyl). — $C_{12}H_{10}N_2O_2.HCl$. Lange Nadeln.

Diäthyl-p-Aminobiphenyl $C_{16}H_{19}N = C_6H_5.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln von p-Aminobiphenyl mit Aethyljodid und Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1862, 345). — Lange Nadeln. Schmilzt unter 100°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Reagirt neutral. — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{16}H_{19}N.HBr$. Prismen, leicht löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{19}N.HJ$. Tafeln.

Methyldiäthylaminobiphenyljodid $C_{17}H_{22}NJ = C_6H_5.C_6H_4.N(C_2H_5)_2.CH_3J$. *B.* Aus Diäthylaminobiphenyl und Methyljodid (HOFMANN). — Wird nur durch Silberoxyd zerlegt. Die freie Base reagirt stark alkalisch. — $(C_{17}H_{22}N.Cl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Formylaminobiphenyl $C_{13}H_{11}NO = C_{12}H_9.NH(CHO)$. *D.* Aus p-Aminobiphenyl und Ameisensäureäthylester bei 100° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1967). — Mikroskopische Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Acetylaminobiphenyl $C_{14}H_{13}NO = C_{12}H_9.NH(C_2H_3O)$. a. ***o-Derivat.*** Schmelzp.: 119° (HEUSLER, *A.* 260, 236).

b. ***p-Derivat.*** Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 167° (HÜBNER, *A.* 209, 344); 171° (HEUSLER). Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in kaltem Wasser. Unzersetzt flüchtig.

Acetaminobrombiphenyl $C_{14}H_{12}BrNO = C_{12}H_8Br.NH(C_2H_3O)$. *D.* Durch Vermischen einer kalt gehaltenen, eisessigsauren Lösung von p-Aminobiphenyl mit Brom (HÜBNER, *A.* 209, 345). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 247°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol.

p-Biphenylurethan $C_{15}H_{15}NO_2 = C_{12}H_9.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminobiphenyl und Chlorameisensäureäthylester (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1965). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 110°.

p-Biphenylcarbonimid (Biphenylisocyanat) $C_{13}H_9NO = C_{12}H_9.N.CO$. *D.* Durch Destillation von Biphenylurethan mit P_2O_5 (ZIMMERMANN). — Kleine Nadeln (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether.

p-Biphenylsenföl $C_{13}H_9NS = C_{12}H_9.N.CS$. *D.* Durch Destillation von Biphenylthioharnstoff mit P_2O_5 (ZIMMERMANN). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°. Riecht nach Senföl. Sehr leicht löslich in Aether.

p-Dibiphenylthioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = CS(NH.C_{12}H_9)_2$. *D.* Durch Erhitzen von p-Aminobiphenyl mit CS_2 und absolutem Alkohol (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1963). — Blättchen. Schmelzp.: 228°. Unlöslich in Lösungsmitteln.

p-Phenylphenylenglycin $C_{14}H_{13}NO_2 = C_{12}H_9.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von (2 Mol.) p-Aminobiphenyl mit (1 Mol.) Chloressigsäure und Aether und Kochen des gebildeten Salzes mit Wasser (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1966). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{12}H_9.NH.C_2H_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und p-Aminobiphenyl (ZIMMERMANN). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp: 95°.

p-Aminobiphenylsulfonsäure $C_{12}H_{11}NSO_3 = NH_2.C_{12}H_8.SO_3H$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen von 1 Thl. p-Aminobiphenyl mit 4 Thln. Vitriolöl auf 130° (CARNELLEY, SCHLESELMAN, *Soc.* 49, 380). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Schmilzt oberhalb 300° unter Schwärzung. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Lange Nadeln. Wenig löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln.

4-Aminobiphenyl-2,2[1]-Disulfonsäure $C_{12}H_{11}NS_2O_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus der entsprechenden Aminohydrazinbiphenyldisulfonsäure mit $CuSO_4$ (LIMPRICHT, *A.* 261, 320). — $Ba.C_{12}H_9NS_2O_6 + 4H_2O$.

4[1]-Brom-4-Aminobiphenyl-2[1],2-Disulfonsäure $C_{12}H_{10}BrNS_2O_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).C_6H_3Br.SO_3H$. *B.* Man behandelt m-Benzidindisulfonsäure mit 1 Mol. HNO_2 und zerlegt das gebildete Diazoprodukt durch HBr (LIMPRICHT, *A.* 261, 318). — $Ba.C_{12}H_8BrNS_2O_6 + xH_2O$. Warzen.

3. ***Aminoacenaphten*** $C_{12}H_9.NH_2$. *B.* Aus Nitroacenaphten mit Sn und HCl (QUINCKE, *B.* 21, 1456). — Nadeln. Schmelzp.: 108°. Mit CS_2 entsteht der Thioharnstoff $CS(NH.C_{12}H_9)_2$, während mit CS_2 und alkoholischem Kali das Senföl $CS.N.C_{12}H_9$ gebildet wird. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Feine Nadeln. — $C_{12}H_{11}N.HCl.SnCl_2$. Braunrothe Prismen. — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln. — Pikrat $C_{12}H_{14}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle.

Acetylderivat $C_{14}H_{13}NO = C_{12}H_9.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Aminoacenaphten und Acetylchlorid (QUINCKE, *B.* 21, 1457). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°.

Diacetylderivat $C_{16}H_{15}NO_2 = C_{12}H_9.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Aminoacenaphten und Essigsäureanhydrid (QUINCKE). — Hellbraune Flitter (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Senföl $C_{13}H_9NS = CS.N.C_{12}H_9$. *B.* Aus Aminoacenaphten, CS_2 und alkoholischem Kali (QUINCKE, *B.* 21, 1459). — Braune, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol.

Thioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = CS(NH.C_{12}H_9)_2$. *B.* Bei zweitägigem Kochen von Aminoacenaphten mit CS_2 (QUINCKE). — Feine Nädelchen (aus Toluol). Schmelzp.: 192°. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Aminoacenaphten und Diphenylthioharnstoff.

2. Basen $C_{13}H_{13}N$.

1. ***Aminodiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH_2$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Beim Eintragen von o-Nitrodiphenylmethan in ein siedendes Gemisch aus Sn + HCl (O. FISCHER, SCHÜTTE, *B.* 26, 3086). — Oel. Geht, bei der Destillation über PbO, in Akridin über. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Warzen. Schmelzp.: 175°.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}NO = C_{13}H_{11}.NH.C_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 135° (F., SCH.).

b. ***m-Derivat.*** *B.* Aus m-Nitrodiphenylmethan mit Sn und HCl (BECKER, *B.* 15, 2092). — Grofse Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46°.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 91° (BECKER).

c. ***p-Derivat.*** *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von p-Nitrodiphenylmethan mit Sn und HCl (BASLER, *B.* 16, 2718). — Blumenkohlartige Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 34—35°.

Dimethylaminodiphenylmethan $C_{15}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ s. Dimethylphenylbenzylamin S. 518.

Phenylaminodiphenylmethan $C_{19}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *B.* Bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen von 1 Mol. Benzylchlorid mit (1 Thl.) Diphenylamin und (1 Thl.) $ZnCl_2$ auf 100° (MELDOLA, *Soc.* 41, 198). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, dann mit warmem Alkohol gewaschen, hierauf in warmem Anilin gelöst und mit viel Alkohol gefällt. — Pulver. Schmilzt unter vorherigem Erweichen gegen 89°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2; unlöslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Phenylbenzylaminodiphenylmethan $C_{26}H_{23}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol. Benzylchlorid mit 1 Mol. (1 Thl.) Diphenylamin und (1 Thl.) $ZnCl_2$ auf 110° (MELDOLA). — Gleicht dem Phenylaminodiphenylmethan.

Dibenzylaminodiphenylmethan $C_{27}H_{25}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von trockenem, salzsaurem Anilin (oder Acetanilid) und Benzylchlorid mit $ZnCl_2$ auf 120° (MELDOLA). — Gleicht dem Phenylaminodiphenylmethan, ist aber in Benzol etwas weniger löslich als dieses. Die Lösung fluorescirt blau.

2. ***Benzhydrylamin, 1-Aminodiphenylmethan*** $(C_6H_5)_2.CH.NH_2$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht, neben freiem Dibenzhydrylamin und etwas Benzhydrol, bei zweitägigem Stehen von Diphenylbrommethan mit einem Ueberschuss an koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (BALSOHN, FRIEDEL, *Bl.* 33, 587). Die ausgeschiedene feste Masse wird in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Dibenzhydrylamin, während das Salz des Monobenzhydrylamins gelöst bleibt, welches man durch Ammoniak zerlegt. Bildung aus Benzophenon s. Formylbenzhydrylamin (s. u.). Entsteht auch beim Behandeln von Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2.C:N.OH$, in essigsaurer Lösung, mit Natriumamalgam (GOLDSCHMIDT, *B.* 19, 3233). Entsteht, neben Dibenzhydrylamin und Anilin, bei allmählichem Eintragen von Natrium in eine heifse alkoholische Lösung von Benzophenonphenylhydrazon (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2168). Beim Erwärmen von Diphenylnitromethan mit Zinkstaub und Kalilauge (M. KONOWALOW, *Ж.* 26, 84). — Flüssig. Siedep.: 288—289° (LEUCKART, BACH). Zieht begierig CO_2 an. Reagirt stark alkalisch. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 270° (L., B.). — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (B., FR.). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $2H_2O$ (L., B.). Hält $1H_2O$ und bildet goldgelbe, lanzettförmige Nadeln (GOLDSCHMIDT). — Das Carbonat schmilzt bei 91° (L., B.).

Dibenzhydrylamin $C_{26}H_{23}N = [(C_6H_5)_2.CH]_2.NH$. *B.* und *D.* siehe Benzhydrylamin (BALSOHN, FRIEDEL). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Löslich in Benzol; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Indifferent; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Methyljodid und Acetylchlorid wirken bei 100° nicht ein. — Liefert ein in Benzol sehr wenig lösliches Pikrat, das (aus Benzol) in kleinen, goldglänzenden Blättchen krystallisirt.

Thionylbenzhydrylamin $C_{13}H_{11}NSO = (C_6H_5)_2CH.N:SO$. Hellgelbes, aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 88° bei 35 mm (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2169). Beim Erhitzen auf 150—200° entsteht Benzophenon.

Formylbenzhydrylamin $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.CH.NH.CHO$. *B.* Bei 4—5 stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Benzophenon mit $1^1/_2$ Thln. festem Ammoniumformiat auf 200 bis 250° (LEUCKART, BACH, *B.* 19, 2129). $(C_6H_5)_2CO + 3CHO_2.NH_4 = C_{14}H_{13}NO + (NH_4)_2CO_3 + CO + 2H_2O$. — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°.

Benzhydrylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O = (C_6H_5)_2CH.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 143° (LEUCKART, BACH, *B.* 19, 2130).

Phenylbenzhydrylthioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.CH(C_6H_5)_2$. Schmelzpunkt: 180,5° (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170).

β-**Benzhydrylhydroxylamin** (**Diphenylaminolmethan**) $C_{13}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.CH.NH.OH$. *B.* Man erhitzt, im Becherglase, 30 g Diphenylbrommethan mit 13 g Acetoxim $(CH_3)_2.C:N.OH$, 30 g Eisessig und 10 g Wasser zum Kochen, engt auf die Hälfte ein und verdunstet dann auf dem Wasserbade, bis zur Abscheidung einer zähen Masse. Der noch warme Rückstand wird mit Aether und Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung verdampft man auf dem Wasserbade, wäscht den Rückstand mit Aether, löst hierauf in Wasser und fällt durch neutrales oxalsaures Ammoniak. Das gefällte Oxalat wird aus Alkohol (von 90%) umkrystallisirt und dann durch Sodalösung und Aether zerlegt (PLATNER, A. 278, 364). — Kleine, flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 78°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, mit HNO_2, ein Nitrosoderivat, das leicht weiter in Bisnitrosylbenzhydryl übergeht. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Feine Nadeln

(aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. — Oxalat $(C_{13}H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°.

Benzyläther $C_{20}H_{19}NO = C_{13}H_{11}.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Schmelzen, auf dem Wasserbade, von 5,2 g Diphenylbrommethan mit 5,17 g Benzylhydroxylamin $NH_2.OC_7H_7$ (PLATNER, *A.* 278, 363). Man übergiefst mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und leitet in die ätherische Lösung trockenen Chlorwasserstoff. Hierbei fällt das Salz $C_{20}H_{19}NO.HCl$ aus. Dasselbe krystallisirt (aus Alkohol) in feinen Nadeln, die bei 193—194,5° schmelzen.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{12}NO_2 = C_{13}H_{11}.N(NO).OH$. *B.* Beim Vermischen der eiskalten Lösungen von 1 Thl. salzsaurem Benzhydrylhydroxylamin in 40 Thln. H_2O mit (1 Mol.) $NaNO_2$, gelöst in der 50fachen Menge Wasser (PLATNER, *A.* 278, 366). — Krystalle. Schmelzp.: 84—85°. Unbeständig. Leicht löslich in Aether. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit etwas rauch. Salpetersäure entsteht Bisnitrosylbenzhydryl.

Bisnitrosylbenzhydryl $(C_{13}H_{14}NO)_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2.CH.N.O\\ (C_6H_5)_2.CH.N.O\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Nitrosobenzhydrylhydroxylamin mit einigen Tropfen rauch. HNO_3 (PLATNER, *A.* 278, 367). — Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 118—120°. Schwer löslich, aufser in $CHCl_3$. Wird, durch mehrtägiges Stehen mit alkoholischem Kali, in Benzophenonoxim umgewandelt.

3. ***Amino-p-Phenyltolyl*** $C_{13}H_{11}.NH_2$. *B.* Aus Nitro-p-Phenyltolyl mit Sn und HCl (CARNELLEY, *J.* 1876, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 93—97°. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Schmilzt unter Schwärzung bei 280—283°. Sehr schwer löslich.

3. Basen $C_{14}H_{15}N$.

1. ***β-Diphenyläthylamin, 1¹-Aminomethyldiphenylmethan*** $(C_6H_5)_2.CH.CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Diphenylmethan, bei der Reduktion von Diphenylacetonitril mit Natrium (und Alkohol) (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2845). — Oel. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Nadeln oder rhombische Platten. Schmelzp.: 255°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver.

2. ***s-Diphenyläthylamin, 1-Amino-1,2-Diphenyläthan*** $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).C_6H_5$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 220—230° von 1 Thl. Desoxybenzoïn mit 2 Thln. trocknem Ammoniumformiat (LEUCKART, JANSSEN, *B.* 22, 1409). Man verseift das Produkt durch 2—3stündiges Kochen mit alkoholischem Kali, destillirt dann im Dampfstrome und behandelt das Destillat mit HCl. Entsteht, neben Bibenzyl, beim Behandeln von Benzildiphenylhydrazon $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).C_6H_5$ mit Zinkstaub und Essigsäure (PURGOTTI, *G.* 23 [2] 226). — Siedep.: 309—310° bei 737 mm. Spec. Gew. = 1,031 bei 15°. Reagirt stark alkalisch. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von HNO_2 in Toluylenhydrat umgewandelt. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 242—243°. — $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 188°. — Oxalat $(C_{14}H_{15}N)_2.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 158° (P.).

Acetylderivat $C_{16}H_{17}NO = C_{14}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (LEUCKART, JANSSEN, *B.* 22, 1412).

Diphenyläthylaminocarbamid $C_{15}H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{14}H_{13}$. *B.* Aus dem salzsauren Salze der Base und KCNO (LEUCKART, JANSSEN, *B.* 22, 1411). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 98—99°.

Diphenyläthylaminocarbanilid $C_{21}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_{14}H_{13}$. *B.* Aus der Base und Phenylcarbonimid (LEUCKART, JANSSEN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 129°.

Diphenyläthylaminothiocarbanilid $C_{21}H_{20}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_{14}H_{13}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (LEUCKART, JANSSEN).

Oxalylderivat $C_{30}H_{28}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_{14}H_{13})_2$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 212° (P., *G.* 23 [2] 229). Schwer löslich in Aether und Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$.

3. ***4-Amino-3-Bitolyl*** $CH_3.C_6H_3(NH_2).C_6H_4.CH_3$. **6,6¹-Disulfonsäure** $C_{14}H_{15}NS_2O_6 = CH_3C_6H_2(NH_2,SO_3H).C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Diazoderivates $CH_3.C_6H_2(NH_2, SO_3H).C_6H_3(CH_3)\langle\begin{matrix}N_2\\ SO_3\end{matrix}$ mit Alkohol (HELLE, *A.* 270, 369). — Feine Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{14}H_{13}NS_2O_6 + 5H_2O$. Gelbrothe Täfelchen. Schwer löslich in Wasser.

4. ***o-Benzylbenzylamin, 2¹-Amino-2-Methophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer siedenden Lösung von 10 g o-Benzylbenzonitril in 200 ccm absol. Alkohol mit 20 g Natrium (CASSIRER, *B.* 25, 3024). — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Seideglänzende Nadeln (aus Fuselöl). Zersetzt sich bei 220°. Leicht löslich in Wasser

und Alkohol. — $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 197°.

Nitroamino-o-Benzyltoluol $C_{14}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von p-Nitrotoluol in 5—10 Thln. Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 26, 1852). Bei einige Minuten langem Erhitzen auf 160—170° von p-Aminobenzylalkohol mit 2 g p-Nitrotoluol und 8 ccm Vitriolöl (GATTERMANN, KOPPERT, *B.* 26, 2811). — Orangerothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. — $C_{14}H_{14}N_2O_2.HCl$. Lange Nadeln.

Dibromderivat $C_{14}H_{12}Br_2N_2O_2$. *B.* Durch Versetzen der eisessigsauren Lösung der Base mit Brom (GATTERMANN). — Blättchen. Schmelzp.: 150°.

Acetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_{14}H_{12}NO_2.NH.C_2H_3O$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 174° (G.).

Phenylthiocarbamidderivat $C_{21}H_{19}N_3SO_2 = C_{12}H_{12}NO_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. Blättchen Schmelzp.: 167° (G.).

Benzoylderivat $C_{21}H_{18}N_2O_3 = C_{14}H_{12}NO_2.NH.C_7H_5O$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185° (G.).

Benzylidenderivat $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_{14}H_{12}NO_2.N:CH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 194° (G.).

5. ***o-Homobenzhydrylamin, Amino-2-Methophenylmethanphenyl*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH_2$. *B.* Entsteht, neben o-Toluylsäureanilid, bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von o-Phenyltolylketoxim mit Natriumamalgam (und Eisessig) (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* 24, 2806). — Oel. Siedep.: 299° bei 721 mm. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Bräunung, bei 249°.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}NO = C_{14}H_{14}N.C_2H_3O$. Kleine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER).

6. ***m-Homobenzhydrylamin*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus m-Phenyltolylketoxim, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Eisessig (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* 24, 2807). — Oel. Siedep.: 299° bei 724 mm. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Feine Nadeln. Schmilzt, unter Bräunung, bei 243°.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}NO = C_{14}H_{14}N.C_2H_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER).

7. ***p-Homobenzhydrylamin*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH_2$. *B.* Entsteht, neben p-Toluylsäureanilid, bei der Reduktion von Phenyl-p-Tolylketoxim, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Eisessig (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* 24, 2800). — Oel. Siedep.: 296° bei 723 mm. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 252°. — $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag. Schmelzp.: 119°. — Bitartrat $C_{14}H_{15}N.C_4H_6O_6$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. — Tartrat $(C_{14}H_{15}N)_2.C_4H_6O_6$. Mikroskopische Nädelchen. Schmelzpunkt: 72—73°.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}NO = C_{14}H_{14}N.C_2H_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER).

p-Homobenzhydrylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH.CO.NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 158° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER).

Phenyl-p-Homobenzhydrylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O = CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$. Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 206° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER).

p-Homobenzhydrylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH.CS.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER).

4. Basen $C_{15}H_{17}N$.

1. ***Diphenylpropylamin, 1¹-Amino-1-Methyldiphenyläthan*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Bibenzyl, bei allmählichem Uebergießen von (75 g) Natrium mit einer siedenden, alkoholischen Lösung von (30 g) α-Phenylzimmtsäurenitril (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2859). — Dickes Oel. Siedep.: 315—317°. — $C_{15}H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 188—190°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. — $(C_{15}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche Krystallmasse. Zersetzt sich bei 153°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 144—145°.

Diacetylderivat $C_{19}H_{21}NO_2 = C_{15}H_{15}N(C_2H_3O)_2$. Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 85° (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2863).

Diphenylpropylharnstoff $C_{16}H_{18}N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Feine Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 112° (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2862).

Phenyldiphenylpropylthioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2862). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aether.

Bisdiphenylpropyloxamid $C_{32}H_{32}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5]_2$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 115—116° (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2862).

2. ***p-Tolhydrylamin, Aminodimetho(4)-Phenylmethan*** $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.NH_2$. *B.* Entsteht, neben p-Toluylsäure-p-Toluidid, bei der Reduktion einer Lösung von (5 g) p-Ditolylketoxim in Alkohol, bei 60° mit (105 g) Natriumamalgam (von $2^1/_2$%) (und Eisessig) (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* 24, 2798). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Ligroïn. — $C_{15}H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmilzt, unter Bräunung, bei 235°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{17}H_{19}NO = C_{15}H_{16}N.C_2H_3O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER).

p-Tolhydrylharnstoff $C_{16}H_{18}N_2O = NH_2.CO.NH.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 152° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER).

3. ***Dibenzylcarbinamin, 2-Aminodiphenylpropan*** $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Dibenzylketoxim $(C_6H_5.CH_2)_2.C:N.OH$ mit Alkohol und Natrium (NOYES, *Am.* 14, 226). — Schmelzp.: 47°; Siedep.: 330°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. — $C_{15}H_{17}N.HCl$. Schmelzp.: 205°. — $(C_{15}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus hellgelben Schuppen bestehend.

Verbindung $C_{15}H_{15}.NH.CS_2H + C_{15}H_{17}N$. *B.* Aus Dibenzylcarbinamin und CS_2 (NOYES). — Feine Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 141—143°.

F. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

1. Basen $C_{13}H_{11}N$.

1. ***Aminofluoren*** $C_{13}H_9.NH_2$. *B* Beim Glühen von salzsaurer p-Aminodiphensäure $NH_2.C_{14}H_9O_4$ mit gelöschtem Kalk (STRASBURGER, *B.* 16, 2347). Aus Nitrofluoren mit Sn + HCl (STRASBURGER, *B.* 17, 108). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124—125°.

Acetylderivat $C_{15}H_{13}NO = C_{13}H_9.NH(C_2H_3O)$. Schmelzp.: 187—188° (STRASBURGER, *B.* 17, 108).

2. ***Fluorenamin*** $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Diphenylenketoxim $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C:N.OH$ mit Zink und Eisessig (WEGERHOFF, *A.* 252, 37). — Schmelzp.: 50—60°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

2. Basen $C_{14}H_{13}N$.

1. ***Aminostilben*** $NH_2.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. **Nitroaminostilben** $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.C_6H_4(NH_2)$. a. ***o-Nitroaminostilben.*** *B.* Bei der Reduktion von Trans-o-Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium (BISCHOFF, *B.* 21, 2077). — Amorph. Zersetzt sich beim Schmelzen.

b. ***p-Nitroaminostilben.*** *D.* Durch Behandeln von p-Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium (STRAKOSCH, *B.* 6, 329). — Purpurrothe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol; leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. — $C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Zerfällt, in der Wärme und mit Wasser in Berührung, in HCl und freies Nitroaminostilben.

2. ***Dihydromesoanthramin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH(NH_2)\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Mesoanthramin $C_6H_4(C_2H.NH_2).C_6H_4$ mit Natriumamalgam (GOLDMANN, *B.* 23, 2525). — Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 92°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das Hydrochlorid zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Anthracen und NH_4Cl. — $C_{14}H_{13}N.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

3. ***Dihydroanthramin.*** *B.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Anthramin mit Natriumamalgam, unter bisweiliger Abstumpfung des Natrons durch verdünnte Essigsäure (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* 15, 853). Durch Reduktion einer siedenden Lösung von 5 g Anthramin in 150 g absoluten Alkohol mit 20 g Natrium (BAMBERGER, HOFFMANN, *B.* 26, 3071). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, unter Weichwerden, oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verhält sich gegen Arsensäure wie Anthramin. — $C_{14}H_{13}N.HCl$. Schwer lösliche, glänzende Nadeln.

3. Aminomethylanthracenhydrür $C_{15}H_{15}N = CH_3.C_{14}H_{10}.NH_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von 5 g Amino-o-Methylanthrachinon mit 20 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und 8—10 g rothem Phosphor auf 150° (Römer, *B.* 16, 1633). Das ausgeschiedene Salz wird durch NH_3 zerlegt, die freie Base in verdünnter, kochender HCl aufgenommen und das gebildete Hydrochlorid durch NH_3 zerlegt. Man löst die freie Base in kochendem, überschüssigem Alkohol und fügt Wasser hinzu. — Heilgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 78—79°. Sublimirt bei 130—140° unter Zersetzung. Bleibt bei 230° unverändert. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Unlöslich in Kalilauge; giebt, beim Kochen mit Kalilauge und Zinkstaub, keine gefärbte Lösung. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird bald grün. — $C_{15}H_{15}N.HCl$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 245°.

Acetylderivat $C_{17}H_{17}NO = C_{15}H_{14}N(C_2H_3O)$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 198° (Römer). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verseift, wohl aber beim Erhitzen mit HCl auf 150°.

G. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18}.

I. Basen $C_{14}H_{11}N$.

1. ***Anthramin*** $C_6H_4\left\langle{CH \atop CH}\right\rangle C_6H_3.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Aminoanthrachinon (aus Anthrachinonsulfonsäure) mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor (H. Römer, *B.* 15, 224). Beim Erhitzen von Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ mit Alkohol und NH_3 auf 170° oder mit 3 Thln. Acetamid auf 280° (Liebermann, *A.* 212, 57). — *D.* Man erhitzt Anthrol mit wässerigem Ammoniak (von 25%) auf 200° (Liebermann, Bollert, *B.* 15, 852). — Feine, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 238°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in Alkohol fluorescirt grün. Die essigsaure Lösung färbt sich mit einer Spur rauchender Salpetersäure roth. Liefert mit Arsensäure eine königsblaue Schmelze. Unlöslich in Alkalien. Wird von Natriumamalgam zu Dihydroanthramin $C_{14}H_{13}N$ reducirt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Anthraminlösung scheidet sich ein rother, krystallinischer Niederschlag $C_{28}H_{21}N_3O$ aus (charakteristische Reaktion auf Anthramin). Beim Kochen von Anthramin mit Eisessig entstehen Acetanthramin und Dianthramin. Beim Behandeln mit Kali und $CHCl_3$ wird Methenyldianthraminamidin $C_{29}H_{20}N_2$ gebildet. Beim Erhitzen von Anthramin mit Glycerin, Nitrobenzol und Vitriolöl wird Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$ gebildet. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Glänzende Blättchen, schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Die Lösung fluorescirt nicht. Wasser scheidet aus dem Salz freies Anthramin ab. — Das Sulfat ist schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Dimethylanthramin $C_{16}H_{15}N = C_{14}H_9.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylanthrammoniumoxydhydrat auf 120—130° (Bollert, *B.* 16, 1637). $C_{14}H_9.N(CH_3)_3.OH = C_{16}H_{15}N + CH_3.OH$. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. — Goldglänzende, dünne Blättchen. Schmelzp.: 155°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol mit grüner Fluorescenz. — Das salzsaure Salz bildet glänzende Blättchen, welche durch Wasser zersetzt werden. — $(C_{16}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Trimethylanthrammoniumjodid $C_{17}H_{18}NJ = C_{14}H_9N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Anthramin, überschüssigem Methyljodid und etwas Methylalkohol bei 100° (Bollert). Das Produkt wird mit viel Wasser ausgekocht und aus der Lösung, durch NH_3, Methyl- und Dimethylanthramin ausgeschieden. — Gelbliche, flache Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die stark verd. Lösung fluorescirt schwach blau. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

Die aus dem Jodid durch AgO abgeschiedene freie Base reagirt stark alkalisch. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich, schon bei dem Abdampfen auf dem Wasserbade, in Dimethylanthramin und Holzgeist. — $(C_{17}H_{18}NCl)_2.PtCl_4$. Schwachgelber, krystallinischer Niederschlag.

Dianthramin $C_{28}H_{19}N = NH(C_{14}H_9)_2$. *B.* Entsteht, neben Acetylanthramin, beim Kochen von Anthramin mit Eisessig. Durch überschüssigen Eisessig wird das Acetylderivat in Lösung erhalten und das ungelöste Dianthramin mit Alkohol ausgekocht (Bollert, *B.* 16, 1636). — Kleine, glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 320°. Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln. Löslich in Vitriolöl mit blaugrüner Farbe.

Methenyldianthraminamidin $C_{29}H_{20}N_2 = CH(N.C_{14}H_9).NH(C_{14}H_9)$. *B.* Beim Behandeln von Anthramin mit $CHCl_3$ und alkoholischer Kalilauge (BOLLERT, *B.* 16, 1639). — Braungelb, nicht krystallinisch. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Spaltet, beim Erwärmen mit stark verdünnter H_2SO_4, Ameisensäure ab.

Formanthramin $C_{15}H_{11}NO = C_{14}H_9.NH(CHO)$. *B.* Aus Anthramin und Ameisensäure bei 100° (BOLLERT, *B.* 16, 1640). — Gelbgrüne, undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 242°. Schwer löslich in heifsem Alkohol mit blauer Fluorescenz. Wird von Kalilauge sehr schwer angegriffen.

Acetylanthramin $C_{16}H_{13}NO = C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$. Silberglänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 240° (LIEBERMANN, *A.* 212, 61). Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. Liefert, beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig, Acetylaminoanthrachinon.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3O_2$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Anthramin oder beim Kochen dieser Lösung mit Isoamylnitrit (BOLLERT, *B.* 16, 1638). $2C_{14}H_9.NH_2 + HNO_2 = C_{28}H_{21}N_3O + H_2O$. — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in Fuselöl und CS_2. Wird von Kalilauge und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von $SnCl_2$ wird Anthramin zurückgebildet.

2. ***Mesoanthramin*** $C_6H_4\langle{C(NH_2) \atop CH}\rangle C_6H_4$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Anthranol $C_6H_4\langle{C(OH) \atop CH}\rangle C_6H_4$ mit (20 Thln.) Ammoniak (von 15%) auf 200° (GOLDMANN, *B.* 23, 2523). — Goldglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich zum Theil bei 115°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen fluoresciren grün. CrO_3 (und Eisessig) oxydirt zu Anthrachinon. Wird von Natriumamalgam zu Dihydromesoanthramin reducirt. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Feine Nadeln. Schwer löslich in absolutem Alkohol. Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

Monoacetylderivat $C_{16}H_{13}NO = C_{14}H_9NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Mesoanthramin und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (GOLDMANN, *B.* 23, 2524). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 273—274°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Diacetylderivat $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{14}H_9N(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Mesoanthramin mit Essigsäureanhydrid in der Wärme (GOLDMANN). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3. *α-**Aminophenanthren.*** *D.* Durch Behandeln von α-Nitrophenanthren mit alkoholischem Schwefelammonium (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1156). — Kleine, gelbliche Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Körnig, undeutlich krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Pulver, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4. *β-**Aminophenanthren.*** *D.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-Nitrophenanthren mit Zinn und Salzsäure (SCHMIDT, *B.* 12, 1157). — Kleine, glänzende Blättchen. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Körnig-krystallinische Masse; schwer löslich in Wasser.

5. *γ-**Aminophenanthren.*** *D.* Aus γ-Nitrophenanthren und alkoholischem Schwefelammonium (SCHMIDT, *B.* 12, 1158). — (Aehnelt dem α- und β-Aminophenanthren. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Gelbliche Schüppchen (aus schwach angesäuertem Weingeist). Ist das beständigste der drei isomeren salzsauren Aminophenanthrene.

H. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}.

1. Aminopyren $C_{16}H_{11}N = C_{16}H_9.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Nitropyren mit Zinn und Salzsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 582). — Glänzende, quadratische Blättchen (aus wässerigem Alkohol), die sich auf dem Filter zu bronzefarbigen, metallglänzenden Häuten zusammenlegen. Schmelzp.: 116°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen in Alkohol und Säuren zeigen eine blaue Fluorescenz, die um so stärker hervortritt, je verdünnter die Lösungen sind. Eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes färbt Fichtenholzspähne intensiv roth. — $C_{16}H_{11}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{16}H_{11}N)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Hell pistaziengrünes Pulver aus mikroskopischen, quadratischen Blättchen bestehend.

2. Basen $C_{19}H_{17}N$.

1. ***p(?)-Aminotriphenylmethan*** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch 15—20stündiges Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit 7 Thln. salzsaurem Anilin und 8 bis 10 Thln. Chlorzink auf 150° (O. FISCHER, ROSER, *A.* 206, 155). Bei mehrstündigem Erwärmen am Kühler einer alkoholischen Lösung von p-Nitrotriphenylmethan mit Zinn und Salzsäure (BEYER, LÖHR, *B.* 23, 1623). — Prismen oder Blättchen (aus Aether oder Ligroïn). Krystallisirt aus Benzol, mit Benzol verbunden, in Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Das Acetylderivat wird von CrO_3 zu Acetyl-p-Aminotriphenylcarbinol oxydirt. Beim Austausch von NH_2 gegen CN entsteht das Nitril der o-Triphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$. — Schwache Base. Die Salze sind in kaltem Wasser, sowie in Alkohol, schwer löslich. — $C_{19}H_{17}N.HCl$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in siedendem Wasser.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{17}N + C_6H_6$. Lange, glasglänzende Nadeln.

Dimethylaminotriphenylmethan $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben der Base $C_{17}H_{24}N_2$, beim Erwärmen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit Dimethylanilin (PAULY, *A.* 187, 209). Beim Erhitzen gleicher Theile Benzhydrol und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf 150° (O. FISCHER, *A.* 206, 113). Bei zehnstündigem Erhitzen auf 180—190° von 10 g Benzophenon mit 13 g Dimethylanilin und 10 g $ZnCl_2$ (DÖBNER, PETSCHOW, *A.* 242, 341). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$, etwas schwerer in Alkohol. Giebt mit Oxydationsmitteln keine Farbstoffe. Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. — $C_{21}H_{21}N.HCl$. Dickflüssiges Oel (P.). — Auch das Sulfat und Nitrat sind ölig. — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol (P.).

Jodmethylat $C_{19}H_{15}N(CH_3)_3J$. *B.* Durch Erhitzen von Aminotriphenylmethan mit Methyljodid und Holzgeist auf 110°; aus Dimethylaminotriphenylmethan und Methyljodid (FISCHER, ROSER). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184—185°.

Acetylderivat $C_{21}H_{19}NO = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169° (O. FISCHER, FRÄNKEL, *A.* 241, 367); 176° (O. und G. FISCHER, *B.* 24, 728); 157° (BAEYER, LÖHR). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Thioharnstoffderivat $C_{39}H_{32}N_2S = CS(NH.C_{19}H_{15})_2$. *B.* Aus Aminotriphenylmethan mit CS_2 und Alkohol (FISCHER, FRÄNKEL, *A.* 241, 368). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Alkohol. Leicht löslich in heifsem Alkohol, CS_2 und Aether.

2. ***m-Aminotriphenylmethan*** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Eintragen von Zinkstaub in eine eisessigsaure Lösung von m-Nitrotriphenylmethan (TSCHACHER, *B.* 21, 189). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 120°. — $C_{19}H_{17}N.HCl$.

Acetylderivat $C_{21}H_{19}NO = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (TSCHACHER, *B.* 21, 190).

3. ***Triphenylmethylamin, 1-Aminotriphenylmethan*** $C(C_6H_5)_3.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Triphenylbrommethan $C(C_6H_5)_3Br$ in Benzol (ELBS, *B.* 16, 1276; HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 741) oder in ein, auf 130° erwärmtes, Gemisch aus gleichen Theilen Naphtalin und Triphenylchlormethan (dargestellt aus Triphenylcarbinol und PCl_5) (NAUEN, *B.* 17, 442). — *D.* Man leitet $^1/_2$ Stunde lang trockenes Ammoniakgas in eine Lösung von Triphenylbrommethan in Benzol und dann Wasserdampf. Das Benzol destillirt ab und der Rückstand wird aus Aether umkrystallisirt (ELBS, *B.* 17, 702). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (N.), 103° (H., S.), 105° (E.). Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn; unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Acetamid und Triphenylcarbinol. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, beim Behandeln mit salpetriger Säure oder beim Fällen der Lösung der Base in koncentrirten Säuren mit Wasser entsteht Triphenylcarbinol. Das salzsaure Salz liefert mit Kaliumcyanat freies Triphenylaminomethan. Mit CS_2 konnte kein Thioharnstoff gebildet werden (H., S.). Verbindet sich mit Brom und Jod direkt, während Chlor Triphenylcarbinol erzeugt. — Das Hydrochlorid krystallisirt in Nadeln, die bei 244° schmelzen (E.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (E.). — $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4 + 7^1/_2H_2O$ (H., S.). Grofse, flache, orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (E.). — $C_{19}H_{17}N.Br_2$. Scheidet sich, beim Stehen einer mit Brom versetzten Lösung der Base in $CHCl_3$, aus (H., S.). — Kleine, dunkelgelbe bis rothe Krystallkörner. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, sehr schwer löslich in CS_2. Leicht löslich in Alkohol; beim Erwärmen der Lösung wird Triphenylaminomethan gebildet. — $C_{19}H_{17}NJ_2$. *D.* Man versetzt eine Lösung der Base in $CHCl_3$ mit einer Jodlösung (H., S.). — Lange, dunkel-

rothe, durchsichtige Prismen. Schwer löslich in $CHCl_3$, etwas leichter in CS_2, fast gar nicht in Ligroïn. Ziemlich beständig. Giebt an Quecksilber alles Jod ab, ebenso beim Lösen in Alkohol. — $(C_{19}H_{17}NJ)_2.J_5$. *D.* Beim Versetzen einer Lösung der Base in CS_2 mit einer Jodlösung (H., S.). — Kupferglänzende, schwarze Säulen und Tafeln. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in warmem Schwefelkohlenstoff. Giebt an Silber alles Jod ab. — Das Oxalat krystallisirt aus Alkohol in Körnern. Schmelzp.: 253° (ELBS, *B.* 17, 702). Sehr schwer löslich in warmem Alkohol.

Methylaminotriphenylmethan $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3.C.NH(CH_3)$. *B.* Beim Einleiten von Methylamingas in eine heiße Benzollösung von Triphenylbrommethan (HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 745). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_{20}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe, prismatische Krystalle. — $(C_{20}H_{19}N)_2.J_7$. Scheidet sich, bei eintägigem Stehen einer Lösung der Base in CS_2 mit einer Lösung von J in CS_2, aus. — Blauschwarze, metallglänzende Nadeln (H., S., *B.* 17, 751).

Dimethylaminotriphenylmethan $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_3.C.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Dimethylamingas in eine erwärmte Benzollösung von Triphenylbrommethan (HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 746). — Große, salmiakähnliche Aggregate (aus kalter Ligroïnlösung). Schmelzp.: 97°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert ein sehr unbeständiges Jodadditionsprodukt. — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

Phenylaminotriphenylmethan $C_{25}H_{21}N = (C_6H_5)_3.C.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erwärmen einer Benzollösung von Triphenylbrommethan mit Anilin (ELBS, *B.* 17, 703; HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 746). — Hexagonale Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 144,5° (H., S.); 146° (E.). Sehr schwer löslich in Alkokol, etwas leichter in Aether und Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$ und CS_2. Die Salze sind äußerst unbeständig; schon beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung der Verbindung fällt salzsaures Anilin aus. Versetzt man eine Lösung der Verbindung in CS_2 mit Brom, so fällt Dibromanilinhydrobromid aus.

Nitrosoderivat $C_{25}H_{20}N_2O = (C_6H_5)_3.C.N(NO).C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Phenylaminotriphenylmethan mit überschüssigem Isoamylnitrit (ELBS, *B.* 17, 704). — Prismen. Ist im völlig reinen Zustande luftbeständig und schmilzt, bei langsamem Erwärmen, gegen 156° unter starkem Aufschäumen. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Versetzt man eine Benzollösung mit $PtCl_4$, so fällt Diazobenzolsalz nieder, indem gleichzeitig Triphenylcarbinol entsteht. $2(C_6H_5)_3.CN(NO).C_6H_5 + PtCl_4 + 2HCl = (C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4 + 2(C_6H_5)_3.C.OH$.

Sulfonsäure $C_{25}H_{21}NS_4O_{12} = (SO_3H.C_6H_4)_3C.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylaminotriphenylmethan mit $H_2S_2O_7$ bei höchstens 60° (ELBS, *B.* 17, 704). — Die freie Säure und ihre Salze sind äußerst leicht löslich in Wasser. Behandelt man eine Lösung des Baryumsalzes mit salpetriger Säure, so fällt alles Baryum als $BaSO_4$ aus. — $Ba_2.C_{25}H_{17}NS_4O_{12}$ (bei 100°). Wird aus der koncentrirten wässerigen Lösung, durch Alkohol, als Krystallpulver gefällt. — $Cu_2.C_{25}H_{17}NS_4O_{12}$. Moosgrüne, blumenkohlartige Masse.

Benzylaminotriphenylmethan. *B.* Das Hydrochlorid $(C_6H_5)_3.C.NH(CH_2.C_6H_5).HCl$ entsteht aus Aminotriphenylmethan und Benzylchlorid (ELBS, *B.* 17, 703). — Die freie Base krystallisirt in Prismen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{19}H_{15}.NH(C_7H_7).HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 249°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Toluidotriphenylmethan $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5)_3.C.NH.C_6H_4(CH_3)$. a. ***o-Toluidoderivat.*** *B.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Triphenylbrommethan mit o-Toluidin (O. WITTICH, *B.* 17, 705). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 142°.

b. ***p-Toluidoderivat.*** Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 177° (WITTICH, *B.* 17, 706).

Nitrosoderivat $C_{26}H_{22}N_2O = (C_6H_5)_3.C.N(NO).C_6H_4(CH_3)$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Toluidotriphenylmethan mit überschüssigem Isoamylnitrit (WITTICH, *B.* 17, 706). — Große, flache, gelbliche Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 145—148°. Schwer oder unlöslich in Lösungsmitteln.

Acetaminotriphenylmethan $C_{21}H_{19}NO = (C_6H_5)_3.C.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von Aminotriphenylmethan mit Essigsäureanhydrid (HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 744). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwieriger in Alkohol.

5. ***Aminophenylophenylmethanphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer stets schwach sauer gehaltenen Lösung von (4 g) p-Phenylbenzophenonoxim in (250 ccm) Alkohol (und etwas Eisessig) mit Natriumamalgam (von $2^1/_2$%) bei

50—60° (KOLLER, *M.* 12, 508). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{19}H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmilzt, unter Bräunung, bei 252°. — $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 191°. — $C_{19}H_{17}N.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Acetat $C_{19}H_{17}N.C_2H_4O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 161°.

3. Aminotriphenyläthan $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3.C.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Nitrils $(C_6H_5)_3.C.CN$ mit Zink und Salzsäure (ELBS, *B.* 17, 700). — Krystalle. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. — $C_{20}H_{19}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 247°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

I. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-24}.

Aminochrysen $C_{18}H_{13}N = C_{18}H_{11}.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Nitrochrysen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor bei Siedehitze (ABEGG, *B.* 23, 793) oder mit Sn und HCl (BAMBERGER, BURGDORF, *B.* 23, 2445). — Krystallpulver. Schmelzp.: 201—203° (A.); 199° (B., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$, CS_2, in Eisessig und heißem Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn, sehr leicht in heißem Nitrobenzol. Die Lösungen fluoresciren blauviolett. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) erzeugt Nitrochrysochinon. — $(C_{18}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Dinitrochrysylamin $C_{18}H_{11}N_3O_4 = C_{18}H_9(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Aus Dinitrochrysylacetamid und koncentrirter Salzsäure bei 120° (ABEGG, *B.* 24, 952). — $C_{18}H_{11}N_3O_4.HCl$. Amorph.

Chrysylacetamid $C_{20}H_{15}NO = C_{18}H_{11}.NH.C_2H_3O$. Feine, grünliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 285° (ABEGG, *B.* 24, 951). Wenig löslich in Alkohol.

Chrysyldiacetamid $C_{22}H_{17}NO_2 = C_{18}H_{11}.N(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 206—208° (ABEGG).

Bromchrysylacetamid $C_{20}H_{14}BrNO = C_{18}H_{10}Br.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Chrysylacetamid und Bromwasser (ABEGG). — Backt bei 180° zusammen und zersetzt sich oberhalb 215°.

Dinitrochrysylacetamid $C_{20}H_{13}N_3O_5 = C_{18}H_9(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Chrysylacetamid und eiskalter rauchender Salpetersäure (ABEGG). — Amorph. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160°.

Chrysylurethan $C_{21}H_{17}NO_2 = C_{18}H_{11}.NH.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 214° (ABEGG). Mäßig löslich in kaltem Benzol.

Chrysylisocyanat (?) $C_{19}H_{11}NO = C_{18}H_{11}N:CO$. *B.* Aus Aminochrysen, vertheilt in Natronlauge, und Phosgen, gelöst in Benzol (ABEGG, *A.* 24, 950). — Pulver. Schmilzt oberhalb 280°. Unlöslich. Wird von alkoholischem NH_3 bei 160° nicht verändert.

Chrysylthioharnstoff $C_{19}H_{14}N_2S = C_{18}H_{11}.NH.CS.NH_2$. *B.* Aus Chrysylsenföl, gelöst in wenig kaltem Toluol, und Ammoniakgas (ABEGG, *B.* 24, 956). — Dicke Krystalle. Schmelzp.: 238°. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6. Fast unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol.

Methylchrysylthioharnstoff $C_{20}H_{16}N_2S = C_{18}H_{11}.NH.CS.NH.CH_3$. *B.* Aus Chrysylsenföl, gelöst in Benzol, und Methylamin (ABEGG). — Schmelzp.: 231°.

Phenylchrysylthioharnstoff $C_{25}H_{18}N_2S = C_{18}H_{11}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 186° (ABEGG).

Chrysylsenföl $C_{19}H_{11}NS = C_{18}H_{11}.N:CS$. *B.* Beim Kochen einer gesättigten Lösung von Aminochrysen in alkoholischem Kali mit CS_2 (ABEGG). — Hellgrünliche bis bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, kaum in Ligroïn.

VI. Phenole mit einem Atom Sauerstoff.

A. Phenol $C_nH_{2n-2}O$.

Tetrahydrophenol, Cyklohexenol $C_6H_{10}O = CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH.CH_2 \searrow\\ \searrow CH_2.CH_2 \nearrow\end{smallmatrix}CH.OH$. *B.* Bei der Destillation von rohem 4-Jodcyklohexanol (1) (dargestellt durch Behandeln von Chinit mit verdünnter HJ) mit Chinolin (BAEYER, *A.* 278, 97). — Flüssig. Siedep.: 166° (kor.). Ziemlich löslich in Wasser.

B. Phenole $C_nH_{2n-6}O = C_nH_{2n-7}.OH$.

Als Phenole bezeichnet man diejenigen Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche die OH-Gruppe im Kern enthalten. Sie entstehen aus den Kohlenwasserstoffen:

1. Beim Schmelzen der Sulfonsäuren derselben mit überschüssigem Kali (KEKULÉ; WÜRTZ; DUSART, *Z.* 1867, 299—301).

$$C_6H_5.SO_3H + 2KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O.$$

2. Beim Behandeln der Aminoderivate mit wässeriger salpetriger Säure:

$$C_6H_5.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N.N.OH + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

In einigen Fällen gelingt diese Reaktion nicht. Man stellt dann aus dem Aminokörper ein Diazosalz dar und tröpfelt die Lösung desselben in siedende, verd. Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) ein (SCHMITT, *A.* 253, 283).

3. Durch direktes Einleiten von Sauerstoff in die, mit etwas Chloraluminium versetzten und zum Kochen erhitzten, Kohlenwasserstoffe (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 435).

$$C_6H_6 + O = C_6H_5(OH).$$

Da die im Kerne der Haloïdderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe befindlichen Haloïde aufserordentlich fest gebunden sind, so gelingt ein direkter Austausch derselben gegen Hydroxyl nur sehr schwer, am leichtesten noch, wenn negative Elemente oder Radikale (NO_2, SO_3H, CO_2H) sich neben den Haloiden befinden (vgl. Substitutionsprodukte der Phenole S. 667). Doch ist es gelungen, durch Erhitzen von Brombenzol mit Natriummethylat auf 220° Phenol und Methylphenyläther zu erhalten. p-Dibrombenzol wird von $CH_3O.Na$ schon bei 150° angegriffen, unter Bildung von $C_6H_4Br.OH$ und $C_6H_4Br.OCH_3$. Das symmetrische Tribrombenzol $C_6H_5Br_3$ liefert mit CH_3ONa, sogar schon bei 120°, $C_6H_3Br_2.OH$.

Sind in einem Chlorderivate (Brom- oder Jodderivate) an der o- oder p-Stelle zwei Wasserstoffatome durch NO_2, SO_3H oder CO_2H vertreten, so lässt sich (durch Alkalien, Basen) das Chlor (resp. Br, J) leicht gegen OH (oder NH_2) austauschen. Ist aber nur ein Wasserstoffatom durch jene saure Gruppen vertreten, so erfolgt ein Austausch des Chlors blos bei Nitroderivaten.

4. Viele Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ zerfallen, beim Erhitzen mit Baryt oder auch mit HCl, HBr oder HJ, in CO_2 und Phenole: $OH.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + C_6H_6O$.

5. Die Homologen des Phenols können aus diesem selbst dargestellt werden. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von Isobutylalkohol und Phenol mit $ZnCl_2$, so entsteht Isobutylphenol (LIEBMANN, *B.* 14, 1843). $C_4H_9.OH + C_6H_5.OH = C_4H_9.C_6H_4.OH + H_2O$. In geringer Menge entstehen die Homologen des Phenols auch bei der Destillation eines Gemisches aus Phenol und Alkoholen über, auf 270—280° erhitzten, Zinkstaub (DENNSTEDT, *B.* 23, 2569). Leichter entstehen die Homologen durch Anlagerung (vermittelst Eisessig + Vitriolöl) von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an Phenol. $C_5H_{10} + C_6H_5.OH = C_5H_{11}.C_6H_4.OH$. Ebenso: C_8H_8 (Styrol) + $C_6H_5.OH = C_8H_9.C_6H_4.OH$.

6. Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$ liefern, beim Schmelzen mit KHO oder beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 100°, Phenole $C_nH_{2n-6}O$. So entsteht aus Diäthyl-p-Phenolmethan $(C_2H_5)_2.C(C_6H_4.OH)_2$ das Phenol $(C_2H_5)_2.CH.C_6H_4.OH$. Dieselben Phenole entstehen auch beim Erhitzen eines Gemenges aus Ketonen $C_nH_{2n}O$ und Phenol mit koncentrirter HCl auf 100° (DIANIN). So resultirt z. B. aus $(C_2H_5)_2.CO$ mit $C_6H_5.OH$ und HCl das p-Phenol $(C_2H_5)_2.CH.C_6H_4.OH$.

Phenol C_6H_6O und Kresol C_7H_8O entstehen bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen; Thymol $C_{10}H_{14}O$ ist ein natürlich vorkommendes Phenol.

Darstellung der Phenole aus den Basen s. o-Kresol.

Der Wasserstoff des Hydroxyls kann in den Phenolen durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Die Phenole verhalten sich in vielfacher Hinsicht den Alkoholen ähnlich und nähern sich den Säuren nur durch die gröfsere Beständigkeit ihrer, in Wasser gröfstentheils sehr leicht löslichen, Metallsalze. Mit Ammoniak bilden die Phenole keine beständigen Salze, doch verbinden sich (ein- und mehratomige) Phenole mit Anilin. Gegen lösliches Anilinblau verhalten sich Alkohole indifferent, Phenole aber wie einbasische Säuren, d. h. beim Versetzen von Phenol mit Alkali tritt eine Rothfärbung des Anilinblau nur dann ein, wenn 1 Mol. Alkali auf 1 Mol. Phenol $C_nH_{2n-6}O$ (oder 2 Mol. Alkali auf 1 Mol. eines zweiatomigen Phenols) verbraucht ist (ENGEL, *A. ch.* [6] 8, 568). Das Hydroxyl ist in den Phenolen, weil im Kern befindlich, viel fester ge-

bunden, als in den Alkoholen. Die Phenole verbinden sich z. B. nicht mit HCl zu Chloriden, und bei der Einwirkung von H_2SO_4 entstehen beständige Sulfonsäuren $OH.C_6H_4.SO_3H$. Analoga der Aetherschwefelsäure entstehen bei der Einwirkung von $K_2S_2O_7$ auf Lösungen der Phenole in Kali.

Die Alkylderivate der Phenole gewinnt man durch Behandeln der Phenole mit 1 Mol. Aetzkali und 1 Mol. Alkyljodid:

$$C_6H_5.OH + KHO + CH_3J = C_6H_5.OK + CH_3J + H_2O = C_6H_5.O.CH_3 + KJ + H_2O.$$

Eine zweite Bildungsweise besteht in dem Zerlegen der Alkylderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Glühen mit Baryt:

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + CH_3O.C_6H_5$$

Aether von nitrirten o- oder p-Phenolen entstehen aus Halogennitroderivaten der Kohlenwasserstoffe und Natriumalkoholaten. $C_6H_4Br.NO_2 + CH_3ONa = C_6H_4(NO_2).OCH_3 + NaBr$.

Bei der Zersetzung der Diazosalze durch Alkohol entstehen oft, neben Kohlenwasserstoffen, Aether der Phenole:

$$(CH_3)_3.C_6H_2.N_2.HSO_4 + C_2H_5.OH = (CH_3)_3.C_6H_2.OC_2H_5 + H_2SO_4 + N_2.$$

Man gewinnt die Phenoläther leicht, wenn man die Lösung der Phenole in Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und dann die Dämpfe von Methylnitrit ($C_2H_5.ONO$ oder $C_5H_{11}.ONO$) einleitet (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 312).

Die Alkylderivate der Phenole entsprechen den gemischten Aethern der Fettreihe. Wie diese werden sie durch Kochen mit Kali nicht gespalten, wohl aber durch HBr oder HJ. Gegen Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxydationsmittel verhalten sie sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.

$$CH_3.OC_6H_5 + HNO_3 = CH_3.OC_6H_4(NO_2) + H_2O$$
$$CH_3.OC_6H_5 + H_2SO_4 = CH_3.OC_6H_4(SO_3H) + H_2O.$$

Beim Erhitzen, im Rohr, auf 360—400° zerfallen die Alkylderivate der Phenole in freie Phenole und Kohlenwasserstoffe (BAMBERGER, *B.* 19, 1819). $C_6H_5.OC_2H_5 = C_6H_5.OH + C_2H_4$. Beim Erhitzen der Alkylderivate der Phenole mit $AlCl_3$ werden dieselben verseift, gleichzeitig entstehen dabei, in geringer Menge, im Kern substituirte Phenole (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3531). I. $3C_6H_5.O.C_4H_9 + AlCl_3 = (C_6H_5O)_3Al + 3C_4H_9Cl$. II. $C_6H_5.O.C_4H_9 = C_4H_9.C_6H_4.OH$.

Die Phenole verbinden sich, analog den Alkoholen, mit unorganischen und organischen Säuren. Nur mit Ameisensäure gehen die Phenole direkt keine Verbindung ein. Die Verbindungen der Phenole mit (sauerstoffhaltigen) Säuren erhält man am besten bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Phenole. [Ein Zusatz von Zinkpulver oder $ZnCl_2$ zu dem Gemenge von Phenol und Säurechlorid beschleunigt aufserordentlich die Esterbildung (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 69)]. Noch leichter erfolgt die Bildung von Phenolestern, wenn man dem Gemenge von Phenol und ein- oder zweibasischer Säure allmählich $POCl_3$ hinzufügt (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 62). Durch Alkalien werden diese Verbindungen verseift.

Im hohen Grade charakteristisch für die Phenole ist die Leichtigkeit, mit welcher aus ihnen Substitutionsprodukte dargestellt werden können. Nitrophenol bildet sich z. B. schon bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol, während Kohlenwasserstoffe nur von koncentrirter Salpetersäure nitrirt werden. So grofs ist das Vermögen der Phenole, Substitutionsprodukte zu bilden, dass das Nitrophenol sich leicht chloriren und bromiren lässt, währenddem Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe oder der Säuren nur schwer von Chlor angegriffen werden. (Das Umgekehrte, d. h. das Nitriren von Chlor- oder Bromderivaten gelingt sehr leicht.)

Nähern sich daher die Phenole, in mancher Hinsicht, den Alkoholen, so entfernen sie sich von diesen wieder dadurch, dass heftige Oxydationsmittel, wie Chlor und Salpetersäure, nicht oxydirend, sondern substituirend einwirken. Zwar absorbiren die Phenole, in Gegenwart von Alkalien, direkt Sauerstoff, auch reduciren sie (namentlich die mehratomigen Phenole) die Lösungen der edlen Metalle, aber diese und ähnliche Oxydationsvorgänge sind komplicirt. Es wird offenbar dabei das Hydroxyl zunächst in Mitleidenschaft gezogen. Und in der That, ersetzt man den Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkyl, so verhält sich das Produkt — der Phenolalkyläther — gegen Oxydationsmittel (CrO_3) wie ein Kohlenwasserstoff, d. h. es wird nur die (direkt durch Kohlenstoff an den Kern gebunden) Seitenkette oxydirt. $CH_3.C_6H_4.OCH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.OCH_3 + H_2O$. Die Oxydation der freien Phenole gelingt durch Schmelzen mit Kali. Aus p-Kresol entsteht, auf diese Weise, p-Oxybenzoësäure. $OH.C_6H_4.CH_3 + KHO + H_2O = OH.C_6H_4.CO_2K + H_6$. Aus Xylenol $OH.C_6H_3(CH_3)_2$ entsteht erst eine einbasische Säure OH.

$C_6H_3(CH_3).CO_2H$ und dann eine zweibasische Säure $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$. Beim Schmelzen von Phenol mit Kali entsteht Diphenol. $2C_6H_5.OH = OH.C_6H_4.C_6H_4.OH + H_2$. Dieselbe Oxydation kann, in einzelnen Fällen, auch durch $FeCl_3$, $KMnO_4$ und sogar durch CrO_3 bewirkt werden. $2C_{10}H_{13}.OH + 2FeCl_3 = OH.C_{10}H_{12}.C_{10}H_{12}.OH + 2FeCl_2 + 2HCl$.

Beim Schmelzen der Homologen des Phenols mit Kali werden in der Regel zunächst diejenigen Seitenketten oxydirt, welche sich neben dem Hydroxyl befinden.

1,3-Xylenol (4) (OH 4, CH_3 3, CH_3 1) giebt 4-Oxy-3-Toluylsäure (OH, CO_2H, CH_3); 1,4-Xylenol (2) (CH_3, OH, CH_3) giebt 3-Oxy-4-Toluylsäure (CO_2H, OH, CH_3).

Pseudocumenol (CH_3, CH_3, OH, CH_3) giebt Oxy-p-Xylylsäure (CH_3, CH_3, OH, CO_2H); Carvakrol (CH_3, OH, C_3H_7) giebt Isooxycuminsäure (CO_2H, OH, C_3H_7).

Aus dem Thymol (CH_3, OH, C_3H_7) entsteht aber Thymooxycuminsäure (CO_2H, OH, C_3H_7).

Dabei können aber die gebildeten Säuren gleich weiter zerlegt werden und CO_2 verlieren. So entstehen z. B. aus:

Mesitol (CH_3, CH_3, CH_3, OH) Oxymesitylensäure (CH_3, CH_3, CO_2H, OH) und 1,3-4-Xylenol (CH_3, CH_3, OH)

Eine glatte Oxydation der Homologen des Phenols erfolgt durch Erwärmen der sauren Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester der Phenole mit einer alkalischen Chamäleonlösung (Heymann, Königs, *B.* 19, 705, 3304). $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OK + O_3 = CO_2H.C_6H_4.OH + KHSO_4$. Die Darstellung der sauren Schwefelsäureester erfolgt wie bei der Phenylschwefelsäure $(C_6H_5).HSO_4$ angegeben. Die sauren Phosphorsäureester erhält man durch Erwärmen von (1 Mol.) Phenol mit (1 Mol.) $POCl_3$, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man zerlegt dann das Produkt, unter Abkühlen, durch Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit etwas Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von K_2CO_3 geschüttelt. Beim Verdunsten der wässerigen Schicht krystallisirt das Kaliumsalz des sauren Phosphates, welches man aus Alkohol umkrystallisirt. Im Aether gelöst bleibt der etwa gebildete neutrale Phosphorsäureester.

Durch P_2O_5 werden aus einigen Phenolen Alkylene gespalten. $C_2H_5.C_6H_4.OH = C_2H_4 + C_6H_5OH$. — $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH = C_3H_6 + CH_3.C_6H_4.OH$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O$ entstehen aus den Aminoderivaten der Carbüre C_nH_{2n-6} und können wieder in diese Basen zurückverwandelt werden, wenn man sie mit trockenem Chlorzinkammoniak (gebildet durch Sättigen von trockenem Chlorzink mit Ammoniakgas) auf 200—300° erhitzt (Merz, Weith, *B.* 13, 1298). $C_6H_5.OH + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + H_2O$.

Aus Phenolsalzen und Chlorameisensäureestern entstehen gemischte Carbonate, die beim Erhitzen, im Rohr auf 300°, in einfache Carbonate zerfallen. I. $C_6H_5.ONa + ClCO_2.C_2H_5 = C_6H_5O.CO.OC_2H_5 + NaCl$. II. $2C_6H_5O.CO.OC_2H_5 = CO_3(C_2H_5)_2 + CO_3(C_6H_5)_2$.

In höherer Temperatur und bei Gegenwart von Kali oder Natron verbinden sich die Phenole mit CO_2 zu Oxysäuren $C_nH_{2n-6}O_3$. Dieselbe Reaktion erfolgt beim Behandeln

eines Gemenges von Phenol und CCl_4 mit Natron. Wendet man hierbei Chloroform statt CCl_4 an, so entstehen die Aldehyde der Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$. $C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3NaOH = OH.C_6H_4.COH + 3NaCl + 2H_2O$.

Statt die Phenole mit Natron im Kohlensäurestrome zu erhitzen, kann man auch direkt die Phenole mit $NH_4.HCO_3$, $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ erhitzen. Die Reaktion gelingt sowohl bei einatomigen wie mehratomigen Phenolen, nur müssen in diesem Falle zwei Hydroxyle in der m-Stellung vorhanden sein (KOSTANECKI, *B.* 18, 3203). Die gebildeten Monocarbonsäuren können, bei weiterem Erhitzen mit Alkali, im Kohlensäurestrome, noch ein und sogar zwei Moleküle CO_2 aufnehmen.

Eine allgemeine Reaktion der Phenole besteht darin, dass ihre wässerigen Lösungen mit neutralem Eisenchlorid eine blaue, grüne, rothe oder rothviolette Färbung zeigen. Die Färbung wird nur durch die Gegenwart des Hydroxyls bewirkt. Ist der Wasserstoff darin durch Radikale vertreten, so tritt keine Färbung ein. Die Nitroderivate der Phenole zeigen die Reaktion entweder gar nicht oder in vermindertem Grade. Dafür tritt die Färbung bei manchen Carboxylderivaten der Phenole (d. h. den Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$) auf (z. B. bei Salicylsäure $OH.C_6H_4.CO_2K$) (H. SCHIFF, *A.* 159, 164).

Die Homologen und Analogen des Phenols (Thymol, Naphtol) werden durch Eisenchlorid oxydirt, indem dieses wasserstoffentziehend wirkt.

$$2C_{10}H_{13}.OH + 2FeCl_3 = C_{20}H_{24}(OH)_2 + 2FeCl_2 + 2HCl.$$

In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4, HCl, $SnCl_4$) verbinden sich die Phenole mit Aldehyden und Ketonen zu zweiatomigen Phenolen. $CH_3.CHO + 2C_6H_5.OH = CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2 + H_2O$.

Schüttelt man Phenol mit koncentrirter Schwefelsäure, der vorher 5% festes Kaliumnitrit zugesetzt sind, so färbt sich die Lösung braun, dann grün und zuletzt sehr bald blau. Diese Reaktion zeigen Phenol, Kresol, Thymol und mehratomige Phenole, wie Orcin, Resorcin, Phloroglucin (LIEBERMANN, *B.* 7, 248, 806, 1098).

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phenole entstehen die Chlorderivate der Carbüre C_nH_{2n-6}. — $C_6H_5.OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$. Die Ausbeute an Chlorbenzol C_6H_5Cl bleibt aber weit hinter der Theorie zurück, da gleichzeitig große Mengen von Phosphorsäurephenolestern gebildet werden. Auf Phenolester der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ wirkt PCl_5 unter Bildung von gechlorten Aethern (MICHAEL, *B.* 19, 845). $CH_3.CO_2.C_6H_5 + 3PCl_5 = CCl_2:CCl.O.C_6H_5 + POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl$.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Phenole tritt kein einfacher Austausch des Sauerstoffes gegen Schwefel ein. Phenol liefert hierbei Thiophenol $C_6H_5.SH$, aber zugleich viel Nebenprodukte. Bei der Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Phenole tritt wesentlich Reduktion zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} ein (GEUTHER, *A.* 221, 59). $8C_6H_5.OH + P_2S_3 = 2C_6H_6 + 2PO_4(C_6H_5)_3 + 3H_2S$. Bei der Zerlegung von Essigsäurephenylester durch Kaliumsulfhydrat wird kein Thiophenol gebildet. Die Umsetzung erfolgt vielmehr nach der Gleichung: $C_6H_5.O.C_2H_3O + KHS = C_6H_5.OH + C_2H_3O.SK$.

Durch SCl_2 wird den Phenolen Wasserstoff entzogen. $2C_6H_5.OH + SCl_2 = (OH.C_6H_4)_2S + 2HCl$.

Stellt man die Phenole den Alkoholen an die Seite, so scheint es angezeigt, die Phenole als den tertiären Alkoholen analoge Körper zu betrachten. In diesen ist das Hydroxyl mit einem nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbunden, und ganz so ist auch das HO in Phenol gelagert.

Wie die Phenole unterliegen auch die tertiären Alkohole keiner so glatten, direkten Oxydation, wie die primären und sekundären Alkohole (s. S. 645).

Ester der Phenole siehe S. 658. Die Ester setzen sich leicht um mit Natriummerkaptiden unter Bildung von Thiosäureestern $C_2H_3O.OC_6H_5 + C_2H_5.SNa = C_2H_3O.S.C_2H_5 + C_6H_5.ONa$.

Ein Analogie zwischen Phenolen und tertiären Alkoholen hat MENSCHUTKIN (*A.* 197, 220) bei der Aetherifikation der Phenole nachgewiesen. Erhitzt man Phenole mit Essigsäure auf 155°, so verläuft die Bildung der Essigsäureester durchaus wie bei den tertiären Alkoholen. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit der Aetherifikation ist bei den Phenolen ebenso unbedeutend (0,55—1,45), wie bei den tertiären Alkoholen. Der Grenzwerth ist gering (Phenol = 8,64; Thymol = 9,46), ganz wie bei den tertiären Alkoholen. Bei den ungesättigten tertiären Alkoholen steigt der Grenzwerth der Aetherifikation in dem Maße, wie die einzelnen Alkohole sich von den gesättigten Alkoholen entfernen. Die Phenole schliefsen sich dieser Regelmäfsigkeit vollkommen an:

$C_{10}H_{20}O = 0,46$	$C_{10}H_{18}O = 3,10$	$C_{10}H_{14}O = 9,46$	$C_{10}H_7.OH = 6,16$.
$(C_3H_7)_2C(C_3H_5).OH$	$(C_3H_7)C(C_3H_5)_2.OH$	$CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH$.	

In einem Punkte unterscheiden sich die Phenole durchaus von den tertiären Alkoholen. Diese werden durch wasserentziehende Mittel leicht in Alkylene und Wasser gespalten. Nichts Aehnliches geschieht bei den Phenolen. Thymol wird z. B. von P_2O_5 wie folgt gespalten: $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH = C_3H_6 + CH_3.C_6H_4(OH)$.

Den Phenolen kann direkt Sauerstoff entzogen werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über (BAEYER, *A.* 140, 295). $C_6H_5(OH) - O = C_6H_6$. — Methylphenyläther $CH_3O.C_6H_5$ wird aber durch Zinkstaub nicht reducirt.

Substitutionsprodukte der Phenole s. Chlorphenol (S. 669) und Aminophenol (s. d.).

Kondensationsprodukte aus ein- oder mehratomigen Phenolen und Aepfelsäure (s. Bd. I, 741). In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln verbinden sich die Phenole mit Aldehyden $2C_6H_5.OH + CH_3.CHO = CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2 + H_2O$ (vgl. BAEYER, *B.* 5, 26). Phenole (mehratomige, sowohl wie einwerthige) gehen leicht Kondensationen mit aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_3$ ein. Es werden hierbei Oxyketone gebildet. $C_6H_5.OH + C_6H_5.COCl = OH.C_6H_4.CO.C_6H_5 + HCl$; — $C_6H_5.OH + OH.C_6H_4.CO_2H = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH + H_2O$ (s. Ketone $C_nH_{2n-16}O$).

Phenole und Dichloräther s. Bd. I. S. 295.

Phenole und Benzotrichlorid s. S. 48.

Phenole und Diazoverbindungen (s. d.).

Quantitative Bestimmung der Phenole (und Phenolsäuren). Man löst (2—3 g) des Phenols in (3 Mol.) verd. Natronlauge, gießt überschüssige $^1/_{10}$-Normaljodlösung in die auf 60° erwärmte Lösung, säuert, nach dem Erkalten, mit H_2SO_4 an und titrirt das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lösung (MESSINGER, VORTMANN, *B.* 23, 2753). $C_6H_6O + 6J + 3NaIIO = C_6H_3J_3O + 3NaJ + 3H_2O$.

Elektrisches Leitungsvermögen (Affinitätsgröfse) der Phenole und ihrer Derivate: BADER, *Ph. Ch.* 6, 290.

Viele Phenole (ein- und mehratomige) wirken stark giftig. Ersetzt man aber in ihnen das Hydroxyl durch die Gruppe SO_4H, so werden die giftigen Eigenschaften bedeutend abgeschwächt. Phenylschwefelsäure $C_6H_5O.SO_2.OH$ ist viel weniger giftig als Phenol, Resorcindischwefelsäure $C_6H_4(O.SO_2.OH)_2$ viel weniger als Resorcin (STOLNIKOW, *H.* 8, 281).

1. Phenol (Carbolsäure) $C_6H_6O = C_6H_5.OH$. *V.* Im Bibergeil (Castoreum) in sehr kleiner Menge (WÖHLER, *A.* 67, 360). Im Kuhharne (STÄDELER, *A.* 77, 18). Normaler Menschenharn hält im Liter 4 mg Phenol (MUNK, *B.* 9, 1596); in pathologischem Harn steigt der Phenolgehalt bis auf 1,5575 g im Liter, und dieser hohe Phenolgehalt fällt stets zusammen mit hohem Indikangehalt (SALKOWSKI, *B.* 9, 1595). Das Phenol ist im Harn als Phenylschwefelsäure $(C_6H_5).HSO_4$ enthalten (BAUMANN, *B.* 9, 54, 1389, 1715). — *B.* Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Knochen, daher im Holztheer (REICHENBACH, *Schweigger Journ.* 66, 301, 345; 67, 157; 68, 352; DUCLOS, *A.* 109, 136); im Steinkohlentheer (RUNGE, *P.* 31, 69; 6, 32, 308; LAURENT, *J. pr.* 25, 401, *A. ch.* [3] 3, 195). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin (HUNT, *J.* 1859, 391). Beim Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kali (s. o.). [Mit Natron erhält man viel weniger Phenol (DEGENER, *J. pr.* [2] 17, 394).] Beim Schmelzen der, durch Absorption von Acetylen in rauchender Schwefelsäure gebildeten, Sulfonsäure mit Kali (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682). Beim Einleiten von Luft in, mit $AlCl_3$ versetztes, kochendes Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 435). Beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff (mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech) und Wasser, unter Luftzutritt (HOPPE, *B.* 12, 1552); bei der Oxydation von Benzol durch Wasserstoffsuperoxyd oder nascirendes Ozon (LEEDS, *B.* 14, 976). — Bei der Fäulniss von Albuminaten mit Pankreas, neben Indol (BAUMANN, *B.* 10, 685; vgl. ODERMATT, *J. pr.* [2] 18, 249), daher auch in den menschlichen Fäces in kleiner Menge (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 134). — *D.* Aus Steinkohlentheeröl. Das schwere Theeröl (Siedep.: 150—180°) wird mit Aetznatron, Kalk oder Natronkalk behandelt und dadurch Phenol und Kresol ausgezogen. In die koncentrirte Lösung gehen namhafte Mengen von Kohlenwasserstoffen (Naphtalin u. s. w.) über. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fallen die Kohlenwasserstoffe aus. Man giebt nun zu der Lösung $^1/_6$—$^1/_8$ der zum Ausfällen des Phenols nöthigen Salzsäure, wodurch wesentlich harzige Beimengungen entfernt werden. Durch ein weiteres $^1/_6$—$^1/_8$ Säure werden die homologen Phenole gefällt. Der letzte Niederschlag besteht aus reinem Phenol. Man reinigt es durch Destillation. Eine geringe Menge Wasser verhindert schon die Krystallisation des Phenols. Man entfernt das Wasser dadurch, dass man durch das beinahe zum Sieden erhitzte Phenol trockene Luft leitet. — Aus einem rohen Phenol lassen sich auch dadurch die Homologen entfernen, dass man dieselbe wiederholt mit kleinen Mengen Aetznatron behandelt. Die ersten Auszüge enthalten das reinere Phenol (H. MÜLLER, *Z.* 1865, 270). CALVERT, *Z.*

1865, 530) empfiehlt, 4 Thle. Phenol mit 1 Thl. Wasser zu schütteln, das Gemisch auf $+4^0$ abzukühlen und das sich hierbei abscheidende Hydrat $C_6H_6O + \frac{1}{2}H_2O$ abzufiltriren und für sich zu destilliren. Erst geht Wasser und dann reines Phenol über.

Grofse, rhombische (LAURENT) Nadeln. Riecht eigenthümlich. Schmelzp.: 42,5—43°; Siedep.: 178,5° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 603). Siedep.: 180—180,5° (HAMBERG, *B.* 4, 751; vgl. KOPP, *A.* 95, 312); 102° bei 40 mm (KÖRNER, *A.* 139, 202). Siedep.: 73,5° bei 10 mm; 120,2° bei 100 mm; 167,0° bei 500 mm; 181,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Privatmitth.*). Spec. Gew. = 1,0597 bei 32,9° (KOPP); 1,0561 bei 46° und 1,0469 bei 56° (LADENBURG, *B.* 7, 1687). Siedep.: 183,3—184,1°; spec. Gew. = 1,05433 bei 40°; 1,04663 bei 50°; 1,03804 bei 60°; 1,02890 bei 70°; 1,01950 bei 80°; 1,01015 bei 90°; 1,00116 bei 100° (ANDRIEENZ, *B.* 6, 441). Siedep.: 182,9°; spec. Gew. = 1,0387 bei 58,5°, = 1,0906 bei 0° (flüssig); Ausdehnung $V = 1 + 0,0_3834.t + 0,0_610732.t^2 + 0,0_84446.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 33). Latente Schmelzwärme = 24,93 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 161). Verbrennungswärme: 734,2 Cal. (BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [6] 13, 329); 731,9 Cal. (bei konst. Vol.) (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Neutralisationswärme (durch NaOH) = 7,660 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 27). Molek. Brechungsvermögen = 45,58 (EYKMAN, *R.* 12, 177; vergl. LANDOLT, *P.* 122, 545; GLADSTONE, *Soc.* 45, 245). Das specifische Brechungsvermögen des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Essigsäure) ist konstant = 0,4854 (BEDSON, WILLIAMS, *B.* 14, 2551). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 15, 401. Löst sich in 15 Thln. Wasser bei 16—17° und in 2 Vol. Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) bei 40° (HAMBERG). Löslichkeit in Wasser: ALEXEJEW, *B.* 10, 410. Leicht löslich in Kalioder Natronlauge, schwerer in wässerigem NH_3, fast gar nicht in Soda. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether.

Phenol, durch eine glühende Röhre geleitet, erzeugt Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und wenig Phenanthren (KRAMERS, *A.* 189, 129). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Phenol in Kali bei 200°, mit Wechselströmen, entstehen Salicylsäure und wenig Carbonyldiphenylenoxyd. Bei der Elektrolyse mit Wechselströmen einer, mit überschüssigem $MgSO_4$ und $Mg(HCO_3)_2$ versetzten, wässerigen Lösung von Phenol entstehen: Phenylschwefelsäure $C_6H_5O.SO_2.OH$, Brenzkatechin, Hydrochinon, γ-Diphenol, Ameisensäure, Normalbuttersäure (?), Normalvaleriansäure (?), Oxalsäure, Malonsäure (?), Bernsteinsäure (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 29, 249) und etwas Cyklohexanon $C_6H_{10}O$ (D., *J. pr.* [2] 38, 67). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Phenol in Kalilauge, unter Anwendung von Kohlenelektroden entstehen: 1. eine in Wasser leicht lösliche Säure $C_7H_6O_4$, die bei 93° schmilzt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. — 2. Eine in Wasser unlösliche, amorphe schwarze Säure $C_{65}H_{48}O_{22}$, welche, bei längerem Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 90°, in die amorphen Säuren $C_{44}H_{30}O_{15}$ und $C_{21}H_{20}O_8$ zerlegt wird. Wendet man Natronlauge, statt Kalilauge, an, so wird ebenfalls die Säure $C_7H_6O_4$ gebildet, daneben aber eine amorphe Säure $C_{29}H_{20}O_8$, welche, beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 60°, in die Säuren $C_{17}H_{10}O_5$ und $C_{12}H_{10}O_3$ zerfällt (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 14, 103). Bei der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd entsteht Brenzkatechin, neben Hydrochinon und Chinon (MARTINON, *Bl.* 43, 156). Eine ammoniakalische Phenollösung wird durch H_2O_2, namentlich nach Zusatz von wenig $NH_3O.HCl$, blau gefärbt (Bildung von Phenolchinonimid (?); nach einigen Tagen tritt Grünfärbung ein (WURSTER, *B.* 20, 2935; HIRSCH, *B.* 13, 1909). CrO_2Cl_2 wirkt sehr heftig auf Phenol und erzeugt Hydrochinonäther $O(C_6H_4.OH)_2$. CrO_3 liefert Phenochinon. Beim Behandeln mit Chamäleonlösung entsteht p-Diphenol (DIANIN), viel Oxalsäure, neben etwas Salicylsäure (HENRIQUES, *B.* 21, 1620). Bei der Oxydation mit Chamäleon, in alkalischer Lösung, entstehen inaktive Weinsäure und CO_2 (DÖBNER, *B.* 24, 1755). Mit $KClO_3$ und HCl entstehen Trichlorphenol, Tri- und Tetrachlorchinon. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenol in verd. Natronlauge entstehen Trichlorphenol und Trichlordioxyhexolsäure $C_6H_5Cl_3O_4$. Mit Brom und Natronlauge entsteht nur s-Tribromphenol. Bei der Destillation von Phenol über PbO entsteht Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ (s. Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$) und ein Körper $C_{13}H_8O_2$ (s. Phenole $C_nH_{2n-16}O_2$). Bei der trockenen Destillation von Calciumphenylat $Ca(OC_6H_5)_2$ entstehen Diphenylenoxyd und etwas Benzol. Bei der Destillation eines Gemenges von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat erhält man Phenyläther $(C_6H_5)_2O$, Phenol und etwas Methylendiphenyläther $C_{13}H_{10}O$ (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1123). Phenol kann, durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 280—300°, in Anilin umgewandelt werden; dabei entstehen gleichzeitig Diphenylamin und Phenyläther (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1299). Bei der Destillation von Phenol mit P_2S_5 werden, aufser Diphenol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid erhalten. Die letzteren zwei Körper offenbar durch Zerlegung von zuerst gebildeten Thiophosphorsäurephenolestern (GRAEBE, *A.* 179, 179). Phosphortrisulfid liefert mit Phenol wesentlich Benzol und Triphenylphosphat, neben wenig Phenylsulfid. Phosphorpentasulfid erzeugt mit Phenol nur dann Benzol, wenn es Phosportrisulfid beigemengt enthält (GEUTHER, *A.* 221, 57). Beim Erhitzen von Phenol-

natrium mit Schwefel auf 200° wird Dioxyphenyldisulfid $(OH.C_6H_4)_2S_2$ (s. Brenzkatechin) gebildet. Schwefeldichlorid SCl_2 wirkt heftig auf Phenol ein und erzeugt p-Dioxythiobenzol $S(C_6H_4.OH)_2$ (s. Hydrochinon). Beim Durchleiten eines Gemenges von Phenol und CS_2 über glühendes Kupfer entsteht ein Keton $C_{13}H_8O$. Beim Ueberleiten von SO_2 über Phenolnatrium entsteht Natriumsulfonsäurephenylester $Na.SO_2.O.C_6H_5$. Beim Schmelzen von Phenol mit Kali entstehen Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure und zwei isomere Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1332); beim Schmelzen mit Natron werden Brenzkatechin, Resorcin und Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 417) oder isomeres Phloroglucin (?) gebildet. Beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Chloraluminium entstehen Benzol, Phenyläther und Methylendiphenylenoxyd (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). Beim Kochen von Phenol mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ entsteht Phenaceteïn $C_{16}H_{12}O_2$ (S. 661). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und $C(NO_2)Cl_3$ mit Wasser wird Aurin gebildet. Phenol verbindet sich, in Gegenwart von Vitriolöl (+ Eisessig), mit Styrol zu Oxydiphenyläthan $C_{14}H_{14}O$ und mit (rohem) Amylen zu Isoamylphenol. Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Oxalsäure mit Vitriolöl entsteht Aurin. Durch Zusammenschmelzen von Phenol mit Benzotrichlorid entsteht Benzaurin. Aus Phenol, Paraldehyd und $SnCl_4$ entsteht Diphenoläthan. Beim Erhitzen von Phenol mit Nitrobenzol und überschüssiger Natronlauge (von 24%) auf 150° entstehen Oxalsäure und Azobenzol (SIEGFRIED, *J. pr.* [2] 31, 542). Beim Behandeln eines Gemisches von Phenol und Acetessigsäureäthylester mit H_2SO_4 entsteht β-Methylcumarin. Cyansäuredampf, in Phenol geleitet, bildet Allophansäurephenylester. Phenol und Perchlormethylformiat (s. d.). Phenol ist giftig (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 344). Koagulirt Eiweifs und wirkt fäulnisswidrig, besonders in wässeriger Lösung. (Anwendung des Phenols als Desinfektionsmittel. Das Räuchern des Fleisches oder das Behandeln desselben mit Holzgeist beruht auf der Wirkung des im Rauche oder im Holzessig enthaltenen Phenols.) Phenol, innerlich eingenommen (Phenol ist nur für kleine Organismen ein starkes Gift; auf die Epidermis und Schleimhäute wirkt es ätzend etwa wie Sublimat), geht in den Harn theils frei, theils als Phenylschwefelsäure über. Ein geringer Theil desselben wird zu Brenzkatechin und Hydrochinon oxydirt (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 4, 156).

Reaktionen des Phenols. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. In sehr verdünnten, wässerigen Lösungen (SARAUW, *B.* 15, 46) oder bei Gegenwart von Alkohol tritt die Reaktion nicht ein (HESSE, *A.* 182, 161). — Man versetzt die (wässerige) Lösung mit 1/4 Vol. Ammoniak, dann mit einigen Tropfen Chlorkalklösung (1 Thl. Chlorkalk auf 20 Thle. H_2O) und erwärmt gelinde. Sofort oder (bei sehr geringem Gehalt) nach einigen Minuten tritt Blaufärbung ein (LEX, *B.* 3, 458; SALKOWSKI, *Fr.* 11, 316). Eine blaue Färbung entsteht auch, wenn eine, mit NH_3 versetzte, alkoholische Phenollösung längere Zeit mit Luft in Berührung bleibt (PHIPSON, *J.* 1873, 722). — Färbt sich mit salpetrige Säure haltiger Schwefelsäure zuletzt blau (siehe Azophenol). — MILLON's Reagenz (eine salpetrige Säure haltende Lösung von Quecksilbernitrat) giebt, beim Kochen mit Phenol, einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit tiefrother Farbe löst. Hierdurch wird noch 1/2 000 000 Phenol angezeigt. Ebenso verhält sich Salicylsäure (ALMÉN, *J.* 1878, 1079). — Bromwasser erzeugt in einer Phenollösung einen gelblich-weifsen, flockigen Niederschlag von $C_6H_2Br_4O$. (Sehr empfindliche Reaktion.) Der Niederschlag geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder, in Phenol über (LANDOLT, *B.* 4, 770).

Quantitative Bestimmung des Phenols. Durch Fällung mit Brom als $C_6H_2Br_4O$ (LANDOLT; WEINREB, BONDI, *M.* 6, 506). Man versetzt die wässerige Phenollösung (etwa 0,1 g Phenol haltend) mit 100 ccm einer Normallösung von Brom in Natronlauge (9 g $NaBrO_3$ + 5 NaBr im Liter) und giebt 5 ccm koncentrirter HCl hinzu. Man schüttelt das Gemenge im Stöpselglase und bestimmt nach 15 Minuten das überschüssige Brom durch Hinzufügen von 10 ccm Jodkaliumlösung (125 g KJ im Liter) und Titriren mit (10procentiger) Natriumhyposulfitlösung (KOPPESCHAAR, *Fr.* 15, 233; vgl. DEGENER, *J. pr.* [2] 17, 390; KOSSLER, PENNY, *H.* 17, 133). Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen: $C_6H_6 + Br_8 = C_6H_2Br_4O + 4HBr$ und $C_6H_2Br_4O + 2KJ = C_6H_2Br_3O.K + KBr + J_2$ (WEINREB, BONDI). Man hat also, nach dem Zusatz von KJ, das Phenol als Tribromphenol, und es werden daher schliefslich auf 1 Mol. Phenol nur sechs Atome Brom verbraucht. Durch die angewandten 8 Atome Brom sind zwei Atome Jod (äquivalent 2 Atomen Brom) ausgeschieden worden. — Oder: man löst das Phenol in Wasser und lässt es in überschüssiges, schwaches Bromwasser tropfen, bis ein Tropfen der klar abgehobenen Flüssigkeit Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Der Titer des Bromwassers wird auf Phenollösung von bekanntem Gehalt gestellt (GIACOSA, *H.* 6, 45). — Oder: Man tröpfelt die wässerige, höchstens 1/2 procentige Phenollösung in 50 ccm Kaliumhypobromitlösung, bis die Flüssigkeit auf Jodkaliumstärke nicht mehr wirkt

(CHANDELON, *Bl.* 38, 75). Die Hypobromitlösung erhält man durch Lösung von 14—15 g gereinigtem Aetzkali in 1 l Wasser, allmählichen Zusatz von 10 g Brom und Verdünnen der Lösung, bis 50 ccm derselben 0,05 g Phenol entsprechen. — Verfahren von SEUBERT: *J.* 1881, 1204.

Man löst 2—3 g Phenol in 3 Mol. Natronlauge, verdünnt die Lösung auf 250 bis 500 ccm und versetzt 5—10 ccm dieser (auf 60° erwärmten) Lösung mit überschüssiger $^1/_{10}$-Normaljodlösung, lässt erkalten, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lösung (MESSINGER, VORTMANN, *B.* 23, 2753). Man braucht etwas über 3 Mol. NaJO und aufserdem etwas freies Jod (KOSSLER, PENNY, *H.* 17, 126). Man titrirt das Phenol mit Normalnatronlauge in Gegenwart von 2—3 Tropfen 1.3.5 Trinitrobenzol (gelöst in Alkohol) (BADER, *Fr.* 31, 58).

Alle diese Methoden setzen natürlich voraus, dass dem Phenol nicht andere Stoffe beigemengt sind, welche mit Brom reagiren (vgl. KLEINERT, *Fr.* 23, 13). Rohes Phenol (20 ccm) schüttelt man zunächst mit (20 ccm) Kalilauge (spec. Gew. = 1,25—1,30), verdünnt nach $^1/_2$ Stunde auf $^1/_4$ l, filtrirt und wäscht den Rückstand mit lauwarmem Wasser. Die Phenollösung wird dann durch HCl schwach angesäuert, auf 3 l verdünnt und 50 ccm davon mit 150 ccm Bromlösung (s. o.), 5 ccm konc. HCl und nach 20 Minuten mit 10 ccm KJ-Lösung versetzt (TOTH, *Fr.* 25, 162).

Verbindungen des Phenols. **Hydrat** $C_6H_6O + {}^1/_2H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 16° (CALVERT, *Z.* 1865, 531). Ist nach W. ALEXEJEW (*Ж.* 15, 412) nur ein Gemenge.

$Na.C_6H_5O$. Wird durch Auflösen von (1 At.) Natrium in einem Gemisch aus (1 Mol.) Phenol und absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung im Wasserstoffstrome bereitet (FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 60). Lösungswärme: FORCRAND. — $K.C_6H_5O$. Wird rein erhalten durch Auflösen von Kalium in Phenol, wobei gleichzeitig die Luft durch einen Wasserstoffstrom zu entfernen ist (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 36) — Nadeln, äufserst hygroskopisch. Lösungswärme: FORCRAND. Oxydirt sich rasch an der Luft. (Vgl. ROMEI, *Bl.* 11, 121). Auch beim Kochen von Phenol mit Potaschelösung entsteht Kaliumphenol (BAUMANN, *B.* 10, 686). — Kalkhydrat löst sich in Phenollösung unter Bildung eines basischen Salzes (?) (RUNGE). — $Ba(C_6H_5O)_2 + 2H_2O$. Krystallrinden (LAURENT). — $C_6H_5O.HgCl$. Niederschlag, erhalten bei 35°, aus Kaliumphenol und $HgCl_2$ (DESESQUELLE, *Bl.* [3] 11, 267; vgl. ROMEI; POUCHET, *Bl.* 49, 982). Krystalle (aus heifsem Alkohol von 95%). Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung. — $OH.Hg.OC_6H_5$. Niederschlag, erhalten aus $HgCl_2$ und 8 Mol. C_6H_5OK (D.). Krystallisirt, aus heifsem Phenol, in Prismen. Löst sich in Essigsäure unter Bildung des Acetates $C_2H_3O_2.Hg.OC_6H_5$, das in Prismen krystallisirt und im Wasser sehr schwer löslich ist. — $Al(OC_6H_5)_3$. *D.* Wie die Aethylverbindung $Al(OC_2H_5)_3$ (Bd. I, 228) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9). — Zerfällt, bei der Destillation, in Thonerde, Phenol, Phenyläther und wenig eines krystallisirten Körpers $C_{13}H_{10}O$, der bei 97° schmilzt und bei 280° siedet. Derselbe löst sich in absolutem Alkohol und leichter in Aether (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 7). — $Al_2Cl_3(OC_6H_5)_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in eine kochende Lösung von 1 Thl. Phenol in 8—10 Thln. CS_2 (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2933). — Gelbes Pulver. Ziemlich leicht löslich in heifsem Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroïn. Wird von Wasser lebhaft zersetzt in Phenol und Aluminiumoxychlorid. — $Al(OC_6H_5)_3.AlBr_3$. *D.* Man tröpfelt 5 g geschmolzenes Phenol auf 10 g $AlBr_3$ und wäscht das Produkt mit CS_2 (GUSTAVSON, *Ж.* 16, 242). — Amorph. Unlöslich. Wird durch Wasser heftig zerlegt unter Abscheidung von Phenol. — Titanphenolat. Das Hydrochlorid $(C_6H_5O)_4Ti.HCl$ entsteht beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Titanchlorid in eine Lösung von (4 Mol.) Phenol in wasserfreiem Benzol (SCHUMANN, *B.* 21, 1079). — Das Hydrochlorid bildet dunkelrothe Krystalle (aus Benzol); es zersetzt sich an feuchter Luft rasch in Phenol, Titansäure und HCl. — $Tl(OC_6H_5)$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (KUHLMANN, *J.* 1864, 254). — $C_6H_6O.PbO$ (RUNGE; CALVERT, *Z.* 1865, 531). Entsteht durch Lösen von Bleioxyd in Phenol. — Ein noch basischeres Salz $4C_6H_6O.3PbO$ erhält man beim Fällen von Phenol mit Bleiessig (R.; C.). — $2C_6H_6O.3CuO$ (?). *B.* Aus dem Kalisalz und $CuSO_4$ (ROMEI). — $(C_6H_5O)_2Cu + Cu_2Cl_2 + 4H_2O$ (POUCHET).

Diäthylendiamin-Phenol $C_6H_5.OH + C_4H_8(NH)_2$. Dicke, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—101° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3242).

Hexamethylenamin-Phenol $C_6H_{12}N_4.3C_6H_6O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 115—124° (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 280).

Harnstoff-Phenol $C_6H_4N_2O + 2C_6H_6O$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung von Diphenylcarbonat mit (2 Mol.) NH_3; aus Phenol und Harnstoff (ECKENROTH, *J.* 1886, 548). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 61°. Löst sich leicht, aber unter Spaltung, in Wasser und Alkohol.

Anilin-Phenol $C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.OH$. *B.* Entsteht leicht bei mehrstündigem Kochen eines äquivalenten Gemisches von Anilin und Phenol (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 217, 388). — Glänzende Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 32° (HÜBNER, *A.* 210, 342). Schmelzp.: 30,8°; Siedep.: 181° (DYSON, *Soc.* 43, 466). Schmelzp.: 36—37° (MYLIUS, *B.* 19, 1002).

Nitrosodimethylanilin-Phenol $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_6O$ siehe S. 330.

Verbindung mit Nitrosodimethylanilinhydrocyanid $2N(CH_3)_2.C_6H_4(NO) + HCN + C_6H_6O$. Glänzende Krystalle (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 544).

p-Toluidin-Phenol $C_7H_7.NH_2 + C_6H_6O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 31,1° (DYSON, *Soc.* 43, 468).

Naphtylamin-Phenol $C_{10}H_9N + C_6H_6O$ siehe S. 592.

Methylphenyläther (**Anisol**) $C_7H_8O = CH_3.OC_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von Anissäure oder salicylsaurem Methylester (Gaultheriaöl) mit Baryt (CAHOURS, *A.* 41, 69; 48, 65; 52, 327; 74, 298). Aus Phenol, Kali und Methyljodid (CAHOURS, *A.* 78, 226). — *D.* Man leitet über trockenes, in einer Röhre befindliches und auf 190—200° erhitztes Natriumphenylat C_6H_5ONa einen Strom von Methylchlorid (VINCENT, *Bl.* 40, 106). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 154,3°; spec. Gew. = 1,0110 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 1,0_380737.t + 0,0_525718.t^2 - 0,0_829461.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 34). Siedep.: 155—155,5° bei 762,3 mm; spec. Gew. = 0,86075 bei 155°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 105). Siedep.: 155 bis 155,8°; spec. Gew. = 0,98784 bei 21°/4°. Molek. Brechungsvermögen 53,45 (EYKMAN, *R.* 12, 182; vgl. NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84). Mittlere specifische Wärme bei t bis t_1° $= 0,4054 + 0,0_343.(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 317). Mol. Verbrennungswärme 905,5 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Wird von Salzsäure bei 120—130° nicht angegriffen, spaltet sich aber mit koncentrirter HJ bei 130—140° in Phenol und Methyljodid (GRAEBE, *A.* 139, 149). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub (GRAEBE, *A.* 152, 66). Zerfällt bei 380—400° in Phenol und Aethylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1820). $2C_6H_5.OCH_3 = 2C_6H_5.OH + C_2H_4$. Beim Chloriren von Anisol, in Gegenwart von Jod, schliesslich bei 230° entstehen $COCl_2$, 1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$, C_6HCl_5, C_6Cl_6 (HUGOUNENQ, *Bl.* [3] 2, 603).

Aethylphenyläther (**Phenetol**) $C_8H_{10}O = C_2H_5.OC_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester und Baryt (BALY, *A.* 70, 269; CAHOURS, *A.* 74, 314). Aus Phenol, Kali und Aethyljodid (CAHOURS, *A.* 78, 226). — *D.* Man erhitzt ein äquivalentes Gemisch von rohem äthylschwefelsauren Calcium (oder Natrium) und Phenolnatrium (aus gleichen Molekülen Phenol und Natronlauge vom spec. Gew. = 1,33 bereitet) auf 150° (KOLBE, *J. pr.* [2] 27, 424). — Siedep.: 171,5—172,5° bei 762,4 mm; spec. Gew. = 0,8197 bei 171,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 105). Siedep.: 170,3°; spec. Gew. = 0,9822 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_38463.t + 0,0_52103.t^2 - 0,0_95443.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 35). Siedep.: 60° bei 12 mm; 77,5° bei 31,14 mm; 92,5° bei 61,42 mm; 172° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. und Druck*, 87). Molek. Brechungsvermögen = 61,08 (EYKMAN, *R.* 12, 182). Verbrennungswärme = 1057,225 Cal. (STOHMANN u. s. w.). Mittlere specifische Wärme bei t bis t_1° $= 0,4288 + 0,0_343.(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 318). Zerfällt bei 380—400° in Phenol und Aethylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1820).

β-**Chloräthylphenyläther** $C_8H_9ClO = CH_2Cl.CH_2.OC_6H_5$. *B.* Aus Phenolkalium und Aethylenchlorobromid (HENRY, *Bl.* 40, 323). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 221° bei 754 mm.

β-**Bromäthylphenyläther** $C_8H_9BrO = CH_2Br.CH_2.OC_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Aethylenbromid mit (1 Mol.) Phenolnatrium und Alkohol (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 242). Man befreit das Produkt von einem Gehalte an Aethylenphenyläther durch wiederholte Destillation mit Wasser, wobei man nur das zuerst übergehende, nicht krystallisirende Oel auffängt. Dieses wird bei 0° zum Erstarren gebracht und dann abgepresst. — Charakteristisch riechende Krystalle. Schmelzp.: 39°. Siedet, unter Entwickelung von HBr, bei 240—250°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit NH_3 Iminoäthylphenyläther.

Tetrabromäthylphenyläther $C_8H_6Br_4O = CBr_3.CHBr.OC_6H_5$ (?). *B.* Aus Dibromvinylphenyläther $C_2HBr_2O.C_6H_5$ und Brom (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 283). — Grofse, quadratische (?) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 58—59°.

Pentabromäthylphenyläther $C_8H_5Br_5O = CBr_3.CBr_2.OC_6H_5$. *B.* Aus Brommethenylphenyläther $C_2BrO.C_6H_5$ und Brom, in ätherischer Lösung (SABANEJEW, DWORKOWITSCH). — Seideglänzende Nadeln, die bei 103—106° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

β-**Aminoäthylphenyläther**, **Phenoxäthylamin** $C_8H_{11}NO = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von (1 Thl.) Phenoxäthylphtalamidsäure $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit (5—6 Thln.) koncentrirter Salzsäure (SCHMIDT, *B.* 22, 3256). — Oel. Siedep.:

228—229° (SCHREIBER, *B.* 24, 189). — $C_8H_{11}NO.HCl$ (bei 100°). Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nädelchen. — Pikrat $C_8H_{11}NO.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Hellgelber, körniger Niederschlag.

Acetylderivat $C_{10}H_{13}NO_2 = C_8H_{10}NO.C_2H_3O$. Krystalle. Schmelzp.: 78° (SCHREIBER). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Iminoäthylphenyläther $C_{16}H_{19}NO_2 = NH(CH_2.CH_2O.C_6H_5)_2$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von β-Bromäthylphenyläther mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120° (WEDDIGE). — Der freie Iminoäther ist ein stark basisch reagirendes, dickflüssiges Oel. Das Acetat ist in Wasser leicht, alle anderen Salze darin schwer löslich. — $C_{16}H_{19}NO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}NO_2.HBr$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wird durch wässeriges, nicht aber durch alkoholisches Ammoniak zerlegt. — Das Nitrat bildet bei 197° schmelzende Nadeln.

Phenoxylacetal $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_5.O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen auf 160° von (1 Mol.) Monochloracetal mit einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Phenolnatrium (AUTENRIETH, *B.* 24, 162). — Oel. Siedep.: 254—256°.

Propylphenyläther $C_9H_{12}O = C_3H_7.OC_6H_5$. Siedep.: 190—191°; spec. Gew. = 0,9686 bei 20° (CAHOURS, *Bl.* 21, 78). Siedep.: 190,5°; spec. Gew. = 0,9639 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_38415.t + 0,0_52188.t^2 - 0,0_82582.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 35). Mol.-Verbrennungswärme = 1213,425 Cal. (STOHMANN u. s. w.). Hat dieselbe specifische Wärme wie der Aethyläther (R. SSHIFF).

γ-**Chlorpropylphenyläther** $C_9H_{11}ClO = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Bei drei- bis vierstündigem Kochen von (47 g) Phenol mit einer Lösung von (11,5 g) Natrium in (250 ccm) absol. Alkohol und (80 g) 1-Chlor-3-Brompropan (GABRIEL, *B.* 25, 416). — Oel. Siedep.: 238—240° bei 745 mm.

γ-**Brompropylphenyläther** $C_9H_{11}BrO = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *D.* Man kocht (13 g) Phenol mit der Lösung von (3 g) Natrium in (90 ccm) absolutem Alkohol und (4 g) Trimethylenbromid vier Stunden lang, verjagt den Alkohol und destillirt den Rückstand im Dampfstrom. Im Rückstand bleibt Trimethylenglykoldiphenyläther. Das Destillat extrahirt man mit Aether, schüttelt das in den Aether übergegangene Oel mit Natronlauge und fraktionnirt den in Natron unlöslichen Theil (LOHMANN, *B.* 24, 2632). — Oel. Siedet fast unzersetzt bei 246—256°. Siedep.: 211—212° bei 200 mm; spec. Gew. = 1,365 bei 16° (SOLONINA, *B.* 26, 2987). Natrium erzeugt wenig Hexamethylendiphenyläther $C_6H_{12}(OC_6H_5)_2$.

γ-**Aminopropylphenyläther** (γ-Phenoxylpropylamin) $C_9H_{13}NO = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Kochen von γ-Phenoxylphtalamidsäure mit 5—6 Thln. konc. Salzsäure (LOHMANN, *B.* 24, 2643). — Oel. Siedep.: 241—242°. Zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_9H_{13}NO.HCl$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 168°. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. — Pikrat $C_9H_{13}NO.C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Diphenoxylpropylamin $C_{18}H_{23}NO_2 = (C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2)_2.NH$. *B.* Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen auf 100° von (12 g) γ-Brompropylphenyläther mit alkoholischem NH_3 (LOHMANN, *B.* 24, 2637). — Oel. Siedet oberhalb 300°. — $C_{18}H_{23}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 206°.

Nitrosoderivat $C_{18}H_{22}N_2O_3 = (C_6H_5O.C_3H_6)N.NO$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—61° (LOHMANN). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

γ-**Phenoxylpropylanilin** $C_{15}H_{17}NO = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus (12 g) γ-Brompropylphenyläther und (15 g) Anilin bei 100° (LOHMANN, *B.* 24, 2638). — Schmelzpunkt: 32°. Siedet oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{15}H_{17}NO.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 170°.

γ-**Phenoxylpropylharnstoff** $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114° (LOHMANN, *B.* 24, 2635).

Isopropylphenyläther $(CH_3)_2.CH.OC_6H_5$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,958 bei 0°, = 0,947 bei 12,5° (SILVA, *Z.* 1870, 249).

Butylphenyläther $C_{10}H_{14}O = C_4H_9.OC_6H_5$. a. ***Mit Normalbutyl.*** Siedep.: 210,3°; spec. Gew. = 0,9500 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_388057.t + 0,0_51146.t^2 + 0,0_840381.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 36).

b. ***Mit Isobutyl.*** Siedep.: 198°; spec. Gew. = 0,9388 bei 16° (RIESS, *B.* 3, 780). Zerfällt bei 380—400° in Phenol und Butylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1820).

δ-**Aminobutyläther** (δ-Phenoxylbutylamin) $C_{10}H_{15}NO = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer siedenden Lösung von (30 g) γ-Phenoxylbutyronitril in (800 ccm) absolutem Alkohol mit (60 g) Natrium (GABRIEL, *B.* 24, 3232). — Oel. Siedep.: 254—257°.

ε-**Phenoxylamylamin** $C_{11}H_{17}NO = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von (10 g) δ-Phenoxylvaleronitril in (250 ccm) absolutem Alkohol mit (20 g) Natrium (GABRIEL, *B.* 25, 419). — Blätterige Krystallmasse. Siedep.: 274 bis 275°. — $C_{11}H_{17}NO.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 138—140°. — Das **Pikrat** schmilzt bei 147—148°.

1-Amino-2-Methyl-5-Phenoxylpentan $C_{12}H_{19}NO = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von 4 g 2-Methyl-5-Phenoxylpentansäurenitril in 150 ccm absolutem Alkohol mit 8 g Natrium (FUNK, *B.* 26, 2572). — Oel. Zieht begierig CO_2 an. Rauchende HCl erzeugt bei 180° 1-Amino-5-Chlor-2-Methylpentan. — $C_{12}H_{19}NO.HCl$. Hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: 88°. — $(C_{12}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — **Pikrat** $C_{12}H_{19}NO.C_6H_3N_3O_7$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 106—110°.

Isoamylphenyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OC_6H_5$. Siedep.: 224—225° (CAHOURS, *A.* 78, 227). Siedep.: 215—210° (ORNDORFF, HOPKINS, *Am.* 15, 521). Spec. Gew. = 0,9198 bei 21,1°/4°; molek. Brechungsvermögen = 83,92 (EYKMAN, *R.* 12, 182).

Phenylnormalheptyläther $C_{13}H_{20}O = C_7H_{15}O.C_6H_5$. Siedep.: 266,8°; spec. Gew. = 0,9319 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_390914.t - 0,0_631263.t^2 + 0,0_850946.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 36).

Phenylnormaloktyläther $C_{14}H_{22}O = C_8H_{17}O.C_6H_5$. Siedep.: 282,8°; spec. Gew. = 0,9221 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_383185.t + 0,0_662366.t^2 + 0,0_819163.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 36).

Phenylcetyläther $C_{22}H_{38}O = C_{16}H_{33}O.C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41,8°; Siedep.: 200° bei 1 mm. Spec. Gew. = 0,8434 bei 82,4°/4°; molek. Brechungsvermögen = 167,03 (EYKMAN, *R.* 12, 182).

Trichlorvinylphenyläther $C_8H_5Cl_3O = CCl_2:CCl.OC_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat $C_6H_5.ONa$ und C_2Cl_4 bei 110—115°; beim Kochen von PCl_5 mit Phenylacetat (MICHAEL, *Am.* 9, 207) oder mit Phenoxylessigsäure (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 96). $C_6H_5O.CH_2.CO_2H + 3PCl_5 = C_6H_5O.C_2Cl_3 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$. Man trägt das Produkt in Wasser ein, kocht das gefällte Oel mit koncentrirter Natronlauge und destillirt es dann im Dampfstrome. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 26,5°. Siedep.: 106—108° bei 12 mm; 120° bei 26 mm. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert.

Bromvinylphenyläther $C_8H_7BrO = C_2H_2BrO.C_6H_5$. *D.* Die Lösung von 1 Thl. reinem Aetzkali in 2 Thln. absoluten Alkohols wird mit (1 Mol.) Phenol versetzt, dann (1 Mol.) CHBr:CHBr (auf 2 Mol. KOH) zugesetzt und das Gemisch, um Explosionen zu vermeiden (durch Bildung von Bromacetylen), sehr vorsichtig erhitzt. Nach 5—12stündigem Digeriren erhitzt man einige Stunden lang zum Kochen, lässt erkalten und destillirt von der abfiltrirten Lösung den Alkohol ab. Der Rückstand wird nöthigenfalls noch mit absolutem Alkohol destillirt, bis kein Acetylenbromid mehr zurück bleibt (SABANEJEW, *A.* 216, 277). — Dickes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt.

Dibromvinylphenyläther $C_8H_6Br_2O = CBr_2:CH.O.C_6H_5$ (?). *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen eines Gemisches aus 70 g KOH, 200 ccm absolutem Alkohol, 100 g Phenol und 100 g $CHBr:CBr_2$ (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 282). Man erhitzt schliefslich fünf Stunden lang im Wasserbade, fällt dann die vom KBr abgegossene Lösung mit Wasser und destillirt die ölige Fällung mit absolutem Alkohol. Der zurückbleibende Dibromvinyläther erstarrt und wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystallwarzen. Schmelzp.: 37—38°. Destillirt, unter geringer Zersetzung, bei 240—250°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Liefert, mit alkoholischem Kali, Brommethenylphenyläther $C_2BrO.C_6H_5$.

Allylphenyläther $C_9H_{10}O = C_3H_5.OC_6H_5$. a. ***Verbindung*** $CH_2:CH.CH_2.OC_6H_5$. *B.* Aus Allylbromid und Natriumphenylat (HENRY, *B.* 5, 455). — Flüssig. Siedep.: 192—195°.

Derselbe (?) Aether entsteht, neben Phenoxylpropylisobernsteinsäure, beim Kochen von γ-Phenoxylpropylisobernsteinsäurediäthylster mit Holzgeist und Kalilauge (FUNK, *B.* 26, 2570). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 48°.

b. ***Verbindung*** $CH_2:C(CH_3).OC_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von β-Phenoxylisocrotonsäure (AUTENRIETH, *A.* 254, 242). $CH_3.C(OC_6H_5):CH.CO_2H = C_9H_{10}O + CO_2$. — Flüssig. Siedep.: 160—162°.

Dichlorallylphenyläther $C_9H_8Cl_2O = C_2H_3Cl:CCl.O.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylpropionat und PCl_5 (MICHAEL, *Am.* 9, 212). — Flüssig. Siedep.: 115—117° bei 25 mm.

β-**Bromallylphenyläther** $C_9H_9BrO = CH_2:CBr.CH_2.OC_6H_5$. *B.* Aus Phenolkalium und $CH_2:CBr.CH_2.Br$ (HENRY, *Bl.* 40, 324). — Flüssig. Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,4028.

Bromäthinylphenyläther $C_8H_5BrO = CBr:C.OC_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Dibromvinylphenyläther $C_2HBr_2.OC_6H_5$ mit alkoholischem Kali (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 283). — Flüssig.

Propargylphenyläther $C_9H_8O = CH_3.C:C.O.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von β-Bromallylphenyläther mit alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 40, 324). — Siedet nicht unzersetzt bei 210°; spec. Gew. = 1,246.

Methylendiphenyläther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_2(OC_6H_5)_2$. *B.* Aus Methylenbromid, Phenol, Kali und Alkohol (HENRY, *A. ch.* [5] 30, 269). — Flüssig. Siedep.: 293—295°; spec. Gew. = 1,1136 bei 18° (H.). Siedep.: 298,8° (kor.); spec. Gew. = 1,092 bei 20° (ARNHOLD, *A.* 240, 201).

Aethylendiphenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_6H_5)_2$. *B.* Aus Aethylenbromid und Kaliumphenylat bei 140° (BURR, *Z.* 1869, 165). — Krystalle. Schmelzp.: 98,5°; 95° (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Aether.

Tetrabromäthylendiphenyläther $C_{14}H_{10}Br_4O_2 = C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$(?). *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Aethylendiphenyläther in Chloroform mit Brom (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter 100°. Fast unlöslich in kaltem Chloroform.

Aethylenäthylphenyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5O.C_2H_4.OC_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von β-Chloräthylphenyläther $CH_2Cl.CH_2.OC_6H_5$ mit alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 40, 324). — Flüssig. Siedep.: 230°; spec. Gew. = 1,018.

αβ-Dibromäthylidendiphenyläther $C_{14}H_{12}Br_2O_2 = CH_2Br.CBr(OC_6H_5)_2$. *B.* Aus Aethindiphenyläther $CH_2:C(OC_6H_5)_2$ und Bromwasser (BIGINELLI, *G.* 21, 262). — Blättchen. Schmelzp.: 125°.

Trimethylenglykolphenyläther $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus γ-Aminopropylphenylätherhydrochlorid und $NaNO_2$ (LOHMANN, *B.* 24, 2635). — Oel. Siedep.: 249—250°.

Trimethylenglykolmethylphenyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OCH_3$. *B.* Aus γ-Aminopropylphenyläther, Natriummethylat und Holzgeist (LOHMANN, *B.* 24, 2639). — Oel. Siedep.: 230—231°.

Trimethylenglykoläthylphenyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Man kocht (5 g) γ-Brompropylphenyläther mit (25 ccm) alkoholischem Kali (LOHMANN). — Oel. Siedep.: 328—330°.

Trimethylenglykoldiphenyläther $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_6H_5$. *B.* Entsteht, neben γ-Brompropylphenyläther, beim Kochen von Phenolnatrium mit Trimethylenbromid (LOHMANN, *B.* 24, 2632). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Hexamethylendiphenyläther $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_{12}(OC_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, beim Behandeln einer Lösung von 2 Mol. γ-Brompropylphenyläther in absol. Aether mit zwei Atomen Natrium (SOLONINA, *B.* 26, 2987; vgl. FUNK, *B.* 26, 2570). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. HJ erzeugt bei 110°, im Rohr, 1,6-Dijodhexan.

Aethindiphenyläther $C_{14}H_{12}O_2 = CH_2:C(OC_6H_5)_2$. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 120° von Phenol mit $CH_3.CCl_3$ und Kalilauge (von 50%) (BIGINELLI, *G.* 21, 261). — Glänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Methylacetylcarbinolphenyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH(CH_3).OC_6H_5$. *B.* Aus $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ und $C_6H_5.ONa$ (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 817). — Flüssig. Siedep.: 235 bis 240°. Geht, durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4, in αβ-Dimethylcumaron $C_{10}H_{10}O$ über.

Orthoameisensäurephenyläther $C_{19}H_{16}O_3 = CH(OC_6H_5)_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Phenollösung mit Chloroform (TIEMANN, *B.* 15, 2686). Man behandelt das Produkt mit $CHCl_3$, schüttelt die Chloroformlösung mit Alkalilauge, verdunstet das Chloroform und krystallisirt den Rückstand erst aus Benzol und dann aus Alkohol um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 76—77° (AUWERS, *B.* 18, 2657). Verkohlt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Siedet fast unzersetzt bei 260—270° bei 50—55 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, siedendem Alkohol, heißem Benzol, etwas schwerer in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Alkoholisches Ammoniak und Anilin sind bei 200° ohne Einwirkung. Wird von Säuren sehr leicht in Phenol und Ameisensäure zerlegt.

Orthoessigsäurephenyläther $C_{20}H_{18}O_3 = CH_3.C(O.C_6H_5)_3$. *B.* Man fügt zu einer heißen Lösung von (38,4 Thln.) Phenol und (5 Thln.) NaOH in (22,6 Thln.) Wasser, im

Verlauf mehrerer Tage, (16,8 Thle.) $CH_3.CCl_3$ und erhitzt dann, unter häufigem Schütteln, auf 100° (HEIBER, *B.* 24, 3678). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—98,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Monophenylglycerinäther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Bei zwölfstündigem Erhitzen auf 110—120° von Phenolglycidäther (s. u.) mit Wasser (LINDEMAN, *B.* 24, 2147). — Krystallmasse.

Phenolglycidäther $C_9H_{10}O_2 = CH_2.\overset{O}{\overbrace{\ }}CH.CH_2.OC_6H_5$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen von Phenol mit Epichlorhydrin auf 150° (LINDEMAN, *B.* 24, 2146). Bei 10—12stündigem Stehen einer Lösung von Phenol in Natron mit Epichlorhydrin (L.). — Oel; siedet, unter geringer Zersetzung, bei 234°.

s-Diphenylglycerinäther $C_{15}H_{16}O_3 = (C_6H_5O.CH_2)_2.CH(OH)$. *B.* Man trägt 60 g festes Aetzkali in 100 g geschmolzenes Phenol ein und fügt allmählich 70 g $CH_2.Cl.CH(OH).CH_2Cl$ hinzu. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung über H_2SO_4 und krystallisirt den erstarrten Rückstand aus starkem Alkohol um (RÖSSING, *B.* 19, 64). Bei kurzem Kochen von Phenol mit Epichlorhydrin, oder besser von Phenolglycidäther mit Natriumäthylat und Alkohol (LINDEMAN, *B.* 24, 2147). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—81° (R.); 82° (L.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. Sublimirbar. Wird von koncentrirter Kalilauge schwer verseift. — $Na.C_{15}H_{15}O_3$.

Phenolylglykosid $C_{12}H_{16}O_6 = C_6H_{11}O_5(OC_6H_5)$. *B.* Durch Eintragen der Lösung von 27,5 g Acetochlorhydrose (in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols) in eine alkoholische Lösung von 10 g Kaliumphenylat (MICHAEL, *Am.* 1, 306). $C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + C_6H_5.OK + 4C_2H_5.OH = C_6H_{11}O_5(OC_6H_5) + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171—172°. Rechtsdrehend. Schmeckt sehr bitter. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Eisessig. Zerfällt, mit Emulsin oder durch Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose und Phenol.

Tetracetat $C_{20}H_{24}O_{10} = C_6H_7O_5(OC_6H_5)(C_2H_3O)_4$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Phenolglykosid mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat 3 Stunden lang auf 100°, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (MICHAEL, *Am.* 5, 171). — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol oder heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol.

Phenyläther $C_{12}H_{10}O = (C_6H_5)_2O$ (HOFFMEISTER, *A.* 159, 191). *B.* Bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Kupfer (LIMPRICHT, LIST, *A.* 90, 209). Beim Erwärmen von Diazobenzolsulfat mit Phenol (HOFFMEISTER). $C_6H_5.N_2.HSO_4 + C_6H_5.OH = (C_6H_5)_2O + N_2 + H_2SO_4$. Beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Aluminiumchlorid (MERZ, WEITH, *B.* 14, 189). Entsteht, neben Methyldiphenyläther $C_{13}H_{10}O$ und Phenol, bei der Destillation eines Gemenges von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1124). Bei der Oxydation von Phenyläther-p-Oxybenzoësäure $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$ mit Aetzbaryt (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 201). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 306). — *D.* Man destillirt Aluminiumphenylat $Al(OC_6H_5)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 8). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus, erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln oder vierseitigen Säulen. Schmelzp.: 28° (H.); Siedep.: 252—253° (M., W.). Riecht nach Geranium. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sehr beständig. PCl_5 wirkt chlorirend. Jodwasserstoff ist bei 250° ohne Wirkung. Eine Lösung von CrO_3 in Essigsäure wirkt nicht ein. Wird, beim Glühen mit Zinkstaub, nicht verändert. Beim Erwärmen mit koncentrirter H_2SO_4 entsteht eine Disulfonsäure.

Dibromphenyläther $C_{12}H_8Br_2O = (C_6H_4Br)_2O$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenyläther in CS_2 (HOFFMEISTER). — Lange Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 58,5° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und in jedem Verhältniss in Aether.

Dinitrophenyläther $C_{12}H_8N_2O_5 = (C_6H_4.NO_2)_2O$. *D.* Durch Auflösen von Phenyläther in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure.

Isomerer Dinitrophenyläther s. S. 684.

Trinitrophenyläther s. S. 684.

Tetranitrophenyläther s. S. 684, 690.

Diaminophenyläther $C_{12}H_{12}N_2O = (C_6H_4.NH_2)_2O$. *D.* Aus Dinitrophenyläther mit Zinn und Salzsäure (HOFFMEISTER). — Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 185°. Nicht

unzersetzt flüchtig. — Das **Sulfat** krystallisirt in Nadeln, die sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen.

Tetramethyldiaminophenyläther (Oxydimethylanilin) $C_{16}H_{20}N_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von (1 Mol.) Thiodimethylanilin, in alkoholischer Lösung, mit (2 Mol.) alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung (HOLZMANN, *B.* 21, 2056). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Aether und Benzol. — $C_{16}H_{20}N_2O.2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — **Pikrat** $C_{16}H_{20}N_2O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 150°. Leicht löslich in warmem Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

Teträthyldiaminodiphenyläther (Oxydiäthylanilin) $C_{20}H_{28}N_2O = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.O.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von (1 Mol.) Thiodiäthylanilin, in alkoholischer Lösung, mit (2 Mol.) alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung (HOLZMANN, *B.* 21, 2061). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{20}H_{28}N_2O.2HCl + PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag. Schwer löslich in warmem Alkohol und Aether. — **Pikrat** $C_{20}H_{28}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt, unter Bräunung, gegen 174°. Kaum löslich in Alkohol und Ligroïn.

Phenylätherdisulfonsäure — siehe Phenolsulfonsäure.

Dioxydimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2O_2 = O_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dithiodimethylanilin $S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (s. Phenyldisulfid) mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit einer Lösung von Eisenchlorid in conc. HCl (MERZ, WEITH, *B.* 19, 1573; HANIMANN, HANHART, *B.* 12, 681). — Feine, seideglänzende, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90,5°. Wenig löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Leicht löslich in Säuren, aber nicht in Alkalien. Schwache Base.

Phenolglycereïn. Durch Erhitzen von 2 Thln. Phenol mit 2 Thln. Glycerin und 1—2 Thln. Vitriolöl auf 110—120° entsteht ein Farbstoff, dessen Lacke gelb oder violett sind (REICHL, *J.* 1880, 621).

Verbindungen des Phenols mit unorganischen Säuren.

Phenolsulfit $SO_2 + 4(5?)C_6H_6O$. *D.* Durch Einleiten von SO_2 in Phenol und Destilliren des Produktes im Strome von SO_2 (HÖLZER, *J. pr.* [2] 25, 463). — Fast rechteckige, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 25—30°; Siedep.: 140°. Zerfliefst an der Luft, indem reines Phenol zurückbleibt. Zersetzt sich ebenso bei der Destillation im Kohlensäurestrome, destillirt aber unzersetzt im Strome von SO_2.

Sulfonsäurephenylester $C_6H_6SO_3 = HSO_2.OC_6H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Ueberleiten, unter Kühlung, von SO_2 über getrocknetes Phenolnatrium (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1875; SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 243). — $Na.C_6H_5SO_3$. Hygroskopisches Pulver. Löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Wird von HCl in NaCl, SO_2 und Phenol zerlegt. Mit Benzylchlorid entsteht Phenylbenzyläther. Mit Methyljodid entstehen, bei 180°, Methansulfonsäurephenylester, Anisol u. A. Phosgen erzeugt Diphenylcarbonat $CO_3(C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Jodoform auf 180° entsteht Rubbadin $C_{44}H_{32}S_4O_8$ (s. u.).

Rubbadin $C_{44}H_{32}S_4O_8$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 180° von (36 g) Natriumsulfonsäurephenylester $Na.SO_3.C_6H_5$ mit (27 g) CHJ_3 (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1877). Man behandelt das Produkt zunächst mit $NaHSO_3$ und destillirt es dann im Dampfstrom. Den Rückstand kocht man mit Benzol aus und krystallisirt ihn dann aus verd. Alkohol um. — Rothe bis schwarzbraune, mikroskopische Blättchen (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. 100 ccm absol. Alkohols lösen bei 20° 42,8 g Rubbadin. Leicht löslich in Essigäther und Phenol, schwer in heifsem Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Leicht löslich, mit bordeauxrother Farbe, in verd. Natron und NH_3. Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Natronlauge (oder Eisessig) entsteht ein Körper $C_{44}H_{34}S_3O_8$. Konc. HNO_3 erzeugt das Derivat $C_{44}H_{26}(NO_2)_6S_3O_8$. Verd. HCl spaltet bei 200° in Phenol, H_2S und einen Körper $C_{32}H_{20}S_2O_8$. Beim Schmelzen mit Natron entstehen Dioxydiphenylsulfoxyd $SO(C_6H_4.OH)_2$, Phenol und Salicylsäure.

Dimethylrubbadin $C_{46}H_{36}S_4O_8 = C_{44}H_{30}S_4O_8(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Rubbadin in alkoholischem Kali mit CH_3J (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1884). — Dunkelrothbraunes Krystallpulver (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Zersetzt sich oberhalb 210°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Essigäther und Aceton, unlöslich in Aether und CS_2.

Diacetylrubbadin $C_{48}H_{36}S_4O_{10} = C_{44}H_{30}S_4O_8(C_2H_3O)_2$. Graugelbes undeutlich krystallinisches Pulver (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1882). Leicht löslich in kaltem $CHCl_3$ und warmem Aceton, schwerer

in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Essigäther und Benzol, unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit Alkohol entsteht ein in Alkohol löslicher Körper $C_{24}H_{16}S_2O_6(C_2H_5O)_2$ (?) und ein in Alkohol unlöslicher Körper $C_{20}H_{16}S_2O_2(C_2H_3O)_2$ (?) (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1882).

Hexabromdiacetylrubbadin $C_{48}H_{30}Br_6S_4O_{10} = C_{44}H_{24}Br_6S_4O_8(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Diacetylrubbadin, gelöst in $CHCl_3$, und Brom bei 0° (SCHALL, UHL). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Essigäther + Ligroïn). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Essigäther, unlöslich in kaltem Alkohol, Aether u. s. w.

Körper $C_{44}H_{34}S_3O_8$. *B.* Bei der Reduktion von Rubbadin, gelöst in Natronlauge oder Eisessig, mit Zinkstaub (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1884). — Blassrothe Flocken (aus Essigäther + Ligroïn). Leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Hexanitroderivat $C_{44}H_{26}N_6S_3O_{20} = C_{44}H_{26}S_3O_8(NO_2)_6$. *B.* Beim Eintragen von konc. HNO_3 in eine sehr verdünnte Lösung von Rubbadin in Eisessig bei 0° (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1886). — Rothes Krystallpulver (aus Essigäther + Ligroïn). Leicht löslich in Essigäther und Aceton, mäfsig in warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Löslich in Alkalien. Reduktionsmittel erzeugen das Tetranitrodiaminoderivat $C_{44}H_{28}(NO_2)_4(NH_2)_2S_2O_8$.

Tetranitrodiaminoderivat $C_{44}H_{32}N_6S_2O_{16} = C_{44}H_{28}(NO_2)_4(NH_2)_2S_2O_8$. *B.* Durch Reduktion des Derivates $C_{44}H_{26}(NO_2)_6S_3O_8$ (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1887). — Schwarzes, undeutlich krystallinisches Pulver (aus Phenol).

Diacetylderivat $C_{48}H_{36}S_2N_6O_{18} = (C_2H_3O)_2C_{44}H_{26}(NO_2)_4(NH_2)_2S_2O_8$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen des Körpers $C_{44}H_{32}N_6S_2O_{16}$ (s. o.) mit Essigsäureanhydrid auf 100° (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1888). — Schwarzbraunes Krystallpulver (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig und in Essigäther, unlöslich in Alkohol u. s. w.

Körper $C_{32}H_{20}S_2O_8$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 200° von (4,5 g) Rubbadin mit (20 ccm) verd. HCl (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1890). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Dimethylderivat $C_{34}H_{24}S_2O_8 = C_{32}H_{18}S_2O_8(CH_3)_2$. *B.* Bei zweistündigem Kochen einer Lösung von 1 g des Körpers $C_{32}H_{20}S_2O_8$ (s. o.) in 30 ccm alkoholischen Kalis (von 10%) mit CH_3J (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1891). — Blassrothes Krystallpulver (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn.

Diacetylderivat $C_{36}H_{24}S_2O_{10} = C_{32}H_{18}S_2O_8(C_2H_3O)_2$. Gelbbraunes Krystallpulver (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1892).

Tetrabromdiacetylderivat $C_{36}H_{20}Br_4S_2O_{10} = C_{32}H_{14}Br_4S_2O_8(C_2H_3O)_2$. *B.* Man versetzt die Lösung des Diacetylderivates $C_{32}H_{18}S_2O_8(C_2H_3O)_2$ in $CHCl_3$ mit (4 Mol.) Brom und lässt die Lösung einige Tage lang stehen (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1892). — Blassrothes Krystallpulver (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn, sehr schwer in warmem CS_2 und Benzol, leicht in $CHCl_3$, Essigäther und Aceton.

Borsäurephenylester. **Phenylborat** $C_6H_5.BO_2$. *B.* Man erhitzt eine halbe Stunde lang 2 Thle. B_2O_3 mit 3 Thln. Phenol zum Sieden und zieht mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers und freien Phenols bleibt Phenylborat zurück, gemengt mit Phenyltriborat. Man erhitzt es mit Alkohol auf 150—180°, wodurch das Triborat in Monoborat übergeht (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 202). — Bildet bei 20° eine terpentinartige Substanz. Zersetzt sich nicht bei 250°, zerfällt aber bei 350° in Triborat und Tetraphenyldiborat.

Phenyltriborat $C_6H_5.B_3O_5$. *B.* Man erhitzt mehrere Stunden lang ein Gemenge von B_2O_3 und Phenol zum Sieden (SCHIFF). — Orangefarbene, glasige Masse. Fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Wird von kaltem Wasser langsam, rasch von heifsem zersetzt. Löst sich in erwärmtem Vitriolöl unter Abscheidung von Borsäure und Bildung von Phenolsulfonsäure. Alkohol wirkt bei 150—180° nach der Gleichung ein: $C_6H_5.Br_3O_5 + 3C_2H_6O = C_6H_5.BO_2 + (C_2H_5)_3BO_3 + B(OH)_3$.

Tetraphenyldiborat $(C_6H_5)_4.B_2O_5$. *B.* Entsteht, neben Phenyltriborat, beim Erhitzen des Monoborates auf 350°. $5C_6H_5.BO_2 = (C_6H_5)_4B_2O_5 + C_6H_5.B_3O_5$. Erhitzt man 12 Stunden lang Triäthylborat mit Phenol auf 160—180°, so werden Tetraphenyldiborat und Aethylphenyläther gebildet (SCHIFF). $2B(OC_2H_5)_3 + 5C_6H_6O = (C_6H_5)_4B_2O_5 + C_2H_5O.C_6H_5 + 5C_2H_5.OH$. — Gelbgrüne, dichroïtische Flüssigkeit, von der Konsistenz des Ricinusöles. Spec. Gew. = 1,124 bei 0°; = 1,106 bei 20°. Wird durch Wasser sogleich zersetzt; ebenso beim Erwärmen mit koncentrirter H_2SO_4.

Phosphorigsäurephenylester (NOACK, *A.* 218, 85). **Phenylphosphorigsäurechlorid** $P(OC_6H_5)Cl_2$. *B.* Aus Phenol und PCl_3 (N., *A.* 218, 89). — Stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 216°; spec. Gew. = 1,348 bei 18° (N.). Siedep.: 90° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,3543 bei 20°/4° (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 239, 310). Zerfällt beim Destilliren theilweise in PCl_3 und Triphenylphosphit. Wird von Wasser äufserst heftig zersetzt unter Bildung von HCl und phenylphosphoriger Säure, die aber äufserst unbeständig ist und, in Gegenwart von Feuchtigkeit, sofort in Phenol und phosphorige Säure zerfällt. Absorbirt zwei Atome Chlor.

Phosphazobenzolphenylester $C_{12}H_{10}NPO = C_6H_5.N:P.OC_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Phenolnatrium mit einer Lösung von Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5.N.PCl$ in Benzol (MICHAELIS, SCHROETER, *B.* 27, 495). Man erwärmt zuletzt gelinde. — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 189—190°. Schwer löslich in kaltem Benzol u. s. w., leichter in heifsem.

Diphenylphosphorigsäurechlorid $C_{12}H_{10}PClO_2 = P(OC_6H_5)_2Cl$. *B.* Aus Phenol und 2 Mol. PCl_3 (NOACK). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft weniger raucht als die Monophenylverbindung. Siedep.: 295° bei 731 mm; 265—270° bei 221 mm; spec. Gew. = 1,221 bei 18° (N.). Siedep.: 172° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, EMERY). Verhält sich gegen Wasser wie die Monophenylverbindung.

Triphenylphosphit $C_{18}H_{15}PO_3 = P(OC_6H_5)_3$. *D.* Man tröpfelt (1 Mol.) PCl_3 in (3 Mol.) Phenol, erhitzt das Produkt erst zwei Stunden lang auf 230° und leitet dann bei 250° trockenes Kohlensäuregas durch, um alle Salzsäure zu entfernen. Der gebildete Ester wird im Vakuum destillirt (NOACK, *A.* 218, 96). - Stark lichtbrechende, geruchlose Flüssigkeit, die oberhalb 360° nicht unzersetzt destillirt. Erstarrt im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether glasig. Spec. Gew. = 1,184 bei 18° (N.). Siedep.: 220° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, EMERY). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Ist an trockener Luft beständig; zerfällt an feuchter Luft allmählich in Phenol und phosphorige Säure. Oxydirt sich **nicht** an trockener Luft. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

Triphenylphosphitbromid $C_{18}H_{15}PO_3Br_2 = P(OC_6H_5)_3Br_2$. *D.* Man tröpfelt Brom auf stark gekühltes Triphenylphosphit (N.). — Kleine, gelbrothe, rechteckige Tafeln, die an der Luft, unter starkem Rauchen, zerfliefsen. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether. Wird, von Wasser, in HBr und Triphenylphosphat zerlegt.

Phosphorsäurephenylester. **Phenylphosphat (Phenylphosphorsäure)** $C_6H_7PO_4 = C_6H_5O.PO(OH)_2$. *B.* Aus Phenol und P_2O_5 (s. Diphenylphosphorsäure) (REMBOLD, *Z.* 1866, 652). — Die freie Säure krystallisirt in derben Nadeln. Schmelzp.: 97 bis 98°. Sie ist sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, weniger in $CHCl_3$ (RAPP, *A.* 224, 157). Zerfällt, bei der Destillation, in Phenol und Metaphosphorsäure (JACOBSEN, *B.* 8, 1521). — $Ca(C_6H_6PO_4)_2$. Dünne Nadeln. — $Ba(C_6H_6PO_4)_2$. Säulen Sehr löslich in Wasser (JACOBSEN). — $Cu(C_6H_6PO_4)_2$ (bei 100°). Lichtblaue Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (REMBOLD).

Chlorid $(C_6H_5O)PO.Cl_2$. *B.* Aus Phenol und $POCl_3$ (s. Diphenylphosphorsäurechlorid) (JACOBSEN). Entsteht auch beim Ueberleiten von SO_2 über das Tetrachlorid $C_6H_5POCl_4$ (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 253, 110). $C_6H_5O.PCl_4 + SO_2 = C_6H_5O.POCl_2 + SOCl_2$. — Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 241—243°. Siedep.: 121—122° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,41214 bei 20°/4° (A., E.). Setzt sich mit Wasser lebhaft in Salzsäure und Phenylphosphorsäure um.

Tetrachlorid $C_6H_5POCl_4 = C_6H_5O.PCl_4$. *B.* Beim Ueberleiten von trockenem Chlor über eine Lösung von Phenylphosphorigsäurechlorid $P(OC_6H_5)Cl_2$ in absol. Aether (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 239, 312; 253, 109). — Sehr zerfliefsliche Nadeln. Wird von Wasser zerlegt in H_3PO_4 und Triphenylphosphat. Mit trockener SO_2 entsteht $C_6H_5O.POCl_2$.

Dichloriddibromid $C_6H_5PCl_2Br_2O = C_6H_5O.PCl_2Br_2$. *B.* Aus $C_6H_5O.PCl_2$ und Brom (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 253, 114). — Gelbe, krystallinische Masse. Sehr unbeständig. Sehr schwer löslich in Aether.

Amid $C_6H_8NPO_3 = C_6H_5O.PO(OH).NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid $C_6H_5O.POCl_2$ und NH_3 (STOKES, *Am.* 15, 201). — Unbeständig. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterbleibt $C_6H_5O.PO(OH)_2.NH_3$. — $Ag.C_6H_7NPO_3$. Schuppen oder Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Diamid $C_6H_9PN_2O_2 = C_6H_5O.PO(NH_2)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln von 100 g $C_6H_5O.POCl_2$ in 400 g eiskaltes NH_3 (spec. Gew. = 0,9) (STOKES, *Am.* 16, 126). Der abgesogene Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen und zweimal aus viel kochendem Alkohol (von 95%) umkrystallisirt. — Glänzende, monokline (?) Schuppen. Schmilzt nicht unzersetzt bei 185—190°. Löslich in 100 Thln. kaltem und in 10 Thln. kochendem Al-

kohol (von 95%). Wird durch Kochen mit Alkalien leicht zerlegt in Phenol und Phosphordiaminosäure $(NH_2)_2.PO.OH$.

Diphenylphosphat (**Diphenylphosphorsäure**) $C_{12}H_{11}PO_4 = (C_6H_5O)_2PO(OH)$. *B.* Beim Eintragen von P_2O_5 in Phenol entstehen Mono- und Diphenylphosphat. Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit $Cu(OH)_2$, wodurch das sehr schwer lösliche Kupfersalz des Monophenylphosphates abgeschieden wird (Rembold, *Z.* 1866, 651). Durch Zersetzen von Triphenylphosphat mit der theoretischen Menge Alkali (oder Baryt) (vgl. Glutz, *A.* 143, 193). Aus dem Chlorid $(C_6H_5O)_2POCl$ und Wasser (Jacobsen, *B.* 8, 1521; Rapp, *A.* 224, 158). — Krystallisirt schwer. Schmelzp.: 56° (Rapp). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ba(C_{12}H_{10}PO_4)_2$. Warzig gruppirte Nadeln (S.). — $Ag.C_{12}H_{10}PO_4$. Nadeln (G.).

Diphenylphosphorsaures Anilin $C_6H_5(NH_2).(C_6H_5)_2PO_4H$. *D.* Ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin wird auf $POCl_3$ getropft (Wallach, Heymer, *B.* 8, 1235). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 160°. Reagirt sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in verdünnter Natronlauge.

Diphenylphosphorsäurechlorid $C_{12}H_{10}ClPO_3 = (C_6H_5O)_2PO.Cl$. *B.* Entsteht, neben dem Chlorid der Phenylphosphorsäure, beim Eintragen von (1 Mol.) Phenol in (1 Mol.) $POCl_3$ (Jacobsen, *B.* 8, 1521). Man destillirt und erhält zunächst Phenylphosphorsäurechlorid (Siedep.: 241—243°), später destillirt Diphenylphosphorsäurechlorid. — Dickflüssig. Siedep.: 314—316° bei 272 mm (J.); 275° bei 216 mm (Rapp, *A.* 224, 158). Siedepunkt: 195° bei 13—14 mm; spec. Gew. = 1,29604 bei 20°/4° (Anschütz, Emery, *A.* 253, 120). Wird von Wasser und verdunnten Alkalien, in der Kälte, sehr langsam zersetzt.

Diphenylphosphorsäuretrichlorid $C_{12}H_{10}PCl_3O_2 = (C_6H_5O)_2PCl_3$. *B.* Beim Ueberleiten von trockenem Chlor über eine Lösung von 5 g $(C_6H_5O)_2PCl$ in 10—15 ccm absol. Aether (Anschütz, Emery, *A.* 253, 111). — Krystallinisch. Zersetzt sich bei gelindem Erwärmen. Unlöslich in Aether, löslich in $CHCl_3$. Wasser erzeugt Triphenylphosphat.

Chloriddibromid $C_{12}H_{10}PClBr_2O_2 = (C_6H_5O)PClBr_2$. *B.* Aus $(C_6H_5O)_2PCl$ und Brom (Anschütz, Emery). — Orangegelbe Kryställchen. Sehr schwer löslich in absol. Aether, leicht in $CHCl_3$.

Amid $C_{12}H_{12}NPO_3 = (C_6H_5O)_2PO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid $(C_6H_5O)_2.POCl$ und NH_3 (Stokes, *Am.* 15, 201). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 148°.

Anilid $C_{18}H_{16}NPO_3 = (C_6H_5O)_2PO.NH(C_6H_5)$. *D.* Man lässt ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin auf PCl_5 tropfen (Wallach, Heymer). $3C_6H_5.OH + NH_2(C_6H_5) + PCl_5 = (C_6H_5O)_2PO.NH.C_6H_5 + C_6H_5Cl + 4HCl$. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, abwechselnd mit Natron und mit koncentrirter Salzsäure geschüttelt und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt. — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 127 bis 129°. Reagirt neutral. Unlöslich in Säuren und Alkalien, äufserst schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation unter Abgabe von Phenol und Anilin.

Triphenylphosphat $C_{18}H_{15}PO_4 = PO(OC_6H_5)_3$. *B.* Aus Phenol und PCl_5, neben C_6H_5Cl (Scrugham, *A.* 92, 317). — *D.* Man kocht $POCl_3$ mit etwas mehr als 3 Mol. Phenol (unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ [Schiaparelli, *G.* 11, 69]), bis die Entwickelung von HCl aufhört, schüttelt das Produkt mit Natronlauge und nimmt das Ungelöste in Aether auf. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet (Heim, *B.* 16, 1765). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 45° (Jacobsen, *B.* 8, 1523). Siedep.: 245° bei 11 mm (Anschütz, Emery, *A.* 253, 110). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol; unlöslich in Wasser (Rapp, *A.* 224, 159). Krystallisirt unverändert aus koncentrirter Schwefelsäure. Giebt, beim Kochen mit alkoholischer Barytlösung, diphenylphosphorsaures Salz. Liefert, beim Erhitzen mit MgO, CaO, PbO oder ZnO, Phenol und Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$. Beim Erhitzen mit K_2S entstehen Phenol und Triphenylthiophosphat $PS(OC_6H_5)_3$ (Kreysler, *B.* 18, 1718). Liefert, beim Erhitzen mit KCN oder Blutlaugensalz, Benzonitril (Scrugham), neben Phenol und anderen Körpern (Heim).

Dichlorid $C_{18}H_{15}PO_3Cl_2 = (C_6H_5O)_3PCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Triphenylphosphit (Anschütz, Emery, *A.* 253, 112). — Gelbes Oel, das im Kältegemisch erstarrt.

Thiophosphorsäurephenylester. **Phenylthiophosphorsäuredichlorid** $C_6H_5O.PS.Cl_2$. *B.* Durch Erhitzen von $C_6H_5O.PCl_2$ mit Schwefel auf 190° (Anschütz, Emery, *A.* 253, 116). — Flüssig. Siedep.: 119—120° bei 11 mm. Spec. Gew. = 1,40593 bei 20°/4°. Leicht löslich in absol. Aether und $CHCl_3$.

Diphenylthiophosphorsäurechlorid $C_{12}H_{10}PClSO_2 = (C_6H_5O)_2PSCl$. *B.* Aus $(C_6H_5O)_2PCl$ und Schwefel bei 190° (Anschütz, Emery, *A.* 253, 117). — Nadeln. Schmelzp.: 63—64°; Siedep.: 194° bei 11 mm.

Triphenylthiophosphat $C_{18}H_{15}PSO_3 = PS(OC_6H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von Phenol mit $PSCl_3$ (SCHWARZE, *J. pr.* [2] 10, 233). Beim Erhitzen von $PO(OC_6H_5)_3$ mit K_2S (KREYSLER, *B.* 18, 1718). Aus Triphenylphosphit und Schwefel bei 190° (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 253, 118). — Nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 49°. Siedep.: 245° bei 11 mm; spec. Gew. (flüssig) = 1,23411 bei 20°,5° (A., E.). Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Aus der alkoholischen Lösung fällt, auf Zusatz von Thalliumlösung, Schwefelthallium aus, unter Bildung von Phenylphosphat (?).

Triphenyltrithiophosphat $PO(SC_6H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von Thiophenol mit $POCl_3$ (SCHWARZE). — Prismen. Schmelzp.: 72°. Nicht unzersetzt flüchtig. Zersetzt sich bereits bei gelindem Erwärmen mit Wasser; hierbei scheiden sich unlösliche Verbindungen ab, während geschwefelte Phenylphosphorsäuren gelöst bleiben.

Triphenylperthiophosphat $PS(SC_6H_5)_3$. *B.* Aus Thiophenol und $PSCl_3$ (SCHWARZE). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 86°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Gewöhnliche, koncentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung.

Tetraphenylsilikat $C_{24}H_{20}SiO_4 = Si(OC_6H_5)_4$. *B.* Man übergießt 3 Thle. geschmolzenen Phenols mit 10 Thln. $SiCl_4$, erwärmt auf 60°, schließlich auf 220—225° und fraktionnirt (HERTKORN, *B.* 18, 1679). — Lange Prismen. Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 417—420°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. Wird durch Kochen mit Wasser schnell und vollständig verseift. Liefert, beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 180—200°, Phenol und Teträthylsilikat. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 300—350° wird Phenylborat gebildet. $POCl_3$ wirkt erst gegen 240° ein und erzeugt $SiCl_4$, $C_6H_5O.POCl_2$, $(C_6H_5O)_2POCl$ und $PO(OC_6H_5)_3$ (STOKES, *Am.* 14, 545).

Verbindungen des Phenols mit organischen Säuren.

Man bereitet die Verbindungen der Phenole mit den Fettsäuren am besten durch Mischen von (3 Mol.) Phenol mit (3 Mol.) Fettsäure und (1 Mol.) $POCl_3$ und sehr langsames und möglichst gelindes Erwärmen des Gemisches (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 282; SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 467).

Methansulfonsäurephenylester $C_7H_8SO_3 = CH_3.SO_2.O.C_6H_5$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt, bei 3—4stündigem Erhitzen auf 190° von 15 g Natriumsulfonsäurephenylester mit 25 g CH_3J (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 244). — Blättchen (aus Alkohol); Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 61—62°. Siedep.: 279°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in absol. Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Methansulfonsäure und Phenol. Wird von HNO_3 nicht verändert.

Aethansulfonsäurephenylester $C_8H_{10}SO_3 = C_2H_5.SO_2.O.C_6H_5$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 180° von 25 g Natriumsulfonsäurephenylester mit 25 g C_2H_5J (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 249). — Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 34—35°. Siedep.: 287 bis 288°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Propansulfonsäurephenylester $C_9H_{12}SO_3 = CH_3.CH_2.CH_2.SO_3.C_6H_5$. *B.* Wie bei Methansulfonsäurephenylester (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 250). — Dickes Oel.

Ameisensaurer Phenylester $C_7H_6O_2 = CHO_2.C_6H_5$. Flüssig. Siedet, unter starker Zersetzung, bei 179—180° (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 467).

Chlorameisensaurer Phenylester $C_7H_5ClO_2 = CClO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Perchlormethylformiat $C_2Cl_4O_2$ und (2 Mol.) Phenolnatrium in 10procentiger, wässeriger Lösung (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 316). — Flüssig. Zerfällt, beim Sieden, theilweise in $COCl_2$ und $(C_6H_5)_2CO_3$.

Essigsaurer Phenylester (**Phenylacetat**) $C_8H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenol und Acetylchlorid (CAHOURS, *A.* 92, 316). Beim Kochen von Triphenylphosphat mit Kaliumacetat und Alkohol (SCRUGHAM, *A.* 92, 317; KREYSLER, *B.* 18, 1716). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit Phenol und CS_2 auf 170° (BROUGHTON, *A. Spl.* 4, 121). Beim Kochen von Acetamid mit Phenol (GUARESCHI, *A.* 171, 142). — Flüssig. Siedep.: 193° (HODGKINSON, PERKIN, *Soc.* 37, 481). Siedep.: 195° (i. D.) bei 737 mm; spec. Gew. = 1,0927 bei 0°/4° (ORNDORFF, *Am.* 10, 370). Beim Erhitzen mit Anilin entstehen Phenol und Acetanilid (LAUTH). Alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirkt sehr leicht ein, unter Bildung von thiacetsaurem Kalium und Phenol (KEKULÉ, *Z.* 1867, 196). Liefert mit PCl_5 Trichlorvinylphenyläther $C_2Cl_3O.C_6H_5$. Liefert mit Chlor, in der Kälte, Acetylchlorid, Monochlorphenylacetat und gechlorte Phenole, in der Hitze viel Dichlorphenylacetat. Brom wirkt wesentlich substituirend (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 174). Salzsäuregas ist ohne Einwirkung. Natrium wirkt heftig ein und erzeugt, neben anderen Körpern, Essigäther, die Natriumsalze von Phenol, Essigsäure und Salicylsäure, sowie zwei krystallisirte Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4$

und $C_{18}H_{14}O_4$. Der Körper $C_{15}H_{12}O_3$ schmilzt bei 48°; spec. Gew. = 1,026; leicht löslich in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Der Körper $C_{18}H_{14}O_4$ ist viel weniger in Alkohol löslich; krystallisirt in feinen gelben Nadeln und schmilzt bei 138°; spec. Gew. = 1,076 (HODGKINSON, PERKIN).

Phenaceteïn $C_{16}H_{12}O_2$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, bei halbstündigem Kochen von 10 g Phenol mit 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g $ZnCl_2$ (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 54). $2C_6H_6O + C_4H_6O_3 = C_{16}H_{12}O_2 + 3H_2O$. Das Produkt wird mit viel Wasser gewaschen, der Rückstand in 5procentiger Salzsäure, in der Wärme, gelöst und die, nach einigen Tagen, filtrirte Lösung mit (nicht überschüssigem) NH_3 versetzt. — Karminrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Alkalien, weniger in $CHCl_3$ und CS_2. Die Lösung in Säuren ist gelb, jene in Alkalien himbeerroth, doch ist die Farbe sehr unbeständig. Giebt ein in dunkelrothen Prismen krystallisirendes Acetylderivat. Aehnelt dem Resaceteïn $C_{16}H_{12}O_4$ (s. Dioxyacetophenon).

s-Diphenylglycerinacetat $C_{17}H_{18}O_4 = (C_6H_5O.CH_2)_2.CH.OC_2H_3O$. *B.* Aus s-Diphenylglycerinäther und (1 Mol.) Acetylchlorid (RÖSSING, *B.* 19, 65). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Triacetat $C_{21}H_{22}O_6$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. s-Diphenylglycerinäther mit 4—5 Thln. Acetylchlorid (RÖSSING, *B.* 19, 65). — Flüssig. Destillirt nicht unzersetzt.

Chloressigsaurer Phenylester $C_8H_7ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_6H_5$. *B.* Aus $C_2H_2ClO.Cl$ und Phenol (PREVOST, *J. pr.* [2] 4, 379). Aus Phenol, Chloressigsäure und $POCl_3$ (oder $ZnCl_2$ (NENCKI, *Ж.* 25, 121). — Nadeln. Schmelzp.: 44° (N.). Siedep.: 230—235° (PR.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aminoessigsaurer Phenylester $C_8H_9NO_2 = NH_2.CH_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus chloressigsaurem Phenylester und alkoholischem Ammoniak bei 140° (PREVOST). — Schwach sauer reagirende Nadeln. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Propionsaurer Phenylester $C_9H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_5$. Große Prismen. Schmelzp.: 20°; Siedep.: 211° (kor.); spec. Gew. = 1,06427 bei 4°; 1,05418 bei 15° (PERKIN, *Soc.* 55, 546). Bleibt leicht flüssig.

β-Chlorpropionsäurephenylester $C_9H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH_2.CO_2.C_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 154—157° bei 30 mm (MOUREU, *Bl.* [3] 9, 417).

Buttersäurephenylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 227—228° (kor.); spec. Gew. = 1,03644 bei 0°, 1,02685 bei 15° (PERKIN, *Soc.* 55, 548).

Oenanthsaurer Phenylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_6H_5$. Siedep.: 275—280° (CAHOURS, *C. r.* 39, 257).

Caprylsaurer Phenylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_6H_5$. Siedep.: 300° (CAHOURS).

Laurylsaurer Phenylester $C_{18}H_{28}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_6H_5$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 24,5°; Siedep.: 210° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1378).

Myristinsaurer Phenylester $C_{20}H_{32}O_2 = C_{14}H_{27}O_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 230° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

Palmitinsaurer Phenylester $C_{22}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 249,5° bei 45 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

Stearinsaurer Phenylester $C_{24}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 267° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1380).

Campholsäurephenylester $C_{16}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_6H_5$. Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: 22°; Siedep.: 305° (GUERBET, *Bl.* [3] 11, 496).

Cyancampholsäurephenylester $C_{17}H_{21}NO_2 = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Cyancampher, Phenol und etwas Natrium bei 200° (MINGUIN, *A. ch.* [6] 30, 518; [7] 2, 390). — Siedet nicht unzersetzt bei 265—270° bei 40 mm. $[\alpha]_D = +26,66°$.

Kohlensäurephenol $8C_6H_6O.CO_2$ (?). *B.* Beim Stehenlassen von Phenol mit flüssiger Kohlensäure (BARTH, *A.* 148, 49). Durch Erhitzen von p-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure (aber nicht von m-Oxybenzoësäure) auf 250—260° (KLEPL, *J. pr.* [2] 25, 464). — Kochsalzähnliche Würfel. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 27° (B.), 37° (K.). Zersetzt sich langsam an der Luft in seine Bestandtheile, schneller beim Uebergießsen mit Wasser, Alkohol, Aether oder $CHCl_3$.

Phenylkohlensäure $C_7H_6O_3 = C_6H_5O.CO.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei anhaltendem Ueberleiten von völlig trockener Kohlensäure über absolut trockenes Phenolnatrium (R. SCHMITT, *J. pr.* [2] 31, 405; vgl. HENTSCHEL, *J. pr.* 27, 41). — Das Natrium-

salz $C_7H_5O_3.Na$ ist ein Pulver. Es zersetzt sich mit Wasser sofort, nach der Gleichung: $2C_7H_5O_3.Na + H_2O = CO_2 + C_6H_5.OH + C_6H_5.ONa + NaHCO_3$. Das trockene Salz zerfällt, bei allmählichem Erhitzen auf 120°, in CO_2 und $C_6H_5O.Na$. Erhitzt man es aber im zugeschmolzenen Rohre auf 120—130°, so wird es glatt in das isomere Natriumsalicylat umgewandelt.

Kohlensaurer Aethylphenylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Kaliumphenylat (FATIANOW, *J.* 1864, 477). Aus Phenol, Chlorameisensäureäthylester und $AlCl_3$ (PAWLEWSKI, *B.* 17, 1205). — Oel. Siedep.: 200—210°; spec. Gew. = 1,1134 bei 0° (P.). Siedep.: 234°; spec. Gew. = 1,117 bei 0° (F.). Wird beim Kochen mit Barytwasser verseift. Liefert, bei der Destillation mit Phenolnatrium, Natriumsalicylat und $C_2H_5O.C_6H_5$. Liefert, bei mehrstündigem Erhitzen auf 300°, Diphenylcarbonat (BENDER, *B.* 19, 2268).

Kohlensaurer Diphenylester $C_{13}H_{10}O_3 = CO_3(C_6H_5)_2$. *B.* 3 Thle. Phenol und 2 Thle. $COCl_2$ werden im Rohr auf 140—150° erhitzt (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 404). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Phenol in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 41; *B.* 17, 1287). Aus Phenol und $COCl_2$, in Gegenwart von $AlCl_3$ (RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 41). Aus (4 Mol.) Phenolnatrium, gelöst in Wasser und Perchlormethylformiat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 316). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 301—302° (H.). Liefert, beim Destilliren mit trockenem Natriumäthylat oder über geschmolzenem Natronhydrat, Salicylsäure. Beim Zusammenreiben mit Natriumäthylat, in der Kälte, entsteht aber Diäthylcarbonat (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 477). $CO_3(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5O.Na = CO_3(C_2H_5)_2 + 2C_6H_5O.Na$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali leicht in Phenol und K_2CO_3. Wird von Chlor nicht verändert.

Thionkolensäurediphenylester $C_{13}H_{10}SO_2 = CS(OC_6H_5)_2$. *B.* Aus $C_6H_5.ONa$ und $CSCl_2$ (BERGREEN, *B.* 21, 346). Man löst Phenol in Natronlauge, verdünnt mit 4—5 Thln. Wasser und fügt tropfenweise $CSCl_2$ hinzu (ECKENROTH, KOCK, *B.* 27, 1369). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 336—340°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Brom erzeugt bei 120° ein Dibromderivat. NH_3 erzeugt Thioharnstoff und Phenol. HgO erzeugt Kohlensäurediphenylester. Mit ab-Diphenylthioharnstoff entsteht Phenylthiocarbamidsäurephenylester. Natriumäthylat spaltet in CO_2, Phenol und Aethylsulfid.

Carbamidsaurer Phenylester $C_7H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit $COCl_2$ auf 140° entstehen kohlensaurer Diphenylester und wahrscheinlich chlorameisensaurer Phenylester. Destillirt man das Produkt, so geht Letzterer über, während Diphenylcarbonat im Rückstande bleibt. Der chlorameisensaure Phenylester wurde nicht rein erhalten. Leitet man in seine ätherische Lösung Ammoniakgas, so fällt Salmiak nieder, und aus dem Filtrat krystallisirt carbamidsaurer Phenylester (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 405). Aus $NH_2.COCl$ und Phenol (GATTERMANN, *A.* 244, 43). — Blättchen. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Zerfällt mit Natron in Phenol, CO_2 und NH_3. Giebt mit koncentrirtem NH_3, bei 140°, Phenol und Harnstoff.

Carbanilidsaurer Phenylester $C_{13}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Phenol; aus Diphenyldicyanat und Phenol (HOFMANN, *B.* 4, 249). Die Vereinigung von $C_6H_5.N.CO$ und Phenol erfolgt besonders leicht in Gegenwart von etwas $AlCl_3$ (LEUCKART, *B.* 18, 875). — Nadeln. Schmelzp.: 126° (HOFMANN, *B.* 18, 517). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, glatt in Phenol und Phenylcarbonimid. Beim Kochen mit verdünntem, wässerigem Ammoniak entsteht Phenylharnstoff.

Methylphenylcarbamidsäurephenylester $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.N(CH_3).CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus $CH_3.N(C_6H_5).COCl$ und $C_6H_5.OK$ (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2108). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diphenylcarbamidsäurephenylester $C_{19}H_{15}NO_2 = N(C_6H_5)_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus $N(C_6H_5)_2.COCl$ und Kaliumphenolat (gelöst in Alkohol) (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2122). — Kurze Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Phenylthioncarbamidsäurephenylester $C_{13}H_{11}NSO = NH(C_6H_5).CS.OC_6H_5$. *B.* Aus Phenol und Phenylsenföl bei 140—150° (DIXON, *Soc.* 57, 268). Beim Erhitzen von 1 Mol. Thionkohlensäurediphenylester mit 1 Mol. Phenylthioharnstoff (ECKENROTH, KOCK, *B.* 27, 1370). — Oktaëdrische Krystalle. Schmelzp.: 149—151°.

Aethylphenylthioncarbamidsäurephenylester $C_{15}H_{15}NSO = N(C_2H_5)(C_6H_5).CS.O.C_6H_5$. *B.* Aus $CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$ und Phenol (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 104). — Platte

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,2°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, viel schwerer in Ligroïn.

Tolylcarbamidsäurephenylester $C_{14}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_4.NH.CO.OC_6H_5$. a. ***o-Tolylderivat.*** *B.* Man kocht (8 g) o-Ditolylharnstoff mit (7 g) Diphenylcarbonat mehrere Stunden lang am Kühler, destillirt das Produkt ab und lässt das Destillat 14 Tage lang stehen (ECKENROTH, RÜCKEL, *B.* 23, 699). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°.

b. ***p-Tolylderivat.*** Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115° (ECKENROTH, RÜCKEL, *B.* 23, 698).

Triphenylcyanurat $(C_6H_5.OCN)_3$ s. S. 375.

Allophansaurer Phenylester $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von Cyansäuredampf in Phenol (TUTTLE, *J.* 1857, 451). $C_6H_6O + 2CNOH = C_8H_8N_2O_3$. — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, schon unter 150°, in Phenol und Cyanursäure. Alkoholisches Kali oder Barytwasser erzeugen, in der Kälte, allophansaures Salz.

Allophanthiolsäurephenylester $C_8H_8N_2SO_2 = NH_2.CO.NH.CO.S.C_6H_5$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Thiophenol (GATTERMANN, *A.* 244, 43). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°.

Phenylammelin $C_9H_9N_5O = (NH_2)_2.(CN)_3.OC_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol. Natriumphenol und 1 Mol. Chlorcyanurdiamid $(NH_2)_2.(CN)_3Cl$ (OTTO, *B.* 20, 2240). — Krystallpulver. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit (2 Mol.) Kali wird Melanurensäure gebildet.

Phenoxylessigsäure (Phenylätherglykolsäure) $C_8H_8O_3 = C_6H_5O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Natriumphenylat und Chloressigsäure bei 150° (HEINTZ, *J.* 1859, 361). Beim Erhitzen von Tribromäthylen mit Alkohol, Kali und Phenol auf 160—170° (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 284). $CHBr:CBr_2 + C_6H_5.OH + 4KHO = C_8H_7O_3K + 3KBr + 2H_2O$. Beim Kochen von Phenoxylacetessigester $CH_3.CO.CH(OC_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (aus Chloracetessigester und Phenolnatrium bereitet) mit Kalilauge (HANTZSCH, *B.* 19, 1296). — *D.* Man mischt 1 Thl. Phenol mit 1 Thl. Chloressigsäure und setzt allmählich 4 Thle. Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) hinzu. Es scheidet sich phenoxylessigsaures Natrium aus, das man abpresst und mit verdünnter HCl zerlegt (GIACOSA, *J. pr.* [2] 19, 396). — Eine gröfsere Ausbeute wird erzielt durch ein gelindes Erhitzen von 12 Thln. monochloressigsaurem Natrium mit 10 Thln. Phenolnatrium, in einer Pfanne, über freiem Feuer (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 269). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich, beim Fällen aus den Salzen, zunächst milchig aus. Schmelzp.: 96°, siedet, unter geringer Zersetzung, bei 285° (FRITZSCHE). Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. 10 Thle. Wasser lösen etwas mehr als 1 Thl. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 357. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Giebt, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, Dinitrophenol. Die wässerige Lösung giebt, auf Zusatz von Bromwasser, einen krystallinischen Niederschlag von Bromphenoxylessigsäure $C_8H_7BrO_3$ (GIACOSA). Beim Behandeln mit (3 Mol.) PCl_5 entstehen das Chlorid der Chlorphenoxylessigsäure, der Aether $C_6H_5.OC_2Cl_3$ und noch ein Säurechlorid (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 96). Nicht giftig; stark antiseptisch (FRITZSCHE). — $NH_4.C_8H_7O_3$ (FRITZSCHE). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). — $K.\bar{A}$ (bei 110°) (GIACOSA). — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (FR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, dünne Blätter. In Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz (FR.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Schwer lösliche Nadeln.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. *D.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 275). — Flüssig. Siedep.: 245°; spec. Gew. = 1,150 bei 17,5°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 251°; spec. Gew. = 1,104 bei 17,5° (FRITZSCHE).

Amid $C_8H_9NO_2 = C_8H_7O_2.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, in der Kälte (FRITZSCHE). — Nadeln. Schmelzp.: 101,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$. *D.* Durch Erhitzen der Säure mit Anilin auf 150° (FRITZSCHE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

Thioamid $C_8H_9NSO = C_6H_5O.CH_2.CS.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in das, mit etwas alkoholischem Ammoniak versetzte, Nitril (FRITZSCHE). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in NH_3, Phenylätherglykolsäure und Schwefelalkali.

Nitril $C_8H_7NO = C_6H_5O.CH_2.CN$. *B.* Aus dem Amid und P_2O_5 (FRITZSCHE). — Flüssig. Siedep.: 235—238°; spec. Gew. = 1,09 bei 17,5°.

Phenoxylpropionsäure (**Phenyläthermilchsäure**) $C_9H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Verdampfen der wässerigen Lösungen von α-chlorpropionsaurem Natrium und Phenolnatrium (auf 25 g α-$C_3H_5ClO_2$, 24 g trockenes C_6H_5ONa) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 152). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. — $Na.C_9H_9O_3$. Nadeln; schwer löslich in Alkohol. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Säulen, sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln, schwärzt sich rasch am Licht.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 243—244°; spec. Gew. = 1,360 bei 17,5° (SAARBACH).

Amid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130° (SAARBACH). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure.

γ-**Phenoxylbuttersäure** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht bei 3—4stündigem Kochen von (20 g) γ-Brompropylphenyläther mit einer Lösung von (18 g) KCN in (36 ccm) Wasser und (180 mm) Alkohol (LOHMANN, *B.* 24, 2640). — Silberglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Gallertartiger Niederschlag.

Nitril (γ-**Phenoxylpropylcyanid**) $C_{10}H_{11}NO = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Siehe die Säure (LOHMANN). Man versetzt die Lösung von (8 g) Natrium in (100 ccm) absolutem Alkohol mit (32 g) Phenol und dann mit (35 g) γ-Chlorbutyronitril (GABRIEL, *B.* 24, 3231). Man kocht das Ganze eine Stunde lang. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 45—46°. Siedep.: 287—289°. Alkoholisches $(NH_4)_2S$ erzeugt bei 100° γ-Phenoxylbutyrothioamid $C_6H_5O.C_3H_6.CS.NH_2$ und unterschwefligsaures Phenoxybutanamidin.

Phenoxylbutanamidin $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.C(NH).NH_2$. *B.* Das unterschwefligsaure Salz entsteht, neben γ-Phenoxylbutyrothioamid $C_6H_5O.C_3H_6.CS.NH_2$, beim Erhitzen einer, mit H_2S gesättigten, Lösung von 20 g γ-Phenoxylbutyronitril in 160 ccm alkoholischem NH_3 (von 5%) (BLANK, *B.* 25, 3043). Man krystallisirt den in Aether unlöslichen Antheil des Produktes aus Wasser um. — Silberglänzende Blättchen. — $(C_{10}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $(C_{10}H_{14}N_2O)_2.H_2S_2O_3$. Schmilzt bei 176°, unter völliger Zersetzung.

γ-**Phenoxylbutyrothioamid** $C_{10}H_{13}NSO = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CS.NH_2$. *B.* Man versetzt eine, mit H_2S gesättigte, Lösung von 20 g γ-Phenoxylbutyronitril in 160 ccm alkoholischem NH_3 (von 5%) auf 100° und behandelt das Produkt mit Aether, welcher nur Phenoxylbutyrothioamid löst (BLANK, *B.* 25, 3043). — Lange Nadeln (aus Wasser).

δ-**Phenoxylvaleriansäure** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenoxylpropylmalonsäure $C_{12}H_{14}O_5$ über ihren Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* 25, 418). — Krystalle. Schmelzp.: 65—66°. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 315—320°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 180° entsteht 5-Chlorpentansäure. — $Ag\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Nitril $C_{11}H_{13}NO = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Beim Erhitzen von (10 g) roher δ-Phenoxylvaleriansäure mit (17,5 g) $Pb(SCN)_2$ (GABRIEL). — Schuppen. Schmelzp.: 28—30°. Siedet, nicht unzersetzt, bei 299—304°.

2-Methyl-5-Phenoxylpentansäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenoxylpropylisobernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (FUNK, *B.* 26, 2571). — Schmelzp.: 36°. Siedep.: 327°. Aeufserst löslich in Alkohol u. s. w.

Nitril $C_{12}H_{15}NO = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CN$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von 5 g der entsprechenden Säure mit 8 g $Pb(SCN)_2$ (FUNK). — Gelbes Oel. Siedet gegen 300°. Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol entsteht 1-Amino-2-Methyl-5-Phenoxylpentan $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$.

Phenoxylbromakrylsäure $C_9H_7BrO_3 = CHBr:C(O.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der heifsen Lösungen von 1 Thl. Phenoxylmucobromsaurem Kalium in 1 Thl. Wasser und 1 Thl. KOH in 1 Thl. H_2O (HILL, STEVENS, *Am.* 6, 190). $CHO.CBr:C(OC_6H_5).CO_2K + KOH = C_9H_6BrO_3.K + CHO_2.K$. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wird durch HCl zerlegt. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138°. Wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in warmem Benzol oder $CHCl_3$, weniger in CS_2. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. — $K.\bar{A}$. Rhombische Tafeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

β-Phenoxylisocrotonsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.C(OC_6H_5):CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des trockenen Natriumsalzes der β-Chlorisocrotonsäure mit ($1^1/_2$ Mol.) trockenem $C_6H_5.ONa$ auf 130—140° (AUTENRIETH, *A.* 254, 240). Entsteht auch aus dem Natriumsalz der β-Chlorcrotonsäure und $C_6H_5O.Na$ bei 180° (A.). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmilzt bei 149—150°, dabei in CO_2 und Allylphenyläther zerfallend. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit Kalilauge oder mit koncentrirter HCl wird Phenol abgespalten.

Diphenyloxalat $C_{14}H_{10}O_4 = C_2O_4(C_6H_5)_2$. *D.* Durch Erwärmen gleicher Gewichtstheile Phenol, trockener Oxalsäure und $POCl_3$ (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 282). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den abgepressten Niederschlag aus Alkohol um. — Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 130°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether.

Orthooxalsäurephenylester $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5O.C(OH)_2.C(OH)_2.OC_6H_5$ (?). *B.* Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Phenol und entwässerter Oxalsäure oder auch durch Kochen der Lösung dieser beiden Körper in Eisessig (CLAPARÈDE, SMITH, *Soc.* 43, 360; STAUB, SMITH, *B.* 17, 1740). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 126—127°. Sublimirt. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Löst sich in Wasser, dabei aber sofort in Phenol und Oxalsäure zerfallend; auch Alkohol und Aether bewirken Spaltung. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Aurin.

Oxamidsaurer Phenylester $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_2O_2.OC_6H_5$. *B.* Beim Uebergiefsen von Oxamäthanchlorid $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ mit Phenol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Nadeln. Schmelzp.: 132°.

Bernsteinsaurer Diphenylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_4H_4O_4.(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Succinylchlorid und Phenol (WESELSKY, *B.* 2, 519). — *D.* Man fügt allmählich $POCl_3$ zu einem geschmolzenen Gemenge von (1 Mol.) Bernsteinsäure und (2 Mol.) Phenol (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 23) — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Siedet unzersetzt bei 330°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, CS_2. Zerfällt, durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat, in Phenol und thiobernsteinsaures Kalium.

Fumarsäurediphenylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Fumarsäurechlorid und Phenol (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1948). — Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. Destillirt theilweise unzersetzt. Zerfällt, bei langsamem Destilliren, zunächst in CO_2 und Zimmtsäurephenylester und dann in CO_2 und Stilben. Schwer löslich in Alkohol.

Dijodfumarsäurediphenylester $C_{16}H_{10}J_2O_4 = [-CJ.CO_2.C_6H_5]_2$. Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (BRUCK, *B.* 26, 847).

Mucophenoxychloroxim $C_{10}H_8ClNO_4 = C_6H_5O.C_4H_2ClO_2.N.OH$. *B.* Wie bei Mucophenoxybromoxim (S. 667) (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 306). — Nadeln. Schmilzt bei 112—125°. Unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in Alkohol und Aether.

α-Phenoxy-β-Chlor-γ-Oxycrotonsäure $C_{10}H_9ClO_4 = OH.CH_2.CCl:C(OC_6H_5).CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 296). — Flache Prismen. Schmilzt gegen 76°, dabei in das Anhydrid übergehend. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_7ClO_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Zinkstaub in eine abgekühlte Lösung von Mucophenoxychlorylbromid $C_{10}H_{10}ClO_3Br$ in Eisessig (H., C., *Am.* 16, 295). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether u. s. w.

Mucophenoxychlorsäurebromid $C_{10}H_6ClBrO_3 = C_6H_5O.C_3HClO.COBr$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89—90° (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 295). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Mucophenoxybromsäure, Phenoxymucobromsäure $C_{10}H_7BrO_4 = CHO.CBr:C(O.C_6H_5).CO_2H$ (?). *B.* Beim Eintragen von 20 g Mucobromsäure in eine Lösung von 25 g Phenol in 30 g Wasser und 17,5 g KOH (HILL, STEVENS, *Am.* 6, 188). $C_4H_2Br_2O_3 + C_6H_5.OH + 2KOH = C_{10}H_6BrO_4.KBr + 2H_2O$. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle des Kaliumsalzes werden durch HCl zerlegt. — Kleine, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 104—105°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, löslich in heifsem Chloroform oder Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Reducirt Silberlösung, in der Wärme, unter Bildung von Phenoxybrommaleïnsäure. Wird von Kali in Ameisensäure und Phenoxybromakrylsäure zerlegt. Liefert mit NH_3O ein Oxim. — $K.\bar{A}$. Schiefe Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle.

Mucophenoxybromoxim $C_{10}H_8BrNO_4 = C_6H_5O.C_4H_2BrO_2.N.OH$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Mucophenoxybromsäure mit 20 Thln. Holzgeist (von 50%)

und (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (Hill, Cornelison, *Am.* 16, 306). — Lange Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 120—135°. Unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromid $C_{10}H_6Br_2O_3 = C_6H_5O.C_3HBrO.COBr$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96° (Hill, Cornelison, *Am.* 16, 292). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Liefert, mit Zinkstaub und Eisessig, α-Phenoxy-β Bromoxycrotonsäureanhydrid.

α-Phenoxy-β-Brom-γ-Oxycrotonsäure $C_{10}H_9BrO_4 = OH.CH_2.CBr:C(OC_6H_5).CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (Hill, Cornelison, *Am.* 16, 293). — Glänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt gegen 98°, dabei in das Anhydrid übergehend. Anhydridbildung erfolgt auch schon beim Erwärmen mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_7BrO_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Zinkstaub in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. Mucophenoxybromylbromid $C_{10}H_6Br_2O_3$ und 2 Thln. Eisessig (Hill, Cornelison). — Krystalle. Unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenoxybrommaleïnsäure $C_{10}H_7BrO_5 = CO_2H.CBr:C(O.C_6H_5).CO_2H$ (?). *B.* Beim Eintragen von Silberoxyd in eine heiſse, wässerige Lösung von Phenoxymucobromsäure (Hill, Stevens, *Am.* 6, 193). $CHO.CBr:C(OC_6H_5).CO_2H + Ag_2O = Ag_2 + C_{10}H_7BrO_5$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 103—104°. — $Ag_2.C_{10}H_5BrO_5$. Niederschlag aus rhombischen Tafeln bestehend.

Phenoxylmalonsäurediäthylester (**Phenyläthertartronsäurediäthylester**) $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5O.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (2,3 g) Natrium in (35 ccm) Alkohol erst mit (9,4 g) Phenol und dann mit (24 g) Brommalonsäurediäthylester (Conrad, Brückner, *B.* 24, 3001). — Oel. Siedep.: 230—240° bei 60 mm. — Die freie Säure geht bei 180° in Phenoxylessigsäure über.

γ-Phenoxylpropylmalonsäure $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei fünfstündigem Kochen von (34 g) γ-Chlorpropylphenyläther mit einem Gemisch aus (34 g) Malonsäurediäthylester und einer Lösung von (4,6 g) Natrium in (80 ccm) absolutem Alkohol (Gabriel, *B.* 25, 417). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 75—80°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ-Chlorpropylphenyläther und Natriummalonsäurediäthylester (Funk, *B.* 26, 2569). — Groſse, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 265—266° bei 140 mm.

γ-Phenoxylpropylisobernsteinsäure $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben wenig Allylphenyläther, bei ½ stündigem Kochen von 50 g des Diäthylesters (s. u.) mit 250 ccm Holzgeist und 60 ccm Kalilauge (von 33%) (Funk, *B.* 26, 2571). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 118°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt oberhalb ihres Schmelzpunktes in 2-Methyl-5-Phenoxylpentansäure und CO_2. — $Ag_2.C_{13}H_{14}O_5$. Mikroskopische Nadeln.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_5 = C_{13}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von 0,7 g Natrium in 15 ccm Holzgeist mit 5 g γ-Chlorpropylphenyläther $CH_2Cl.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$ (Funk, *B.* 26, 2569). Bei kurzem Erwärmen von 65 g γ-Phenoxylpropylmalonsäurediäthylester mit einer Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Holzgeist und 31,5 g CH_3J (Funk). — Flüssig. Siedep.: 268—270° bei 130 mm. Zerfällt, beim Kochen mit Kali und verdünntem Holzgeist, in γ-Phenoxylpropylisobernsteinsäure und Allylphenyläther (?)

Diphenoxylmalonsäure $C_{15}H_{12}O_6 = (C_6H_5O)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (Conrad, Brückner, *B.* 24, 3005). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter Abspaltung von CO_2, bei 173°.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = (C_6H_5O)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (2,3 g) Natrium in (30 ccm) absoluten Alkohol mit (9 g) Phenol und darauf mit (16 g) Dibrommalonsäurediäthylester (Conrad, Brückner, *B.* 24, 3004). — Oel. Siedep.: 250—260° bei 60 mm.

Citronensaurer Triphenylester $C_{24}H_{20}O_7 = C_6H_5O_7(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Trinatriumcitrat, (3 Mol.) Phenol und (1 Mol.) $POCl_3$ (Seifert, *J. pr.* [2] 31, 470). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heiſsem, absol. Alkohol.

Phenylglykuronsäure $C_{12}H_{14}O_7 = C_6H_5O.C_5H_8O_4.CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen, denen Phenol eingegeben wurde (Külz, *J. Th.* 1890, 206). — Lange, asbestartige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 148° unter Zersetzung. Sublimirbar.

Benzolsulfonsäurephenylester $C_{12}H_{10}SO_3 = C_6H_5.SO_3.C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Phenol und Zinkstaub (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 66; R. OTTO, *B.* 19, 1832). — Seideglänzende Täfelchen. Trimetrische (KÖBIG, *B.* 19, 1833) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 35°. Nicht unzersetzt destillirbar. Mäfsig löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge verseift. Alkoholisches NH_3 wirkt bei 200° nicht. Liefert, beim Behandeln mit einem Gemisch gleicher Gewichtstheile Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) und Vitriolöl, den Benzolsulfonsäure-p-Nitrophenylester. Bei Anwendung eines Gemisches von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 1 Thl. H_2SO_4 entsteht ein Trinitroderivat $C_6H_4(NO_2).SO_3.C_6H_3(NO_2)_2$ (?), das mikroskopische Krystalle bildet, bei 115—116° schmilzt, sich sehr wenig in kaltem Alkohol löst, aber sehr leicht in Benzol (SCH.).

Versetzt man ein Gemisch von Phenol und 2 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid mit Chlorzink, erwärmt auf 50—60°, so entsteht ein in Prismen krystallisirender Körper $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_5$ (?), der bei 123° schmilzt und sich wenig in kaltem Alkohol löst (SCHIAPARELLI).

p-Toluolsulfonsäurephenylester $C_{13}H_{12}SO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_3.C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und C_6H_5ONa (OTTO, *B.* 19, 1833). — Starkglänzende, trimetrische (KÖBIG, *B.* 19, 1834) Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°.

Substitutionsprodukte des Phenols. Im Phenol können, durch direkte Einwirkung, 5 Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom vertreten werden. Das Nitriren des Phenols führt nur bis zum Trinitrophenol. Jod wirkt nicht auf Phenol. Eine Jodirung erfolgt aber, wenn gleichzeitig Quecksilberoxyd zugesetzt wird. Oder man lässt Jod mit Jodsäure einwirken. Bei der Einwirkung von Chor, Salpetersäure u. s. w. auf Phenol entstehen zunächst o- und p-Derivate, die sich durch ihre verschiedene Flüchtigkeit trennen lassen. Eine zweite, allgemeine Bildungsweise der substituirten Phenole beruht auf der Zerlegung der substituirten Aniline mit salpetriger Säure. Man versetzt dieselben mit (1 Mol.) verd. H_2SO_4 und (1 Mol.) Kaliumnitrit und kocht (s. Diazoverbindungen). Durch Kochen von Halogennitroderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Kalilauge entstehen Nitroderivate der Phenole. $C_6H_4Cl(NO_2) + 2KHO = C_6H_4(NO_2).OK + KCl + H_2O$. Eine solche Reaktion gelingt auch beim o-Dinitrobenzol: $C_6H_4(NO_2)_2 + 2KHO = C_6H_4(NO_2).OK + KNO_2 + H_2O$ und beim p-Nitranilin: $C_6H_4(NO_2)(NH_2) + KHO = C_6H_4(NO_2).OK + NH_3$.

Durch Behandeln der Phenole mit salpetriger Säure entstehen Nitrosophenole, $C_nH_{2n-6}O + HNO_2 = C_nH_{2n-7}NO_2 + H_2O$. Die Nitrosogruppe NO begiebt sich hierbei an die p-Stelle in Beziehung zum Hydroxyl. Dieselben Nitrosoderivate entstehen beim Erwärmen von Chinonen mit salzsaurem Hydroxylamin:

$$C_6H_4O_2 + NH_3O = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Betrachtet man die Chinone als Diketone $C_6H_4O_2 = $ CH—CO—CH, CH—CO—CH (Ring: CO, CH, CH, CO, CH, CH), so käme den Nitrosophenolen die Konstitution von Chinonoximen zu:

C.OH	CO
CH CH	CH CH
CH CH	CH CH
C.NO	C:N.OH
Nitrosophenol.	Chinonoxim.

Es ist aber zu bemerken, dass die Nitrosophenole durch Oxydationsmittel (rothes Blutlaugensalz und Natron) in Nitrophenole übergehen.

Nitrophenole entstehen durch Kochen der Aminoderivate der Phenole mit Natriumsuperoxyd (und Wasser).

Ferner werden substituirte Phenole erhalten bei der Zersetzung substituirter Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Glühen mit BaO:

$$NH_2.C_6H_3(OH).CO_2H = CO_2 + NH_2.C_6H_4.OH$$

Aminosalicylsäure — Aminophenol.

Aminophenole resultiren auch bei der Einwirkung von Basen auf zweiatomige Phenole. Erhitzt man z. B. Resorcin (oder Hydrochinon) mit Anilin und $CaCl_2$ auf 280°, so entsteht ein phenylirtes Aminophenol. $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5.NH_2 = NH(C_6H_5).C_6H_4.OH + H_2O$.

Die halogen-substituirten Phenole haben einen mehr sauren Charakter als das Phenol, und zwar steigen die negativen Eigenschaften, je mehr Wasserstoffatome im Phenol substituirt sind. Das Trinitrophenol verhält sich gegen Basen, Alkohole, PCl_5 u. s. w. durchaus wie eine kräftige, einbasische Säure.

Durch Natriumamalgam wird das Cl, Br oder J in den substituirten Phenolen wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht. PCl_5 oder PBr_5 ersetzen in den Phenolen den Wasserrest durch Chlor, resp. Brom. Beim Schmelzen mit Kali wird in den halogen-substituirten Phenolen das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht. Dabei treten aber zuweilen Umlagerungen ein, so dass das beim Schmelzen mit Kali entstandene Oxyphenol nicht immer, in der Konstitution, dem substituirten Phenol entspricht. Alle drei Bromphenole $C_6H_4Br.OH$ geben, z. B. beim Schmelzen mit Kali, Resorcin $C_6H_4(OH)_2$.

p-Fluorphenol $C_6H_5FlO = C_6H_4Fl(OH)$. *B.* Aus p-Fluoranilin und salpetriger Säure (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 228). — Fest. Siedep.: 186—188°.

Chlorphenol $C_6H_5ClO = C_6H_4Cl.OH$. a. ***o-Chlorphenol.*** *B.* Aus o-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen Cl (SCHMITT, COOK, *B.* 1, 67). Beim Chloriren von Phenol, neben p-Chlorphenol (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 303), namentlich unter Abkühlen, so dass die Masse eben nicht erstarrt (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 22). Aus o-Chloranilin mit salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 39). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +7°; Siedep.: 175—176° (i. D.) (KRAMERS, *A.* 173, 331). Riecht unangenehm, anhaftend. Beim Nitriren entstehen zunächst zwei Chlornitrophenole. PCl_5 erzeugt o-Dichlorbenzol. Verbindet sich mit CO_2 zu 3-Chlorsalicylsäure.

Methyläther (o-Chloranisol) $C_7H_7ClO = CH_3O.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Guajakol $OH.C_6H_4.OCH_3$ und PCl_5; aus o-Chlorphenol, Kali, Holzgeist und Methyljodid (FISCHLI, *B.* 11, 1463).

Aethyläther $C_8H_9ClO = C_2H_5O.C_6H_4Cl$. Flüssig. Siedep.: 208—208,5° (BEILSTEIN, KURBATOW).

b. ***m-Chlorphenol.*** *B.* Aus m-Chloranilin und salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 45). — *D.* Man versetzt die Lösung von 10 g m-Chloranilinsulfat in 2 l Wasser mit den theoretischen Mengen H_2SO_4 und $NaNO_2$, unter starker Abkühlung, lässt einige Zeit stehen und erhitzt dann auf dem Wasserbade. Man schüttelt hierauf mit Aether aus und fraktionnirt das in den Aether übergegangene m-Chlorphenol (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 27). — Krystalle. Schmelzp.: 28,5° (UHLEMANN, *B.* 11, 1161). Siedep.: 214° (i. D.) (B., K.). Verbindet sich mit CO_2 zu 4-Chlorsalicylsäure.

c. ***p-Chlorphenol.*** *B.* Bei der Einwirkung von $SO_2.Cl_2$ auf Phenol (DUBOIS, *Z.* 1866, 705); beim Chloriren von Phenol (DUBOIS, *Z.* 1867, 205). Aus p-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen Cl (SCHMITT, COOK, *B.* 1, 67). Aus p-Chloranilin mit salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 30; vgl. *B.* 5, 248). — Krystalle. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 217° (B., K.). Spec. Gew. = 1,306 bei 20,5° (im flüssigen, also nicht völlig reinen Zustande) (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 125). Besitzt einen schwachen, unangenehmen, sehr anhaftenden Geruch. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether. Unlöslich in kohlensauren Alkalien. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin, aber kein Hydrochinon (FAUST, *B.* 6, 1022); giebt Resorcin und Hydrochinon (PETERSEN, *B.* 6, 1399). Verbindet sich mit CO_2 zu 5-Chlorsalicylsäure. — $Na.C_6H_4ClO$. *D.* Man vermischt die Lösungen von (1 At.) Natrium und (1 Mol.) p-Chlorphenol in absol. Alkohol und verdunstet die Lösung im Wasserstoffstrome erst bei 100° und dann bei 150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 18).

Methyläther $C_7H_7ClO = CH_3O.C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlorphenol, CH_3J und KHO (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 30). Aus Anisol $CH_3.OC_6H_5$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 710). — Erstarrt nicht bei −18°. Siedep.: 198—202°. Wird, beim Behandeln mit Natrium und CO_2, nicht angegriffen.

Aethyläther $C_8H_9ClO = C_2H_5O.C_6H_4Cl$. Krystalle. Schmelzp.: 21°. Siedep.: 210 bis 212° (BEILSTEIN, KURBATOW).

Chlorphenylphosphorsäure $C_6H_6ClPO_4 = C_6H_4Cl.O.PO(OH)_2$. *B.* Das Chlorid dieser Säure $C_6H_4Cl.O.POCl_2$ entsteht, neben $POCl_3$ und $p-C_6H_4Cl_2$, bei der Einwirkung von (2 Thln.) PCl_5 auf (1 Thl.) Phenol (KEKULÉ, *B.* 6, 944). — Es ist flüssig, siedet bei 265°, zieht begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich mit Wasser in HCl und Chlorphenylphosphorsäure. — Die freie Säure krystallisirt, schmilzt bei 80—81° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 877). Zersetzt sich mit Wasser leicht in p-Chlorphenol und Phosphorsäure. PCl_5 wirkt lebhaft ein und er-

zeugt das Chlorid $C_6H_4Cl.POCl_2$, sowie p-Dichlorbenzol. — $C_6H_4Cl.PO_4.Ba$. Krystallisirt (*B.* 5, 877).

p(?)-**Chlorphenoxylessigsäure** $C_8H_7ClO_3 = C_6H_4Cl.OCH_2.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, aus Phenoxylessigsäure und (3 Mol.) PCl_5 (MICHAEL, *Am.* 9, 216). — Die Säure krystallisirt (aus Wasser) in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 151—152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unzersetzt löslich in heifsen Alkalien.

Dichlorphenol $C_6H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2.OH$. a. ***2,6-Dichlorphenol.*** *B.* Zweifach gechlortes p-Nitrophenol wird reducirt und das erhaltene Dichlor-p-Aminophenol mit salpetriger Säure (+ Alkohol) behandelt (SEIFART, *A. Spl.* 7, 203). Entsteht, neben 2,4-Dichlorphenol, beim Behandeln einer wässerigen Phenollösung mit wässeriger Chlorkalklösung (CHANDELON, *B.* 16, 1752). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 65°; Siedep.: 218—220° (S.). Mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

b. ***2,4-Dichlorphenol.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol (LAURENT, *A.* 23, 60). — *D.* und *Verhalten:* F. FISCHER, *A. Spl.* 7, 180. — Lange, sechsseitige Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 43°; Siedep.: 209—210°. Riecht unangenehm, anhaftend. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,46 Thle. (MOSSO, *J.* 1887, 1300). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zersetzt, beim Kochen mit Wasser, kohlensaure Alkalien und Erden, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Salzen durch CO_2 gröfstentheils wieder ausgeschieden. Die Lösung in schwachem Weingeist reagirt sauer. — $NH_4.C_6H_3Cl_2O$. Tafeln. Verliert, an der Luft, alles Ammoniak. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Täfelchen. Giebt an Wasser freie Säure ab. — $C_6H_3Cl_2O.Pb(OH)$. Weifser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_6H_3Cl_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. Sehr unbeständig.

Methyläther $C_7H_6Cl_2O = CH_3O.C_6H_3Cl_2$. *B.* Durch Chloriren von Anisol (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 513). — Orthorhombische (MOREL, *A. ch.* [6] 20, 514) Prismen. Schmelzp.: 27—28°; Siedep.: 232—233° bei 743,5 mm; 125° bei 100 mm.

Aethyläther $C_8H_8Cl_2O = C_2H_5O.C_6H_3Cl_2$. Flüssig. Siedep.: 236—237° (FISCHER, *A. Spl.* 7, 183). Wird von wässeriger Kalilauge nicht verändert.

Acetat $C_8H_6Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3Cl_2$. Flüssig. Siedep.: 244—245° (FISCHER, *A. Spl.* 7, 184). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Propionat $C_9H_8Cl_2O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_3Cl_2$. Siedep.: 255—257° (GARZINO, *B.* 25 [2] 120).

Trichlorphenol $C_6H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3.OH$. a. ***2,4,6-Trichlorphenol.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol (LAURENT, *A.* 43, 209), in mit Wasser angerührten Indigo (ERDMANN, *J. pr.* 19, 332; 22, 276; 25, 472), in Anilin (HOFMANN, *A.* 53, 8), in Saligeninlösung und Destillation des Produktes mit koncentrirter Schwefelsäure (PIRIA, *A.* 56, 47). Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von phenolsulfonsaurem Kalium (VOGEL, *Z.* 1865, 529) oder auf Phenylbenzyläther $C_6H_5.O(CH_2.C_6H_5)$, neben Benzylchlorid (SINTENIS, *A.* 161, 338). — *D.* und *Salze:* FAUST, *A.* 149, 149. Man versetzt eine 3procentige, wässerige Phenollösung mit Natriumhypochloritlösung (in 65 ccm 1 g wirksamen Chlors enthaltend), erwärmt ½—2 Stunden lang auf 60—70°, zerstört dann das überschüssige Hypochlorit durch arsenigsaures Natrium und fällt mit HCl (CHANDELON, *Bl.* 38, 123). — Verhalten des Trichlorphenols: CHANDELON. — Nadeln oder gerade rhombische Säulen. Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 243,5—244,5°. Reagirt sauer. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. 1000 Thle. Wasser lösen bei 11,2° 0,51 Thle; bei 25,4° 0,858 Thle.; bei 96° 2,43 Thle. (DACCOMO, *B.* 18, 1163). Liefert mit Eisenchlorid 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol. Beim Eintragen in kalte, rothe Salpetersäure entsteht Dichlorchinon. Geht, beim Behandeln mit Salzsäure und $KClO_3$, in Chloranil über. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht Chloranil (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 160). Mit Kaliumsulfit entstehen bei 170° Dichlorphenolsulfonsäure und Chlorphenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1886, 447). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Trichlorphenol in verd. Natronlauge entsteht Trichlordioxyamenylcarbonsäure $C_6H_5Cl_3O_4$. — $NH_4.C_6H_2Cl_3O$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (LAURENT). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Feine Prismen. — $4Pb.\bar{A}_2 + PbO$. *B.* Beim Mischen einer alkalischen Lösung von Trichlorphenol und Bleizucker scheidet sich bald ein Krystallpulver aus. — $Ag.\bar{A}$. Zeisiggelber Niederschlag (L.).

Methyläther (**Trichloranisol**) $C_7H_5Cl_3O = CH_3O.C_6H_2Cl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes Anisol (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 521). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60,5°; Siedep.: 240° (i. D.) bei 738,2 mm.

Aethyläther $C_8H_7Cl_3O = C_2H_5O.C_6H_2Cl_3$. Prismen. Schmelzp.: 43—44°. Siedep.: 246° (FAUST, *A.* 149, 152).

Acetat $C_8H_5Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 261—262° (FISCHER, *A. Spl.* 7, 185).

Propionat $C_9H_7Cl_3O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 262,5—264,5° (DACCOMO, *B.* 18, 1163).

Butyrat $C_{10}H_9Cl_3O_2 = C_4H_7O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 272—275° (DACCOMO).

Isovalerianat $C_{11}H_{11}Cl_3O_2 = C_5H_9O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 281—284° (DACCOMO).

Benzolsulfonsäureester $C_{12}H_7Cl_3SO_3 = C_6H_5SO_3.C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus Trichlorphenol, gelöst in verd. Kalilauge, und $C_6H_5.SO_2Cl$ (MINOVICI, *Bulet.* 2, 130). — Prismen. Schmelzpunkt: 66°.

Nitrobenzolsulfonsäureester $C_{12}H_6Cl_3NSO_5 = C_6H_4(NO_2).SO_3.C_6H_2Cl_3$. *B.* Durch Lösen von Benzolsulfonsäuretrichlorphenylester in kalter, rauch. Salpetersäure (MINOVICI). — Schmelzp.: 90—91°. Beim Kochen mit Baryt wird Trichlorphenol abgespalten.

b. ***2,3,5(?)-Trichlorphenol.*** *B.* Entsteht aus Nitrosophenol durch Behandeln mit Salzsäure u. s. w. (HIRSCH, *B.* 13, 1908). Durch anhaltendes Kochen von Trichlor-p-Diazophenol mit absolutem Alkohol (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 376). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 53—54°; Siedep.: 252—253°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht intensiv phenolartig. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig. Liefert, mit salpetriger Säure, Trichlornitrophenol. Liefert, beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure, erst Trichlornitrophenol und dann Trichlorchinon. Mit PCl_5 entsteht C_6HCl_5.

Aethyläther $C_8H_7Cl_3O = C_6H_2Cl_3O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 245—246° (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 378). Liefert mit alkoholischem NH_3 Trichlorphenol.

Acetat $C_8H_5Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 258—259° (L., *J. pr.* [2] 33, 379).

Tetrachlorphenol $C_6H_2Cl_4O = C_6HCl_4.OH$. a. ***2,3,4,6-Derivat*** (?). *B.* Man erhitzt 6 g des entsprechenden Methyläthers (s. u.) mit 25 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) 20 Stunden lang auf 145—148° (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 536). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 152°; Siedep.: 278° (i. D.) bei 754 mm. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Salze: HUGOUNENQ. — $NH_4.C_6HCl_4O$. Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Braunrother Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Methyläther $C_7H_4Cl_4O = CH_3O.C_6HCl_4$. *B.* Beim Chloriren von Anisol, zuletzt in der Wärme (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 529). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 278° bei 745,9 mm (i. D.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***2,3,4,6-Derivat.*** *B.* Beim Glühen von Tetrachlor-m-Oxybenzoësäure mit Kalk (ZINCKE, *A.* 261, 246). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65,5° (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 549). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von HNO_3 zu Trichlorchinon oxydirt. Chlor erzeugt Heptachlorcyclohexenon C_6HCl_7O.

Acetat $C_8H_4Cl_4O_2 = C_6HCl_4.O.C_2H_3O$. Glänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 59° (ZINCKE, SCHAUM).

Pentachlorphenol $C_6HCl_5O = C_6Cl_5.OH$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Isatin (ERDMANN, *A.* 37, 343; 48, 309; LAURENT, *A.* 48, 313). Aus Phenol und überschüssigem Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1865, 525). Beim Erhitzen von Perchlorbenzol mit Glycerin und Natron auf 250—280° (WEBER, WOLFF, *B.* 18, 335). — *D.* Man leitet in ein Gemenge von 5 Thln. 2,4,6-Trichlorphenol und 1 Thl. $SbCl_3$ bei 200—220° Chlor ein, kocht das Produkt wiederholt mit verdünnter Sodalösung aus und fällt die Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird erst aus verdünntem Weingeist und dann aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 606; vgl. MERZ, WEITH, *B.* 5, 458). — Gerade, rhombische Säulen. Schmelzp.: 186—187°; siedet nicht unzersetzt bei 309—310° bei 754,3 mm. Sublimirt in langen Nadeln. Riecht nur in der Hitze sehr stechend; der Staub bewirkt heftiges Niefsen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig leicht in Benzol, wenig in kaltem Ligroïn. Wird von Natriumamalgam sehr langsam reducirt. Wird von rauchender Salpetersäure, schon in der Kälte, in Chloranil übergeführt; beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht daneben Chlorpikrin. Bei anhaltendem Erhitzen mit Chlorjod bis auf 350° entsteht Perchlorbenzol. (Auch Anisol $CH_3O.C_6H_5$ und Aethylphenyläther geben, mit überschüssigem Chlorjod, schliefslich Perchlorbenzol und daneben CCl_4, C_2Cl_6) (RUOFF). Das Kaliumsalz des Pentachlorphenols zerfällt, bei der trockenen Destillation, in HCl und Perchlorphenylenoxyd C_6Cl_4O. Auch bei längerem Kochen von Pentachlorphenol entsteht C_6Cl_4O.

Das Ammoniaksalz krystallisirt, aus heifsem Ammoniak, in sehr langen, dünnen Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Lange

Nadeln (aus Aetheralkohol). Zerfällt, beim Glühen, in KCl und C_6Cl_4O. — Ag.Ā. Gelber Niederschlag (ERDMANN).

Methyläther $C_7H_3Cl_5O = C_6Cl_5O.CH_3$. *B.* Aus Pentachlorphenol, KHO, CH_3J und Holzgeist (WEBER, WOLFF, *B.* 18, 336). Beim Chloriren von Anisol (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 545). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Siedet nicht unzersetzt bei 289° (i. D.) bei 745,5 mm (H.). Sublimirt leicht. Leicht löslich in Alkohol.

Acetat $C_8H_3Cl_5O_2 = C_2H_3O_2.C_6Cl_5$. *B.* Aus Pentachlorphenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WEBER, WOLFF, *B.* 18, 336). — Feine Nädelchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 147—148°. Leicht sublimirbar. Leicht löslich in warmem Weingeist.

Phosphat $C_6H_2Cl_5PO_4 = C_6Cl_5O.PO(OH)_2$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 200 bis 210° von (1 Mol.) Tetrachlorchinon oder auch von Hexachlorcyclohexendion(1,2) $C_6Cl_6O_2$ mit etwas mehr als (2 Mol.) PCl_5 und Behandeln des Produktes mit Wasser (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 24, 972. Ebenso aus Hexachlorcyclohexendion (1,4) (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 18). — Silberglänzende Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt, unter Schwärzung, bei 203°. Leicht löslich in Aether, namentlich in Ligroïn.

Hexachlorhexadiënon, Hexachlorphenole $C_6Cl_6O = \frac{CCl.CCl:CCl}{CCl.CCl_2.CO} = \frac{CCl.CCl_2.CCl}{CCl.CO.CCl}$.
B. Bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in, in verdünnter Salzsäure vertheiltes, Pentachlorphenol (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 607). Das Produkt wird in Ligroïn gelöst; die Lösung liefert, beim Verdunsten, erst Pentachlorphenol und dann C_6Cl_6O. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 46°. Giebt beim Erhitzen Chlor ab. Wird von Sn + HCl in Pentachlorphenol übergeführt.

Bromphenol $C_6H_5BrO = C_6H_4Br.OH$. a. ***o-Bromphenol.*** *B.* Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Bromiren von Phenol (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 171). Ist bis jetzt nur aus Bromanilin mit salpetriger Säure rein erhalten worden (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 362). — Unangenehm, sehr anhaftend riechendes Oel. Erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 194—195°. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und etwas Brenzkatechin.

Methyläther $C_7H_7BrO = CH_3.O.C_6H_4Br$. *B.* Aus $o-CH_3O.C_6H_4.NH_2$ durch Austausch von NH_2 gegen Br (MICHAELIS, GEISLER, *B.* 27, 256). — Oel. Siedep.: 210°.

Aethyläther $C_8H_9BrO = C_2H_5.O.C_6H_4Br$. Flüssig. Siedep.: 218° (MICHAELIS, GEISLER, *B.* 27, 261).

b. ***m-Bromphenol.*** *B.* Aus m-Bromanilin und salpetriger Säure (WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 905). — Blätterig-krystallinisch. Schmelzp.: 32—33°; Siedep.: 236—236,5°. Riecht weniger unangenehm als die o-Verbindung (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und Brenzkatechin.

c. ***p-Bromphenol.*** *B.* Beim Bromiren von Phenol in der Kälte (KÖRNER, *A.* 137, 200), namentlich in eisessigsaurer Lösung (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 171). Bei der Destillation von 5-Bromsalicylsäure mit Kalk (CAHOURS, *A.* 52, 338; HÜBNER, BRENKEN). Aus p-Bromanilin und salpetriger Säure (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1176). — Grofse, alaunähnliche, tetragonale (GRÜNLING, *J.* 1883, 900; LÜDECKE, *A.* 234, 142) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 63—64°; Siedep.: 235—236° (H., B.); 238° (F., M.). Geringe Beimengungen von Wasser erniedrigen den Schmelzpunkt erheblich und verhindern das Krystallisiren des p-Bromphenols (HAND, *A.* 234, 138). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Specifische Wärme = 0,264; Neutralisationswärme u. s. w.: WERNER, *A. ch.* [6] 3, 568; Bildungswärme: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 3, 565. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin.

Methyläther $C_7H_7BrO = CH_3O.C_6H_4Br$. Flüssig. Siedep.: 223° (kor.) (KÖRNER). Spec. Gew. = 1,494 bei 9° (HENRY, *B.* 2, 711).

Aethyläther $C_8H_9BrO = C_2H_5O.C_6H_4Br$. Siedep.: 233° (LIPPMANN, *J.* 1870, 548).

Isopropyläther $C_9H_{11}BrO = C_3H_7O.C_6H_4Br$. Siedep.: 236°; spec. Gew. = 1,981 bei 0°; = 1,957 bei 12,5° (SILVA, *Z.* 1870, 250).

Orthoessigsäuretribromtriphenyläther $C_{20}H_{15}Br_3O_3 = CH_3.C(OC_6H_4Br)_3$. *B.* Aus Orthoessigsäurephenyläther und Brom, beide gelöst in kaltem Eisessig (HEIBER, *B.* 24, 3680). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenyläther $(C_6H_4Br)_2O$ (?) — siehe S. 656.

Säurederivate der Bromphenole. Die im Folgenden beschriebenen Ester leiten sich muthmafslich vom p-Bromphenol ab.

Tribromtriphenylphosphat $(C_6H_4Br)_3.PO_4$. *B.* Durch Erhitzen von Triphenylphosphat mit Brom auf 180° (GLUTZ, *A.* 143, 193). — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Alkohol).

Methansulfonsäure-p-Bromphenylester $C_7H_7BrSO_3 = CH_3.SO_2.O.C_6H_4Br$. *B.* Man trägt 5 g Methansulfonsäurephenylester in 6 g Brom ein und kocht zuletzt (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 245). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in kaltem Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Brom bei 180° nicht verändert.

Kohlensaurer Dibromphenylester $C_{13}H_8Br_2O_3 = CO(O.C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus kohlensaurem Diphenylester und Brom (ECKENROTH, RÜCKEL, *B.* 23, 695). — Lange seideglänzende Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Benzol.

Thionkohlensäuredi-p-Bromdiphenylester $C_{13}H_8Br_2SO_2 = CS(O.C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 120° von 3 g Thionkohlensäurediphenylester mit 2 g Brom und einigen Cubikcentimetern Wasser (ECKENROTH, KOCK, *B.* 27, 1369). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Bromphenoxylessigsäure $C_8H_7BrO_3 = C_6H_4BrO.CH_2.CO_2H$. *D.* Triphenylessigsäureäthylester (70 g) wird in (140 g) CS_2 gelöst und bei 0° mit (65 g) Brom versetzt. Der CS_2 wird abdestillirt, der Rückstand (Bromphenoxylessigsäureäthylester) mit starker Natronlauge gekocht und dann mit HCl gefällt (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 295). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2. Bleibt, beim Kochen mit Alkalien, unverändert. — $Na.C_8H_6BrO_3 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_8H_6BrO_3.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59° (FRITZSCHE).

α-Bromphenoxylpropionsäure $C_9H_9BrO_3 = CH_3.CH(O.C_6H_4Br).CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine heiße wässerige Lösung von α-Phenoxylpropionsäure bis zur Gelbfärbung (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 157). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Aether. Wird, durch Kochen mit Natronlauge, nicht verändert. — $Na.C_9H_8BrO_3$. Zerfließliche Nadeln.

Dibromphenol $C_6H_4Br_2O = C_6H_3Br_2.OH$. a. ***2,4-Dibromphenol.*** *B.* Beim Bromiren von Phenol, in der Kälte (KÖRNER, *A.* 137, 205). Durch Glühen von 3,5-Dibromsalicylsäure mit Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 329) oder besser durch Erhitzen dieser Säure mit verdünnter H_2SO_4, im Rohr, auf 220—230° (PERATONER, *G.* 16, 402). — Schwach, aber widerlich und anhaftend riechende Krystalle. Schmelzp.: 40° (K.). Schmelzp.: 35 bis 36°; Siedep.: 238—239° (kor.) (PERATONER). Siedep.: 154° bei 11 mm. Molekulare Schmelzwärme = 3,527 Cal. bei 12°; specifische Wärme = 0,2436 Cal.; Neutralisationswärme (durch NaOH) = 8,458 Cal.; 1 l Wasser löst bei 15° 1,94 g Dibromphenol (WERNER, *A. ch.* [6] 3, 557). Aeußerst leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Wird von Salpetersäure leicht in Pikrinsäure übergeführt.

Methyläther $C_7H_6Br_2O = CH_3O.C_6H_3Br_2$. *B.* Aus Dibromphenol, CH_3J und Kali (KÖRNER); beim Bromiren von Anisol (CAHOURS, *A.* 52, 331). — Schuppen. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 272°.

Aethyläther $C_8H_8Br_2O = C_2H_5O.C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Bromiren von phenetolsulfonsaurem Kalium $(C_2H_5O).C_6H_4.SO_3K$ (LIPPMANN, *J.* 1870, 739). — Monokline Tafeln.

Aethylenäther $C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$ (?) siehe S. 655.

Propionat $C_9H_8Br_2O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_3Br_2$. Siedep.: 220—225° bei 142 mm (GARZINO, *B.* 25 [2] 120).

b. ***2,6-Dibromphenol.*** *B.* Bei der Destillation von Tetrabromphenolphtaleïn mit 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure (BAEYER, *A.* 202, 138). $C_{20}H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4Br_2O + C_{14}H_6Br_2O_3$ (Dibromoxyanthrachinon). Beim Behandeln von 2,6-Dibrom-p-Aminophenol mit Aethylnitrit (MÖHLAU, *B.* 15, 2494). Aus 2,6-Dibromanilin und salpetriger Säure (HEINICHEN, *A.* 253, 281). — Lange, dünne, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Sublimirt, bei gewöhnlicher Temperatur, in schmalen Blättchen, die bei 55—56° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

c. ***3,4-Dibromphenol.*** *B.* Aus 3,4-Dibromanilin mit HNO_2 (F. SCHIFF, *M.* 11, 347). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 79—80°. Zerfließt in Alkohol; leicht löslich in Aether u. s. w. Wird von $FeCl_3$ violett gefärbt.

d. ***3,5-Dibromphenol.*** *B.* Bei 2—3tägigem Erhitzen auf 120—130° von 1,3,5-Tribrombenzol mit einer Lösung von Natrium in absolutem Holzgeist (BLAU, *M.* 7, 630). Man verjagt den Holzgeist und destillirt den Rückstand, wobei 3,5-Dibromphenolmethyläther übergeht. Den Rückstand säuert man mit H_2SO_4 an und destillirt abermals mit Wasser, wobei 3,5-Dibromphenol übergeht. Man reinigt es durch Destillation im Wasserstoffstrome. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76,5°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin.

Methyläther $C_7H_6Br_2O = C_6H_3Br_2O.CH_3$. *B.* Aus 1,3,5-Tribrombenzol und Natriummethylat bei 120—130° (s. 3,5-Dibromphenol) (BLAU, *M.* 7, 633). — Prismen. Schmelzpunkt: 37—38°.

Aethyläther $C_8H_8Br_2O = C_2H_5O.C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Kochen von Diazodibromphenetolnitrat $C_2H_5O.C_6H_2Br_2.N_2.NO_3$ mit Wasser (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 482). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 268°.

Tribromphenol $C_6H_3Br_3O = C_6H_2Br_3.OH$. a. ***2,4,6-Tribromphenol.*** *B.* Beim Bromiren von Phenol (LAURENT, *A.* 43, 212; KÖRNER, *A.* 137, 208) oder von Indigo (ERDMANN). Bei der Destillation von Tribromsalicylsäure mit Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 338). Beim Bromiren von Phenylbenzyläther $C_7H_7.OC_6H_5$, neben Benzylbromid (SINTENIS, *A.* 161, 340). — Haarfeine, sehr lange Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 95° (KÖRNER; SINTENIS); 92° (POST, *A.* 205, 66). Sublimirt leicht. Sehr löslich in Weingeist. Neutralisationswärme (durch NaOH) = 5,411 Cal.; 1 l Wasser löst bei 15° 0,07 g Tribromphenol (WERNER, *A. ch.* [6] 3, 572). Bildungswärme = 68,4 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 3, 552). Bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehen Dibromnitrophenol, Bromdinitrophenol und zuletzt Pikrinsäure. Rothe, rauchende Salpetersäure liefert o-Bromdinitrophenol und zuweilen Dibromchinon; mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Bromanil und Hexabromphenochinon (LEVY, SCHULTZ). Beim Behandeln der Ester (z. B. des Propionates) des Tribromphenols mit Salpeterschwefelsäure entsteht zunächst ein Nitroderivat und dann Dibromnitrochinon. Chlor wirkt auf eine Lösung von Tribromphenol in $CHCl_3$, selbst bei Siedehitze nicht ein. Wendet man aber eine eisessigsaure Lösung an, so wird, bei Siedehitze, Trichlorphenol gebildet (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 604). Beim Einleiten von Chlor in, mit HCl angerührtes, Tribromphenol entstehen die (Cyclo-) Ketone $C_6H_2Br_4O$, $C_6H_2ClBr_3O$ und $C_6H_2Cl_2Br_2O$ (BENEDIKT, *M.* 4, 236). Durch Kochen mit wässeriger Jodkaliumlösung wird Tribromphenol nicht verändert. Beim Erhitzen mit 6 Thln. $H_2S_2O_7$ entstehen Bromanil und Bromanilsäure $C_6H_2Br_2O_4$. Wirkt viel stärker antiseptisch als Phenol oder Thymol (PURGOTTI, *G.* 16, 529).

Salze: PURGOTTI, *G.* 16, 526. — $NH_4.C_6H_2Br_3O$. Kleine, seideglänzende Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Seideglänzende Krystalle. — $Zn.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Pb.\bar{A}$. Gleicht dem Zinksalz. — $Cu.\bar{A}_2$. Violettes Pulver. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Orangerother Niederschlag.

Methyläther $C_7H_5Br_3O = CH_3O.C_6H_2Br_3$. *B.* Bei der Einwirkung von (6 At.) Brom und Wasser auf Anissäure (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 87°. Geht durch überschüssiges Brom (und Wasser), in Bromanil $C_6Br_4O_2$ über.

Aethyläther $C_8H_7Br_3O = C_6H_2BrO.C_2H_5$. *B.* Aus Tribromphenolsilber und C_2H_5J (PURGOTTI, *G.* 16, 528). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (P.); 72—73° (VARDA, *G.* 23 [2] 494).

Propyläther $C_9H_9Br_3O = C_6H_2Br_3O.C_3H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 33 bis 34° (VARDA).

Allyläther $C_9H_7Br_3O = C_6H_2Br_3O.C_3H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 77° (VARDA).

Acetat $C_8H_5Br_3O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2Br_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 82° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 347).

Propionat $C_9H_7Br_3O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_2Br_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 65° (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1174). Wenig löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether.

Benzolsulfonsäureester $C_{12}H_7Br_3SO_3 = C_6H_5.SO_3.C_6H_2Br_3$. Krystalle. Schmelzp.: 85° (MINOVICI, *Bulet.* 2, 130).

Nitrobenzolsulfonsäureester $C_{12}H_6Br_3NSO_5 = C_6H_4(NO_2).SO_3.C_6H_2Br_3$. *B.* Durch Auflösen von Benzolsulfonsäuretribromphenylester in kalter, rauch. Salpetersäure (MINOVICI). — Schmelzp.: 151°.

b. ***3,5,6(?)-Tribromphenol.*** **Aethyläther** $C_8H_7Br_3O = C_2H_5O.C_6H_2Br_3$. *B.* Beim Kochen von o-Diazotribromphenetolnitrat $C_2H_5O.C_6HBr_3.N_2.NO_3$ mit Wasser (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 484). — Derbe Prismen. Schmelzp.: 72,5°. Destillirbar.

2,3,4,6-Tetrabromphenol $C_6H_2Br_4O = C_6HBr_4.OH$. *B.* Aus 2,4,6-Tribromphenol und Brom bei 170—180° (KÖRNER, *A.* 137, 209). — *D.* Durch Erwärmen von Tribromphenolbrom (s. u.) mit Vitriolöl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. Lösungs- und Bildungswärme: WERNER, *Ж.* 18, 105.

T[illegible] bromcyclohexadiënon, Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O = \begin{matrix} CH.CBr:CH \\ \vdots \\ CBr.CO.CBr_2 \end{matrix}$ (?).

[illegible] ersetzt eine Lösung von (je 10 g) Phenol in (6—10 l) Wasser allmählich mit [illegible] Bromwasser. Den Niederschlag trocknet man auf porösen Platten und krystal[illegible] ann aus CS_2 oder $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *A.* 199, 128). Entsteht auch beim Versetzen [illegible] dünnter, wässeriger Lösungen von Salicylsäure oder p-Oxybenzoësäure mit Bromwasser (B.). — Citronengelbe Blättchen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 118°. Unlös-

lich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol und Alkalien. Wird, beim Kochen mit Alkalien, nicht verändert. Löst man aber den Körper in Benzol, so wird ihm, durch NH_3 oder Kalilauge, sofort Brom entzogen, und es entsteht Tribromphenol (B., *M.* 1, 360). Verliert bei 130° ein Atom Brom und hinterlässt den Körper $C_{12}H_4Br_6O_2$ (?) (s. u.). Geht, beim Erwärmen mit konc. H_2SO_4 auf 118°, völlig in das isomere Tetrabromphenol über. Beim Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht 2,4,6-Tribromphenol. Anilin wirkt heftig ein und erzeugt Tribromphenol und Tribromanilin. Mit (1/3 Mol.) Phenol entsteht nur Tribromphenol. Kochende Salpetersäure liefert Brompikrin und Pikrinsäure. Jodkalium wirkt nach der Gleichung $C_6H_2Br_4O + 2KJ = C_6H_2Br_4O.K + KBr + J_2$ (Werner, *Bl.* 43, 373); Bildungswärme: Werner.

Hexabromphenochinon (?) $C_{12}H_4Br_6O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Tribromphenolbrom auf 130° (Benedikt, *A.* 199, 134). $2C_6H_2Br_4O = C_{12}H_4Br_6O_2 + 2Br$. — Weifse Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien, Säuren; leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt mit Salpetersäure keine Pikrinsäure.

Methansulfonsäuretetrabromphenylester $C_7H_4Br_4SO_3 = CH_3.SO_3.C_6HBr_4$. *B.* Man löst 3 g Methansulfonsäure-p-Bromphenylester in 8 g Brom, fügt vorsichtig 3 g $AlBr_3$ hinzu und erwärmt 1—2 Stunden lang auf 60—70° (Schall, *J. pr.* [2] 48, 246). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Benzol.

Pentabromphenol $C_6Br_5.OH$. *B.* Aus 2.4.6-Tri- oder Tetrabromphenol und Brom bei 210—220° (Körner, *A.* 137, 210). — *D.* Aus Tetrabromphenolbrom (s. u.) und H_2SO_4. — Sehr grofse, diamantglänzende Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 225°. Lässt sich sublimiren. Liefert, mit starker Salpetersäure erhitzt, Bromanil und Brompikrin. Beim Erhitzen mit Brom auf 300° entsteht Perbrombenzol (Gessner, *B.* 9, 1500). Die Salze sind schwer löslich.

Methansulfonsäurepentabromphenylester $C_7H_3Br_5SO_3 = CH_3.SO_3.C_6Br_5$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 3 g Methansulfonsäure-p-Bromphenylester in 20 g Brom mit 10 g $AlBr_3$ (Schall, *J. pr.* [2] 48, 247). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 171°.

Tetrabromphenolbrom C_6HBr_5O. *D.* Man löst 2,3,4,6-Tetrabromphenol in verd. Kalilauge, übersättigt die Lösung mit HCl und giefst sofort überschüssiges Bromwasser hinzu (Benedikt, *M.* 1, 361). — Gelbe, lange, monokline, keilförmige Platten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 121°. Wird, beim Kochen mit Alkohol oder mit Zinn und Salzsäure, in Tetrabromphenol zurückverwandelt. Geht, beim Erhitzen mit konc. Schwefelsäure auf 150°, in Pentabromphenol über.

Hexabromphenol C_6Br_6O. *D.* Aus Pentabromphenol und Brom (wie bei Tetrabromphenolbrom) (Benedikt, *M.* 1, 363). — Prismatische, gelbe Krystallkörner. Schmelzpunkt: 128°. Unlöslich in kaltem Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entsteht Pentabromphenol. Beim Erhitzen mit Anilin werden Pentabromphenol und Tribromanilin gebildet. Kalilauge wirkt nur bei Siedehitze ein. Wird von Zinn und Salzsäure langsam angegriffen.

2-Chlor-4,6-Dibromphenol $C_6H_3ClBr_2O = C_6H_2ClBr_2.OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes 2,4-Dibromphenol (Garzino, *B.* 25, [2] 111). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Schwer löslich.

Propionat $C_9H_7ClBr_2O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_2ClBr_2$. Schmelzp.: 31,5—32° (Garzino). Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, Chlorbromnitrochinon.

Dichlorbromphenol $C_6H_3Cl_2BrO = C_6H_2Cl_2Br.OH$. a. ***2,4-Dichlor-6-Bromphenol.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 15 g 2,4-Dichlorphenol in 10 g Eisessig mit (1 Mol.) Brom (Garzino, *G.* 17, 495). Man wäscht das Produkt mit viel Wasser und destillirt es im Vakuum. — Nadeln (aus Benzol). Sublimirbar. Schmelzp.: 68°. Siedet unter Zersetzung gegen 268°, siedet unzersetzt bei 220° bei 200 mm. Fast unlöslich in kaltem Wasser; diese Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Aether. Fast geruchlos. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Strohgelbe; lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Prismen.

Propionat $C_9H_7Cl_2BrO = C_3H_5O_2.C_6H_2Cl_2Br$. Schmelzp.: 31—32° (Garzino, *B.* 25 [2] 121). Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, einen Körper $C_{12}H_4Cl_3BrN_2O_7$, der (aus $CHCl_3$) in gelben Nädelchen krystallisirt und bei 215—217° schmilzt.

b. ***2,6-Dichlor-4-Bromphenol.*** *B.* Beim Uebergiefsen von 25 g geschmolzenem p-Bromphenol mit 40 g $SO_2.Cl_2$ (Ling, *Soc.* 61, 560). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 66,5°. Rauch. Salpetersäure oxydirt zu 2,6-Dichlorchinon. Mit HNO_3 + Essigsäure entstehen 2,6-Dichlor-4-Nitrophenol und 2-Chlor-4,6-Dinitrophenol.

Trichlorphenolbrom $C_6H_2Cl_3BrO$. *D.* Die Lösung von 2,4,6-Trichlorphenol in verdünnter Kalilauge wird mit dem gleichen Volumen koncentrirter Salzsäure versetzt und überschüssiges, in HCl gelöstes Brom hinzugegeben. Man lässt einige Stunden stehen und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *M.* 4, 235). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 99°. Entwickelt in höherer Temperatur Brom. Schmilzt man es unter Wasser, so wandelt es sich in das isomere Trichlorbromphenol $C_6HCl_3Br.OH$ um.

Jodphenol $C_6H_5JO = C_6H_4J.OH$. a. ***o-Jodphenol.*** *B.* Aus o-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen J (NÖLTING, WRZESINSKI, *B.* 8, 820). — *D.:* NEUMANN, *A.* 241, 68. — Nadeln. Schmelzp.: 43°. Siedep.: 186—187° bei 160 mm (N.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2, ziemlich leicht in heifsem Wasser. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entsteht Pikrinsäure. Vitriolöl erzeugt, in der Kälte, 2,4-Dijodphenol. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Brenzkatechin (NEUMANN, NÖLTING, STRICKER, *B.* 20, 3019).

Beim direkten Jodiren von Phenol entstehen augenscheinlich o- und p-Jodphenol. Arbeitet man mit Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung, so entsteht wesentlich Dijodphenol, nebst Monojodphenol, welch letzteres, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin liefert (WESELSKY, HLASIWETZ, *B.* 2, 523; vgl. LOBANOW, *B.* 6, 1251).

Das beim Erhitzen von Jodsalicylsäure gebildete Jodphenol giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, Brenzkatechin (LAUTEMANN, *A.* 120, 315).

Beim Eintragen von (45 g) trockenem Jod in, mit CS_2 übergossenes, Phenolnatrium (20 g bei 300° getrocknet) entsteht wesentlich o-Jodphenol, neben Dijodphenol (SCHALL, *B.* 16, 1897; 20, 3363).

b. ***m-Jodphenol.*** *B.* Man vermischt 20 g m-Jodanilin mit 400 g H_2O, 40 g Schwefelsäure (von 66° B.) und 6,6 g $NaNO_2$ (von 95%), lässt einige Zeit stehen, erhitzt dann langsam zum Sieden und destillirt hierauf. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt (NÖLTING, STRICKER, *B.* 20, 3020). Entsteht auch aus m-Aminophenol durch Austausch von NH_2 gegen Jod (N., STR.). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 40°.

c. ***p-Jodphenol.*** *B.* Aus p-Jodanilin und salpetriger Säure (GRIESS, *Z.* 1865, 427). Beim Behandeln von Phenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *A.* 137, 213); aus Phenol und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* 1862, 413). — Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92° (NEUMANN, *A.* 241, 76); 93—94° (NÖLTING, STRICKER, *B.* 20, 3021). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Vitriolöl erzeugt, in der Kälte, 2,4-Dijodphenol. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Hydrochinon (KÖRNER, *Z.* 1868, 322) und bei höherer Temperatur Resorcin (NÖLTING, WRZESINSKI).

Dijodphenol $C_6H_4J_2O = C_6H_3J_2.OH$. a. ***2,4-Dijodphenol.*** Beim Vermischen von 1 Thl. o- oder p-Jodphenol bei —10° mit 5 Thln. Vitriolöl (NEUMANN, *A.* 241, 71). Man lässt das Gemisch einige Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und destillirt den Niederschlag im Dampfstrome. Entsteht auch aus 2,4-Dijodanilin durch Austausch von NH_2 gegen OH (SCHALL, *B.* 20, 3364). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 72°. Beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entsteht Pikrinsäure.

Acetat $C_8H_6J_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3J_2$. Lange, flache, trimetrische (VATER, *A.* 241, 81) Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 76° (NEUMANN, *A.* 241, 81).

b. ***α-Verbindung.*** *B.* Bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf eine alkoholische Phenollösung (HLASIWETZ, WESELSKY, *B.* 2, 524). — Krystalle. Schmelzp.: 150°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Beim Schmelzen mit Kali entsteht wenig Brenzkatechin, aber kein Phloroglucin und kein Pyrogallol.

c. ***β-Verbindung.*** *B.* Beim Eintragen von Jod in, mit CS_2 übergossenes, bei 300° getrocknetes Phenolnatrium (SCHALL, *B.* 16, 1899, 1902). — Glänzende Krystalle. Schmelzpunkt: 68°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetat $C_8H_6J_2O_2 = C_2H_3O.C_6H_3J_2$. Kleine Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 107° (SCHALL).

Trijodphenol $C_6H_3J_3O = C_6H_2J_3.OH$. a. ***2,4,6-Trijodphenol.*** *B.* Bei der Einwirkung von Jod und Kali (LAUTEMANN, *A.* 120, 307) oder von Jod und Jodsäure (KEKULÉ, *A.* 131, 231) auf Salicylsäure. Aus Phenol und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1865, 524). Entsteht auch beim Eintragen von Jodstickstoff in eine Lösung von Phenol in Natronlauge (LEPETIT, *G.* 20, 105). — *D.* Man löst Jod und Jodsäure in verdünnter Kalilauge, fügt das Phenol hinzu und säuert dann mit HCl an (KÖRNER, *A.* 137, 213). — Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 156°. Zersetzt sich beim Sublimiren. Riecht unangenehm, anhaftend. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von überschüssigem Chlorjod

in Perchlorphenol und von konc. HNO_3 in Pikrinsäure übergeführt. Erzeugt mit HCl und $KClO_3$ Chloranil. CrO_3 oxydirt zu m-Dijodchinon. Beim Kochen mit konc. Sodalösung entsteht ein unlösliches, rothes Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$ (LAUTEMANN). — Das Ammoniaksalz ist schwer löslich; das Silbersalz ein gelatinöser, unbeständiger Niederschlag.

Benzolsulfonsäureester $C_{12}H_7J_3SO_3 = C_6H_5.SO_3.C_6H_2J_3$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 155° (MINOVICI, *Bulet.* 2, 131).

Nitrobenzolsulfonsäureester $C_{12}H_6J_3NSO_5 = C_6H_5.SO_3.C_6H(NO_2)J_3$ (?). *B.* Beim Auflösen von Benzolsulfonsäuretrijodphenylester in kalter rauch. Salpetersäure (MINOVICI). — Schmelzp.: 155—156°.

b. ***Dijodphenoljod.*** *B.* Beim Eingiefsen von (8 At.) Jod (gelöst in KJ) in eine, auf 50—60° erwärmte, Lösung von (1 Mol.) Phenol in (4 Mol.) Kalilauge (MESSINGER, VORTMANN, *B.* 22, 2313). — Violettrother Niederschlag. Schmilzt gegen 157°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich gröfstentheils, beim Kochen mit Kalilauge, dabei in 2,4,6-Trijodphenol übergehend. Wird von Zinkstaub (und Natronlauge) in Phenol umgewandelt.

2,3,5-Trichlor-4-Jodphenol $C_6H_2Cl_3JO = C_6HCl_3J.OH$. *B.* Aus Trichlor-p-Aminophenol durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 391). — Nadeln. Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol. Beim Ueberleiten von Chlor entsteht Pentachlorphenol.

Aethyläther $C_8H_6Cl_3JO = C_6HCl_3J.OC_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 60—61° (LAMPERT).

Cyanphenol $C_6H_4(CN).OH$ — siehe Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Nitrosoderivate. Nitrosoderivate entstehen durch Behandeln der Phenole mit salpetriger Säure, durch Zerlegen der Nitrosoderivate des Anilins und seiner Homologen mit Natron und durch Verbinden von Chinonen mit Hydroxylamin:

$$C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO).OH + NH(CH_3)_2.$$
$$C_6H_4.O_2 + NH_3O = C_6H_4(NO).OH + H_2O.$$

Die Nitrosophenole werden durch Oxydationsmittel (NHO_3..) in Nitrophenole übergeführt. Reduktionsmittel ($SnCl_2$) bewirken Umwandlung in Aminophenole. Mit salzsaurem Hydroxylamin werden Dioxime der Chinone erzeugt. $C_6H_4(NO).OH + NH_3O = C_6H_4(N.OH)_2 + H_2O$.

p-Nitrosophenol, Chinonoxim $C_6H_5NO_2 = C_6H_4(NO).OH = O.C_6H_4.N.OH$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin mit verd. Natronlauge (BAEYER, CARO, *B.* 7, 809). Aus Phenol und HNO_2 (BAEYER, CARO, *B.* 7, 967). Bei 12stündigem Stehen einer Lösung von (1 Thl.) Chinon in (300 Thln.) Wasser mit (1 Thl.) salzsaurem Hydroxylamin (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 213). Beim Erwärmen einer wässerigen Phenollösung mit Wasserstoffsuperoxyd und einem Hydroxylaminsalz (WURSTER, *B.* 20, 2632). — *D.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 150 g H_2SO_4 und 400 ccm Wasser in eine auf 7° gehaltene Lösung von 60 g Phenol, 27 g NaOH und 54 g $NaNO_2$ in 1500 ccm Wasser, filtrirt nach 2 Stunden den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Eiswasser und zieht ihn mit Aether aus (BRIDGE, *A.* 277, 85; vgl. STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 360; TER MEER, *B.* 8, 623). — Darstellung von Nitrosophenol aus Nitrosodimethylamin: BAEYER, CARO, *B.* 7, 964. — Schwach bräunlichgrüne Blätter (rhombische Krystalle). Schmelzp.: 126° (BR.). Ziemlich löslich in Wasser, in heifsem leichter als in kaltem, mit hellgrüner Farbe. Scheidet sich daraus, bei raschem Erkalten, in kleinen, fast farblosen Nadeln, bei langsamem in bräunlichgrünen Blättern ab. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton mit grüner Farbe, schwerer in Eisessig und noch schwerer in Kohlenwasserstoffen. Leicht löslich in Alkalien und Erden mit rothbrauner Farbe; wird daraus durch Säuren unverändert als fast weifser, amorpher Niederschlag gefällt. Reines Nitrosophenol lässt sich unverändert aufbewahren, unreines wird schnell braun und dann schwarz. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120—130° unter schwacher Verpuffung. Wird von konc. HNO_3 oder durch ein Gemisch von Kali und rothem Blutlaugensalz zu p-Nitrophenol oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Aminophenol. Ziemlich beständig gegen Alkalien; wird von Säuren sehr leicht zersetzt. Beim Erwärmen mit konc. HCl tritt heftige Zersetzung ein. Löst man Nitrosophenol in überschüssigem Phenol und giebt wenig konc. H_2SO_4 hinzu, so entsteht eine dunkelkirschrothe Lösung, die auf Zusatz von Kali blau wird (LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol entsteht salpetersaures Diazophenol. Salzsäuregas, in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol geleitet, erzeugt Dichloraminophenol, neben Chlorphenol (JÄGER, *B.* 8, 895) und Trichloraminophenol (HIRSCH, *B.* 13, 1908). $C_6H_4(NO)(OH) + 2HCl = C_6H_2Cl_2(NH_2).OH + H_2O$. Uebergiefst man Nitrosophenol mit einer Lösung von Salzsäuregas in Alkoholen, so entstehen Aether des Dichloraminophenols [(z. B. $C_6H_2Cl_2(NH_2).OC_2H_5$)] (JÄGER). Beim Erwärmen von Nitrosophenol

mit Anilinacetat entstehen Oxyazobenzol $C_6H_4(OH)N_2.C_6H_5$, Dianilinochinonanil $C_{24}H_{19}N_3O$ und Azophenin $C_{30}H_{24}N_4$. Ebenso wirkt Toluidin. Erhitzt man Nitrosophenol mit Kali auf 180°, so wird Azophenol $C_{12}H_{10}N_2O_2$ gebildet (JÄGER). Verbindet sich mit unterchloriger Säure.

Salze: TER MEER, *B.* 8, 623. — $Na.C_6H_4(NO)O + 2H_2O$. Rothe, kurze Nadeln (aus Aether oder Aceton). In Wasser äufserst leicht löslich. — Das Kaliumsalz krystallisirt, aus Alkohol oder Aceton, in blaugrünen, dünnen Tafeln oder (in wasserhaltigen?) rothen Krystallen. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grofse, rothe Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Brauner, amorpher Niederschlag oder kleine, violettschwarze Krystalle.

Hypochlorit $C_6H_4ClNO_2 = C_6H_4\langle{}^{O}_{N.OCl}$ (?). *B.* Man versetzt eine kalte Lösung von 1 g Nitrosophenol in 500 g H_2O mit 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,185) und dann mit Chlorkalklösung, bis der Geruch nach ClOH deutlich auftritt (MÖHLAU, *B.* 19, 281). — Feine, gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr unbeständig; verliert schon an der Luft HClO. Scheidet aus KJ Jod ab. Explodirt beim Erwärmen auf 70° oder beim Uebergiefsen mit Vitriolöl. Giebt die Nitrosoreaktion. Alkalien spalten Nitrosophenol ab. Beim Kochen mit schwefesäurehaltigem Wasser erfolgt Zersetzung nach der Gleichung: $C_6H_4ClNO_2 + 2H_2O = C_6H_4O_2$ (Chinon) + ClOH + $NH_2.OH$.

Methyläther $C_7H_7NO_2 = C_6H_4NO_2.CH_3$. *B.* Aus Nitrosophenylsilber, übergossen mit Aether, und CH_3J, in der Kälte (BRIDGE, *A.* 277, 86). Aus Chinon und Methylhydroxylamin (BR.). — Flache, gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Nimmt, in $CHCl_3$ gelöst, direkt Brom auf. Riecht ätherisch.

Polymerer Methyläther $(C_7H_7NO_2)_x$. *B.* Entsteht, neben dem normalen Aether, aus Nitrosophenolnatrium und CH_3J (BRIDGE). — Dunkelrothe Nadeln, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit konc. HNO_3 entsteht 2,4-Dinitrophenol. Mit Sn + HCl entsteht p-Aminophenol.

Chlorid $C_7H_7NO_2Cl_2 = CO\langle{}^{CH\ :\ CH}_{CHCl.CHCl}\rangle C:N.OCH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Nitrosophenolmethyläther in $CHCl_3$ (BRIDGE, *A.* 277, 88). — Rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. Liefert, mit Chinonbromid, HBr und Bromchinon. Beim Kochen mit Alkohol entstehen zwei isomere Chlornitrosophenole.

Bromid $C_7H_7NO_2.Br_2$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125° (BRIDGE).

Aethyläther $C_8H_9NO_2 = C_6H_4NO_2.C_2H_5$. Gelbe Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 30° (BRIDGE).

Benzyläther $C_{13}H_{11}NO_2 = C_6H_4NO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Nitrosophenolsilber und Benzylchlorid; aus Chinon und salzsaurem α-Benzylhydroxylamin. — Gelbe Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63,5° (BRIDGE).

Dichlorderivat $C_{13}H_9Cl_2NO_2 = O.C_6H_2Cl_2:N.O.C_7H_7$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Benzyläthers in $CHCl_3$ (BRIDGE, *A.* 277, 95). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64°.

Dibromderivat $C_{13}H_9Br_2NO_2 = O.C_6H_2Br_2:N.O.C_7H_7$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 68° (BR.).

Acetat $C_8H_7NO_3 = C_6H_4NO_2.C_2H_3O$. Hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 107° (BRIDGE). Geruchlos.

Methylnitrosophenylcarbonat $C_8H_7NO_4 = CH_3O.CO.O.C_6H_4(NO)$. *B.* Aus Nitrosophenolnatrium, Chlorameisensäuremethylester und trockenem Aether (oder $CHCl_3$) (WALKER, *B.* 17, 400). — Gelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in Aether.

Aethylnitrosophenylcarbonat $C_9H_9NO_4 = C_2H_5O.CO.O.C_6H_4(NO_2)$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 109° (WALKER). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether.

2,5-Dinitrosophenol $C_6H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO)_2$.

Methyläther (**p-Dinitrosoanisol**) $C_7H_6N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO)_2$. *B.* Durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Methoxychinondioxim $CH_3O.C_6H_3(N.OH)_2$ mit rothem Blutlaugensalz, in der Kälte (BEST, A. 255, 187). — Goldgelber Niederschlag. Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 94—96°. Etwas löslich in Xylol und in Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w. Rothes Blutlaugensalz oxydirt, in der Wärme, zu p-Dinitroanisol.

Dibromnitrosophenol s. Chinon.

Nitrophenol $C_6H_5NO_3 = C_6H_4(NO_2).OH$. a. ***o-Nitrophenol (flüchtiges).*** *B.* Entsteht, neben p-Nitrophenol, beim Behandeln von Phenol mit verdünnter Salpetersäure

(Hofmann, *A.* 103, 347; Fritzsche, *A.* 110, 150) und beim Eintragen von NO_2 in, mit CS_2 übergossenes, trockenes Phenolnatrium (Schall, *B.* 16, 1901). Beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1870, 231), ebenso aus o-Bromnitrobenzol (Zincke, Walker, *B.* 5, 116) oder beim Kochen von o-Dinitrobenzol mit verdünnter Natronlauge (Laubenheimer, *B.* 9, 1828). o- und p-Nitrophenol entstehen beim Aufkochen einer verdünnten Lösung von Diazobenzolsulfat mit (1 Mol.) Salpetersäure (Nölting, Wild, *B.* 18, 1338). Bei allmählichem Erhitzen auf 80° von o-Aminophenolhydrochlorid mit einer wässerigen Lösung von Na_2O_2 (O. Fischer, Trost, *B.* 26, 3084). — *D.* Man trägt in ein abgekühltes Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) und 4 Thln. Wasser allmählich 1 Thl. Phenol ein, rührt um und trennt nach einiger Zeit das schwere, schwarze Oel von der wässerigen Flüssigkeit. Das Oel wird mit Wasser gewaschen und dann mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Im Destillat befindet sich das o-Nitrophenol, während das p-Nitrophenol im Rückstande bleibt und demselben durch kochendes Wasser entzogen wird (Schmitt, Cook in Kekulé's *Lehrb. d. organ. Chemie*, 3, 40). — Man trägt in ein, auf 0° abgekühltes, Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) und 6 Thln. H_2O allmählich 1 Thl. Phenol ein und destillirt das ausgeschiedene Oel, sowie die mit $NaHCO_3$ neutralisirte, wässerige Flüssigkeit mit Wasser (Neumann, *B.* 18, 3320). — Man erwärmt 4—5 Stunden lang ein Gemisch von 25 g Phenol, 25 g Aethylnitrat, 80 g Wasser und 160 g Vitriolöl auf 150°. Die oberste Schicht wird abgehoben und rektificirt. Ausbeute: 22% o-Nitrophenol und nur 0,5% p-Nitrophenol (Natanson, *B.* 13, 416; vgl. dagegen: Fittig, *B.* 13, 711). — Man leitet salpetrige Säure (aus Stärke und HNO_3) in eine durch Eis gekühlte Lösung von 200 g Phenol in 1 l Aether. Es fällt salpetersaures Diazophenol aus, während o- und p-Nitrophenol gelöst bleiben (Weselsky, *B.* 8, 98). — Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Aromatisch riechend. Schmelzp.: 44,27° (Mills, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Siedep.: 214°. Spec. Gew. = 1,447 (Schröder, *B.* 12, 563); im flüssigen Zustande bei t° = 1,2945—0,001 385.(t — 45,2) — 0,000 0295.(t — 45,2) (R. Schiff, *A.* 223, 263). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *J. pr.* [2] 32, 353. Neutralisationswärme (durch NaOH) = 16,115 Cal. (Alexejew, Werner, *Ж.* 21, 478). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht nur sehr wenig o-Chlornitrobenzol. Uebermangansäure oxydirt zu Dinitrodiphenol $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2$. Mit überschwefelsaurem Ammoniak entsteht Nitrohydrochinon. Stärkere Säure als m- oder p-Nitrophenol.

$NH_4.C_6H_4NO_3$. Scharlachrothe Blätter. Verliert, schon an der Luft, das Ammoniak (Merz, Ris, *B.* 19, 1752). — $Na.C_6H_4NO_3$. Scharlachrothe Blätter (aus 90procentigem Alkohol) (Fritzsche). Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Natron. — $K.\bar{A} + H_2O$ (Post, Mehrtens, *B.* 8, 1552). Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1,682. 1 Thl. Salz löst sich in 6,34 Thln. Wasser von 6° und in 4,76 Thln. Wasser von 15°. Fritzsche fand in dem aus 90procentigem Alkohol krystallisirten Salz nur $^1/_2 H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ und $+ 4H_2O$ (Fr.). — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (Fr.). — $Ba.\bar{A}_2$. Scharlachrothe Tafeln. Spec. Gew. = 2,3301. 1 Thl. Salz löst sich in 108,45 Thln. Wasser von 6° und in 70,403 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Pb(C_6H_4NO_2.O)_2.Pb(OH)_2$. Spec. Gew. = 2,712. 1 Thl. löst sich in 4060,803 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ag.\bar{A}$. Tieforangerother Niederschlag. Spec. Gew. = 2,661. 1 Thl. löst sich in 725,55 Thln. Wasser von 15° (P., M.).

Methyläther $C_7H_7NO_3 = CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren p-Aether, beim Nitriren von Anisol. Aus Nitrophenolsilber und Methyljodid (Brunck, *Z.* 1867, 204). — *D.* Man kocht ein Gemenge von 139 g o-Nitrophenol, 57 g KOH und 142 g Methyljodid (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter 200 mm Ueberdruck (Mühlhäuser, *A.* 207, 237). — Man erhitzt o-Nitrophenolnatrium mit methylschwefelsaurem Natrium und Holzgeist auf 200° (Willgerodt, Ferko, *J. pr.* [2] 33, 153). — Erstarrt bei 0° und schmilzt bei 9°. Siedep.: 265° (Br.); 276,5° bei 734 mm (Mühlhäuser). Spec. Gew. = 1,249 bei 26° (Br.); 1,268 bei 20° (Post, Mehrtens). Giebt, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200°, o-Nitranilin (Salkowski, *A.* 174, 278). Liefert, mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ die Ketone $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$ und $OH.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$.

Aethyläther $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. *D.* Aus dem Kaliumsalz des o-Nitrophenols mit Aethylbromid und Alkohol bei 140—160° (Groll, *J. pr.* [2] 12, 207). — Tiefgelbes Oel. Siedep.: 258° (G.); 267—268° bei 757 mm (Förster, *J. pr.* [2] 21, 343).

Bromäthylnitrophenyläther $C_8H_8BrNO_3 = CH_2Br.CH_2.O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Bei 10 bis 12tägigem Kochen von (10 Thln.) o-Nitrophenolnatrium mit (12 Thln.) Aethylenbromid (Weddige, *J. pr.* [2] 24, 246). Man filtrirt vom ungelösten NaBr und Aethylennitrophenyläther ab, verdampft das Filtrat und kocht den öligen Rückstand mit Soda. Der jetzt erstarrende Bromäthyläther wird abgepresst, in Aether aufgenommen, die ätherische

Lösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Einen etwa noch beigemengten, bei 117° schmelzenden, Körper entfernt man durch Schlämmen mit Alkohol, in welchem der Bromäthyläther rascher zu Boden sinkt. — Grofse, hellgelbe, dicke Prismen. Schmelzp.: 43,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aminoäthylnitrophenyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Entsteht, neben Iminoäthylnitrophenyläther, beim Erhitzen von Bromäthylnitrophenyläther mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf 100—120° (WEDDIGE). Man verdampft den Alkohol und behandelt den Rückstand mit koncentrirter Salzsäure, wobei der Iminoäther zurückbleibt. Das Filtrat fällt man mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag erst aus Aether und dann aus siedendem Benzol um. — Zinnoberrothe, kleine Blättchen (aus Wasser) oder Tafeln (aus Aether, Benzol). Schmelzp.: 72—73°. Schwer löslich selbst in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und in siedendem Benzol. Schwache Base. Die Salze werden schon durch Wasser zerlegt.

Iminoäthylnitrophenyläther $C_{16}H_{17}N_3O_6 = NH(CH_2.CH_2.O.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Siehe Aminoäthylnitrophenyläther; bei der Darstellung dieses Körpers wird zunächst der salzsaure Iminoäthyläther ausgefällt (WEDDIGE). — Der freie Aether bildet in Alkohol leicht lösliche, gelbe Krystalle. — $C_{16}H_{17}N_3O_6.HCl$. Kleine gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 191—192°.

Isobutyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_4H_9O.C_6H_4(NO_2)$. Gelbes Oel. Siedet fast unzersetzt bei 275—280°; spec. Gew. = 1,1361 bei 20° (RIESS, *B.* 3, 780).

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[O.C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Aus o-Nitrophenolnatrium und $C_2H_4.Br_2$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 127). — Kleine, gelblichweifse, dicke Prismen. Schmelzp.: 163° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 201). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol.

Aethylenphenyläther $C_{14}H_{13}NO_4 = C_6H_5O.C_2H_4.OC_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Bromäthylphenyläther $CH_2Br.CH_2O.C_6H_5$ und o-Nitrophenolkalium oder aus Bromäthyl-o-Nitrophenyläther $CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$ und Phenolkalium (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 245). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol.

o-Ameisenäther $C_{19}H_{13}N_3O_9 = CH(O.C_6H_4.NO_2)_3$. *D.* Aus o-Nitrophenolkalium, $CHCl_3$ und Alkohol bei 150° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 26, 445). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Nicht destillirbar.

Orthoessigäther $C_{20}H_{15}N_3O_9 = CH_3.C(O.C_6H_4.NO_2)_3$. *B.* Bei 6—8tägigem Erwärmen von o-Nitrophenolnatrium, gelöst in verdünntem Alkohol, und $CH_3.CCl_3$ (HEIBER, *B.* 24, 3680). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 167—168°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Tri-o-Nitrotriphenylphosphat $C_{18}H_{12}N_3PO_{10} = PO_4(C_6H_4.NO_2)_3$. *B.* Aus o-Nitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). — Dünne Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Wasser, Soda, Aether und kaltem Alkohol.

Acetat $C_8H_7NO_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4(NO_2)$. *D.* Aus o-Nitrophenolnatrium und Acetylchlorid (BÖTTCHER, *B.* 16, 1934). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 40—41°. Siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 253°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Aethylnitrophenylcarbonat $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.CO_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus o-Nitrophenol, KOH, Alkohol und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* 19, 2268). — Gelbes Oel. Siedet, unter starker Zersetzung, bei 275—285°.

Methylphenylcarbamidsäurenitrophenylester $C_{14}H_{12}N_2O_4 = CH_3.N(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.NO_2$. Seideglänzende, monokline (JENSSEN, *B.* 24, 2109) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2108). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

o-Nitrophenyldiphenylcarbamat $C_{19}H_{14}N_2O_4 = N(C_6H_5)_2.CO_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus $N(C_6H_5)_2.COCl$ und dem Kaliumsalz des o-Nitrophenols (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2122). — Feine, gelbe Nadeln (Schmelzp.: 114°), die sich bald in diamantglänzende, monokline (LEPPLA, *B.* 20, 2123) Krystalle umwandeln und dann bei 112° schmelzen. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, in heifsem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Ligroïn.

o-Nitrophenoxylessigsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus o-Nitrophenolnatrium und chloressigsaurem Natrium (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 283). Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, aus $C_6H_5.OCH_2.CO_2H$ und HNO_3 (von 44° B.), in der Kälte (PRATESI, *G.* 21 [2] 403). — *D.* Man löst (1 Mol.) o-Nitrophenol, (1 Mol.) Chloressigsäure und (genau 2 Mol.) NaOH in möglichst wenig Wasser und erhitzt die Lösung, am Kühler, 10—11 Stunden lang auf dem Wasserbade. Man lässt erkalten, fällt die filtrirte Lösung

mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus salzsäurehaltigem Wasser um (THATE, *J. pr.* [2] 29, 148). — Spiefsige Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.: 156,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser. Wird, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, nicht verändert. Wird von Natriumamalgam der Reihe nach zu Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Aminophenoxylessigsäure reducirt. Letztere Säure entsteht ausschliefslich bei der Reduktion mit Essigsäure und Eisenfeile, während man mit Sn + HCl daneben noch Chloraminophenoxylessigsäure erhält. — $Na.C_8H_6NO_5 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schwach gelbe, sehr feine Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Smaragdgrüne, breite, sehr dünne Prismen.

Methylester. Schmelzp.: 58° (DUPARC, *B.* 20, 1944).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_5.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 49° (DUPARC). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***m-Nitrophenol.*** *B.* Aus m-Nitranilin und salpetriger Säure (BANTLIN, *B.* 11, 2100; vgl. *B.* 7, 179). — *D.* Man löst m-Nitranilin in so viel verdünnter H_2SO_4, dass beim Abkühlen ein dicker Brei des Sulfates entsteht, und fügt, unter guter Kühlung, so lange Kaliumnitritlösung hinzu, bis alles gelöst ist. Man verdünnt dann mit verdünnter H_2SO_4 (auf 10 g Nitranilin $1^1/_2$ l Säure von 1:10), kocht und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus (B.). Man verdunstet den Aether, kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure (1:1) aus, lässt die Lösung auf 40—50° erkalten und filtrirt (HENRIQUES, *A.* 215, 323). — Dicke, schwefelgelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 194° bei 70 mm. Destillirt nicht unzersetzt bei gewöhnlichem Druck. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Neutralisationswärme (durch Natron) = 11,440 Cal. (ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 479). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 353. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in verdünnten Säuren. Leicht löslich in heifsem $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn (LOBRY, *B.* 2, 216). Liefert, beim Nitriren, drei Dinitrophenole. — $Na.C_6H_4NO_3 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Orangefarbene, dünne Nadeln (ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 479). — $K.C_6H_4NO_3 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1,691 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 8,29 Thln. Wasser von 6° und in 6,15 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Spec. Gew. = 2,343 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 57,57 Thln. Wasser von 6° und in 46,62 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $(C_6H_4NO_2.O)Pb(OH)$. Orangerother, flockiger Niederschlag. Spec. Gew. = 2,694 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 7406,17 Thln. Wasser von 15° (P., M.).

Verbindung mit m-Nitrotrimethylanilin. $C_{15}H_{17}N_3O_5 + 3H_2O = C_6H_4(NO_2)O.N(CH_3)_3.C_6H_4(NO_2) + 3H_2O$. Grofse, orangerothe Tafeln. Schmelzp.: 62° (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1946). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methyläther $C_7H_7NO_3 = CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. Platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 38°; Siedep.: 258° (i. D.) (BANTLIN). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200°, kleine Mengen von m-Nitrophenol, aber kein Nitranilin (SALKOWSKI, *B.* 12, 156).

Aethyläther $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. Schmelzp.: 34°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 264°; bei 169° unter einem Druck von 70 mm (BANTLIN). Siedep.: 284°; 190° bei 100 mm (PH. WAGNER, *J. pr.* [2] 32, 71).

Bromäthyläther $C_8H_8BrNO_3 = CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus (1 Mol.) m-Nitrophenolnatrium und Aethylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 255). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 39°.

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[O.C_6H_4(NO_2)]_2$. Schmelzp.: 139° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 201).

Methylphenylcarbamidsäurenitrophenylester $C_{14}H_{12}N_2O_4 = CH_3.N(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2109).

Diphenylcarbamidsäure-m-Nitrophenylester $C_{19}H_{14}N_2O_4 = (C_6H_5)_2N.CO_2.C_6H_4.NO_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2111).

c. ***p-Nitrophenol.*** *B.* Beim Nitriren von Phenol, neben o-Nitrophenol. Bildet sich vorzugsweise bei niederer Temperatur; je mehr das Gemisch von Phenol und verdünnter Salpetersäure sich erhitzt, desto mehr entsteht o-Nitrophenol (GOLDSTEIN, *Ж.* 10, 353). p-Nitrophenol entsteht ferner beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 231), ebenso aus $p-C_6H_4Br(NO_2)$ (RICHTER). Beim Kochen von p-Nitranilin mit koncentrirter Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 77). — *D.* Siehe o-Nitrophenol. Zur Reinigung löst man das rohe p-Nitrophenol in heifsem Wasser, filtrirt die Lösung, wenn sie lauwarm ist, erhitzt dann zum Kochen und setzt Sodalösung hinzu, solange noch Aufbrausen erfolgt. Beim Eindampfen krystal-

lisirt saures Natriumnitrophenylat (SALKOWSKI, *A.* 174, 280). Man reinigt das p-Nitrophenol durch Umkrystallisiren aus koncentrirter, heifser Salzsäure (KOLLREPP, *A.* 234, 2). — Farblose Nadeln oder monokline Säulen. Dimorph (LEHMANN, *J.* 1877, 549). Schmelzp.: 114° (WAGNER, *B.* 7, 77); 111,41° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Siedet fast unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von o-Nitrophenol). Spec. Gew. = 1,468 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563); im flüssigen Zustande bei t° = 1,2809 — $0,0_395$. (t — 114) (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). Neutralisationswärme (durch Natron) = 12,820 Cal. (ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 479). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 353. In Wasser nicht unbeträchtlich löslich, sehr leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ treibt es rascher CO_2 aus als o-Nitrophenol, und dieses wieder rascher als m-Nitrophenol. Liefert, mit HCl und $KClO_3$, erst o-Chlornitrophenol, dann Dichlornitrophenol und mit noch mehr $KClO_3$: Chloranil (KOLLREPP, *A.* 234, 12).

Salze: FRITZSCHE, *A.* 110, 155; POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552. — Salze: des $N(CH_3)_4.OH$ s. Bd. I, 1121 (LOSSEN, *A.* 181, 374); — $N(C_2H_5)_4.OH$ S. 1128 (L., *A.* 181, 374). — $N(CH_3)(C_2H_5)_3.OH$ S. 1127 (L., *A.* 181, 374). — $N(CH_3)_2(C_2H_5)_3.OH$ S. 1127 (L., *A.* 181, 374). — $Na.C_6H_4(NO_2)O + 4H_2O$. Gelbe Tafeln; geht, beim Liegen an der Luft, in $Na.\bar{A} + 2H_2O$ über. Das Salz ist unlöslich in Natronlauge (Abscheidung von p-Nitrophenol aus Lösungen). Versetzt man das Salz mit Essigsäure, so erhält man orangegelbe Prismen des Salzes $Na.C_6H_4(NO_2)O + C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ (FR.). SALKOWSKI beobachtete die Bildung des sauren Salzes auch beim Neutralisiren des p-Nitrophenols mit Soda. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Goldgelb. Spec. Gew. = 1,652 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 21,55 Thln. Wasser von 6°; in 13,33 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $K.C_6H_4(NO_2)O + C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ (FR.). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FR.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$ und $+ 8H_2O$ (FR.). — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (FR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Braungelbe Tafeln oder monokline Prismen. Spec. Gew. = 2,322 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 97,03 Thln. Wasser von 6°; in 75,73 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ba.(C_6H_4.NO_2.O)_2 + 2C_6H_5(NO_2)O + 4H_2O$ (FR.). — $(C_6H_4.NO_2.O)Pb(OH) + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,682 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 5719,06 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $2Pb(C_6H_4NO_2.O)_2 + C_6H_5(NO_2)O$ (FR.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (FR.); hält $2H_2O$ (P., M.). 1 Thl. löst sich in 303,73 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ag.\bar{A} + C_6H_5(NO_2)O + H_2O$ (FR.).

Methyläther $C_7H_7NO_3 = CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus p-Chlornitrobenzol, KOH und Holzgeist (WILLGERODT, *B.* 14, 2632), neben p-Dichlorazoxybenzol und p-Nitrophenol. Man verfährt wie bei der Darstellung des Aethyläthers, d. h. kocht 3—4 Tage lang ein Gemisch von 100 ccm Holzgeist, 50 ccm Wasser, 5 g $p-C_6H_4Cl.NO_2$ und 1,7 g KOH (WILLGERODT, *B.* 15, 1004). Aus p-Nitrophenol, KHO, CH_3J und Holzgeist, im Rohr, bei 100° (SKRAUP, *M.* 6, 761). — Grofse, rhombische Säulen. Schmelzp.: 51° (POST, MEHRTENS). Schmelzp.: 54° (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 33, 153). Siedep.: 258—260° (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Spec. Gew. = 1,233 bei 20° (P., M.). Giebt, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200°, p-Nitranilin.

Aethyläther $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von Phenetol mit rauchender Salpetersäure (HALLOCK, *Am.* 1, 271). — *D.* Man kocht 36 Stunden lang ein Gemisch von 100 ccm Alkohol (96%), 50 ccm H_2O, 10 g p-Chlornitrobenzol und 3,5 g KOH, fällt mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser. Zunächst geht $C_6H_4Cl(NO_2)$ und dann Nitrophenyläthyläther über. Zurück bleiben Dichlorazoxybenzol und (in der alkalischen Flüssigkeit gelöst) p-Nitrophenol (WILLGERODT, *B.* 15, 1002). — Prismen. Schmelzp.: 57—58° (FRITZSCHE, *A.* 110, 166); 60° (WILLGERODT, FERKO). Siedep.: 283° bei 758 mm (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 331).

Bromäthyläther $C_8H_8BrNO_3 = CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus p-Nitrophenolnatrium und Aethylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 254). — Lange Nadeln oder dreiseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether und Benzol.

Aminoäthyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = NH_2.CH_2.CH_2.OC_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Behandeln des Bromäthyläthers $C_2H_4Br.OC_6H_4(NO_2)$ mit alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE). — Gelbe, glänzende Schuppen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 108—109°.

Isobutyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = (CH_3)_2.CH.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. Dunkelbraunes Oel. Siedet unter starker Zersetzung bei 285—290°; spec. Gew. = 1,1046 bei 20° (RIESS, *B.* 3, 780).

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[C_6H_4(NO_2)O]_2$. *B.* Aus Aethylenbromid und p-Nitrophenolnatrium (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 127). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 142 bis 143°.

o-Ameisenäther $C_{19}H_{13}N_3O_9 = CH(O.C_6H_4.NO_2)_3$. *D.* Aus p-Nitrophenolkalium, $CHCl_3$ und Alkohol bei 150° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 26, 446). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 232°.

Phenyläther $(C_6H_4.NO_2)_2O$ (?) — siehe S. 656.

p-Nitrophenylphosphorsäure $C_6H_6NPO_6 = (OH)_2.PO.OC_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Eintragen von Phenylphosphorsäure in gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (RAPP, *A.* 224, 159). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, verdampft auf dem Wasserbade, unter Zusatz von Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 112°. Unlöslich in kaltem Wasser und Eisessig, löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol und in heifsem Wasser. Liefert, beim Behandeln mit koncentrirter HNO_3, in der Wärme, Pikrinsäure.

p-Dinitrodiphenylphosphorsäure $C_{12}H_9N_2PO_8 = OH.PO(O.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von Diphenylphosphorsäure in gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (RAPP, *A.* 224, 161). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133,5°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit verd. HNO_3. Durch HCl oder Kali wird p-Nitrophenol abgespalten.

Aethylester $C_{14}H_{13}N_2PO_8 = C_2H_5O.PO(O.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Tri-p-Nitrotriphenylphosphat $PO(O.C_6H_4.NO_2)_3$ mit Alkohol (RAPP, *A.* 224, 164). — Nadeln. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

Tri-p-Nitrotriphenylphosphat $C_{18}H_{12}N_3PO_{10} = (C_6H_4.NO_2)_3PO_4$. *B.* Aus p-Nitrophenol und PCl_5, neben wenig p-Chlornitrobenzol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). Beim Eintragen von Triphenylphosphat in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (RAPP, *A.* 224, 162) (Darstellung). Aus p-Nitrophenolkalium und $POCl_3$ (RAPP). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (E., L.); 155° (R.). Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in Sodalösung, kaltem Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Liefert, bei längerem Kochen mit Alkohol, den Aethylester der Dinitrodiphenylphosphorsäure.

Methansulfonsäure-p-Nitrophenylester $C_7H_7NSO_5 = CH_3.SO_3.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Man versetzt eine gekühlte Lösung von 5 g Methansulfonsäurephenylester in 12 g Vitriolöl mit 23 g KNO_3, gelöst in 10 g Vitriolöl und giefst, nach einem Tage, in Wasser (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 247). — Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

p-Nitrophenylacetat $C_8H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).O.C_2H_3O$. Breite Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 81—82° (GRANDMOUGIN, NÖLTING, MICHEL, *B.* 25, 3336). Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether u. s. w.

Methylphenylcarbamidsäure-p-Nitrophenylester $C_{14}H_{12}N_2O_4 = CH_3.N(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.NO_2$. Krystalle. Schmelzp.: 69—70° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2109). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diphenylcarbamidsäure-p-Nitrophenylester $C_{19}H_{14}N_2O_4 = (C_6H_5)_2N.CO_2.C_6H_4.NO_2$. Feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2111).

p-Nitrophenoxylessigsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2.H$. *B.* Aus p-Nitrophenolnatrium und Natriumchloracetat (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 290). Entsteht, neben dem o-Nitroderivat, aus Phenylätherglykolsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$ und HNO_3 (von 44° B.), in der Kälte (PRATESI, *G.* 21 [2] 403). — Blassgelbe Blättchen. Schmelzp.: 183°. In heifsem Alkohol viel schwerer löslich als p-Nitrophenol. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Citronengelbe Schuppen. — $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Kleine, blaue Nadeln.

Tri-p-Nitrophenylcyanurat $C_{21}H_{12}N_6O_9 = (CNO.C_6H_4.NO_2)_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 g Triphenylcyanurat in 8 ccm rothe, rauchende Salpetersäure (OTTO, *B.* 20, 2236). — Gelbliche Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 94°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser und in verdünntem Alkohol. Liefert mit Sn und HCl Cyanursäure. Beim Erhitzen mit HCl entstehen p-Nitrophenol und Cyanursäure.

Benzolsulfonsäurenitrophenylester $C_{12}H_9NSO_5 = C_6H_5.SO_3.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Eintragen von Benzolsulfonsäurephenylester in ein Gemisch aus gleichen Theilen HNO_3 (spec. Gew. = 1,35) und H_2SO_4; aus p-Nitrophenol, Benzolsulfonsäurechlorid und $ZnCl_2$ (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 70). — Krystalle. Schmelzp.: 82°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrophenol $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.OH$. a. ***2,3-Dinitrophenol.*** *B.* und *D.* Siehe 2,5-Dinitrophenol (BANTLIN, *B.* 11, 2104). Der Methyläther dieses (?) Dinitrophenols entsteht beim Behandeln des Dinitro-p-Anisidins $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ (Schmelzp.: 182°) mit Aethylnitrit (WENDER, *G.* 19, 222). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser), dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Giebt, beim Nitriren, 2,3,6-Trinitrophenol und Styphninsäure. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe

Nadeln. In Alkohol schwerer löslich als das Salz des 3,4- und des 3.5-Dinitrophenols. — Ba.Ā$_2$. Goldgelbe, flache Nadeln oder braungelbe Warzen (WENDER). In Alkohol und Wasser schwerer löslich als das Salz des (a)-o- und des (s)-m-Dinitrophenols.

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose, dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118° (B., *B.* 11, 2105). Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Ligroïn. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190°, 2-Amino-3-Nitrophenylmethyläther (Schmelzp.: 76°).

b. ***2,4-Dinitrophenol.*** *B.* Beim Nitriren von Phenol (LAURENT, *A.* 43, 213), und zwar sowohl aus p- als aus o-Nitrophenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322). Aus Pikrinsäure durch Reduktion derselben zu Dinitroaminophenol und Behandeln des Letzteren mit Aethylnitrit (GRIESS, *A.* 113, 210). Beim Kochen von Chlor-2,4-Dinitrobenzol mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232) Bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Anissäure entsteht Dinitrophenylmethyläther (s. d.). Bei anhaltendem Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Salpetersäure entsteht etwas 2,4-Dinitrophenol (SACHSSE, *A.* 188, 145). Bei längerem Kochen von 2,4-Dinitranilin mit Kalilauge (WILLGERODT, *B.* 9, 979). Entsteht, in kleiner Menge, neben 2,6-Dinitrophenol, beim Behandeln von m-Dinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge (HEPP, *A.* 215, 355). — *D.* Man bringt 200 g Phenol in 400 g auf 110° erhitzte Schwefelsäure (von 66° B.), erhitzt 5 Stunden lang auf 130—140°, gieſst dann 600 ccm H_2O hinzu und hierauf langsam, so dass die Temperatur nicht über 40—50° steigt, 1375 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,197). Man lässt 24 Stunden stehen und erhitzt dann drei Tage lang, auf dem Wasserbade, langsam steigend. Man filtrirt, nach dem Erkalten, und kocht den Niederschlag zweimal mit je 2 l Wasser aus (REVERDIN, HARPE, *Privatmitth.*; vgl. KOLBE, *A.* 147, 67).

Gelblich weiſse, rechtwinklige, gestreifte Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°. 111,58° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 354. Lässt sich, in kleinen Mengen, unzersetzt sublimiren. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen leichter als 2,6-Dinitrophenol. Löslich in 21 Thln. siedendem Wasser; in 197 Thln. Wasser von 18°; in 7261 Thln. Wasser von 0° (GRUNER, *Z.* 1868, 212). Bei 19,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 6,13 Thle., 100 Thle. Alkohol 3,9 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Leicht löslich in warmem Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Schwefelammonium zu Nitroaminophenol und von HJ zu Diaminophenol reducirt. Cyankalium erzeugt Metapurpursäure. Mit HCl und $KClO_3$ entsteht Chloranil.

Salze: HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* 167, 92. — Na.Ā + H_2O. — K.Ā + H_2O. Dunkelgelbe Prismen. Spec. Gew. = 1,778 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 70,31 Thln. von 6°; in 41,54 Thln. von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1554); in 59,2 Thln. von 7° (HÜBNER, SCHNEIDER). Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ in hellgelben, sechsseitigen, prismatischen Nadeln (H., SCH.). — Mg.Ā$_2$ + 12H_2O und + 9H_2O. — Ba.Ā$_2$ + 7H_2O. Lange, goldgelbe Nadeln. Krystallisirt auch mit 6H_2O in feinen, hellgelben Nadeln und mit 5H_2O in orangerothen Prismen. Löst sich in 320 Thln. Wasser von 7°, leicht in heiſsem Wasser und in siedendem, 90 procentigem Alkohol (H., SCH.). POST und MEHRTENS erhielten ein Salz mit 4H_2O in monoklinen Krystallen vom spec. Gew. = 2,439 bei 20°, von dem 1 Thl. sich in 320,5 Thln. Wasser von 6° und in 200,9 Thln. Wasser von 15° löste. — $C_6H_3(NO_2)_2O.Pb(OH) + 2H_2O$. Lange, goldgelbe Spieſse. Spec. Gew. = 2,817 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 1260,24 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — Mn.Ā$_2$ + 5H_2O (GRUNER). — Ni.Ā + 8H_2O (G.). — Ag.Ā + H_2O (G.). Spec. Gew. = 2,755 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 270,03 Thln. Wasser von 15° (P., M.).

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 182.

Methyläther (Dinitroanisol) $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Anisol oder auf Anissäure (CAHOURS, *A.* 69, 236). — *D.* Man löst Chlor-2,4-Dinitrobenzol in Holzgeist und fügt die äquivalente Menge KOH, in Holzgeist gelöst, hinzu (WILLGERODT, *B.* 12, 763). — Lange, blassgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 88° (POST, MEHRTENS). Spec. Gew. = 1,341 bei 30°. Löst sich in 64,2 Thln. Alkohol (von 95 Volumprocenten) bei 21° (SALKOWSKI). Geht, beim Erhitzen mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,93) auf 200°, in 2,4-Dinitranilin über. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Holzgeist und Dinitrophenolkalium.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Aethylphenyläther und rauchender Salpetersäure (CAHOURS, *A.* 74, 315). Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol und alkoholischem Kali (MAIKOPAR, *B.* 6, 564). — *D.* Man löst 10 Thle. Chlor-2,4-Dinitrobenzol in Alkohol und fügt eine Lösung von 28 Thln. KHO in Alkohol (von etwa 40%) hinzu (WILLGERODT, *B.* 12, 764; vgl. AUSTEN, *B.* 8, 666). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86—87°. 1 Thl. löst sich in 64 Thln. Alkohol (von 90%) bei 21° (SALKOWSKI, REHS, *B.* 7, 371).

Normalpropyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_3H_7O.C_6H_3(NO_2)_2$ (WILLGERODT). Oelig.

Isoamyläther $C_{11}H_{14}N_2O_5 = C_5H_{11}O.C_6H_3(NO_2)_2$. Flüssig (W.).

Allyläther $C_9H_8N_2O_5 = C_3H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46—47° (W.).

Glycerinäther $C_9H_{10}N_2O_7 = (OH)_2C_3H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol, Glycerin und (1 Mol.) Kalilauge (W.). — Krystalle. Schmilzt gegen 83°.

Phenyläther $C_{12}H_8N_2O_5 = C_6H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol, gelöst in CS_2, und Phenolkalium (W.; vgl. MAIKOPAR, *B.* 6, 564). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Nitrophenyläther $C_{12}H_7N_3O_7 = C_6H_3(NO_2)_2O.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitrophenyläther.*** *B.* Aus o-Nitrophenolkalium und Chlor-2,4-Dinitrobenzol bei 150—160° (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* 17, 1765). — Prismen. Schmelzp.: 119°. Wird durch Kalilauge langsam verseift.

b. ***p-Nitrophenyläther.*** *B.* Aus p-Nitrophenolkalium und Chlor-2,4-Dinitrobenzol (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* 17, 1765). — Dünne, sechsseitige Täfelchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Dinitrophenyläther $C_{12}H_6N_4O_9 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2O$. *D.* Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrophenolkalium (WILLGERODT, *B.* 13, 887). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 195°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Eisessig, Benzol und $CHCl_3$. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in 2,4-Dinitrophenol über.

Methansulfonsäure-2,4-Dinitrophenylester $C_7H_6N_2SO_7 = CH_3.SO_3.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 5 g Methansulfonsäurephenylester in 12 g Vitriolöl mit 6,1 g KNO_3 in 25 g Vitriolöl (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 248). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—84°.

2,4-Tetranitrodiphenylcarbonat $C_{13}H_6N_4O_{11} = [C_6H_3(NO_2)_2]_2CO_3$. *B.* Beim Eintragen von Diphenylcarbonat in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 407). — Hellgelbe Warzen. Schmelzp.: 125,5°. Fast unlöslich in absolutem Aether, sehr leicht löslich in Benzol. Zerfällt, bei langem Kochen mit Wasser, in CO_2 und 2,4-Dinitrophenol. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 120—150° entsteht Aethyldinitrophenyläther.

2,4-Dinitrophenylätherglykolsäure $C_8H_6N_2O_7 = C_6H_3(NO_2)_2O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 25 g Phenylätherglykolsäure in 82 ccm stark abgekühlte HNO_3 (48° B.) (PRATESI, *G.* 22 [1] 213). — Grofse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 147—148°. 1 Thl. löst sich bei 21° in 353 Thln. Wasser. Unlöslich in Benzol. — $NH_4.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3{}^1/_2H_2O$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Schwer löslich.

Methylester $C_9H_8N_2O_7 = C_8H_5N_2O_7.CH_3$. Schmelzp.: 73° (PRATESI).

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_8H_5N_2O_7.C_2H_5$. Schmelzp.: 77—78° (PRATESI).

Amid $C_8H_7N_3O_6 = C_6H_3(NO_2)_2O.CH_2.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 182—184° (PRATESI).

Metapurpursäure $C_7H_5N_3O_4$. *B.* Trägt man in eine, auf 70° erwärmte, Lösung von 2 Thln. Cyankalium allmählich eine koncentrirte wässerige oder verdünnte alkoholische Lösung von 1 Thl. 2,4-Dinitrophenol ein, so scheidet sich metapurpursaures Kalium aus (PFAUNDLER, OPPENHEIM, *Z.* 1865, 470). $C_6H_4(NO_2)_2O + 2CNH + H_2O = C_7H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$ (SOMMARUGA, *A.* 157, 335). — Das Kaliumsalz $K.C_7H_4N_3O_4$ (bei 100°) bildet undeutliche, braunrothe Krystalle mit grünem Metallglanze. Es löst sich sehr leicht in Wasser und giebt mit $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$ braune Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein dunkelrother, grünglänzender Niederschlag.

c. ***2,5-(p)-Dinitrophenol*** (γ). *B.* Entsteht, neben 3,4- und 2,3-Dinitrophenol, beim Erwärmen von 3-Nitrophenol mit gleich viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (BANTLIN, *B.* 8, 21). Nach dem Erkalten wird das Produkt abgegossen, mit kaltem Wasser gewaschen und an Baryt gebunden. Die trockenen Baryumsalze werden mit Alkohol (von 95%) ausgekocht, wobei das Salz des 2,3-Dinitrophenols ungelöst bleibt (BANTLIN, *A.* 215, 324). Die in Lösung gegangenen Salze des 2,5- und 3,4-Dinitrophenols trennt man durch Wasser. Oder man stellt die freien Säuren dar und destillirt mit Wasser, wobei 2,5-Dinitrophenol überdestillirt (BANTLIN, *B.* 11, 2102). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol und in Aether leicht löslich. Giebt beim Nitriren: β- und γ-Trinitrophenol und Styphninsäure (Trinitroresorcin). — $K.C_6H_3(NO_2)_2O + 2H_2O$. Dicke, hellrothe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ und $+ 2H_2O$.

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Flache, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 96°; siedet unzersetzt über 360° (BANTLIN, *B.* 11, 2105). Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170°, in 2,5-Dinitranilin über (HENRIQUES, *A.* 215, 339).

Aethyläther $C_8H_8N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Trinitroazoxyphenetol, beim Eintragen von p-Azophenetol $[C_6H_4(OC_2H_5)N]_2$ in rauchende Salpetersäure (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 335). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol); lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 85°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

d. ***2,6-(β)-Dinitrophenol.*** *B.* Beim Nitriren von 3-Nitrosalicylsäure, neben Dinitrosalicylsäure (ADLERSKRON, SCHAUMANN, *B.* 12, 1346). Bei der Oxydation von m-Dinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge (HEPP, *A.* 215, 354). Entsteht, neben 2,4-Dinitrophenol, beim Erwärmen von o-Nitrophenol mit etwas mehr als ebensoviel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* 167, 100). Das Produkt der Einwirkung wird auf 0° abgekühlt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt, solange noch o-Nitrophenol übergeht. Den Rückstand bindet man an Baryt und kocht die Baryumsalze mit 90procentigem Alkohol aus. 2,4-Dinitrophenolbaryum ist darin ziemlich leicht löslich, das 2,6-Salz nur spurenweise. Die Mutterlauge der Ba-Salze zerlegt man mit K_2CO_3 und erhält zunächst reines 2,4-Kaliumsalz. Das Filtrat hiervon erwärmt man auf 40—50° und erhält dann durch $BaCl_2$ einen Niederschlag von 2,6-Baryumsalz (SALKOWSKI, *A.* 174, 271). — Hellgelbe, kurze, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63—64°; 61,78° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren. Verflüchtigt sich schwerer mit Wasserdämpfen als 2,4-Dinitrophenol. Löst sich in kaltem Wasser, etwas mehr als 24-Dinitrophenol, aber in kochendem Wasser ist 2,4-Dinitrophenol löslicher. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und siedendem Alkohol. Wird durch überschüssige Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt. Die Salze krystallisiren mit einem bestimmten Wassergehalt, während die Salze des 2,4-Dinitrophenols sich in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbinden. — Schwächere Säure als 2,4-Dinitrophenol (POST, MEHRTENS).

$Na.C_6H_3(NO_2)_2O + 3H_2O$. Hochrothe, feine, lange Nadeln. — $K.\bar{A}$. Platte, rothe Nadeln. Löslich in 59,8 Thln. Wasser von 6°. Spec. Gew. = 1,757 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 61,14 Thln. Wasser von 6°; in 47,19 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Platte, goldgelbe Nadeln. Löslich in 555 Thln. Wasser von 7°; fast unlöslich in kochendem Alkohol (von 90%). Spec. Gew. = 2,406 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 604,88 Thln. Wasser von 6°; in 558,83 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Pb.\bar{A}_2.PbO$. Spec. Gew. = 2,807 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 2705,81 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ag.\bar{A}$. Spec. Gew. = 2,733 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 309,29 Thln. Wasser von 6°; in 288,62 Thln. von 15° (P., M.). Dunkelrothe, breite Nadeln (KUMPF, *A.* 224, 16). Löst man das Salz in viel heifsem Wasser, so krystallisirt es beim Erkalten, mit $1H_2O$, in hellrothen Nadeln (K.).

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 116°. Löslich in 110 Thln. Alkohol von 95 Volumprocenten bei 21° (SALKOWSKI, *A.* 174, 273). Schmelzp.: 118°; spec. Gew. = 1,319 bei 20° (POST, MEHRTENS). Giebt, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 130°, 2,6-Dinitranilin (SALKOWSKI).

Aethyläther $C_8H_8N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 57—58° (SALKOWSKI).

e. ***3,4-Dinitrophenol.*** *B.* und *D.* Siehe 2,5-Dinitrophenol (BANTLIN, *B.* 11, 2104). — Farblose, lange, seideglänzende Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Schmelzp.: 134°. Schmilzt unter Wasser bei 50—60° und bleibt dann lange flüssig. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt beim Nitriren 3,4,6- und δ(?)-Trinitrophenol und Styphninsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothe, sehr leicht lösliche Nadeln.

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 70° (B., *B.* 11, 2105). Mit Wasserdampf weniger leicht flüchtig als der Methyläther des 3,5-Dinitrophenols. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190°, 3-Amino-4-Nitrophenylmethyläther.

f. ***3,5-m-Dinitrophenol.*** *B.* Durch Erhitzen des entsprechenden Methyläthers (s. u.) mit konc. HCl auf 170—180° (LOBRY, *R.* 9, 209). — Seideglänzende Blättchen (aus verd. HCl). Schmelzp.: 122°.

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$. *B.* Beim Kochen von 1,3,5-Trinitrobenzol mit einer Lösung von Natrium in absol. Holzgeist (LOBRY). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 105°.

Trinitrophenol $C_6H_3N_3O_7 = C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Die Konstitution der Trinitrophenole ergiebt sich aus der Konstitution der Mono- und Dinitrophenole, aus denen die Trinitrophenole entstehen, und daraus, dass einige Trinitrophenole, durch Oxydation, in ein Trinitroderivat des Resorcins übergehen.

a. ***2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure).*** *B.* Wurde zuerst beobachtet bei der Einwirkung von HNO_3 auf Indigo (WOULFE [1771]; HAUSSMANN, *Journ. de phys. et*

de chimie [1788]; WELTER, *A. ch.* [1] 29, 301 [1799]; FOURCROY, VAUQUELIN, *Gehlen's Journ. f. Chem. u. Physik* 2, 231; CHEVREUL, *A. ch.* [1] 72, 113; LIEBIG, *Schweiger's Journ. f. Chem. u. Physik* 49, 373; 51, 374; *P.* 13, 191; 14, 466; *A. ch.* [2] 37, 286; *A.* 9, 82; DUMAS, *A.* 9, 80; 39, 350). Bei der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Phenol, p- und o-Nitrophenol (aber nicht auf m-Nitrophenol) und verschiedene andere Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren des Phenols (LAURENT, *A.* 43, 219). Bei anhaltendem Kochen von Salicin (PIRIA, *A.* 56, 63), Cumarin (DELANDE, *A.* 45, 337), Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 6; 65, 234), Seide (WELTER), dem Harze der Xanthorrhoea hastilis (STENHOUSE, *A.* 57, 88; 66, 243) mit Salpetersäure. Beim Behandeln von 1,3,5-Trinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Soda (HEPP, *A.* 215, 352). — *D.* Aus Phenol und Salpetersäure. Wegen der überaus heftigen Einwirkung starker Säure auf Phenol arbeitet man zunächst mit schwacher Salpetersäure und giebt erst zuletzt stärkere Säure hinzu oder besser: man löst Phenol in konc. H_2SO_4 und behandelt die Phenolsulfonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35). Man verbraucht dann auf 1 Mol. Phenol nur 4—5 Mol. Salpetersäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). — Xanthorrhoeaharz giebt, beim Behandeln mit mäfsig starker Salpetersäure, die Hälfte seines Gewichtes an Pikrinsäure (vgl. LEA, *J.* 1858, 415; WITTSTEIN, *J.* 1875, 427). — Zur Reinigung kleiner Mengen Pikrinsäure führt man dieselbe in das schwer lösliche Kaliumsalz über. Gröfsere Mengen neutralisirt man mit Sodalösung und trägt in die heifse filtrirte Lösung Soda ein, wodurch das Natriumsalz ausgefällt wird. Man zerlegt dieses durch verdünnte Schwefelsäure (LEA, *J.* 1861, 635).

Hellgelbe Blätter (aus Wasser); citronengelbe, rhombische Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 122,5° (KÖRNER, *J.* 1867, 616); 121,08° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Spec. Gew. = 1,813 (RÜDORFF, *B.* 12, 251); = 1,763 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Molekularbrechungsvermögen = 84,41 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Na-Salzes: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 354; *Ph. Ch.* 1, 77, 81. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt, verpufft bei raschem Erhitzen. Schmeckt sehr bitter. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,626 Thle.; bei 15° 1,161 Thle.; bei 20° 1,225 Thle.; bei 26° 1,380 Thle.; bei 77° 3,89 Thle. Säure (MARCHAND, *J.* 1847/48, 539). Leicht löslich in Alkohol, Aether. Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8—10% Pikrinsäure (FRITZSCHE). Beim Kochen von Pikrinsäure mit Chlorkalklösung entstehen Chlorpikrin und Chloranil. PCl_5 erzeugt Chlortrinitrobenzol. Brom erzeugt bei 170° 2-Brom-4,6-Dinitrophenol und Bromanil. Durch Reduktionsmittel (Schwefelammonium u. s. w.) wird Aminodinitrophenol gebildet; Zinnchlorür oder HJ liefern Triaminophenol. Mit Cyankalium entsteht Isopurpursäure. Zersetzt sich, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, unter Abscheidung von NH_3. Färbt Wolle und Seide echt gelb. Gilftig. Reagirt sauer. Pikrinsäure verbindet sich mit Basen (Alkaloïden), Kohlenwasserstoffen (der aromatischen Reihe). Die pikrinsauren Salze, nicht aber die freie Säure, explodiren durch den Schlag (Anwendung der Pikrate in der Sprengtechnik und zu bengalischen Flammen).

Nachweis der Pikrinsäure. Man erkennt die (mit Wasserdämpfen nicht flüchtige) Pikrinsäure an ihrem bitteren Geschmack, an der geringen Löslichkeit ihres Kaliumsalzes, an ihrer Fähigkeit, Seide und Wolle gelb zu färben, und an der Rothfärbung ihrer wässerigen Lösung durch KCN. Reaktionen, Verhalten und Nachweis von Pikrinsäure: CHRISTEL, *Fr.* 23, 91.

Die quantitative Bestimmung der Pikrinsäure kann durch Fällen mit Akridin ausgeführt werden (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 439).

Bildungswärme der Pikrate des NH_3, K, Na: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 4, 99; SARRAU, VIEILLE, *C. r.* 93, 270; des Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Cu: TSCHELZOW, *A. ch.* [6] 8, 233.

Salze: MARCHAND, *A.* 48, 336; 52, 345; MÜLLER, *Z.* 1865, 189; C. LEA, *J.* 1858, 415; 1861, 636. — $NH_4.C_6H_2(NO_2)_3O$. Hellgelbe Blätter (rhombische Krystalle). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. (Anwendung zu Zündmassen). — Bengalisches Feuer: 25 g pikrinsaures Ammoniak, 8 g Schwefel, 67 g $Ba(NO_3)_2$ (BRUGÈRE, *Z.* 1869, 667). Das trockene Salz absorbirt unter 0° 1 Mol. NH_3, aber nichts bei 26° (REYCHLER, *B.* 17, 2265). — $N_2H_4.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184° (ROTHENBURG, *B.* 27, 690). — $NH_3O.\bar{A}$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li.\bar{A}$. Spec. Gew. = 1,724 bis 1,740 bei 20° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1068). — Das Natriumsalz löst sich in 10—14 Thln. Wasser von 15° (LIEBIG). Löslich in 80 Thln. kaltem Alkohol von 98—99% (HAGER, *Fr.* 21, 408). — $K.\bar{A}$. Gelbe, glänzende Nadeln; zeigen unter Wasser ein lebhaftes Farbenspiel. Krystallsystem: rhombisch (SCHABUS, *J.* 1850, 392). Spec. Gew. = 1,852 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 340,46 Thln. Wasser von 6°; in 228,17 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Löslich in 1138 Thln. Alkohol (90%) bei 0°; in 735,6 Thln. bei 20° (FRISCH, *J.* 1867, 622). Löslich in 2500 Thln. kaltem Alkohol von 98—99% (HAGER). Explodirt beim Erhitzen und durch den Schlag. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. 1 Thl. des wasserfreien Sales löst sich bei 22° in 10 Thln. H_2O: Lösungswärme desselben

7,362 Cal. (TSCH.). — $Mg.\bar{A}_2 + 3Na.\bar{A} + 9H_2O$ (MÜLLER). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Hält $6H_2O$ (?) (TSCHELZOW). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 2 Thln. H_2O bei 20° (TSCH.); Lösungswärme = 1,080 Cal. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Krystallisirt triklin (?) (RATH, *J.* 1860, 411). Hält $6H_2O$ (?) (TSCHELZOW). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 20° in 70 Thln. H_2O; Lösungswärme desselben = 0,392 Cal. (TSCH.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Hält $4H_2O$; spec. Gew. = 2,518 bei 20°; 1 Thl. löst sich in 176,55 Thln. Wasser von 6°; in 119,38 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS). Hält $6H_2O$ (?) (TSCHELZOW). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° in 85 Thln.; Lösungswärme desselben = 2,370 Cal. (TSCH.). — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Hält, im Vakuum getrocknet, $5H_2O$ (MARCHAND). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 8 Thln. kalten Wassers; Lösungswärme desselben = 5,762 Cal. (TSCH.). — $Zn.\bar{A}_2 + 3NH_3$ (LEA, *J.* 1861, 636). — $Zn.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Cd.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (MÜLLER). — $Cd.\bar{A}_2 + 3NH_3$ (LEA). — $Cd.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Hg_2.\bar{A}_2$ (LIEBIG). — $(OH)Al.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (MÜLLER). — $Sm(C_6H_2N_3O_7)_3 + 8H_2O$. Gelbe Nadeln; spec. Gew. = 1,954 (CLÈVE, *Privatmitth.*). — $Tl.\bar{A}$ (KUHLMANN, *A.* 126, 78; *J.* 1864, 254). Entzündet sich durch den Schlag (BÖTTGER, *J.* 1866, 860). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (E. KOPP, *A. ch.* [3] 13, 233). Spec. Gew. = 2,831 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 170,35 Thln. Wasser bei 6° und 113,17 Thln. bei 15° (POST, MEHRTENS). Hält $2H_2O$ (TSCH.); 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 92 Thln. kalten Wassers; Lösungswärme = —3,530 Cal. (TSCH.). — Basische Salze: $Pb.\bar{A}(OH)$; — $Pb.\bar{A}_2 + 2PbO$; — $Pb.\bar{A}_2 + 4PbO$ (MARCHAND) — $Pb(C_2H_3O_2)[C_6H_2(NO_2)_3O] + 4H_2O$. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MÜLLER). — $Fe.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MÜLLER). — $Fe.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$. — $(OH)Fe.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (M.). — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). — $Co.\bar{A}_2 + 4NH_3$ (LEA, *J.* 1861, 636). — $Co.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (MARCHAND). — $Ni.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND); $+ 10H_2O$ (MÜLLER). Hält $8H_2O$; Lösungswärme des wasserfreien Salzes = 1,636 Cal. (TSCH.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4NH_3$ (LEA). — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ (MARCHAND). Hält $1H_2O$; spec. Gew. = 2,816 bei 20°; 1 Thl. löst sich in 170,09 Thln. Wasser bei 6°, und in 113,09 Thln. bei 15° (POST, MEHRTENS). — $Ag.\bar{A} + 2NH_3$ (LEA). Gelb, krystallinisch; wenig löslich in Wasser (REYCHLER, *B.* 17, 2264).

Pikrinsäure und aromatische Kohlenwasserstoffe. Pikrinsäure verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen zu krystallisirten Verbindungen, denen durch NH_3 leicht die Pikrinsäure entzogen werden kann (FRITZSCHE, *A.* 109, 247). Dieses Verhalten kann zur Trennung der Kohlenwasserstoffe benutzt werden. Man wendet dazu eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure an (BERTHELOT, *Bl.* 7, 30). Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen sind zum Theil bei den Kohlenwasserstoffen beschrieben: Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 182, Chlornaphtalin s. S. 185, Bromnaphtalin s. S. 191, Jodnaphtalin s. S. 194; α-Methylnaphtalin, Chlor-, Brommethylnaphtalin und α-Aethylnaphtalin s. S. 217—218; β-Aethylnapthalin, 1,4-Dimethylnaphtalin und β-Dimethylnaphtalin s. S. 218—219; β-Propylnaphtalin, β-Isobutylnaphtalin, α- und β-Isoamylnaphtalin s. S. 220.

Pikrinsaures Benzol $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3O$. *B.* Beim Lösen von Pikrinsäure in siedendem Benzol. — Hellgelbe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 85—90° (FRITZSCHE). Verliert an der Luft sofort Benzol. Löst sich unzersetzt in Alkohol und Aether, kann aber daraus nicht umkrystallisirt werden. Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Benzol.

Pikrinsaures 1,2,3,4-Tetramethylbenzol. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 92—95° (TÖHL, *B.* 21, 905).

Pikrinsaures Pentamethylbenzol $C_{11}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (JACOBSEN, *B.* 20, 898).

Pikrinsaures Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O$ siehe S. 37.

Pikrinsaures Hexamethylstilben siehe S. 255.

Pikrinsaures α-Dinaphtostilben siehe S. 299.

Pikrinsaures Phenol $C_6H_6O + 2C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 53° (GÖDIKE, *B.* 26, 3043). — o-Chlorphenolpikrat $C_6H_5ClO.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 81—82° (GÖDIKE).

Pikrate organischer Basen. Pikrat des Diaminodiäthyldiselenids siehe Bd. I, S. 383. — Pikrat des Diaminodipropyl-γ-Diselenids siehe Bd. I, S. 383.

Aethylaminpikrat $C_2H_5(NH_2).C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (SMOLKA, *M.* 6, 917). 1 Thl. Salz löst sich bei 16° in 66,7 Thln. Wasser und in 30,7 Thln. Alkohol (von 95%). — β-Chloräthylaminpikrat siehe Bd. I, S. 1124. — β-Bromäthylaminpikrat siehe Bd. I, S. 1124. — β-Jodäthylaminpikrat siehe Bd. I, S. 1124.

Propylaminpikrat $C_3H_9N.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 135° (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 406). — Dipropylaminpikrat $(C_3H_7)_2.NH.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 75°. 100 Thle. Wasser lösen

bei 19° 2,2 Thle. (CHANCEL). — Tripropylaminpikrat $N(C_3H_7)_3.C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,3 Thle. 100 Thle. Alkohol (von 94%) lösen bei 19° 4,4 Thle. (CHANCEL). — γ-Chlorpropylaminpikrat $CH_2Cl.C_2H_4.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 139° (LOHMANN, *B.* 24, 2637). — β- und γ-Brompropylaminpikrat $C_3H_6Br.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1129.

4-Chlorbutylaminpikrat $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. Bernsteingelbe, schiefe Prismen. Schmelzp.: 120—121° (GABRIEL, *B.* 24, 3233). — 4-Brombutylaminpikrat siehe Bd. I, S. 1131.

5-Chloramylaminpikrat siehe Bd. I, S. 1134. — 5-Bromamylaminpikrat siehe Bd. I, S. 1134.

Pikrat des 1-Amino-5-Chlor-2-Methylpentans $C_6H_{14}ClN.C_6H_3N_3O_7$. Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 65—66° (FUNK, *B.* 26, 2573).

1-Aminoheptanpikrat siehe Bd. I, S. 1137.

Oktylaminpikrat siehe Bd. I, S. 1137.

Pikrat des Aminolmethans $CH_3.NH.OH + C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 128—130° (KJELLIN, *B.* 26, 2383). Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Vinylaminpikrat siehe Bd. I, S. 1140.

Pikrat $C_4H_{12}N_2O.2C_6H_3(NO_2)_3O$ siehe Bd. I, S. 1140.

Trimethyleniminpikrat $C_3H_7N.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1144.

Aethylendiaminpikrat $C_2H_8N_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1152.

Diäthylendiaminpikrat $C_4H_{10}N_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1154.

Pikrinsaures 2-Chlor-1,3-Diaminopropan siehe Bd. I, S. 1155.

Trimethylendiaminpikrat $C_3H_{10}N_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1155.

2-Chlortrimethylendiaminpikrat $C_3H_9ClN_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1155. — 2-Bromtrimethylendiaminpikrat $C_3H_9BrN_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1155.

Pentamethylendiaminpikrat $C_5H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Dünne Nadeln und langgestreckte Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220—222° (BAUMANN, UDRÁNSZKY, *H.* 13, 570). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

1,4-Diamino-2-Methylbutanpikrat $C_5H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1157.

Neuridinpikrat $C_5H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1157.

Pikrat des Formamidins siehe Bd. I, S. 1159.

Pikrat des Acetamidins siehe Bd. I, S. 1159.

Pikrat $C_6H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I. S. 1160.

Hexamethylentetraminpikrat $C_6H_{12}N_4.C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe Nadeln (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 285).

Guanidinpikrat $CH_5N_3.C_6H_3N_3O_7$. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmilzt nicht bei 280° (EMICH, *M.* 12, 24). 1 Thl. löst sich bei 9° in 2630 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Pikrinsaures Methylguanidin $C_2H_7N_3.C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Schmelzp.: 192° (BRIEGER, *Ptomaïne* III, 33). Sehr schwer löslich in Wasser.

Pikrat des Diäthylguanidins $C_5H_{13}N_3.C_6H_3N_3O_7$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 141° (NOAH, *B.* 23, 2196).

Aminoguanidinpikrat $CH_6N_4.C_6H_3N_3O_7$ und Acetaminoguanidinpikrat siehe Bd. I, S. 1166.

Pikrinsaurer β-Aminoäthylalkohol $NH_2.CH_2.CH_2.OH + C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1170.

Pikrat des Thioäthylamins siehe Bd. I, S. 1173.

Thioäthylaminpikrat $C_4H_{12}N_2S.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1173.

Pikrat des Diaminoäthylsulfoxyds siehe Bd. I, S. 1173. — Pikrat des Diaminoäthylsulfons siehe Bd. I, S. 1173.

Diaminoäthyldisulfidpikrat $C_4H_{12}N_2S_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1173.

μ-Methylthiazolinpikrat $C_4H_7NS.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I. S. 1173.

Dipropylaminodisulfidpikrat $C_6H_{12}N_2S_2.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1174.

Diaminoisopropylalkoholpikrat $C_3H_{10}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1175.

Tripropylaminoessigsäurepikrat $C_6H_2N_3O_7 + N(C_3H_7)_3.CH_2.CO_2H$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 237).

Pikrinsaures Kreatinin $C_4H_7N_3O.C_6H_3N_3O_7$. Lange, hellgelbe, seideglänzende, sehr dünne Nadeln (JAFFÉ, *H.* 10, 398). Schmilzt gegen 240° (BRIEGER, *Ptomaïne* III, 41). Sehr schwer löslich in Wasser. — Kreatinin-Doppelsalz $C_4H_7N_3O.C_6H_3N_3O_7 + K.C_6H_2N_3O_7$. Wird aus menschlichem Harn (oder Hundeharn), durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, gefällt. Citronengelbe Nadeln oder dünne Prismen. 100 Thle. H_2O lösen bei 19—20° 0,1806 Thle. Salz. 100 ccm verdünnter Alkohol (1 Thl. Alkohol, 5 Thle. H_2O) lösen bei 15° 0,113 g Salz. Leicht löslich in heifsem Wasser (JAFFÉ).

2,3-Diaminopropionsäurepikrat $NH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H + C_6H_3N_3O_7 + 2H_2O$. Glänzende, gelbe Blättchen und Prismen. Zersetzt sich gegen 200° (KLEBS, *H.* 19, 328). 1 Thl. löst sich bei 17° in 145 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol.

α-Aminoacetessigsäureäthylesterpikrat $C_6H_{11}NO_3.C_6H_3N_3O_7$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Schmilzt bei 129° unter Bräunung (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1142).

Verbindung von Natriumpikrat mit Aminoacetonpikrat $C_3H_7NO.C_6H_3N_3O_7 + Na.C_6H_2N_3O_7 + H_2O$. Kurze Säulen. Schmelzpunkt: 171—173° (GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2201).

μ-Methyloxazolinpikrat $\begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3 + C_6H_3N_3O_7$. *B.* Siehe Methyloxazolin (GABRIEL, *B.* 22, 2221). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 147—149°. Schmilzt, nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, bei 157—159°. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Aminoäthylacetatpikrat über.

Aminoäthylacetatpikrat $(CH_3.CO_2).CH_2.CH_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. *B.* Beim Kochen von μ-Methyloxazolinpikrat mit Wasser (GABRIEL, *B.* 22, 222; GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2502). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167—169.

Harnstoffpikrat $CH_4N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 142° unter Zersetzung (SM., *M.* 6, 920). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 54 Thln. Wasser und bei 18° in 16,385 Thln. Alkohol (von 95%). — Pikrat des aa-Dimethylharnstoffes $C_3H_8N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Kleine, gelbe Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 130° (ZANDE, *R.* 8, 224). — Pikrat des aa-Diäthylharnstoffes $C_5H_{12}N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 135° (ZANDE). — Pikrat des aa-Dipropylharnstoffes $C_7H_{16}N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 135° (ZANDE). — Pikrat des aa-Diisopropylharnstoffes $C_7H_{16}N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 134° (Z.).

Pikrat des Propylenpseudoharnstoffs $C_4H_8N_2O.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1300. — Aethylenpseudoharnstoffpikrat $C_3H_6N_2O.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1301.

Pikrat des Trimethylenpseudoharnstoffes $C_4H_8N_2O.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1301. — Pikrat des s-Diäthylthioharnstoffmethylats $C_6H_{14}N_2S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1320. — Pikrat des s-Diäthylthioharnstoffäthylats $C_7H_{16}N_2S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1320. — Pikrat des s-Diäthylthioharnstoffpropylats $C_8H_{18}N_2S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1320. — Pikrat des Aethylpseudothiosinamins $C_6H_{12}N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Feine, goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 143° (AVENARIUS, *B.* 24, 263).

Pikrat des Propylenpseudothioharnstoffs $C_4H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1324.

Pikrat des n-Methylpropylenpseudothioharnstoffs $C_5H_{10}N_2S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1325. — Pikrat des n-Allylpropylenpseudothioharnstoffs $C_7H_{12}N_2S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1325. — Pikrat des ν-Allylpropylenpseudothioharnstoffs $C_7H_{12}N_2S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1325.

Pikrat des Trimethylenpseudothioharnstoffs $C_4H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1325.

Allylformamidindisulfidpikrat siehe Bd. I, S. 1325.

Thyhydantoïnpikrat siehe Bd. I, S. 1327.

Diäthylidenthioharnstoffammoniakpikrat siehe Bd. I, S. 1330.

Pikrat $C_6H_{13}N_3S.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1330.

Diisovalerothioharnstoff-Ammoniakpikrat siehe Bd. I, S. 1330.

Aethylenselenharnstoffpikrat $C_3H_6N_2Se.C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Zersetzt sich bei 220° (BARINGER, *B.* 23, 1004).

Propylenselenharnstoffpikrat $C_4H_8N_2Se.C_6H_3N_3O_7$. Krystalle. Schmilzt bei 100° unter Zersetzung (BARINGER). — Trimethylenselenharnstoffpikrat $C_4H_8N_2Se.C_6H_3N_3O_7$. Kleine Nadeln. Schmilzt bei 50—53° unter Zersetzung (BARINGER). Leicht löslich in Wasser.

Pikrat $C_6H_{10}N_4.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd I, S. 1366.

Asparaginpikrat $C_4H_8N_2O_3.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Prismen mit grünem und violettem Schiller (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. löst sich bei 14,5° in 81,8 Thln. Wasser und bei 16,5° in 44,48 Thln. Alkohol (von 95%) (SMOLKA, *M.* 6, 917).

Semicarbazidpikrat $NH_2.CO.NH.NH_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelber Niederschlag; Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 166° (THIELE, STANGE, *B.* 27, 34).

Isuretinpikrat $CH_4N_2O.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1484.

Acetimino-β-Chloräthylätherpikrat $C_4H_8ClNO.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1489.

Azodicarbonamidinpikrat $C_2H_6N_6.2C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, S. 1495.

Diazoguanidinpikrat $CH_4N_6.C_6H_3N_3O_7$ siehe Bd. I, 1496.

Anilinpikrat $C_6H_7N.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165° (SM., *M.* 6, 921). 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 222,1 Thln. Wasser und bei 15° in 11,9 Thln. Alkohol (von 95%).

Pikrinsaures Triphenylguanidin siehe S. 350.

Pikrat des Trimethylenphenyldiamins $C_9H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Grünliche, federförmige Krystalle. Zersetzt sich bei 195° (GOLDENRING, *B.* 23, 1169).

Pikrat $C_{11}H_{16}N_2SO_2.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 444.

Aethylen-o-Tolyldiaminpikrat siehe S. 458.

Methyl-o-Tolylpropylenpseudothioharnstoffpikrat $C_{12}H_6N_2S + C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 465. — Dimethyltolylthiomethylimidazolonpikrat $C_{15}H_{16}N_2SO + C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 473.

p-Toluidinpikrat $C_7H_9N.C_6H_3N_3O_7$. Lange, hellgelbe, flache Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 169° (SM., *M.* 6, 923). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 185 Thln. Wasser und bei 18° in 4,29 Thln. Alkohol (von 95%).

Tetramethylditolyläthylendiaminpikrat $C_{20}H_{30}N_2(C_6H_2N_3O_7)_2$ siehe S. 487. — Dimethyl-n-Tolyl-μ-Thiomethylimidazolonpikrat $C_{13}H_{16}N_2SO + C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 500. — Pikrat $C_{17}H_{18}N_2.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 510. — Phenyldibenzylaminpikrat $C_{20}H_{19}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 521.

o-Nitrobenzylaminpikrat $C_6H_4(NO_2).CH_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. Schwer lösliche, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 206—208° (GABRIEL, JANSEN, *B.* 24, 3092).

Tribenzylaminpikrat $N(CH_2.C_6H_5)_3 + C_6H_3N_3O_7$. Trikline (FOCK, *A.* 257, 231) Prismen. Löslich in 900—1000 Thln. Alkohol (von 90%) bei 17° (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 229).

Dibenzylhydroxylaminpikrat siehe S. 535. — β-Nitroso-α-Dibenzylhydroxylaminpikrat $C_{14}H_{14}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 535. — Tribenzylhydroxylaminpikrat $C_{21}H_{21}NO.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 536. — 1[1]-Aminoxylolpikrat $C_8H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 541.

p-Tolubenzylaminpikrat $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 194—199° (KRÖBER, *B.* 23, 1030).

2-Phenylpropylaminpikrat $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 182° (FREUND, KÖNIG, *B.* 26, 2875). — 1,2,4,5-Cumobenzylaminpikrat $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Verkohlt, ohne zu schmelzen (KRÖMER, *B.* 24, 2410).

1[3]-Aminopropylbenzolpikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 550. — 1[1]-Amino-1,2,4-Trimethylphenpikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 553. — ω-Mesitylaminpikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 555. — Dinitro-ω-Mesitylaminpikrat $C_9H_{12}N_2O_4.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 555. — Bromaminoisobutylbenzolpikrat $C_{10}H_{14}BrN.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 556. — Pikrat des Dinitromesitylamins siehe S. 577.

1,3,4,5-Hemimellibenzylaminpikrat $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 239,5° (KRÖMER, *B.* 24, 2413).

Styrylaminpikrat $C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 173° (POSNER, *B.* 26, 1859). — Distyrylaminpikrat $(C_9H_9)_2.NH.C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (POSNER). — Styrylphenyl-ψ-Thioharnstoffpikrat $C_{16}H_{16}N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 200° (POSNER). — Tetrahydronaphtylaminpikrat $C_{10}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 586, 589.

α-Naphtylaminpikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3N_3O_7$. Grüngelbe, stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 161° (SM., *M.* 6, 923). 1 Thl. löst sich bei 20° in 1114,5 Thln. Wasser und bei 20° in 24,82 Thln. Alkohol (von 95%). — 1,4-Aethylnitrosonaphtylaminpikrat $C_{12}H_{12}N_2O.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 598. — Pikrat des Aethylen-α-Naphtyldiamins siehe S. 601. — Phenylnaphtylaminpikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 599 u. 602. — Dinaphtylaminpikrat $C_{20}H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 600, 602 u. 604. — α-Aethylennaphtyldiaminpikrat $C_{12}H_{14}N_2.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 601. — β-Tolylnaphtylaminpikrat $C_{17}H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 603. — Aminoacetnaphtenpikrat $C_{12}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 634. — Phenoxäthylaminpikrat $C_8H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 653. — γ-Phenoxylpropylaminpikrat $C_9H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 653. — Aminomethylphenoxylpentanpikrat $C_{12}H_{19}NO.C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 654. — Oxydimethylanilinpikrat $C_{16}H_{20}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 657. — Oxydiäthylanilinpikrat $C_{20}H_{28}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$ siehe S. 657.

Methyläther (**Trinitroanisol**) $C_7H_5N_3O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Behandeln von Anissäure oder Anisol mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A.* 69, 238). Aus pikrinsaurem Silber und Methyljodid. — Gelbe, monokline (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 514) Tafeln.

Schmelzp.: 64°; spec. Gew. = 1,408 bei 20° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Zerfällt, beim Kochen mit starker Kalilauge, in Methylalkohol und Kaliumpikrat. Geht, beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak, in Trinitranilin über (SALKOWSKI, *A.* 174, 259).

Aethyläther $C_8H_7N_3O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Silberpikrat und C_2H_5J (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 141, 80). — *D.* Man versetzt die Lösung von Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol, in absolutem Alkohol, mit (2 Atomen) Natrium (AUSTEN, *B.* 8, 666) oder mit festem Aetzkali (WILLGERODT, *B.* 12, 1277). — Lange, fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 78,5°.

Jodäthyläther $C_8H_6JN_3O_7 = CH_2J.CH_2O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Silberpikrat mit einer Chloroformlösung von Aethylenjodid (ANDREWS, *B.* 13, 244). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether, leicht in Chloroform.

Phenyläther $C_{12}H_7N_3O_7 = C_6H_5O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Pikrylchlorid ($C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit einer Lösung von Phenolkalium in wässerigem Alkohol (WILLGERODT, *B.* 12, 1278).

Nitrophenyläther $C_{12}H_6N_4O_9 = C_6H_2(NO_2)_3O.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitrophenyläther.*** *B.* Beim Kochen von o-Nitrophenolkalium mit einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* 17, 1766). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Wird durch Kochen mit Kalilauge leicht verseift.

b. ***p-Nitrophenyläther.*** Dünne, kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (WILLGERODT, *B.* 17, 1766). Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Aceton, schwieriger in Aether und Ligroïn.

Trinitrophenylacetat $C_8H_5N_3O_8 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Pikrinsäure mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid (TOMMASI, DAVID, *A.* 169, 167). — Dunkelgelbe Krystalle (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 75—76°. Entwickelt bei 120° Essigsäure. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether.

Isopurpursäure (**Pikrocyaminsäure**) $C_8H_5N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(N[CN]_2).OH. + H_2O$. *B.* Die freie Säure existirt nicht. Man erhält das Kaliumsalz, wenn man eine 60° warme Lösung von 2 Thln. KCN in 4 Thln. H_2O in die heifse Lösung von 1 Thl. Pikrinsäure in 9 Thln. H_2O allmählich einträgt (HLASIWETZ, *A.* 110, 289; BAEYER, *J.* 1859, 458).

Salze: HLASIWETZ. — $NH_4.C_8H_4N_5O_6$. *D.* Aus dem Kaliumsalz und NH_4Cl. — Aehnelt äufserlich ganz dem Murexid (purpursaures Ammoniak). Braunrothe Krystalle mit grünem Glanze. In kaltem Wasser sehr wenig löslich; die Lösung ist intensiv purpurfarben. — $K.C_8H_4N_5O_6$ (BAEYER giebt die Formel $K.C_8H_2N_5O_5$). Braunrothe, grünglänzende Schuppen. (Rhombische Krystalle.) Explodirt bei 215° und beim Uebergiefsen mit koncentrirter Schwefelsäure. In kaltem Wasser wenig löslich. Wird aus der wässerigen Lösung, durch koncentrirte Potaschelösung, ausgefällt. Die kleinste Menge Salz färbt Wasser roth. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Grünglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). — Braunrother Niederschlag, der bald dunkel-violettbraun wird. — $Ag.\bar{A}$. Brauner Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser.

b. ***3,4,6-(β)-Trinitrophenol.*** *B.* Beim Nitriren von 2,5- oder 3,4-Dinitrophenol (HENRIQUES, *A.* 215, 331). — *D.* Man trägt 1 Thl. 2,5-Dinitrophenol in 3 Thle. rauchende (von salpetrigen Dämpfen durch Einleiten von CO_2 befreite) Salpetersäure ein, lässt $1^1/_2$—2 Tage stehen, neutralisirt dann mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt, um 2,5-Dinitrophenol zu entfernen. Den Rückstand bindet man an Baryt und kocht die gebildeten Baryumsalze mit absolutem Alkohol, welcher die Salze der Styphninsäure und des Tetranitrodioxybenzols ungelöst lässt. Die in Lösung gegangenen Baryumsalze trennt man durch Umkrystallisiren aus Wasser (H.). — Man trägt 1 Thl. 3,4-Dinitrophenol in 3 Thle. rauchende (s. o.) Salpetersäure ein, fällt nach 6—7 Stunden mit Wasser und bindet den Niederschlag an Baryt. Durch absoluten Alkohol wird, aus dem Gemenge der Salze, nur das Baryumsalz des 3,4,6-Trinitrophenols ausgezogen. Ungelöst bleibt styphninsaures Baryum. — Atlasglänzende Nädelchen oder Schüppchen. Schmelzp.: 96°. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether und Benzol; schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Liefert, beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure, Styphninsäure. Verbindet sich mit Naphtalin, aber nicht mit Phenanthren. Schmeckt sehr bitter. — $K.\bar{A}$. Hellrothe, stark glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rothbraune Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$. Siehe S. 183.

c. ***2,3,6-(γ)-Trinitrophenol.*** *B.* Beim Nitriren von 2,5- oder 2,3-Dinitrophenol (HENRIQUES, *A.* 215, 332). — *D.* Siehe 3,4,6-Trinitrophenol. Man trägt, unter Abkühlen,

1 Thl. 2,3-Dinitrophenol in 3 Thle. rauchende (s. S. 692) Salpetersäure ein, lässt zwei bis drei Stunden stehen, gießt dann in Wasser und bindet die gefällten Säuren an Baryt. Das Gemenge der erhaltenen Baryumsalze kocht man mit Alkohol, wobei die Salze der Styphninsäure und des 2,3-Dinitrophenols ungelöst bleiben. — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 117—118°. Löslichkeit wie bei 3,4,6-Trinitrophenol. Geht, beim Kochen mit rauch. Salpetersäure, sehr leicht in Styphninsäure über. — K.Ā. Hochrothe Nadeln; äußerst löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Hellbraune bis goldgelbe Schuppen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$. Siehe S. 183.

d. ***2,3,4*** (?)-(δ)-***Trinitrophenol.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben 3,4,6-Trinitrophenol, beim Nitriren von 2,3-Dinitrophenol (Henriques, *A.* 215, 329). — Liefert mit NH_3 ein Dinitroaminophenol (Schmelzp.: 202°).

Chlornitrophenol $C_6H_4ClNO_3 = C_6H_3Cl(NO_2).OH$. a. ***4-Chlor-2-Nitrophenol.*** *D.* Man trägt 4-Chlorphenol in ein Gemenge von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 15 Thln. Wasser ein, lässt 4 Tage stehen, führt das abgeschiedene Chlornitrophenol in das Natriumsalz über, zerlegt Letzteres durch HCl und reinigt das freie Chlornitrophenol durch Destillation mit Wasser (Faust, Saame, *A. Spl.* 7, 190). Beim Chloriren von 2-Nitrophenol (Faust, Saame). Beim Erwärmen von Nitro-1,4-Dichlorbenzol mit alkoholischem Kali, neben Dichloranilin u. s. w. (Laubenheimer, *B.* 7, 1601). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), monokline Prismen (aus $CHCl_3$) (Bodewig, *J.* 1879, 512; La Valle, *J.* 1880, 625). Schmelzp.: 86—87°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. Liefert mit (1 Mol.) Brom, in der Kälte, 4-Chlor-6-Brom-2-Nitrophenol. Die Salze sind gelb oder roth, meist schwer löslich in kaltem Wasser. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Rothe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (Faust, *A.* 173, 317). — Ag.Ā. Zinnoberrother Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_8ClNO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *D.* Ein Gemenge von Phenetol $C_2H_5O.C_6H_5$ und $KClO_3$ wird allmählich mit HCl übergossen, das Produkt, nach dem Waschen mit Wasser, destillirt und dann mit gewöhnlicher, koncentrirter Salpetersäure behandelt (Hallock, *Am.* 2, 258). — Blassgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 61 bis 62° (F., S.).

b. ***5-Chlor-2-Nitrophenol.*** *B.* Beim Kochen von Chlor-3,4-Dinitrobenzol mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,13) am Kühler (Laubenheimer, *B.* 9, 768). Beim Eintragen von 3-Chlorphenol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42), Fällen mit Wasser und Destilliren des Niederschlages mit Wasserdampf (Uhlemann, *B.* 11, 1161). — *D.* Man leitet salpetrige Säure in eine wässerige Lösung von salpetersaurem m-Chloranilin und destillirt hierauf (Uhlemann). — Citronengelbe, feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 38,9°. Kühlt man die geschmolzene Substanz durch Wasser ab, so schmilzt sie bei 32,7°; nach einigen Tagen zeigt die Probe aber wieder den Schmelzpunkt: 38,9° (L.). — Na.Ā. Scharlachrothe, flache Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine, scharlachrothe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā.

Methyläther $C_7H_6ClNO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl(NO_2)$. Lange, flache, schwach gelbgrün gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 70.5° (Uhlemann). Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°, 5-Chlor-2-Nitranilin.

c. ***6-Chlor-2-Nitrophenol.*** *B.* Entsteht, neben 2-Chlor-4-Nitrophenol, beim Behandeln von 2-Chlorphenol mit kalter, verdünnter Salpetersäure (Faust, Müller, *A.* 173, 309). — Gelbe Nadeln. Riecht safranartig. — Schmelzp.: 70°. Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Chloroform. — K.Ā. Rothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rothbraune, kurze Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kupferbraune, kurze Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, nicht viel löslicher in heißem. — Ag.Ā. Karminrothe Blättchen.

d. ***2-Chlor-3-Nitrophenol*** (?). *B.* Beim Chloriren von 3-Nitrophenol (Schlieper, *B.* 26, 2466). — Schmelzp.: 120°.

Methyläther $C_7H_6ClNO_3 = C_6H_3ClNO_3.CH_3$. Nadeln oder Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90° (Schlieper).

e. ***2-Chlor-4-Nitrophenol.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes 4-Nitrophenol (Armstrong, *Z.* 1871, 591). Entsteht, neben 6-Chlor-2-Nitrophenol, beim Behandeln von 2-Chlorphenol mit verdünnter Salpetersäure (gleiche Theile HNO_3 [spec. Gew. = 1,36] und Wasser). Die beiden Chlornitrophenole werden durch die Barytsalze getrennt. Das Baryumsalz des 6-Chlor-2-Nitrophenols ist in Wasser viel weniger löslich (Faust, Müller, *A.* 173, 306). Entsteht auch aus 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol, indem man es durch Schwefelammonium in Chloraminonitrophenol überführt und dieses mit Aethyl-

nitrit zerlegt (Faust, *Z.* 1871, 339). — *D.* Man löst in einem dickwandigen Kolben 25 g 4-Nitrophenol in 1 l warmer, koncentrirter Salzsäure, lässt erkalten und giefst, durch ein bis auf den Boden reichendes Trichterrohr, in den vorher luftleer gepumpten Kolben die Lösung von 7,344 g $KClO_3$ in 150 g H_2O (Kollrepp, *A.* 234, 3). — Atlasglänzende, lange, weifse Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — $K.C_6H_3ClNO_3 + H_2O$. Braune, leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln, in Wasser nicht ganz leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Dunkelgelbe, leicht in Wasser lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Kupferbraune, blätterige Nadeln.

Methyläther $C_7H_6ClNO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *B.* Aus 2-Amino-4-Nitrophenylmethyläther durch Austausch von NH_2 gegen Cl (Griess, *J.* 1866, 459). — Kleine Nadeln.

Derselbe (?) Körper entsteht durch Auflösen von Methyl-o-Chlorphenyläther in rauchender Salpetersäure (Fischli, *B.* 11, 1463). — Nadeln (aus Alkohol); zu Drusen vereinigte Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Nicht sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

Aethyläther $C_8H_8ClNO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *D.* Durch Behandeln von Aethyl-4-Nitrophenyläther mit $KClO_3$ und HCl (Hallock, *Am.* 3, 21). — Krystalle. Schmelzpunkt: 77°.

Chlordinitrophenol $C_6H_3ClN_2O_5 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.OH$. a. ***6-Chlor-2,4-Dinitrophenol.*** *B.* Aus o-Chlorphenol und gewöhnlicher Salpetersäure (Griess, *A.* 109, 286; Armstrong, *Z.* 1871, 679; Faust, Müller, *A.* 173, 312). Aus o-Nitrophenol durch Chloriren und darauf folgendes Nitriren (Faust, Saame, *A. Spl.* 7, 195); ebenso aus p-Nitrophenol (Seifart, *A. Spl.* 7, 197). Beim Nitriren von o-Chlorphenolsulfonsäure (Armstrong, Prevost, *B.* 7, 405) oder von zweifach gechlorter p-Phenolsulfonsäure (Armstrong, *Z.* 1871, 516). Aus Pikrinsäure und Chlorjod (Petersen, *B.* 6, 369) oder durch Reduciren der Pikrinsäure zu Aminodinitrophenol und Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (Faust, *Z.* 1871, 339). Durch Einleiten von Chlor in 2,4-Dinitrophenol (Faust, *Z.* 1871, 338). — Gelbliche Blättchen (aus Weingeist); irreguläre, sechsseitige Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 110—111° (F., S.); 96° (Zehenter, *M.* 6, 527). Wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 0,052 Thle. (Zehenter). Schmeckt sehr bitter. Das Pulver oder der Dampf der Säure reizt heftig zum Husten und Niesen (eine mehreren Chlornitrophenolen eigenthümliche Eigenschaft).

Salze: Armstrong, *Z.* 1871, 517. — $NH_4.\bar{A}$. Hellgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Ist wasserfrei (Griess); hält $1H_2O$ (Faust, Saame); hält $1^1/_2H_2O$ (Armstrong). — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ und $+ 10H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 9H_2O$ (F., S.). Gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. Hält $9^1/_2H_2O$ (A.). Hält $10H_2O$ (Faust, Müller); nach dem Trocknen, über Schwefelsäure im Vakuum, $1H_2O$ und ist dann tief roth gefärbt (H.). — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (F., S.).

b. ***4-Chlor-2,6-Dinitrophenol.*** *B.* Beim Eintragen von p-Chlorphenol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (Dubois, *Z.* 1867, 205) und ebenso aus p-Chlorphenolsulfonsäure (Petersen, Baehr, *A.* 157, 154). Beim Chloriren von 2,6-Dinitrophenol (Armstrong, *B.* 6, 649). Bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entsteht wenig 4-2,6-Chlordinitrophenol und wesentlich 6-2,4-Chlordinitrophenol (Petersen, *B.* 6, 368). Beim Kochen von 1,4-Dichlor-2,6-Dinitrobenzol mit Soda (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1870, 234). Beim Kochen von 4-Chlor-2,6-Dinitranilin mit Kalilauge (Körner, *J.* 1875, 339). Beim Nitriren von 5-Chlorsalicylsäure (Smith, Peirce, *B.* 13, 35). — Hellgelbe Nadeln oder Blätter (aus Wasser); dunkelgelbe, grofse, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$) (Bodewig, *J.* 1879, 512). Schmelzp.: 80,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Weingeist, $CHCl_3$. Schmeckt bitter.

Salze: Petersen, Baehr. Die Salze sind gelb oder roth, in Wasser und Alkohol schwer löslich. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Scharlachrothe Drusen. — $K.\bar{A}$. Lange, röthliche Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine, hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Lange, rothe Nadeln.

Verbindung mit Anilin $C_6H_3ClN_2O_5.NH_2(C_6H_5)$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 137° (Smith, Peirce, *B.* 13, 35). Leicht löslich in warmem Wasser.

Methyläther $C_7H_5ClN_2O_5 = CH_3O.C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Fast farblose Blättchen. Schmelzpunkt: 65,4° (Körner, *J.* 1875, 339). Giebt mit Ammoniak, schon in der Kälte, Chlordinitranilin.

Aethyläther $C_8H_7ClN_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Blassgelbe, schiefrhombische Tafeln. Schmelzp.: 54—55° (Petersen, Baehr).

Beim Nitriren von 5-Chlorsalicylsäure erhielten SMITH und PEIRCE, aufser dem obigen, noch ein zweites Chlordinitrophenol, das bei 79—80° schmolz, und dessen Kaliumsalz $1^1/_2 H_2O$ enthielt, in orangegelben Nadeln krystallisirte und in Wasser viel löslicher war als das Salz des 4-Chlor-2,6-Nitrophenols. Das Silbersalz krystallisirte in bronzefarbigen Nadeln.

c. ***Chlordinitrophenol*** (Schmelzp.: 70°). *B.* Beim Kochen von (β)-p-Dichlordinitrobenzol (Schmelzp.: 101°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). — Lange Nadeln. — Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln.

d. ***Chlordinitrophenol*** (Schmelzp.: 114°) (?). *B.* Rohes Chlorphenol wurde in Sulfonsäuren übergeführt und dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) behandelt. Es bildeten sich die Chlordinitrophenole mit dem Schmelzpunkt: 80,5° und 114° (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* 157, 161). — Hellgelbe, haarfeine Nadeln (aus Wasser); quadratische Tafeln (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Ziegelrothe Warzen, ziemlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

FAUST (A. 173, 318) vermochte dies Chlordinitrophenol nicht darzustellen. PETERSEN (*A.* 176, 186) hält seine Angaben aufrecht.

Dichlornitrophenol $C_6H_3Cl_2NO_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).OH$. a. ***4,6-Dichlor-2-Nitrophenol.*** *B.* Aus 2,4-Dichlorphenol und rauchender Salpetersäure (FISCHER, *A. Spl.* 7, 185) und aus der Sulfonsäure dieses Dichlorphenols mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 678). Beim Einleiten von Chlor in 4,2-Chlornitrophenol (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 195). Aus p-Phenolsulfonsäure, durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure und darauf folgendes Chloriren (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). Durch Nitriren von zweifach-gechlorter Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 520). Aus o-Chlorphenol durch Nitriren und darauf folgendes Chloriren (ARMSTRONG, *B.* 7, 405). Beim Chloriren von Chlornitrophenolsulfonsäure, gebildet durch Nitriren von zweifach-gechlorter Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 520). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol); rhomboïdische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 121—122°; spec. Gew. = 1,59. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Geht, beim Erwärmen mit starker Salpetersäure, in 4-Chlor-2,6-Dinitrophenol über (PETERSEN, *A.* 157, 164 und *B.* 6, 370). Beim Erwärmen mit Brom und Wasser entsteht Chlortribromchinon.

Salze: FISCHER. — $NH_4.\bar{A}$. Tief orangerothe, sechsseitige Nadeln. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Chromrothe, platte Nadeln. Krystallisirt zuweilen auch mit $1H_2O$ (FAUST, *A.* 173, 317). — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln; schwer löslich in kochendem Wasser (LING, *Soc.* 55, 61). Krystallisirt, aus kalten Lösungen, mit $4H_2O$ in kleinen, dunkelrothen Nadeln oder Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangerothe Nadelbüschel, schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $\bar{A}.Pb(OH)$.

Methyläther $C_7H_5Cl_2NO_3 = CH_3O.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 44° (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 517).

Aethyläther $C_8H_7Cl_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. Perlmutterglänzende, abgeplattete Prismen. Schmelzp.: 29° (FISCHER).

Acetat $C_8H_5Cl_2NO_4 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. *B.* Aus dem Natriumsalz und Acetylchlorid (FISCHER). — Weifse Nadelbüschel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 77°.

b. ***2,5-Dichlor-4-Nitrophenol.*** *B.* Beim Eintragen von 2,5-Dichlor-4-Nitrosophenol in gekühlte, starke Salpetersäure (KEHRMANN, *B.* 21, 3319). — Atlasglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser) oder kurze Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 115 bis 116°. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Schmeckt nicht bitter.

c. ***2,6-Dichlor-4-Nitrophenol.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes p-Nitrophenol (SEIFART, *A. Spl.* 7, 198). Beim Nitriren von zweifach-gechlorter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 518). — *D.* Wie bei 2-Chlor-4-Nitrophenol (KOLLREPP, *A.* 234, 8). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser); rhombische Säulen oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 125°. Mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Kaum löslich in Wasser; wenig löslich in Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen in Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$, Stickstoff und Stickoxyd (ARMSTRONG, BROWN, *B.* 7, 926). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erzeugt 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 521). Beim Erwärmen mit Brom und Wasser wird Dichlordibromchinon gebildet.

Salze: SEIFART. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Orangerothe Nadeln (KOLLREPP). — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellrothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Krystallisirt mit $8H_2O$ in gelben Nadeln (MÜLLER, *J.* 1873. 408; ARMSTRONG). — $Cd.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (KOLLREPP; LING, *Soc.* 51, 787).

Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbgrünliche Nadeln (K.). Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethyläther $C_8H_7Cl_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2NO_2$. Schmelzp.: 35° (SEIFART).

d. ***Dichlornitrophenol*** (Schmelzp.: 95°). *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Nitriren von rohem Dichlorphenol oder von Dichlorphenolsulfonsäure (aus Dichlorphenol und SO_3HCl) (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 679). — Kurze, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in Wasser. Das Kaliumsalz ist orangegelb.

2,4-Dichlor-3,6-Dinitrophenol (?) $C_6H_2Cl_2N_2O_5 = C_6HCl_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dichlorphenolpropionat mit Salpeterschwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. HNO_3 vom spec. Gew. = 1,48) (GARZINO, *B.* 25 [2] 120). — Nädelchen. Schmelzp.: 105 bis 106°. — $K.\bar{A} + ^1/_2 H_2O$. Rothe Büschel. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Citronengelbe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangerothe Blätter, krystallisirt, bei raschem Abkühlen, mit $3H_2O$, in gelben Schüppchen.

Methyläther $C_7H_4Cl_2N_2O_5 = C_6HCl_2N_2O_5.CH_3$. *B.* Aus 2,4-Dichloranisol mit Salpeterschwefelsäure (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 519). — Orthorhombische (*A. ch.* [6] 20, 520) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Trichlornitrophenol $C_6H_2Cl_3NO_3 = C_6HCl_3(NO_2).OH$. a. ***2,4,6-Trichlor-3-Nitrophenol.*** *B.* Beim Verseifen des Nitrobenzoësäureesters (s. d.) dieses Trichlornitrophenols (DACCOMO, *B.* 18, 1164). Beim Behandeln der Ester (des Propionates u. a.) des 2,4,6-Trichlorphenols mit Salpeterschwefelsäure entsteht zunächst ein Nitroderivat jener Ester und dann hieraus Dichlornitrochinon (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1173). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 69°. Etwas löslich in Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid violettblau gefärbt. Sehr löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Salze: DACCOMO, *B.* 18, 1166. — $NH_4.\bar{A}$. Kleine, goldgelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rothe Krystalldrusen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Wenig löslich in Wasser, löslicher in Weingeist. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Kleine gelbe Nadeln.

Methyläther $C_7H_4Cl_3NO_3 = CH_3O.C_6HCl_3(NO_2)$. Hellgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48,5° (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 526).

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 2,4,6-Trichlorphenol entsteht Dichlorchinon. Aus Trichlorphenyläthyläther kann aber, mit Salpeterschwefelsäure, in der Kälte, eine bei 53—54° schmelzende, krystallisirende Verbindung erhalten werden, wahrscheinlich der **Aethyläther** des obigen Trichlornitrophenols (FAUST, *A.* 149, 152). Wirkt Salpeterschwefelsäure, in der Wärme, auf Aethyltrichlorphenyläther ein, so erhält man

Trichlordinitrophenyläthyläther $C_2H_5O.C_6(NO_2)_2Cl_3$. Derbe Prismen. Schmelzp.: 100° (FAUST).

b. ***2,3,5-Trichlor-4-Nitrophenol.*** *B.* Beim Behandeln von 2,3,5-Trichlorphenol (Schmelzp.: 53°) mit koncentrirter Salpetersäure (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 382). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 146°. Der Staub reizt heftig zum Niefsen.

Aethyläther $C_8H_6Cl_3NO_3 = C_6HCl_3(NO_2)O.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 68—69° (LAMPERT).

2,4,6-Trichlor-3,5-Dinitrophenolmethyläther $C_7H_3Cl_3N_2O_5 = CH_3O.C_6Cl_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Nitriren von Trichlorphenolmethyläther (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 527). — Trikline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bromnitrophenol $C_6H_4BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).OH$. a. ***4-Brom-2-Nitrophenol.*** *B.* Aus o-Nitrophenol und Brom (BRUNCK, Z. 1867, 203; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). Aus p-Bromphenol und Salpetersäure (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 170). Beim Kochen von Brom-3,4-Dinitrobenzol mit Natronlauge entsteht 5-Brom-2-Nitrophenol, neben wenig 4-Brom-2-Nitrophenol (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1159). — *D.* 1 Vol. p-Bromphenol, gelöst in 10 Vol. Eisessig, wird allmählich mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure (verdünnt mit 10 Vol. Eisessig), unter Abkühlung, versetzt (HÜBNER, BRENKEN). — Lange, schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol); monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 547). Schmelzp.: 88°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Leicht löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Liefert, mit Sn und HCl, Bromaminophenol. — Na.A. Tiefrothe, kleine Nadeln. Sehr löslich. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Blutrothe Nadeln, in Wasser ziemlich löslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Rothe, kleine Nadeln oder rhombische Tafeln. In Wasser und Alkohol schwer löslich. — $Ag.\bar{A}$.

Methyläther $C_7H_6BrNO_3 = CH_3O.C_6H_3Br(NO_2)$. Breite, lange Säulen. Schmelzp.: 88° (STÄDEL, *A.* 217, 56; vgl. GRIESS, *J.* 1866, 459). Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Br(NO_2)$. *B.* Aus Bromnitrophenolkalium und Aethyljodid bei 100° (STÄDEL, *A.* 217, 57). — *D.* Durch Behandeln von Phenetol

$C_2H_5O.C_6H_5$ erst mit reinem Brom und dann mit koncentrirter Salpetersäure (HALLOCK, *Am.* 3, 20). — Nadeln. Schmelzp.: 47° (H.); 43° (ST.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***5-Brom-2-Nitrophenol.*** *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von kochender Natronlauge auf Brom-3,4-Dinitrobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1160). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 44°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol, Aether und Ligroïn leicht löslich. — Na.A. Leicht in Wasser lösliche, dunkelrothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln; in Wasser schwer löslich. — Ag.Ā.

c. ***Brom-3-Nitrophenol.*** *B.* Durch Versetzen von m-Nitrophenol mit Brom (PFAFF, *B.* 16, 612; LINDNER, *B.* 18, 612). — Hellgelbe Nadeln (aus Salzsäure). Schmelzp.: 147° (L.). Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser, CS_2 und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Wird von $SnCl_2$ zu m-Aminophenol und wenig Brom-3-Aminophenol reducirt. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Feurig rothe Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Orangerothe Nadeln (L.). — Ag.Ā. Rothes Pulver (L.).

Methyläther $C_7H_6BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).OCH_3$. Nadeln (aus Alkohol) (PFAFF). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $SnCl_2$ m-Anisidin $NH_2.C_6H_4O.CH_3$ (PFAFF, *B.* 16, 1139).

Aethyläther $C_8H_8BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).OC_2H_5$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 57° (LINDNER, *B.* 18, 612). Bei der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ entstehen 3-Aminophenoläthyläther und wenig Brom-3-Aminophenoläthyläther.

d. ***2-Brom-4-Nitrophenol.*** *B.* Beim Bromiren von 4-Nitrophenol (BRUNCK, *Z.* 1867, 204; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). Der Methyläther dieses Bromnitrophenols entsteht, in kleiner Menge, beim Lösen von 3-Bromanissäure in koncentrirter Salpetersäure (BALBIANO, *G.* 14, 238). — Lange, weifse Nadeln (aus Aether oder wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Orangegelbe, kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlösliches, gelbes Pulver. — Ag.Ā.

Methyläther $C_7H_6BrNO_3 = CH_3O.C_6H_3Br(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 106° (STÄDEL, *A.* 217, 66). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Br(NO_2)$. *D.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 4-Nitrophenyläthyläther mit Brom (HALLOCK, *Am.* 3, 20). — Schmelzpunkt: 138° (H.); 98° (STÄDEL, *A.* 217, 67).

Bromdinitrophenol $C_6H_3BrN_2O_5 = C_6H_2Br(NO_2)_2.OH$. a. ***2-Brom-4,6-Dinitrophenol.*** *B.* Beim Bromiren von 2,4-Dinitrophenol (LAURENT [1841], *Grh.* 3, 36). Beim Kochen von 6-Brom-2,4-Dinitranilin mit Kalilauge. Beim Nitriren von o-Bromphenol (KÖRNER, *J.* 1875, 337; vgl. *Z.* 1868, 324). Beim Nitriren der zweifach-gebromten p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* [2] 10, 857). Bei vorsichtigem Nitriren von gebromter Phenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, *Soc.* [2] 10, 865). Beim Erwärmen von 4-Brom-2,6-Dinitrophenol mit Wasser und Brom auf 100° (ARMSTRONG, *J.* 1875, 427). Beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Wasser und Brom (A., *B.* 6, 650). Aus 2,4,6-Tribromphenol und HNO_3 (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 448). Beim Auflösen von 3-Bromanissäure in rauchender Salpetersäure entsteht der Methyläther dieses Bromdinitrophenols (BALBIANO, *G.* 14, 235). — Schwefelgelbe, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 118,2° (KÖRNER). Ziemlich löslich in kochendem Alkohol, noch leichter in Aether.

Salze: LAURENT. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Prismen. — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (BALBIANO). — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verliert an der Luft $^1/_2H_2O$ (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 172). — $Ca.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (H., BR.). Krystallisirt mit $7H_2O$ und mit $8H_2O$ (ARMSTRONG, BROWN). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H., BR.). Hält $4H_2O$ (LAURENT; BALBIANO). Hält 4 oder $5H_2O$ (ARMSTRONG, BROWN). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (L.).

Methyläther $C_7H_5BrN_2O_5 = CH_3O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. Gelbliche Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 47—48° (BALBIANO, *G.* 14, 235).

b. ***m-Bromdinitrophenol*** (Schmelzp.: 91,5°). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von m-Dibromdinitrobenzol (Schmelzp.: 117,4°) mit (2 Mol.) Kalilauge (1 : 6) im Wasserbade (KÖRNER, *J.* 1875, 340). — Kleine Blättchen oder lange Nadeln. Krystallisirt, aus Alkohol oder Aether, in grofsen Prismen. Schmelzp.: 91,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und koncentrirter Salpetersäure. — Das Kaliumsalz krystallisirt, aus heifsem

Wasser, in sehr langen, hellgelben, wasserfreien Nadeln. Erkaltet die Lösung, so färben sich die Krystalle dunkler und decrepitiren dabei stark.

Methyläther $C_7H_5BrN_2O_5 = CH_3O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. Kleine Prismen (aus Aether); sehr dünne, rhombische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109,4° (Körner).

c. ***4-Brom-2,6-Dinitrophenol.*** *B.* Beim Nitriren von 4-Bromphenol, in essigsaurer Lösung, mit rauchender Salpetersäure (Körner, *A.* 137, 203; *J.* 1875, 336). Aus 2-Nitrophenol durch Bromiren und darauf folgendes Nitriren (Armstrong, Prevost, *B.* 7, 922). Beim Bromiren von 2,6-Dinitrophenol (Körner, *J.* 1875, 339), in der Kälte (Gordon, *B.* 25 [2] 746). Beim Kochen von 2,5-Dibrom-1,3-Dinitrobenzol mit Kaliumnitritlösung (Austen, *J.* 1878, 550). — Goldgelbe, lange Nadeln; monokline Krystalle (Arzruni, *J.* 1877, 548). Schmelzp.: 85,6° (Körner, *J.* 1875, 336). Ziemlich löslich in siedendem Wasser. Geht, beim Erwärmen mit Wasser und Brom auf 100°, in 2-Brom-4,6-Dinitrophenol über. Wird, durch rauchende Salpetersäure, in Pikrinsäure verwandelt.

K.Ā. Rothe, metallgrün glänzende Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (Körner). Hält $1H_2O$ (Armstrong, *B.* 6, 650). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (Armstrong). — $Ba.\bar{A}_2$. Safrangelbe Nadeln (Austen). — Ag.Ā. Rothe Nadeln (Austen).

Aethyläther $C_8H_7BrN_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (Schoonmaker, Van Mater, *Am.* 3, 185). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Wird von Natronlauge, schon in der Kälte, verseift.

Dibromnitrophenol $C_6H_3Br_2NO_3 = C_6H_2Br_2(NO_2).OH$. a. ***4,6-Dibrom-2-Nitrophenol.*** *B.* Beim Nitriren von 2,4-Dibromphenol (Körner, *B.* 137, 207), von zweifach-gebromter p-Phenolsulfonsäure (Armstrong, Brown) oder von zweifach-gebromter Phenoldisulfonsäure (Armstrong, *Soc.* [2] 10, 865). Beim Bromiren von 2-Nitrophenol (Brunck, *Z.* 1867, 203; Körner, *Z.* 1868, 323). — *D.* Man fügt Bromwasser zu einer Lösung von 2-Nitrophenol in ätzendem oder kohlensaurem Alkali, so lange noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag ist fast reines Dibromnitrophenol (Goldstein, *Ж.* 10, 354). — Grofse, goldgelbe, monokline Prismen (aus Alkohol) (Arzruni, *J.* 1877, 548). Schmelzp.: 117,5°. Leicht sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ausnehmend schwer löslich. Beim Erhitzen von 2 Thln. 4,6-Dibrom-2-Nitrophenol mit 1 Thl. Brom, im Rohr, auf 100° entsteht viel 2-Brom-4,6-Dinitrophenol und daneben 2-Brom-4-Nitrophenol, 2,6-Dibrom-4-Nitrophenol und Bromanil (Ling, *Soc.* 51, 149). — K.Ā. Scharlachrothe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Rothe Schuppen (Ling, *Soc.* 55, 61).

Methyläther $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Lange, schwach grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 76,7° (Körner, *G.* 4, 372). In kaltem Alkohol wenig löslich. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170°, in 4,6-Dibrom-2-Nitranilin über.

Aethyläther $C_8H_7Br_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (Städel, *A.* 217, 57). — Krystalle. Schmelzp.: 46°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***4,6-Dibrom-3(?)-Nitrophenol.*** *B* Das Propionat entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Behandeln von 2,4-Dibromphenolpropionat mit Salpeterschwefelsäure (Garzino, *B.* 25 [2] 120). Das Propionat bleibt, beim Behandeln des Einwirkungsproduktes mit Soda, ungelöst. — Schmelzp.: 90—91°.

Propionat $C_9H_7Br_2NO_4 = C_3H_5O_2.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 54—55° (G.).

c. ***Dibrom-3-Nitrophenol.*** *B.* Beim Uebergiefsen von 3-Nitrophenol mit 2 Mol. Brom und Erwärmen (Lindner, *B.* 18, 613). — Gelbe Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 91°. — $K.\bar{A} + H_2O$. Orangerothe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Rothes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_8H_7Br_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 110° (Lindner, *B.* 18, 613). Ziemlich löslich in warmem Alkohol.

d. ***2,6-Dibrom-4-Nitrophenol.*** *B.* Beim Bromiren von 4-Nitrophenol (Brunck, *Z.* 1867, 204). Beim Nitriren zweifach-gebromter p-Phenolsulfonsäure (Armstrong, Brown, *Soc.* [2] 10, 857). Beim Bromiren von 4-Nitrophenolsulfonsäure (Post, Brackebusch, *A.* 205, 94). Aus 2,4,6-Tribromphenol und (1 Mol.) Salpetersäure, die vorher mit Eisessig verdünnt ist (Armstrong, Harrow, *J.* 1876, 448). Beim Behandeln der beiden 3- und 5-Nitrosalicylsäuren mit Brom (Lellmann, Grothmann, *B.* 17, 2731). — Krystalle. Schmelzpunkt: 141° (Brunck; Körner, *Z.* 1868, 323). Zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes. — K.Ā. Orangegelbe Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in hellgelben

Blättchen (Br.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $10H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln (Br.). Wird über Schwefelsäure roth und hält dann $3^1/_2H_2O$ (P., B.). — Ag.$\bar{A}$ (Br.).

Methyläther $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 122,6° (Körner, *G.* 4, 390). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180°, in 2,6-Dibrom-4-Nitranilin über.

Aethyläther $C_8H_7Br_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *D.* Aus dem Silbersalz des Dibromnitrophenols und C_2H_5J (Städel, *A.* 217, 67). — Große Nadeln oder quadratische Säulen. Schmelzp.: 108°.

Acetat $C_8H_5Br_2NO_4 = C_6H_2Br_2(NO_2).O.C_2H_3O$. Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 178,5° (Nölting, Grandmougin, Michel, *B.* 25, 3335).

c. ***3,5-Dibrom-2- oder 4-Nitrophenol.*** **Aethyläther** $C_8H_7Br_2NO_3 = C_6H_2Br_2(NO_2).OC_2H_5$. *B.* Aus 2,4,6-Tribromnitrobenzol und Natriumäthylat (Jackson, Bentley, *Am.* 14, 364). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

3,5-Dibrom-2,6-Dinitrophenol $C_6H_2Br_2N_2O_5 = C_6HBr_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von 2,4,6-Tribromdinitrobenzol mit Sodalösung (Jackson, Warren, *Am.* 16, 33). — Dicke, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. — K.$\bar{A}$. Orangegelbe Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Gelbe Nadeln.

Dasselbe ***Dibromdinitrophenol*** (?) entsteht beim Behandeln von 2,4-Dibromphenolpropionat mit Salpeterschwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. HNO_3 vom spec. Gew. = 1,48) (Garzino, *B.* 25 [2] 120). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—146,5°. — K.$\bar{A}$ + $^1/_2H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$.

2,4,6-Tribrom-3-Nitrophenol $C_6H_2Br_3NO_3 = C_6HBr_3(NO_2).OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitrophenol mit (3 Mol.) Brom und Wasser, im Rohr, auf 100° (Lindner, *B.* 18, 614). — Nadeln. Schmelzp.: 85° (L.); 89° (Daccomo, *B.* 18, 1167). Wenig löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — NH_4.$\bar{A}$. Goldgelbe, mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Weingeist (Daccomo). — K.$\bar{A}$ + H_2O. Kleine, hellrothe Warzen (L.). Leicht löslich in Wasser (D.). — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (L.). Krystallisirt, mit $8H_2O$, in orangegelben Drusen (D.). — Ag.$\bar{A}$. Hellgelber Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_6Br_3NO_3 = C_2H_5O.C_6HBr_3(NO_2)$. Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 79° (Lindner, *B.* 18, 614). Sehr leicht löslich in Aether.

Propionat $C_9H_6Br_3NO_4 = C_3H_5O_2.C_6HBr_3(NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von Propionsäure-2,4,6-Tribromphenylester mit Salpeterschwefelsäure (Guareschi, Daccomo, *B.* 18, 1175). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

2,4,6-Tribromdinitrophenol $C_6HBr_3N_2O_5 = C_6Br_3(NO_2)_2.OH$. *B.* Entsteht, neben Trinitrophlorogluein, bei 12stündigem Kochen von je 1 g 2,4,6-Tribromtrinitrobenzol mit mäßig verd. Sodalösung (Jackson, Warren, *Am.* 16, 29). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. H_2SO_4. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. — Na.$\bar{A}$. Lange, feine Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$. Lange, gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_8H_5Br_3N_2O_5 = C_6Br_3N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Aus 2,4,6-Tribromtrinitrobenzol, vertheilt in Benzol, und Natriumäthylat (Jackson, Warren, *Am.* 13, 187). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Ligroïn.

Chlorbromnitrophenol $C_6H_3ClBrNO_3 = C_6H_2ClBr(NO_2).OH$. a ***4-Chlor-2-Brom-6-Nitrophenol.*** *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von 4-Chlor-2-Nitrophenol mit 1 Mol. Brom, in der Kälte (Ling, *Soc.* 51, 787; 55, 588). — Große, schwefelgelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Geht, durch Erwärmen mit Brom und Wasser, in Bromanil über. Beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht 4-2,6-Chlordinitrophenol. — K.$\bar{A}$. Dunkelrothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$ (L., *Soc.* 55, 60). Gelbe, glänzende Schuppen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Orangegelber Niederschlag. Löst sich sehr wenig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln.

b. ***2-Chlor-4-Brom-6-Nitrophenol.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von 4-Brom-2-Nitrophenol (Ling). Beim Kochen von 4-Chlor-2-Nitrophenol oder 4-Chlor-2,6-Dinitrophenol mit Brom und Eisessig (Ling, *Soc.* 51, 789). Entsteht, neben dem 4-Nitroderivat und etwas 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol, beim Nitriren von 2-Chlor-4-Bromphenol (Darstellung) (Ling, *Soc.* 55, 587). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 114°. Liefert, beim Erwärmen mit Brom und Wasser, Chlortribromchinon, 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol und 2-Chlor-6-Brom-4-Nitrophenol. Beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht

6-Chlor-2,4-Dinitrophenol (L., *Soc.* 55, 590). — K.Ā. Rothe Tafeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + 7H_2O. Rothe Krystalle. Verliert 3H_2O bei 120°.

c. ***2-Chlor-6-Brom-4-Nitrophenol.*** *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine eisessigsaure Lösung von 2-Chlor-4-Nitrophenol (LING, *Soc.* 55, 57; CLARK, *Am.* 14, 563). — Schmelzp.: 137°. — K.Ā + H_2O. Lange, goldgelbe Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + 9H_2O. Lange, gelbe, glänzende Nadeln. Verliert an der Luft 2H_2O. Krystallisirt bei 70°, mit 4H_2O, in dunkelgelben Tafeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + 10H_2O. Lange, kanariengelbe Nadeln. Verliert, über Schwefelsäure, 6½H_2O, und wird dabei roth.

2,4-Dichlor-6-Bromnitrophenolpropionat $C_9H_6Cl_2BrNO_4 = C_3H_5O_2.C_6HCl_2Br(NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dichlor-6-Bromphenolpropionat bei 9° mit einem Gemisch aus 1 Thl. H_2SO_4 und 5 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) (GARZINO, *B.* 25 [2] 121). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 88,5—89°.

Jodnitrophenol $C_6H_4JNO_3 = C_6H_3J(NO_2).OH$. a. ***α-5(?)-Jod-2-Nitrophenol.*** *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 2-Nitrophenol in Eisessig mit Jod und Quecksilber oxyd entstehen zwei Jodnitrophenole. Man bindet sie an Kali und löst die Kalisalze in Alkohol. Erst krystallisirt das α Salz und dann das β-Salz (BUSCH, *B.* 7, 462). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90—91°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — K.Ā. Rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

b. ***β-6(?)-Jod-2-Nitrophenol.*** *B.* Siehe α-Jod-2-Nitrophenol (BUSCH). — Kurze, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — K.Ā + H_2O. Kleine, rothe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c. ***2-Jod-3-Nitrophenol*** (?). *B.* Aus 3-Nitrophenol mit Jod (und HgO) (SCHLIEPER, *B.* 26, 2467). — Schmelzp.: 134°.

Methyläther $C_7H_6JNO_3 = C_6H_3JNO_3.CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121—122° (SCHLIEPER).

d. ***4-Jod-3-Nitrophenol.*** *B.* Aus 3-Nitro-p-Aminophenol durch Austausch von NH_2 gegen Jod (HÄHLE, *J. pr.* [2] 43, 72). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156°. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht 3-Nitrophenol. — Ag.Ā. Scharlachrother Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_8JNO_3 = C_6H_3JNO_3.C_2H_5$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 63,5°. Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 320° (HÄHLE). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetat $C_8H_6JNO_4 = C_6H_3JNO_3.C_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 107,5° (HÄHLE). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

e. ***2-Jod-4-Nitrophenol.*** *B.* Die Lösung von 4-Nitrophenol in Eisessig wird mit (2 Atomen) Jod versetzt, das ebenfalls in Eisessig gelöst ist, und dann (½ Mol.) HgO zugegeben (BUSCH, *B.* 7, 462). — Kleine, derbe, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 154 bis 155°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā + ½H_2O. Lange, gelbrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol.

Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von 4-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure und darauf mit Salzsäure entsteht, nach KÖRNER, (*Z.* 1868, 324), ein bei 93° schmelzendes Jodnitrophenol.

Joddinitrophenol $C_6H_3JN_2O_5 = C_6H_2J(NO_2)_2.OH$. a. ***2-Jod-4,6-Dinitrophenol.*** *B.* Aus 2,4-Dinitrophenol, Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *Z.* 1868, 325). Aus 2,4-Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd, oder aus 2,4-Dinitro-6-Aminophenol durch Austausch der Aminogruppe gegen Jod (ARMSTRONG, *B.* 6, 651). — Lange, haarfeine, citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106° (A.). — Das Kaliumsalz bildet rothe, monokline Tafeln.

b. ***4-Jod-2,6-Dinitrophenol.*** Aus 2,6-Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, *B.* 6, 650) oder mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1875, 340). — Lange, chromgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112,9° (K.). Wenig löslich in Alkohol. — Das Kaliumsalz bildet lange Nadeln, die im durchfallenden Licht rubinroth erscheinen und einen metallisch-grünen Glanz zeigen. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Aetzkalilösung.

Dijodnitrophenol $C_6H_3J_2NO_3 = C_6H_2J_2(NO_2).OH$. a. ***2,4-Dijod-6-Nitrophenol.*** *B.* Aus 2-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Feine, dunkelgelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und Aether. — Na.Ā + H_2O. — K.Ā. Leicht lösliche, rothbraune Nadeln.

b. ***2,6-Dijod-4-Nitrophenol.*** *B.* Aus 4-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *Z.* 1868, 324). Aus der o-Sulfonsäure des 4-Nitrophenols mit Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). Aus 5-Nitrosalicylsäure mit Jod und HgO (neben Jodnitrosalicylsäure) (WESELSKY, *A.* 174, 107). — Grofse, farblose Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 156,5° (K.). Zersetzt sich bei 175°. Leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbrothe Nadeln; sehr löslich in Wasser (P., B.). — $K.\bar{A}$ (bei 120°). Rothe, grünschillernde Krystalle (W.).

Eine mit Jod versetzte, kochende Lösung von 3(?)-Nitrosalicylsäure scheidet, auf Zusatz mit Kalilauge, unter heftiger Reaktion die Kalisalze zweier isomerer Dijodnitrophenole ab (PIRIA, *A.* 198, 268). — Die Natriumsalze halten $2H_2O$, die Kaliumsalze $1^3/_4H_2O$ (?).

Bromjodnitrophenol $C_6H_3BrJNO_3 = C_6H_2BrJ(NO_2).OH$. a. ***4-Brom-6-Jod-2-Nitrophenol.*** *B.* Aus 4-Brom-2-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Orangefarbene Prismen (aus Aether); monokline Tafeln (GROTH, *J.* 1877, 549). Schmelzp.: 104,2°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Salze sind schwer löslich. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A}$. Braune, flache Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Dunkelrothe Tafeln (LING, *Soc.* 55, 62).

b. ***2-Brom-6-Jod-4-Nitrophenol.*** *B.* Aus 2-Brom-4-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Farblose Prismen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. — $K.\bar{A}$. Gelbe Nadeln.

4,6-Dinitrophenyl-1,2-Hydroxylamin (Dinitrosonitrophenol) $C_6H_3N_3O_5 = NO_2.C_6H_2(NO)_2.OH = C_6H_2(NO_2)_2:N.OH$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von (3 g) Pikrylchlorid mit (4 g) KJ und Eisessig (oder Ameisensäure) (WILLGERODT, *B.* 24, 592; *J. pr.* [2] 45, 147). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 122°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel, gegen PCl_5 und Acetylchlorid. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Vitriolöl. Beim Kochen mit Kali entweicht NH_3. — Verbindung mit Naphtalin $C_6H_3N_3O_5 + C_{10}H_8$. Lange, blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. — Verbindung mit Acenaphten $C_6H_3N_3O_5 + C_{12}H_{10}$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 168°. — Verbindung mit Anthracen $C_6H_3N_3O_5 + C_{14}H_{10}$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. — Verbindung mit Anilin $C_6H_3N_3O_5 + C_6H_7N$. Rothe Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Verliert bei 100° rasch alles Anilin. — Verbindung mit p-Toluidin $3C_6H_3N_3O_5 + 2C_7H_9N$. Blaubraune Nadeln. Schmelzp.: 101—102°.

Aminophenole. Die Nitrophenole gehen durch Reduktion, am besten mit Zinn und Salzsäure, in Aminophenole über. Dieselben Körper entstehen beim Erhitzen der Aminoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ mit Baryt und aus zweiatomigen Phenolen (s. S. 646). Da sich die Aminophenole, in Gegenwart von Alkalien, leicht oxydiren, so wendet man, zu ihrer Abscheidung von Salzen, am besten Natriumsulfit an (LUMIÈRE, SEYEWITZ, *B.* 26 [2] 493).

Sie entstehen ferner bei der Elektrolyse der Lösung von Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe, in viel Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 26, 1844). Es stellt sich dabei ein OH in p-Stellung zum NH_2. $C_6H_5(NO_2) + H_4 = C_6H_5.NH.OH + H_2O = NH_2.C_6H_4.OH + H_2O$. Die Reaktion gelingt auch bei Nitroderivaten von Säuren.

Das Phenol selbst besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften. Durch den Eintritt der NH_2-Gruppe sind dieselben völlig abgestumpft: die Aminophenole verbinden sich nicht mehr mit Basen, wohl aber mit Säuren. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe kann, gleichwie in anderen Aminen, leicht durch Säureradikale vertreten werden. Die Säurederivate des 2-Aminophenols (und der 2-Aminophenole überhaupt) sind wenig beständig und verlieren leicht $1H_2O$, indem sie in Anhydroderivate übergehen. $NH_2.C_6H_4.OH + CHO(OH) = NH(CHO).C_6H_4.OH + H_2O = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CH + 2H_2O$. Dieser Wasseraustritt erfolgt schon beim Kochen der Säurederivate eines 2-Aminophenols. Die gebildeten Anhydrobasen sind fest und verhalten sich wie schwache Basen. Beim Kochen mit starken Säuren zerfallen sie in Aminophenole und die organischen Säuren. $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CH + 2H_2O = C_6H_4(NH_2).OH + CH_2O_2$. Bei der Bildung der Anhydrobasen wird Wasser gebildet auf Kosten des Wasserstoffes der Hydroxyle im Phenol und in der Säure. Ist der Wasserstoff im Hydroxyl des Phenols durch ein Radikal (z. B. ein Alkyl) vertreten, so ist eine Abspaltung von Wasser unmöglich, und man hat es dann mit einem beständigen Säurederivat zu thun. Aus 2-Aminophenoläthyläther $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ und Ameisensäure resultirt z. B. das sehr beständige, unzersetzt siedende Formylderivat $NH(CHO).C_6H_4.OC_2H_5$.

Auch mit Aldehyden verbinden sich die Aminophenole unter Austritt von Wasser: $NH_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.OH + H_2O$.

Die salzsauren Salze der 2-Aminophenole werden durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Reducirt man substituirte Nitrophenole, so erhält man substituirte Aminophenole: aus Chlornitrophenol entsteht Chloraminophenol u. s. w. Die substituirten Aminophenole nähern sich um so mehr den Säuren, je mehr negative Elemente oder Gruppen in denselben vorhanden sind. Chlor, Brom oder Jod steigern den negativen Charakter weniger als wie Nitrogruppen. Nitroaminophenol verbindet sich z. B. wieder mit Basen. Dinitrophenole gehen durch Schwefelammonium in Aminonitrophenole und durch Zinn und Salzsäure in Diaminophenole über. Letztere sind zweisäurige Basen. Ebenso entsteht aus Trinitrophenol durch Schwefelammonium Aminodinitrophenol — eine einbasische Säure — und durch Zinn und Salzsäure Triaminophenol, eine dreisäurige Base.

Aminophenole und Chinone s. Chinon $C_6H_4O_2$.

Aminophenol $C_6H_7NO = C_6H_4(NH_2).OH$. a. ***2-o-Aminophenol.*** *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitrophenol mit Schwefelnatrium (HOFMANN, *A.* 103, 351) oder besser mit Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOK, *Kekulé's Lehrb.* 3, 62; vgl. FITTICA, *B.* 13, 1536). — Rhombische Schuppen. Färbt sich leicht braun. Schmelzp.: 170°. Sublimirbar. Löslich in 59 Thln. Wasser von 0°, in 23 Thln. Alkohol, viel leichter in Aether. Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung entstehen Tetrachloraminophenol und Hexachlordiketohexen $C_6Cl_6O_2$ (s. Bd. I, S. 1023). Atmosphärische Luft oder rothes Blutlaugensalz oxydiren zu Triphendioxazin $C_{18}H_{10}N_2O_2$. Aminophenol und Acetessigäther s. S. 713. — Verbindet sich mit Chlor-p-Dioxychinon, unter Abspaltung von H_2O, zu Chloroxyphenoxazon $C_{12}H_6ClNO_3$. Das Hydrochlorid liefert, in wässeriger Lösung, mit Na_2O_2 2-Nitrophenol. — $C_6H_4(NH_2)(OH).HCl$. Lange Nadeln. Löst sich bei 0° in 1,25 Thln. Wasser und in 2,36 Thln. Alkohol. — $(C_6H_7NO)_2.H_2SO_4$. Rhombische Prismen. — Acetat $C_6H_7NO.C_2H_4O_2$. Schmilzt bei 150°. Löst sich bei 0° in 65 Thln. Wasser und in 10 Thln. Alkohol.

Methyläther (o-Anisidin) $C_7H_9NO = CH_3O.C_6H_4(NH_2)$. Oel. Siedep.: 216°; spec. Gew. = 1,108 bei 26° (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Siedep.: 226,5° bei 734 mm (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 239); 218° (i. D.) bei 755,5 mm (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 492). Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, einen chinonartigen, bei 138° schmelzenden Körper $C_6H_3O_2.OCH_3$ (?).

Salze: MÜHLHÄUSER. — $C_7H_9NO.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr unbeständig (HEROLD, *B.* 15, 1684). — $C_7H_9NO.HBr$. Krystalle. — $C_7H_9NO.HJ$. Lange Spieſse, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NO.H_2SO_4$. Krystalle, löslich in Alkohol. — $(C_7H_9NO)_2.H_2SO_4$. Groſse Krystalle. — Chloressigsaures Salz $C_7H_9NO.C_2H_3ClO_2$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (VATER, *J. pr.* [2] 29, 288). — Dioxalat $C_7H_9NO.C_2H_2O_4$. Krystalle löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, goldgelbe Nädelchen; schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_8H_{11}NO = C_2H_5O.C_6H_4(NH_2)$. *B.* Man reducirt 2-Nitrophenetol mit Zinn und Salzsäure, übersättigt das Produkt mit Natronlauge und destillirt im Dampfstrome (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 344). — Bleibt bei 21° flüssig. Siedep.: 228° (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 208); 229° bei 756 mm (F.). — Chloressigsaures Salz $C_8H_{11}NO.C_2H_3ClO_2$. Gleicht dem Salze des Methyläthers (VATER, *J. pr.* [2] 29, 288).

Aminoäthyläther $C_8H_{12}N_2O = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_4(NH_2)$. *B.* Beim Behandeln von Aminoäthyl-2-Nitrophenyläther $NH_2.C_2H_4O.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 248). — Das salzsaure Salz bildet lange, glänzende Nadeln. Beim Behandeln mit Eisenchlorid liefert es grünschillernde Krystalle, die sich mit rother Farbe in Wasser lösen.

Aethoxyl-o-Aminophenyläther $C_8H_{11}NO_2 = OH.CH_2.CH_2.O.C_6H_4(NH_2)$. *B.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln von Benzoyläthylen-2-Nitrophenyläther $C_7H_5O_2.C_2H_4.OC_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 252). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol), die sich allmählich braunviolett färben. Schmelzp.: 89 bis 90°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heiſsem Benzol. Starke Base; die Salze sind alle leicht löslich in Wasser.

Aethylenäther $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4(O.C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrophenoläthylenäther mit Sn und HCl (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 201). — Lebhaft glasglänzende, rhombische Täfelchen oder Blättchen. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heiſsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Vitriolöl mit blauschwarzer Farbe. Giebt mit Eisenchlorid eine sepiabraune Färbung. — $C_{14}H_{16}N_2O_2.2HCl + 2H_2O$. Silbergraue, glänzende, flache Nadeln.

o-Methylaminophenol $C_7H_9NO = OH.C_6H_4.NH(CH_3)$. Blättchen. Schmilzt bei 80° unter Zersetzung (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 453).

Methyläther (**Methylanisidin**) $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.NH(CH_3)$. *B.* Beim Vermischen von o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ mit Methyljodid im Kältegemisch (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 247). — Flüssig. Siedep.: 218—220°. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, kurze Prismen; ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methyl-o-Anisidinnitrosamin $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.N(NO).CH_3$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von (14 Thln.) Methyl-2-Anisidin in (60 Thln.) verdünnter Schwefelsäure und (150 Thln.) Wasser erst (50 Thle.) Aether und dann tropfenweise ($^3/_4$ Mol.) Natriumnitrit (in wässeriger Lösung) (BEST, *A.* 255, 177). — Gelbbraunes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dimethylaminophenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation von salzsaurem Trimethylaminophenol (GRIESS, *B.* 13, 249). $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3Cl = OH.C_6H_4.N(CH_3)_2 + CH_3.Cl$. — Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 45°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Kalilauge. Giebt, mit Eisenchlorid, eine rothviolette Färbung. — Das salzsaure Salz ist ein Gummi.

Methyläther $C_9H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Trimethylaminophenol (GRIESS). $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$. Aus o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Methyljodid (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 248). — Flüssig. Siedep.: 210—212°; spec. Gew. = 1,016 bei 23°. Verhält sich vielfach wie Dimethylanilin. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe, rhombische Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem.

Trimethylaminophenol $C_9H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *D.* Man vermischt eine kalte Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Aminophenol in Holzgeist mit 3 Thln. Methyljodid und hierauf mit koncentrirter Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion. Das Gemisch bleibt, unter öfterem Zusatz von Kali, stehen, bis keine saure Reaktion mehr eintritt. Dann destillirt man den Holzgeist ab und setzt zum Rückstande HJ. Das ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Salz wird aus Wasser umkrystallisirt und mit Ag_2O zerlegt (GRIESS, *B.* 13, 246). — Prismen. Schmeckt sehr bitter. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Geht bei 105° in das Anhydrid $C_9H_{13}NO$ über. Wandelt sich, bei der Destillation, in den isomeren Dimethylaminophenolmethyläther um. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit CO_2. — $C_9H_{14}NO.Cl + 2H_2O$. Zolllange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt, bei der Destillation, in CH_3Cl und Dimethylaminophenol. — $(C_9H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{14}NOJ + H_2O$. Undeutliche Prismen; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Reagirt stark sauer. Neutralisirt man die Lösung mit NH_3, so krystallisirt das Salz $C_9H_{14}NOJ.C_9H_{13}NO$ in schwer löslichen Nadeln. — Nitroprussidsalz $(C_9H_{13}NO)_2.H_2[Fe(CN)_5]NO$. Blättchen oder Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläther $C_{10}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *B.* Das Jodid entsteht, wenn eine methylalkoholische Lösung von Trimethylaminophenol mit Methyljodid und etwas Kalilauge längere Zeit, in der Kälte, stehen bleibt, — oder beim Behandeln von Dimethylaminophenolmethyläther mit Methyljodid (GRIESS, *B.* 13, 649). Aus 2-Anisidin und CH_3J (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 250). — Der freie Methyläther wird aus dem Jodid, durch Silberoxyd, abgeschieden. Er reagirt stark alkalisch und zieht begierig CO_2 an. Zerfällt, beim Erhitzen, in Holzgeist und Dimethylaminoanisol $N(CH_3)_2.C_6H_4.OCH_3$. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen oder Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_{16}NO.J$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht bei Siedehitze (GR.). Perlmutterglänzende, orthorhombische Tafeln (M.).

Aethyläther. Das Jodid $C_{11}H_{18}NJ = C_2H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ entsteht aus 2-Aminophenoläthyläther mit CH_3J (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 451). — Das Jodid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich sehr wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Aethylaminophenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *B.* Der Aethyläther $C_8H_{10}NO.C_2H_5$ (s. u.) zerfällt, bei 4—5stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150°, in Aethylchlorid und salzsaures Aethylaminophenol. Man übersättigt das Salz mit Natronlauge und nimmt das freie Aethylaminophenol in Aether auf (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 356). — Kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 107,5° (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 449). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, leichter in heifsem Benzol, schwerer in CS_2. Die Salze sind wenig beständig; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Nadeln oder schiefrhombische Säulen. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, spitze Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HBr$.

Aethyläther $C_{10}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *D.* 100 g o-Aminophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ werden 4—5 Stunden lang mit 84 g Aethylbromid auf 60° erhitzt, das ent

standene Salz mit Natron zerlegt und der freie Aethyläther mit Aether ausgezogen (FÖRSTER). — Bleibt bei —21° flüssig. Siedep.: 234—236° bei 751 mm; spec. Gew. = 1,021 bei 18,3°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In jedem Verhältniss mischbar mit Aether, Benzol, CS_2. — Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Lange Prismen. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schiefrhombische, gelbliche Prismen oder Täfelchen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Schiefrhombische Tafeln. Schwer löslich in rauchender Bromwasserstoffsäure. — $C_{10}H_{15}NO.HJ$. Blättchen oder Säulen. — Oxalat $(C_{10}H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Dicke Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitrosoäthylaminophenol $C_8H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.N(C_2H_5)(NO)$. Blättchen. Schmelzpunkt: 121,5° (FÖRSTER). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, wieder in Aethylaminophenol über (?).

Diäthylaminophenol $C_{10}H_{15}NO = OH.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *D.* Man erhitzt den Diäthylaminophenoläthyläther mit rauch. Salzsäure auf 130° (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 367). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 219—220°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit Aethyljodid auf 110°, den Aethyläther (?). $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OH + C_2H_5J = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OC_2H_5.HJ$ (?). — Die Salze krystallisiren gut, sind aber sehr zersetzlich; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche, vierseitige, schiefrhombische Säulen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Rhombische Tafeln.

Aethyläther $C_{12}H_{19}NO = C_2H_5O.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *D.* Man erhitzt Aminophenetol mit Aethyljodid und absolutem Alkohol auf 120° und zerlegt das gebildete jodwasserstoffsaure Salz durch Alkalien (FÖRSTER). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 227—228° bei 754,3 mm. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ ... Acetylchlorid scheint nicht einzuwirken. Bildet mit Säuren dicke, leimartige, durchsichtige Massen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die Salze der Jod- oder Bromwasserstoffsäure zerfallen, bei der trockenen Destillation, in C_2H_5J (resp. C_2H_5Br) und Aethylaminophenol. — $C_{12}H_{19}NO.HBr$.

2^2-Aminoäthyl-2-Aminophenol $C_8H_{12}N_2O = NH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 20 g des Methyläthers (s. u.) oder besser des Phtalylderivats $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$ (1 Thl.) mit (10 Thln.) HJ (DIEFENBACH, *B.* 27, 930). — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 154°. Siedep.: 280—285°. — $C_8H_{12}N_2O.2HCl$. Schmilzt nicht bei 300°. — $C_8H_{12}N_2O.2HJ + H_2O$. Schmelzp.: 106—107°. — $C_8H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_{12}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$ Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—160°.

Methyläther $C_9H_{14}N_2O = NH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei siebenstündigem Kochen von 50 g des Phtalylderivats $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$ mit 350 g konc. HCl (DIEFENBACH). — Nach faulen Fischen riechendes Oel. Siedep.: 277—280°. — $C_9H_{14}N_2O.2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. — Pikrat $C_9H_{14}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Krystalle.

2,4-Dinitrooxydiphenylamin $C_{12}H_9N_3O_5 = NH.C_6H_3(NO_2)_2.C_6H_4.OH$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen auf 130—140°, im Rohr, von (10 g) 2-Aminophenol mit (24 g) Brom-2,4-Dinitrobenzol (SCHÖPFF, *B.* 22, 900). — Orangegelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190° (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* 24, 3588). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Methyläther $C_{13}H_{11}N_3O_5 = C_{12}H_8N_3O_5.CH_3$. *B.* Beim Schmelzen von o-Anisidin, gelöst in Alkohol, mit Brom-2,4-Dinitrobenzol (SCHÖPFF). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°.

Aethyläther $C_{14}H_{13}N_3O_5 = C_{12}H_8N_3O_5.C_2H_5$. Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164° (SCHÖPFF).

Acetylderivat $C_{14}H_{11}N_3O_6 = C_{12}H_8N_3O_5.C_2H_3O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 150° (SCHÖPFF).

2,4,6-Pikrylaminophenol $C_{12}H_8N_4O_7 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Aminophenol mit Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol und Alkohol (TURPIN, *Soc.* 59, 720). — Rothe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Dinitrophenazoxin (s. S. 713).

Acetat $C_{14}H_{10}N_4O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Braunrothe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 161° (TURPIN).

o-Aethoxylanisidin $C_9H_{13}NO_2 = OH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und β-Chloräthylalkohol bei 115° (KNORR, *B.* 22, 2095). — Dickes Oel. Siedep.: 305° (i. D.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Methylderivat $C_{10}H_{15}NO_2 = OH.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus o-Methylanisidin $CH_3O.C_6H_4.NH(CH_3)$ und β-Chloräthylalkohol (KNORR, *B.* 22, 2098). — Siedep.: 290° (i. D.).

Phenmorpholin $C_8H_9NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\NH.CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erhitzen von Aethoxylanisidin mit rauchender HCl auf 160° entsteht ein Körper $OH.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2Cl$, der, beim Kochen mit Natronlauge, Phenmorpholin entwickelt (KNORR, *B.* 22, 2096). — Oel. Siedep.: 268° (i. D.). — $C_8H_9NO.HCl$. Blättchen. Schmilzt gegen 120°.

Methylderivat $C_9H_{11}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\N(CH_3).CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Man erhitzt das Methylderivat $OH.C_2H_4.N(CH_3).C_6H_4.OCH_3$ (s. o.) mit rauchender HCl auf 160° und destillirt das Produkt mit Natronlauge (KNORR, *B.* 22, 2098). — Flüssig. Siedep.: 261° (i. D.). — $C_9H_{11}NO.HCl$. Viereckige Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 162°.

o-Dianisidinguanidin $C_{15}H_{17}N_3O_2 = CH_3O.C_6H_4.N:C(NH_2).NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus Anisidinimidoanisylcarbaminthiomethyl $CH_3O.C_6H_4.N:C(SCH_3).NH.C_6H_4.OCH_3$ und alkoholischem NH_3 (FÖRSTER, *B.* 21, 1862). — $(C_{15}H_{17}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Trianisidinguanidin $C_{22}H_{23}N_3O_3 = CH_3O.C_6H_4.N:C(NH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *B.* Aus o-Anisidinimidoanisylcarbaminthiomethyl und o-Anisidin (FÖRSTER). — $(C_{22}H_{23}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$.

o-Thionylaminophenolmethyläther $C_7H_7NSO_2 = CH_3O.C_6H_4.N:SO$. *B.* Beim Kochen von 20 g o-Aminophenolmethyläther mit 150 ccm Benzol und (1 Mol.) $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* 274, 246). — Rothbraunes Oel. Siedep.: 203° bei 65 mm.

Formylaminophenoläthyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH(CHO)$. *B.* Aus Aminophenoläthyläther und Ameisensäureäthylester (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 208). — Krystalle. Schmelzp.: 62°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 292°.

Methenylaminophenol $C_7H_5NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Bei längerem Kochen gleicher Theile Ameisensäure und o-Aminophenol (LADENBURG, *B.* 10, 1124). — Prismen. Schmelzp.: 30,5°; Siedep.: 182,5°. Dampfdichte = 112,5 (Theorie = 119). Giebt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, o-Aminophenol.

Acetylaminophenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Aminophenol mit Essigsäureanhydrid entsteht Aethenylaminophenol C_8H_7NO, das, beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4, in Acetylaminophenol übergeht (LADENBURG, *B.* 9, 1524). Leichter gewinnt man den Körper durch Behandeln von 2-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig (MORSE, *B.* 11, 232). Auf diese Weise entsteht nur 2-Aminophenol; Acetaminophenol erhält man durch Lösen von 2-Aminophenol in warmem Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Wasser (ZINCKE, HEBEBRAND, *A.* 226, 69). — Blättchen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser. Löst sich in Kali. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 130°, oder mit alkoholischem Kali auf 120°, in Essigsäure und Aminophenol. P_2O_5 erzeugt Aethenylaminophenol.

Aethenylaminophenol $C_8H_7NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$. *B.* Aus o-Aminophenol und Essigsäureanhydrid (s. Acetylaminophenol (LADENBURG). — Flüssig. Siedep.: 200—201°; spec. Gew. = 1,1365 bei 0°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit $CaCl_2$ (?). — Base. Die Salze sind sehr unbeständig; beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen scheiden sie Acetylaminophenol aus. — Das Sulfat ist in Wasser ungemein löslich. — $(C_8H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetanisid $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.: 78°; Siedep.: 303—305° (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 242). Schmelzp.: 84° (HEROLD, *B.* 15, 1685). 100 Thle. Alkohol (von 96%) lösen bei 21° 55,28 Thle. (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 493). Sehr leicht löslich in Eisessig und in heifsem Wasser.

Aethylenäther $C_{18}H_{20}N_2O_4 = C_2H_4[O.C_6H_4(NH.C_2H_3O)]_2$. *B.* Beim Kochen von o-Aminophenoläthylenäther mit Eisessig (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 204). — Mikroskopische Nadeln (aus Anilin). Schmelzp.: 226°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in heifsem Anilin. Liefert, bei der Destillation, freien Aminophenoläthylenäther.

Chloracetaminophenol $C_8H_8ClNO_2 = OH.C_6H_4.NH.C_2H_2ClO$. Silberglänzende Blätter. Schmelzp.: 136° (ASCHAN, *B.* 20, 1524). Leicht löslich in wässeriger Kalilauge.

Akrylaminophenol $C_9H_9NO_2 = NH(C_3H_3O).C_6H_4.OH$. *B.* Aus 2-Aminophenol und Akrylsäurechlorid, beide vertheilt in absoluten Aether (MOUREU, *Bl.* [3] 9, 423). — Schmelzp.: 123—124°.

Aethylaminophenylcarbonat $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.CO_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von Aethyl-o-Nitrophenylcarbonat in absolutem Alkohol mit Sn und HCl (BENDER, *B.* 19, 2268). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 95°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, äuſserst leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylacetaminophenolcarbonat $C_{11}H_{13}NO_4 = C_2H_5O.CO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Schmelzpunkt: 77—78° (BENDER, *B.* 19, 2270). Zerfällt bei 240° in Alkohol und das Anhydroderivat $C_6H_4\langle{}^{N(C_2H_3O)}_{O}\rangle CO$ (s. S. 707).

Acetyl-o-Aminodiphenylurethan $C_{15}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Erhitzen von Acetyl-o-Aminophenol, gelöst in Toluol, mit Phenylcarbonimid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 328). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 162°.

Aminophenyldiphenylcarbamat $C_{19}H_{16}N_2O_2 = N(C_6H_5)_2.CO_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von o-Nitrophenyldiphenylcarbamat $N(C_6H_5)_2.CO_2.C_6H_4(NO_2)$ abwechselnd mit HCl und $SnCl_2$ (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2125). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—191°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol, Eisessig. Zerfällt, bei mehrstündigem Erhitzen auf 190°, in Diphenylamin und o-Oxycarbanil $C_7H_5NO_2$.

Oxyphenylurethan $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureester und o-Aminophenol, in Gegenwart von Aether (GROENVIK, *Bl.* 25, 177). — Trikline, tafelförmige Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 85°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Aether. Ziemlich löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt oder Kali, in CO_2, Alkohol und o-Aminophenol. Spaltet sich, bei der Destillation, in Alkohol und Oxycarbanil.

o-Oxycarbanil (**Carbonylaminophenol, Anhydroaminophenylkohlensäure**) $C_7H_5NO_2 = C_6H_4\langle{}^{NH}_{O}\rangle CO$. *V.* Im Harn von Hunden, nach dem Eingeben von Acetanilid (JAFFÉ, HILBERT, *H.* 12, 299). — *B.* Bei der Destillation von Oxyphenylurethan (GROENVIK). $OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_7H_5NO_2$. Beim Erhitzen von Oxyphenylharnstoff (KALCKHOFF, *B.* 16, 1828). $C_7H_8N_2O_2 = C_7H_5NO_2 + NH_3$. Beim Kochen von o-Oxydiphenylharnstoff mit Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 327). $OH.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5 = C_7H_5NO_2 + C_6H_5.NH_2$. Beim Destilliren von Aethyl-o-Aminophenylcarbonat (BENDER, *B.* 19, 2269, 2951). $C_2H_5O.CO_2.C_6H_4.NH_2 = C_7H_5NO_2 + C_2H_5.OH$. Beim Zusammenschmelzen von salzsaurem o-Aminophenol mit Harnstoff, bis zum Aufhören der Entwickelung von NH_3 (SANDMEYER, *B.* 19, 2656). Beim Uebergieſsen des Aethyläthers $C_7H_4NO_2.C_2H_5$ (s. u.) mit konc. HCl (SANDMEYER). Beim Digeriren von trockenem o-Aminophenol mit einer Lösung von $COCl_2$ in $CHCl_3$ oder in Benzol (CHETMICKI, *B.* 20, 177; JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 29). Man destillirt das Lösungsmittel ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus, kocht den wässerigen Auszug einige Minuten lang mit etwas $SnCl_2$ und entfernt dann das Zinn durch H_2S. Entsteht auch bei 8—10stündigem Erhitzen auf 190° von o-Aminophenyldiphenylcarbamat (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2126). $N(C_6H_5)_2.CO_2.C_6H_4.NH_2 = C_7H_5NO_2 + NH(C_6H_5)_2$. — Krystallisirt, aus heiſser, verdünnter Salzsäure, in glänzenden, platten Nadeln und Blättern, die, beim Stehen, zu kleinen Nädelchen zerfallen. Schmelzp.: 141—142° (LCK.). Siedep.: über 360° (JACOBY *J. pr.* [2] 37, 30). Schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Sehr leicht löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl oberhalb 150°, in $C_6H_4(NH_2).OH$ und CO_2. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160° entsteht o-Aminophenol. Mit Anilin entsteht der Körper $C_{13}H_{10}N_2O$. Liefert mit PCl_5 Chloroxycarbanil. Mit Chlorkalklösung und HCl entstehen $C_6H_4\langle{}^{NCl}_{O}\rangle CO$, $C_6H_3Cl\langle{}^{NCl}_{O}\rangle CO$ u. s. w. Brom erzeugt Carbonylbromaminophenol. Rohe Salpetersäure erzeugt ein **Nitroderivat.** Phenylhydrazin liefert ein **Derivat** $C_{13}H_{11}N_3O = C_6H_4\langle{}^{NH}_{O}\rangle C{:}N_2H.C_6H_5$, das bei 280° schmilzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus der Lösung in heiſsem, absolutem Alkohol, durch Wasser, in gelben Nädelchen gefällt wird. — Oxycarbanil ist giftig. Geht, Kaninchen innerlich eingegeben, in den Harn über als Carbonyl-o-Oxyaminophenolsulfonsäure $SO_3H.O.C_6H_3\langle{}^{NH}_{O}\rangle CO$. Das hieraus (durch HCl) abgespaltene **Carbonyloxyaminophenol** $C_7H_5NO_3$ scheidet sich (aus heiſsem Wasser) als Krystallpulver ab, das sich, ohne zu schmelzen, bei 265° total zersetzt, sich leicht in Alkohol und Natronlauge löst und von Chlorkalklösung roth gefärbt wird. — $Ag.C_7H_4NO_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus einer ammoniakalischen Lösung des Oxycarbanils und $AgNO_3$.

Aethylderivat $C_9H_9NO_2 = C_6H_4\langle{}^{N(C_2H_5)}_{O}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von Oxycarb-

anil mit (1 Mol.) KOH, C_2H_5J und Alkohol (BENDER, *B.* 19, 2269, 2952). — Krystalle. Schmelzp.: 29°. Siedep.: 300°. Löst sich in konc. HCl, dabei ein sehr unbeständiges Hydrochlorid bildend. Wird von rauchender Salzsäure bei 180° zerlegt in CO_2 und Aethylaminophenol $NH(C_2H_5).C_6H_4.OH$.

Aethyläther $C_9H_9NO_2 = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle C.OC_2H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 5 g Iminokohlensäurediäthyläther in 6 g salzsauren o-Aminophenols (SANDMEYER, *B.* 19, 2655). $OH.C_6H_4.NH_2.HCl + NH:C(OC_2H_5)_2 = C_7H_4NO_2.C_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5.OH$. Man destillirt das Produkt im Dampfstrome. — Flüssig. Siedep.: 225—230°. Unlöslich in Natronlauge. Wird von koncentrirter Salzsäure in C_2H_5Cl und Oxycarbanil zerlegt.

Phenyläther $C_{13}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle C.OC_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid C_7H_4ClNO (s. u.) und Phenol (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 455). — Schmelzp.: 56°; Siedep.: 310°.

Acetylderivat $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\langle{N(C_2H_3O) \atop O}\rangle CO$. *D.* Aus Oxycarbanil und Essigsäureanhydrid (KALCKHOFF, *B.* 16, 1828). Beim Erhitzen von Aethylacetaminophenolcarbonat (s. S. 706) auf 240° (BENDER, *B.* 19, 2269). — Blättchen. Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Carbonylchloraminophenol $C_7H_4ClNO_2 = C_6H_3Cl\langle{NH \atop O}\rangle CO$. *B.* Aus Carbonylaminophenol und PCl_5 (CHETMICKI, *B.* 20, 1787). Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von Carbonylaminophenol mit Chlorkalksolution, beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Carbonylaminophenol entstehen $C_6H_4\langle{NCl \atop O}\rangle CO$ und $C_6H_3Cl\langle{NCl \atop O}\rangle CO$, die, beim Kochen mit Alkohol oder mit Anilin, Carbonylchloraminophenol abscheiden (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 31). $C_7H_3Cl_2NO_2 + C_2H_6O = C_7H_4ClNO_2 + HCl + C_2H_4O$. Beim Eintragen der theoretischen Menge $KClO_3$-Lösung in eine, mit rauchender HCl versetzte, essigsaure Lösung von Carbonylaminophenol (J., *J. pr.* [2] 37, 35). — Platten (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol), sechsseitige Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—193°. Sublimirt, vorsichtig erhitzt, in Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in Benzol und CS_2, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig.

Carbonylchlorphenolchlorimid $C_7H_3Cl_2NO_2 = C_6H_3Cl\langle{NCl \atop O}\rangle CO$. *B.* Beim Behandeln von Oxycarbanil mit Chlorkalklösung, in Gegenwart von HCl (BENDER, *B.* 19, 2272). Chlorkalklösung wird in die kalte, eisessigsaure Lösung von Carbonylchloraminophenol eingetragen (J., *J. pr.* [2] 37, 41). — Tafeln. Schmelzp.: 119—120°. Unlöslich in Wasser. Löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Aether. Explodirt, für sich erhitzt, nach dem Schmelzen unter Bildung von Carbonyldichloraminophenol. Sehr unbeständig; giebt leicht e i n Chloratom ab. Durch HCl, NH_3, NaOH, Alkohol oder Anilin entsteht das Chlorderivat $C_6H_3Cl\langle{NH \atop O}\rangle CO$ (s. o.). Scheidet aus KJ-Lösung Jod aus.

Carbonyldichloraminophenol $C_7H_3Cl_2NO_2 = C_6H_2Cl_2\langle{NH \atop O}\rangle CO$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Erhitzen von Carbonylchlorphenolchlorimid im geräumigen Kolben (J., *J. pr.* [2] 37, 44). Man behandelt das Produkt zweimal mit heifsem Alkohol und filtrirt jedesmal erst nach dem Erkalten. Hierbei krystallisirt das α-Derivat aus, während das β-Derivat in Lösung bleibt. — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 270°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, schwer in siedendem Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Abdampfen mit NH_3. Chlorkalklösung fällt ein Chlorimid. Wird von konc. HCl bei 200° in CO_2 und Dichloriminophenol zerlegt.

b. ***β-Derivat.*** Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Erhitzen von Carbonylchlorphenolchlorimid (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 45). (Siehe das α-Derivat). Die in Alkohol leichter löslichen Antheile des Zersetzungsproduktes werden, bei möglichst niederer Temperatur, sublimirt. — Nadelbündel (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Liefert mit Chlorkalklösung β-Carbonyldichlorphenolchlorimid.

Carbonyldichlorphenolchlorimid $C_7H_2Cl_3NO_2 = C_6H_2Cl_2\langle{NCl \atop O}\rangle CO$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim Versetzen einer kalten eisessigsauren Lösung von α-Carbonyldichloraminophenol mit Chlorkalklösung (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 46). — Zersetzt sich bei 145—150° unter partieller Schmelzung. Wird, durch siedenden Alkohol, rasch und glatt zersetzt unter Rückbildung von α-Carbonyldichloraminophenol.

b. *β-Derivat.* *B.* Aus konc. eisessigsaurer Lösung von *β*-Carbonyldichloraminophenol und Chlorkalklösung (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 47).— Schmelzp.: 89°. Explodirt bei raschem Erhitzen. Schmilzt, in siedendem Wasser, zu einer rothen Flüssigkeit. Giebt, schon an kalten Alkohol, Chlor ab.

Carbonyltrichloraminophenol $C_7H_2Cl_3NO_2 = C_6HCl_3\langle{NH \atop O}\rangle CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, eisessigsaure Lösung von Carbonylaminophenol fallen Chloriminoverbindungen heraus, die man durch heifsen Alkohol zerlegt. Aus dem heifsen Alkohol krystallisirt zunächst Carbonyltrichloraminophenol (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 36). Bei längerem Einfliefsen von Chlorkalklösung in die siedende, wässerige Lösung von Carbonylaminophenol. — *D.* Siedende Lösungen von Carbonylaminophenol (in HCl) und $KClO_3$ (in Wasser) werden zusammengegossen. — Nadeln (aus Alkohol); spiralförmige Nadelbüschel (aus Wasser). Schmilzt, bei 261—262°, unter Bräunung. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Eisessig; löslich in Ammoniak.

Carbonyltrichlorphenolchlorimid $C_7HCl_4NO_2 = C_6HCl_3\langle{NCl \atop O}\rangle CO$. *B.* Beim Eingiefsen von Chlorkalklösung in eine kalte, eisessigsaure Lösung von Carbonyltrichloraminophenol (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 48). — Nadeln. Zersetzt sich bei 130°. Wird quantitativ durch siedendes Wasser, Alkohol, Anilin in Carbonyltrichloraminophenol umgewandelt. Explodirt, bei raschem Erhitzen, unter Bildung von Tetrachloraminophenol.

Carbonyltetrachloraminophenol $C_7HCl_4NO_2 = C_6Cl_4\langle{NH \atop O}\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von Carbonyltrichlorphenolchlorimid im Kolben (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 48). — Grofse knollige Konglomerate (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—237°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig; noch leichter in Aether und Benzol. Liefert mit Chlorkalklösung ein Chloriminoderivat.

Carbonylbromaminophenol $C_7H_4BrNO_2 = C_6H_3Br\langle{NH \atop O}\rangle CO$. *B.* Aus Carbonylaminophenol (1 Mol.), in eisessigsaurer Lösung, und Bromwasser (1 Mol.) (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 50). — Tafeln (aus Wasser). Nadeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 186—187°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, mit Chlorwasser, Carbonylbromphenolchlorimid.

Carbonylbromphenolchlorimid $C_7H_3ClBrNO_2 = C_6H_3Br\langle{NCl \atop O}\rangle CO$. *B.* Aus kalter wässeriger Carbonylbromaminophenollösung und Chlorwasser (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 51). — Plättchen. Schmelzp.: 118—120°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

Carbonyldibromaminophenol $C_7H_3Br_2NO_2 = C_6H_2Br_2\langle{NH \atop O}\rangle CO$. *B.* Aus kalter, wässeriger Lösung von Carbonylaminophenol und überschüssigem Bromwasser (JACOBY, *J. pr.* [2] 37, 51). — Längliche Plättchen (aus Alkohol); Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 243—245°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Sublimirbar. Liefert, mit Chlorkalklösung, ein bei 120° schmelzendes Chlorimid $C_6H_2Br_2\langle{NCl \atop O}\rangle CO$.

m-Nitrocarbonylaminophenol $C_7H_4N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{NH \atop O}\rangle CO$. *B.* Beim Nitriren von Carbonylaminophenol (BENDER, *B.* 19, 2271; CHELMICKI, *J. pr.* [2] 42, 441). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 240—241° (CH.). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und *α*-Nitrobrenzkatechin.

Verbindung $C_{13}H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{NH \atop O}\rangle C:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Carbonylaminophenol mit Anilin auf 200° (CHELMICKI, *J. pr.* [2] 42, 440). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, gegen 230°, unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Wird von konc. HCl bei 160° zerlegt in CO_2, Anilin und o-Aminophenol. Chlorkalklösung erzeugt ein bei 276° schmelzendes Derivat $C_{13}H_8Cl_2N_2O$.
Isomer mit Anilinocarbamidophenol s. S. 709.

Aethylderivat $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_4\langle{N(C_2H_5) \atop O}\rangle C:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thiocarbonyl-o-Aethylaminophenol mit Anilin (+ PbO) auf 210° (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 450). — Oel. — $(C_{15}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Bald krystallinisch werdender Niederschlag. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

o-Carbamidophenolchlorid $C_7H_4ClNO = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle C.Cl$. *B.* Beim Erwärmen von

o-Thiocarbamidophenol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>C.SH$ mit (1 Mol.) PCl_5 (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 454). — Krystalle. Schmelzp.: 7°; Siedep.: 201—202°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in HCl und Carbonylaminophenol. Analog wirkt Alkohol. Anilin erzeugt das Anilid $C_{13}H_{10}N_2O$ (s. u.).

Oxyphenylharnstoff $C_7H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *D.* Man erhitzt kurze Zeit 3 Thle. o-Aminophenolhydrochlorid mit 2 Thln. Kaliumcyanat und etwas Wasser, bis eine Probe beim Erkalten erstarrt. Dann wird das Produkt mit Wasser ausgekocht (KALCKHOFF, *B.* 16, 374). — Zugespitzte, kurze Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 154°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung verharzt sehr bald. Liefert, in der Hitze, Oxycarbanil.

Anisidinharnstoff $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem o-Anisidin und Kaliumcyanat (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 244). — Krystalle. Schmelzp.: 146,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol.

Dianisidinharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$. *B.* Durch Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von o-Anisidin (MÜHLHÄUSER). Beim Erhitzen von o-Methoxylphenylaminocrotonsäure (dargestellt aus o-Anisidin und Acetessigester) auf 260° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1654). — Krystalle. Schmelzp.: 182° (C., L.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Phenylenharnstoff (**Aminocarbamidophenol**) $C_7H_6N_2O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N}>C.NH_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxyphenylthioharnstoff $OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ (s. S. 711) mit gelbem Quecksilberoxyd (BENDIX, *B.* 11, 2264). — Grofse Tafeln. Schmelzpunkt: 129—130°. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether. Unlöslich in kalter Natronlauge. Verbindet sich mit Salzsäure und liefert ein Platindoppelsalz.

o-Oxydiphenylharnstoff $C_{13}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus o-Aminophenol und Phenylcarbonimid, beide gelöst in Aether (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 327). — Krystalle. Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen für sich oder mit Kalilauge entsteht o-Oxycarbanil.

Aethyläther $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_{13}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. Stumpfe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (LCK.).

Anilinocarbamidophenol $C_{13}H_{10}N_2O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>C.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Kochen von Thiocarbamidophenol (s. S. 710) mit Anilin (KALCKHOFF, *B.* 16, 1826). $C_7H_5NSO + NH_2(C_6H_5) = C_{13}H_{10}N_2O + H_2S$. Man versetzt das Produkt mit verdünnter HCl und schüttelt die gebildete Verbindung mit Aether aus. Aus Oxyphenylthioharnstoff und Anilin (K.). Aus Oxythiocarbanilid und HgO (K., *B.* 19, 2951). — Lange Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 173°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schwache Base; löst sich in Säuren, wird aber den sauren Lösungen, durch Aether, entzogen. Bildet ein sehr schwer lösliches Platindoppelsalz $(C_{13}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$.

Isomere Verbindung s. S. 708.

Methylanilinocarbamidophenol $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>C.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Aus Thiocarbamidophenol und Methylanilin (KALCKHOFF). — Blau fluorescirender Syrup, der, bei langem Stehen, über H_2SO_4 im Vakuum, amorph erstarrt (K., *Privatmitth.*). Siedet unzersetzt weit über 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der Lösung in konc. HCl, durch Wasser, gefällt. — $(C_{14}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Braungelbe, durchsichtige Prismen.

Methylphenylcarbamidsäure-o-Aminophenylester $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3.N(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden o-Nitrophenylesters mit $SnCl_2$ (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2110). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°.

Anisidincarbamidthiolsäure-Aethylenester $C_{10}H_{11}NO_2S = CH_3O.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.S}{C_2H_4}>$. *B.* Bei fünfstündigem Kochen von Anisidindithiocarbamidsäureäthylenester mit Monochloressigsäure und Alkohol (FÖRSTER, *B.* 21, 1867). — Glänzende Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Anisidindithiocarbamidsäure $C_8H_9NOS_2 = CH_3O.C_6H_4.NH.CS.SH$. **Methylester** $C_9H_{11}NOS_2 = C_8H_8NOS_2.CH_3$. *B.* Aus Anisidiniminoanisidincarbaminthiomethyl und CS_2 bei 160° (FÖRSTER, *B.* 21, 1868). $CH_3O.C_6H_4.N:C(SCH_3).NH.C_6H_4.OCH_3 + CS_2 = C_9H_{11}NOS_2$

$+ CH_3O.C_6H_4.N.CS$. — Löst sich unzersetzt in sehr verd. Kalilauge. Entwickelt, beim Erhitzen, Anisidinsenföl und Methylmerkaptan.

Aethylenester $C_{10}H_{11}NOS_2 = CS\langle\begin{smallmatrix}N.C_6H_4.OCH_3\\ \diagdown\\ S.C_2H_4\end{smallmatrix}$. *B.* Bei fünfstündigem Erwärmen auf 200° von (2 Thln.) Anisidiniminoanisidincarbamidsäureäthylenester mit (1 Thl.) CS_2 (Förster, *B.* 21, 1865). — Trimetrische (Fock, *B.* 21, 1865) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Verbindet sich direkt mit CH_3J.

Jodmethylat $C_{11}H_{14}NOS_2J = C_{10}H_{11}NOS_2.CH_3J$. Krystallinisch. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 141° (Förster, *B.* 21, 1867). Zersetzt sich, bei langsamem Erhitzen, bei 100°. Unlöslich in Aether. Liefert, mit Silberoxyd, Anisidincarbamidthiolsäureäthylenester und Merkaptan.

Oxyphenylsenföl (Thiocarbamidophenol) $C_7H_5NSO = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\rangle C.SH$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von o-Aminophenol mit CS_2 (Dünner, *B.* 9, 465). Beim Erhitzen von Oxyphenylthioharnstoff (s. d.) (Bendix). Beim Anfeuchten eines Gemisches aus salzsaurem o-Aminophenol und Kaliumxanthogenat mit verdünntem Alkohol (Kalckhoff, *B.* 16, 1825). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 193° (B.; K.); 196° (D.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem; leicht löslich in Aether, Eisessig, wenig in Alkohol. Löst sich leicht in Ammoniak und krystallisirt daraus unverändert. Zerfällt, mit Salzsäure bei 170°, in CO_2, H_2S und o-Aminophenol. Das Aethylderivat wird von konc. HCl bei 160° zerlegt in CO_2, o-Aminophenol und Merkaptan. Liefert, mit Chlorkalk und HCl, einen Körper $(C_7H_4NSO)_2$, der auch beim Behandeln des Natriumsalzes $Na.C_7H_4NSO$ mit Jod entsteht (Chelmicki, *B.* 20, 178). PCl_5 erzeugt das Chlorid C_7H_4ClNO. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Acetylderivat. Benzoylchlorid wirkt nach folgenden Gleichungen ein: 1. $C_7H_5NOS + 2C_7H_5OCl = NH(C_7H_5O).C_6H_4.OC_7H_5O + CSCl_2$. — 2. $C_7H_5NOS + C_7H_5OCl = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\rangle C.C_6H_5 + COS + HCl$. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Anilinocarbamidophenol. Wird von Ammoniak selbst bei 170°, kaum angegriffen. — $Ag.C_7H_4NOS$. Amorph, sehr beständig (K.).

Isomeres Oxyphenylsenföl s. Thiophenol.

Oxyphenylsenfölmethyläther $C_8H_7NSO = CH_3O.C_6H_4.N.CS$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Dianisylthioharnstoff (Hofmann, *B.* 20, 1796). $(CH_3O.C_6H_4.NH)_2CS = C_8H_7NSO + NH_2.C_6H_4.OCH_3$. — Siedep.: 264—266°.

Thiocarbonyl-o-Methylaminophenol $C_8H_7NOS = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N(CH_3)\\O\end{smallmatrix}\rangle CS$. *B.* Aus o-Methylaminophenol und $CSCl_2$, in Gegenwart von Aether (Seidel, *J. pr.* [2] 42, 453). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 128°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Wird von konc. HCl zerlegt bei 170° in H_2S, CO_2 und $NH(CH_3).C_6H_4.OH$. PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $C_8H_7NSO + PCl_5 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\rangle CCl + CH_3Cl + PSCl_3$.

Oxyphenylsenföl-Aethyläther $C_9H_9NOS = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\rangle S.C_2H_5$. *B.* Aus Thiocarbamidophenol, C_2H_5J und alkoholischem Kali (Chelmicki, *J. pr.* [2] 42, 444). — Krystallmasse, die bei Blutwärme schmilzt. Siedep.: 265—270°. Unlöslich in Alkalien. Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt in CO_2, $C_2H_5.SH$ und o-Aminophenol.

Thiocarbonyl-o-Aethylaminophenol $C_9H_9NOS = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N(C_2H_5)\\O\end{smallmatrix}\rangle CS$. *B.* Aus o-Aethylaminophenol und $CSCl_2$, in Gegenwart von Aether (Seidel, *J. pr.* [2] 42, 449). — Nadeln. Schmelzp.: 112°; siedet unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in verd. Natronlauge. Nicht leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mit Anilin entsteht bei 210° das Derivat $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N(C_2H_5)\\O\end{smallmatrix}\rangle C:N.C_6H_5$.

Oxyphenylsenföl-Acetat $C_9H_7NO_2S = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\rangle C.S.C_2H_3O$. *B.* Aus Thiocarbamidophenol und Essigsäureanhydrid bei 100° (Kalckhoff). — Große, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Disulfid $(C_7H_4NOS)_2 = [C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\rangle C.S-]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Thiocarbamidophenol in Natronlauge mit alkoholischem Jod (Chelmicki, *J. pr.* [2] 42, 443). — Blättchen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Alkalien oder Säuren in Thiocarbamidophenol zurückverwandelt.

o-Anisidoäthyldithiocarbamidsaures Aminoäthylanisidin $C_{19}H_{28}N_4S_2O_2 = (CH_3O.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH_2)_2CS_2$. *B.* Aus o-Aminoäthylanisidin und CS_2 (DIEFENBACH, *B.* 27, 930). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

o-Oxyphenylthioharnstoff $C_7H_8N_2SO = OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *B.* Man löst salzsaures o-Aminophenol und gleich viel Rhodankalium in wenig Wasser und dickt das Gemenge vorsichtig über freiem Feuer ein. Bei zu starkem Erhitzen entsteht Oxyphenylsenföl (BENDIX, *B.* 11, 2263). — Krystalle. Schmilzt bei 161° unter Zersetzung. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien. Verbindet sich mit HCl. Geht, beim Kochen mit Alkohol und HgO, in Phenylenharnstoff (s. o.) über. — $(C_7H_8N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläther (Anisidinthioharnstoff) $C_8H_{10}N_2SO = CH_3O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von salzsaurem o-Anisidin mit Rhodankalium (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 246). Aus $CH_3O.C_6H_4.N.CS$ und NH_3 (HOFMANN, *B.* 20, 1796). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152°.

Aethyläther $C_9H_{12}N_2SO = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *B.* Bei 2—3maligem Abdampfen von salzsaurem o-Aminophenetol mit (1 Mol.) Rhodanammonium (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 39, 106). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Wird durch alkalische Bleilösung leicht in Aethoxylphenylcyanamid übergeführt.

Dianisidinthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_2S = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CS$. *B.* Durch Erhitzen von o-Anisidin mit Kali, Alkohol und CS_2 (MÜHLHÄUSER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zerfällt, bei der Destillation, in o-Anisidin und das Senföl $CH_3O.C_6H_4.N.CS$.

Alkylderivate: FÖRSTER, *B.* 21, 1860.

Methyläther (Anisidiniminoanisidincarbaminthiomethyl) $C_{16}H_{18}N_2O_2S = CH_3O.C_6H_4.N:C(SCH_3).NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus Dianisidinthioharnstoff und CH_3J bei 100° (FÖRSTER, *B.* 21, 1861). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Schwache Base. Liefert, bei der Destillation, Methylmerkaptan und Carbodianisidinimid $C(:N.C_6H_4.OCH_3)_2$. Durch Alkali entstehen Methylmerkaptan und Dianisidinharnstoff. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht Dianisidinguanidin, durch Anisidin: Trianisidinguanidin. Mit CS_2 entsteht bei 160° Anisidinsenföl und Anisidindithiocarbamidsäure-Methylester $(NH.C_7H_7O)CS_2.CH_3$. — $C_{16}H_{18}N_2O_2S.HCl$. Blättchen. — $(C_{16}H_{18}N_2O_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine Prismen umwandelt. In Alkohol leichter löslich als in Wasser.

Aethyläther $C_{17}H_{20}N_2O_2S = CH_3O.C_6H_4.N:C(S.C_2H_5).NH.C_7H_7O$. Schmelzp.: 82,5° (FÖRSTER, *B.* 21, 1863). — $(C_{17}H_{20}N_2SO_2.HCl)_2PtCl_4$. — $C_{17}H_{20}N_2O_2S.HJ$. Grofse Rhomboëder. Schmilzt bei 162—163° unter Zersetzung.

Propyläther $C_{18}H_{22}N_2O_2S = C_7H_7ON:C(S.C_3H_7)NH.C_7H_7O$. Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 58° (FÖRSTER, *B.* 21, 1864). — $(C_{18}H_{22}N_2O_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylenäther $C_{17}H_{18}N_2O_2S = C_7H_7ON:C\langle{N.C_7H_7O \atop S.C_2H_4}\rangle$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen von (1 Mol.) o-Dianisidinthioharnstoff mit etwas mehr als 1 Mol. $C_2H_4.Br_2$ (FÖRSTER, *B.* 21, 1864). — Prismen. Schmelzp.: 128°. Sehr leicht löslich in Benzol und heifsem Alkohol, schwerer in Ligroïn. — $(C_{17}H_{18}N_2O_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°).

Trimethylenäther $C_{18}H_{20}N_2O_2S = CH_3O.C_6H_4.N:C\langle{N.C_6H_4.OCH_3 \atop S.C_3H_6}\rangle$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114° (FÖRSTER, *B.* 21, 1872).

Allyl-o-Oxyphenylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = OH.C_6H_4.NH.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Aus o-Aminophenol und Allylsenföl (CHELMICKI, *J. pr.* [2] 42, 442). — Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit HCl auf 130° entsteht Thiocarbamidophenol.

Oxythiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2OS = OH.C_6H_4.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus salzsaurem o-Aminophenol, Phenylsenföl und Natron, in der Kälte (KALCKHOFF, *B.* 16, 1829). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 146°. Liefert, beim Erhitzen für sich, oder beim Behandeln mit HgO, Anilinocarbamidophenol.

Methyläther (o-Phenylanisidinthioharnstoff) $C_{14}H_{14}N_2OS = CH_3O.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und o-Anisidin (FÖRSTER, *B.* 21, 1868). Aus o-Anisidinsenföl und Anilin (F.). — Prismen. Schmelzp.: 127°. Liefert mit Aethylenbromid eine Base $C_{16}H_{16}N_2OS$ und mit CH_3J die Base $C_{15}H_{16}N_2OS$.

Base $C_{15}H_{16}N_2OS = C_6H_5N:C(SCH_3).NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus o-Phenylanisidinthioharnstoff und CH_3J (FÖRSTER, *B.* 21, 1870). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 80°. Liefert, mit CS_2, Phenylsenföl.

Base $C_{16}H_{16}N_2OS = C_6H_5.N:C\langle{N.C_6H_4.OCH_3 \atop S.C_2H_4}$. *B.* Durch Digestion von o-Phenylanisidinthioharnstoff mit Aethylenbromid (FÖRSTER, *B.* 21, 1868). Das Hydrojodid $C_{16}H_{16}N_2OS.HJ$ entsteht aus Anilin und $CS_2\langle{N.C_6H_4.OCH_3 \atop C_2H_4}.CH_3J$ (s. oben (FÖRSTER). — Krystalle. Schmelzp.: 143°. Liefert, mit CS_2 bei 200°, Anisidindithiocarbamidsäure-Aethylenester und Phenylsenföl. — $(C_{16}H_{16}N_2OS.HCl)_2.PtCl_4$.

Dianisidinthiohydantoïn $C_{17}H_{16}N_2O_3S = CH_3O.C_6H_4.N:C\langle{N.C_6H_4.OCH_3 \atop S.CH_2.CO}$. *B.* Beim Eintragen von Dianisidinthioharnstoff in schmelzende Chloressigsäure (FÖRSTER, *B.* 21, 1867). — Hellgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol.

Phenylanisidoäthylthioharnstoff $C_{16}H_{10}N_3SO = NH(C_6H_5).CS.NH.C_2H_4.NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus Aminoäthylanisidin und Phenylsenföl (DIEFENBACH, *B.* 27, 930). — Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 117—118°.

o-Aminophenoxylessigsäure $C_8H_9NO_3 = NH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Scheint nicht im freien Zustande zu existiren. Ihr Anhydrid $C_8H_7NO_2 = CH_2\langle{OC_6H_4.NH \atop CO}$ entsteht beim Behandeln von o-Nitrophenylätherglykolsäure $C_6H_4(NO_2).O.CH_2.CO_2H$ mit salzsaurem Zinnchlorür (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 288) oder besser mit Eisenfeile und verdünnter Essigsäure (THATE, *J. pr.* [2] 29, 178). — Kurze, würfelartige Prismen (aus Alkohol), sichelförmig gekrümmte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144° (FRITZSCHE; DUPARC, *B.* 20, 1943); 166—167° (THATE). Sublimirt leicht in Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich nicht in NH_3; löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Verändert sich nicht beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge. Liefert, bei zweitägigem Kochen mit verdünnter HCl, Krystalle $C_8H_6ClNO_2$. Wird von Essigsäureanhydrid, HNO_2 oder CH_3J nicht angegriffen. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht eine flüssige Base C_8H_9NO (?) (DUPARC).

Salze: THATE, *J. pr.* [2] 29, 180. — K.Ā (bei 130°). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 115°). Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

Verbindung $C_8H_6ClNO_2$. *B.* Bei zweitägigem Kochen des Anhydrids der o-Aminophenoxylessigsäure mit verd. HCl (THATE, *J. pr.* [2] 25, 266). Beim Behandeln von o-Nitrophenoxylessigsäureäthylester $C_6H_4(NO_2).O.CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit Sn und HCl (DUPARC, *B.* 20, 1944). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197° (TH.); 195° (D.). Sublimirt unzersetzt. Löslich in Säuren und Alkalien.

Aethoxylphenylcyanamid $C_9H_{10}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von o-Aminophenoläthyläther (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 99). Man verdunstet die ätherische Lösung, erwärmt den Rückstand mit etwas Salzsäure und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch beim Behandeln von Aethoxylphenylthioharnstoff $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ mit Natronlauge und Bleioxydhydrat. — Krystalle. Schmelzp.: 94°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, in heifsen Alkalien und in Salzsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120°, in o-Aminophenol, CO_2, NH_3 und C_2H_5Cl. — $Na.C_9H_9N_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Aethoxylphenylcyanamid mit Natriumäthylat (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 110). Atlasglänzende, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird nicht durch CO_2 zerlegt. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

Oxyphenylglycin $C_8H_9NO_3 + H_2O = OH.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von (1 Mol.) Chloressigsäure mit (2 Mol.) o-Aminophenol und der 20fachen Menge Wasser (VATER, *J. pr.* [2] 29, 289). Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und verdunstet dann zur Krystallisation. — Blättchen. Geht bei 100 bis 105° in das Anhydrid $C_8H_7NO_2$ über. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird durch Eisenchlorid blauroth gefärbt.

Anhydrid $C_8H_7NO_2 = \overset{O}{C_6H_4}.NH.\overset{CO}{CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von Oxyphenylglycin auf 100—105° (VATER). — Würfel (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Aether,

leichter in Alkohol. Geht bei 143° in C_8H_5NO über. Wandelt sich, bei einstündigem Kochen mit Wasser, in Oxyphenylglycin um.

Methyläther $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit (2 Mol.) o-Anisidin und Alkohol (VATER, *J. pr.* [2] 29, 292). Man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Länglich-rechteckige Blättchen. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 141,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Pb(C_9H_{10}NO_3)_2.2C_9H_{11}NO_3$. Gallertartiger Niederschlag. — $C_9H_{11}NO_3.HCl$. Krystalle. Wird durch viel Wasser zerlegt.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 120° (VATER).

Aethoxylphenylglycinäthylester $C_{12}H_{17}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen gleicher Moleküle Chloressigsäureäthylester und o-Aminophenetol mit Alkohol (VATER, *J. pr.* [2] 29, 295). — Lange, wachsglänzende Nadeln. Bleibt leicht lange flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. — $C_{12}H_{17}NO_3.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethoxylphenyläthylglycin $C_{12}H_{17}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.N(C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von (1 Mol.) Monochloressigsäure mit (2 Mol.) o-Aethylaminophenetol $NH(C_2H_5).C_6H_4.OC_2H_5$ und Alkohol (VATER, *J. pr.* [2] 29, 292). Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. — Flüssig. Sehr schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. — $C_{12}H_{17}NO_3.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Aethoxylphenyldiäthylglycinchlorid $C_{14}H_{22}NO_3Cl = C_2H_5O.C_6H_4.N[(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H]Cl$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Chloressigsäure mit (1 Mol.) o-Diäthylaminophenetol und Aether auf 100° (VATER, *J. pr.* [2] 29, 296). Von den gebildeten zwei Schichten wird die untere, ölige abgehoben, in Wasser gelöst, die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von Beimengungen befreit und dann verdunstet.

Das **Chlorid** $C_{14}H_{22}NO_3Cl$ ist ölig. Natron scheidet daraus ein in Wasser unlösliches, mit Alkohol oder Aether mischbares Oel aus. — $(C_{14}H_{22}NO_3.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Anhydroaminophenolacetessigester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_4\langle{O \atop NH}\rangle C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei viertelstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen o-Aminophenol und Acetessigsäureäthylester (HANTZSCH, *B.* 16, 1949). Das Produkt wird in dem gleichen Volumen Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Beigemengtes Aminophenol entfernt man durch Auslesen. — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107 bis 108°. Leicht löslich in Lösungsmitteln in der Wärme. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und noch leichter durch verdünnte HCl, in o-Aminophenol und Acetessigester. Liefert, beim Vermischen mit alkoholischem Kali und Methyljodid, Trimethylaminophenoljodid $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. — $K.C_{12}H_{14}NO_3 + C_{12}H_{15}NO_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbweißer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit alkoholischem Kali. Zersetzt sich bei 100°.

Amylennitrolanisidin $C_{12}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus Amylennitrosat $NO_3.C_5H_{10}.NO$ und o-Anisidin (WALLACH, *A.* 241, 302). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. — $C_{12}H_{18}N_2O_2.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Phenazoxin $C_{12}H_9NO = C_6H_4\langle{NH \atop O}\rangle C_6H_4$. *B.* Bei 40stündigem Erhitzen auf 260 bis 280° von 1 Thl. o-Aminophenol mit 1 Thl. Brenzkatechin (BERNTHSEN, *B.* 20, 943). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 148°. Sublimirt. Destillirt größtentheils unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; ziemlich wenig in Ligroïn.

2,4-Dinitrophenazoxin $C_{12}H_7N_3O_5 = C_6H_4\langle{NH \atop O}\rangle C_6H_2(NO_2)_2$. *B.* Man löst 1 Mol. o-Aminophenol und (1 Mol.) Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol in kochendem Alkohol und tröpfelt, nach dem Erkalten, eine verd. alkoholische Lösung von 2 Mol. NaOH hinzu (TURPIN, *Soc.* 59, 722). — Purpurbraune Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 213°. Sublimirbar. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig. Löst sich in heißer Natronlauge mit tiefblauer Farbe, fällt aber, beim Erkalten, wieder aus.

Farbstoff $C_{24}H_{10}N_3O_2$. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem o-Aminophenol (G. FISCHER, *J. pr.* [2] 19, 318). — *D.* Man vermischt eine Lösung von 15 Thln. rothem Blutlaugensalz in 300 Thln. Wasser allmählich mit einer Lösung von 10 Thln. salzsaurem o-Aminophenol in 300 Thln. Wasser, erhitzt zum Kochen, wäscht den entstehenden Niederschlag mit heißem Wasser und unterwirft ihn dann der Sublimation. — Rothe Nadeln.

Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen; der Dampf ist gelbgrün. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether (Unterschied von o-Aminophenol). Färbt sich mit koncentrirter Schwefelsäure indigoblau. Löst sich in Säuren mit blauer oder tiefvioletter Farbe; es entstehen dabei Salze, die aber schon durch Wasser zerlegt werden.

a. ***m-Aminophenol.*** *B.* Aus m-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (BANTLIN, *B.* 11, 2101). Man erhitzt 10 g Resorcin mit 6 g NH_4Cl und 20 g wässerigem Ammoniak (von 10%) 10 Stunden lang auf 200° (IKUTA, *Am.* 15, 40). — Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 122—123°.

Salze: IKUTA. — $C_6H_7NO.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 229°. — $C_6H_7NO.HBr$. Prismen. Schmelzp.: 224°. — $C_6H_7NO.HJ$. Prismen. Schmelzp.: 209°. — $C_6H_7NO.H_2SO_4$. Täfelchen oder Nadeln. Schmelzp.: 152°.

Methyläther $C_7H_9NO = NH_2.C_6H_4.OCH_3$. Bleibt bei —12° flüssig. Siedep.: 251° (kor.) (PFAFF, *B.* 16, 614, 1139). Siedep.: 243,5° bei 755,5 mm (von 24,6°) (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 492). — $C_7H_9NO.HCl$. Krystalle.

Aethyläther $C_8H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus m-Nitrophenoläthyläther mit Sn und HCl (PH. WAGNER, *J. pr.* [2] 32, 73). — Flüssig. Siedep.: 180—205° bei 100 mm. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HCl.SnCl_2$. Glänzende Blättchen. — $(C_8H_{11}NO)_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Breite Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Aethylenäther $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4(O.C_6H_4.NH_2)_2$. Röthliche, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 209). Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Eisenchlorid braunschwarz gefärbt.

Dimethylaminophenyläthyläther $C_{10}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Aminophenyläthyläther, CH_3J, Holzgeist und Kalilauge (WAGNER, *J. pr.* [2] 32, 77; BAUR, STÄDEL, *B.* 16, 33). — Flüssig. Siedep.: 247°.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. Das Hydrochlorid bildet goldgelbe Blätter (BAUR, STÄDEL).

Phenylaminophenyl (**Oxydiphenylamin**) $C_{12}H_{11}NO = NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 270—280° von 1 Mol. Resorcin mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. $CaCl_2$ (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2345; CALM, *B.* 16, 2787). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 81,5—82°. Siedep.: 340°. Löslich in viel heifsem Wasser. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Aceton, weniger in Ligroïn. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylamin. Löst sich in verdünnter Natronlauge und in verdünnten Mineralsäuren; wird aus der sauren Lösung durch Natriumacetat gefällt. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Glänzende Blätter. — $C_{12}H_{11}NO.HCl$. Kleine, leicht zersetzliche Nadeln. — $(C_{12}H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Glänzende Nadeln, die von Wasser und Alkohol zersetzt werden.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{10}N_2O_2 = N(NO)(C_6H_5).C_6H_4.OH$. Feine, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 115° (KOHLER, *B.* 21, 909). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn. Wird, durch alkoholische Salzsäure, in die isomere Verbindung $NH(C_6H_5).C_6H_3(NO).OH$ umgewandelt.

3-Phenylamino-4-Nitrophenol, 2-Nitro-5-Oxydiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2O_3 = NH(C_6H_5).C_6H_3(NO_2).OH$. *B.* Entsteht, neben seinem Aethyläther und Dianilinoazoxyphenetol $NH(C_6H_5).C_6H_3(OC_2H_5)N_2O.C_6H_3(OC_2H_5).NH.C_6H_5$, bei 6stündigem Erhitzen auf 120° von 3 g 2-Nitro-5-Chlordiphenylamin $C_6H_5.NH.C_6H_3Cl(NO_2)$ mit einer Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Alkohol (JACOBSON, FERTSCH, FISCHER, *B.* 26, 684). Bei fraktionnirtem Versetzen des Röhreninhaltes mit Wasser scheidet sich zunächst der Aethyläther, darauf Dianilinoazoxyphenoläthyläther und zuletzt Phenylaminonitrophenol ab. — Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethyläther $C_{14}H_{14}N_2O_3 = C_{12}H_9N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Siehe 3-Phenylamino-4-Nitrophenol (J., F., F.). — Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—106,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Tolylaminophenol (**Oxyphenyltolylamin**) $C_{13}H_{13}NO = NH(C_6H_4.CH_3).C_6H_4.OH$. a. ***o-Tolylaminoderivat.*** *B.* Aus (1 Mol.) Resorcin, (2 Mol.) o-Toluidin und $CaCl_2$ bei 260—280° (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 70). Man fraktionnirt das Produkt im Wasserstoffstrome. — Bräunliches Oel. Siedep.: 370—375° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Akridin $C_{13}H_9N$.

Formylderivat $C_{14}H_{13}NO_2 = N(CHO, C_7H_7).C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von o-Tolylaminophenol mit Ameisensäure (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 71). — Kurze Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

b. ***p-Tolylaminoderivat.*** *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 260° von 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. p-Toluidin und 2 Thln. $CaCl_2$ (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 209). Man fraktionnirt das gebildete Produkt. — Kleine, glänzende Nadeln oder dicke Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 91°; Siedep.: 350° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, schwer in Ligroïn und in kochendem Wasser. Die Lösung in Vitriolöl wird durch eine Spur HNO_2 blau bis graublau gefärbt. Leicht löslich in Alkalien. Wird, durch Glühen mit Zinkstaub, zu Phenyl-p-Toluidin reducirt. — $C_{13}H_{13}NO$. HCl. Aeufserst unbeständig. Wird durch H_2O völlig zersetzt.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = N(NO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. Lange, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 105° (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 216). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in siedendem Ligroïn.

Diäthylderivat $C_{17}H_{21}NO = N(C_2H_5,C_7H_7).C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus p-Tolylaminophenol, C_2H_5J und KOH (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 217). — Flüssig.

Formylderivat $C_{14}H_{13}NO_2 = N(CHO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von p-Tolylaminophenol mit Ameisensäure (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 214). — Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether, Aceton und in warmem Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

Acetaminophenol $C_8H_9NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.OH$. *B.* Aus 1 Thl. m-Aminophenol und 1,1 Thl. Essigsäureanhydrid (IKUTA, *Am.* 15, 41). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und $CHCl_3$.

Methyläther $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 80—81° (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 493). 100 Thle. Alkohol (von 98%) lösen bei 20,9° 80 Thle.

Acetaminophenyläthyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus m-Aminophenyläthyläther und Essigsäureanhydrid (WAGNER, *J. pr.* [2] 32, 75). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 96,7°.

Nitrosokörper $C_{25}H_{20}N_6O_7 = \left.\begin{array}{l} OH.C_6H_4.N(NO) \\ OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.N(NO) \end{array}\right\} C$ (mittlere Glieder $>O$). *B.* Aus Carbo-m-Aminotetraiminobenzol $(NH_2.C_6H_4.NH)_4$ mit salpetriger Säure (HÜBNER, *B.* 10, 1719). — Dunkler Niederschlag.

Diacetaminophenol $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.OC_2H_3O$. *B.* Aus 1 Thl. m-Aminophenol und 3,5 Thln. Essigsäureanhydrid bei 150° (IKUTA). — Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 101°.

Methylphenylcarbamidsäure-m-Aminophenylester $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3.N(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.NH_2$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 94° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2110).

Diphenylcarbamidsäure-m-Aminophenylester $C_{19}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_5)_2N.CO_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Nitrophenylesters mit $SnCl_2$ (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2111). — Röthliche Nadeln. Schmelzp.: 132—133°.

Dioxydiphenylamin $C_{12}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 190—200° von Resorcin (1 Thl.) mit (4 Thln.) Chlorcalciumammoniak (SEYEWITZ, *Bl.* [3] 3, 811). — Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Diphenylamin.

c. ***p-Aminophenol.*** *B.* Bei der Reduktion von p-Nitrophenol mit Essigsäure und Eisenfeile (FRITZSCHE, *A.* 110, 166) oder besser mit Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOKE, *Kekulé's Lehrb.* 3, 62). Bei der Destillation von 5-Aminosalicylsäure mit Bimssteinpulver (SCHMITT, *J.* 1864, 423). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Diazobenzolimid mit 5 Thln. Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) (GRIESS, *B.* 19, 314). $C_6H_5N_3 + H_2O = NH_2.C_6H_4.OH + N_2$. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Nitrobenzol in 7 Thln. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* 26, 1847). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 184° (LOSSEN, *A.* 175, 296). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Die farblose Lösung von p-Aminophenol in ätzenden oder kohlensauren Alkalien färbt sich an der Luft rasch violett. Löst sich in 90 Thln. Wasser von 0°, und in 22 Thln. absolutem Alkohol bei 0° (SCHMITT, COOKE). Oxydirt sich, in wässeriger Lösung, schon an der Luft, zu C_6H_5NO (S. 722). Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung entsteht Chinon (KÖRNER, *J.* 1867, 615). Versetzt man eine Lösung von p-Aminophenol in verdünnter H_2SO_4 mit PbO_2, so geht das p-Aminophenol fast quantitativ in Chinon über (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 317). Liefert, beim Behandeln mit H_2S und Eisenchlorid, Thionolin $C_{12}H_8N_2SO$. Giefst man eine Lösung von salzsaurem p-Aminophenol in Chlorkalklösung, so entsteht eine violette Färbung, die beim Umschütteln in Grün übergeht (charakteristische Reaktion) (LOSSEN). Hierbei entsteht

Chinonchlorimid $C_6H_4(NCl).O$. Wirkt Chlorkalklösung auf p-Aminophenol in Gegenwart von sehr koncentrirter Salzsäure, so entstehen Di- und Trichloraminophenol und dann Tri- und Tetrachlorchinon. Chlor erzeugt, unter diesen Umständen, Trichloraminophenol (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 435). Ueberschüssiges Chlor erzeugt Hexachlor-p-Diketohexen $C_6Cl_6O_2$. p-Aminophenol bildet mit Brom sehr viel Chinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 173). — $C_6H_4(NH_2)(OH).HCl$. Prismen. Löst sich bei 0° in 1,4 Thln. Wasser und in 10 Thln. absolutem Alkohol (SCHMITT, COOKE, *J. pr.* [2] 19, 317). — Das essigsaure Salz schmilzt bei 183° und löst sich bei 0° in 9 Thln. Wasser und in 12 Thln. absolutem Alkohol (SCH., C.).

Methyläther (**p-Anisidin**) $C_7H_9NO = CH_3O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus p-Nitrophenolmethyläther (p-Nitranisol) mit Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 300) oder mit Zinn und Salzsäure (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Bei der Destillation von anishydroxamsaurem Baryum (LOSSEN, *A.* 175, 324). $N(CO.C_6H_4.OCH_3)H_2O = CO_2 + NH_2.C_6H_4.OCH_3$. — Große, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 55,5—56,5° (LOSSEN); 52° (BRUNCK). Siedep.: 245 bis 246° (i. D.) (SALKOWSKI, *B.* 7, 1009); 239,5° (i. D.) bei 755 mm (von 24,6°) (KÖRNER, *G.* 17, 492). — $C_7H_9NO.HCl$. Blättchen (BRUNCK); lange Nadeln (LOSSEN). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgoldgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser (L.).

Aethyläther $C_8H_{11}NO = C_2H_5O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Nitrophenetol mit Sn und HCl, aber nicht mit $(NH_4)_2S$ (HALLOCK, *Am.* 1, 272). — Flüssig. Siedep.: 244° (BISCHOFF, *B.* 22, 1782). Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch $FeCl_3$ oder durch Chlorkalk geröthet (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 884). — $C_8H_{11}NO.HCl$. Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 234° (L., K.). Sublimirt in langen Spiefsen. Sehr leicht löslich in Wasser (H.).

Aethylenäther $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4(O.C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Durch Behandeln von p-Nitrophenoläthylenäther mit Sn und HCl (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 206). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—172°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Benzol, schwer in Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung und mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz in verdünnter HCl eine blauviolette Färbung, welche durch mehr HCl in blau übergeht.

Methansulfonsäure-p-Aminophenylester $C_7H_9NSO_3 = CH_3.SO_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Methansulfonsäure-p-Nitrophenylester, gelöst in Eisessig, mit Sn + HCl (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 248). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 89—90°.

Methylphenylcarbamidsäure-p-Aminophenylester $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3.N(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitrophenylester mit $SnCl_2$ (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2110). — Nadeln. Schmelzp.: 104°.

Diphenylcarbamidsäure-p-Aminophenylester $C_{19}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_5)_2N.CO_2.C_6H_4.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 146° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2111).

p-Aethoxymethylanilin $C_9H_{13}NO = C_2H_5O.C_6H_4.NH(CH_3)$. *B.* Entsteht, neben Glykolyldiäthoxyanilid, Di-p-Aethoxyphenyl-α-γ-Diacipiperazin und einer Säure $C_{20}H_{24}N_2O_5$, beim Erhitzen von p-Aethoxyphenylglycin $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$ im Wasserstoffstrom, anfangs auf 260°, zuletzt auf 300° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1789). — Flüssig. Siedep.: 251°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Dimethylaminophenolmethyläther $C_9H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von p-Trimethylaminophenol (GRIESS, *B.* 13, 250). $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$. — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 48°.

Trimethylaminophenol $C_9H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *B.* Aus p-Aminophenol, Methyljodid und koncentrirter Kalilauge, in der Kälte (GRIESS, *B.* 13, 250). — Prismen oder Täfelchen. Liefert, bei der Destillation, Dimethylaminophenolmethyläther.

Methyläther $C_{10}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Stehen, in der Kälte, von Trimethylaminophenol mit Methyljodid und Kali oder durch Behandeln von Dimethylaminophenol mit Methyljodid (GRIESS, *B.* 13, 649). Das Jodid wird durch Ag_2O zerlegt. — Stark kaustisch. Zerfällt, bei der Destillation, in Holzgeist und Dimethylaminophenolmethyläther. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe, sechsseitige Prismen. — $C_{10}H_{16}NOJ$. Tafeln oder Blättchen.

Di-p-Methoxydiphenylpiperazin $C_{18}H_{22}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus p-Anisidin und Aethylenbromid (BISCHOFF, *B.* 22, 1782). — Tafeln (aus Aethylenbromid). Schmelzp.: 233°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in heifsem Benzol, $CHCl_3$ und Aceton.

Di-p-Aethoxydiphenylpiperazin $C_{20}H_{26}N_2O_2 = (C_2H_4)_2(N.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetidin mit Aethylenbromid (BISCHOFF, *B.* 22, 1782). — Schmelzp.: 218°.

Aethylendi-p-Aminophenoldiäthyläther $C_{18}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Diäthyldi-p-Aminophenoldiäthyläther, beim Kochen von (34 g) Phenetidin mit (18 g) $C_2H_4Br_2$ und einer Lösung von (34 g) Soda in (200 g) Wasser (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 23, 1979). — Blättchen (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 98°.

Diäthylen-p-Diaminophenoldiäthyläther (**p-Diäthoxyldiphenylpiperazin**) $C_{20}H_{26}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.N\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle N.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Siehe Aethylendi-p-Aminophenoldiäthyläther (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 23, 1979). — Schmelzp.: 223°.

Nitrosoderivat $C_{20}H_{25}N_3O_3 = C_{20}H_{24}N_2O_2(N.OH)$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{20}H_{24}N_4O$ (gelbrothe Krystalle), aus Diäthylen-p-Diaminophenoldiäthyläther, gelöst in Eisessig, und $NaNO_2$ (BISCHOFF, TRAPESONZJANZ, *B.* 23, 1980). — Orangegelbe Krystalle. Schmilzt gegen 80°.

p-Phenylaminophenol (**p-Oxydiphenylamin**) $C_{12}H_{11}NO = NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von 1 Mol. Hydrochinon mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. $CaCl_2$ auf 250—260° (CALM, *B.* 16, 2799). — *D.* Man destillirt das Produkt mit überhitztem Wasserdampf und fängt das später übergehende Phenylaminophenol auf. Man löst dasselbe in verdünnter Salzsäure, fällt, durch wenig Soda, Beimengungen und dann durch Natriumacetat das Phenylaminophenol. Dasselbe wird fraktionnirt und dann aus Benzol umkrystallisirt (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2431). Entsteht auch durch Erhitzen von salzsaurer 5-Aminosalicylsäure mit 2 Mol. Anilin und salzsaurem Anilin auf 210° (LIMPRICHT, *B.* 22, 2909). — Blättchen. Schmelzp.: 70°; Siedep.: 330°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, $CHCl_3$ und in warmem Benzol, in verdünnten Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Wird von HgO zu Chinonphenylimid $C_6H_4\langle{O \atop N.C_6H_5}$ oxydirt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylamin. Beim Schmelzen mit Schwefel entsteht Oxythiodiphenylamin $C_{12}H_9NSO$. — $C_{12}H_{11}NO.HCl$. Feine Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt (C.). — $C_{12}H_{11}NO.HBr$. Nadeln (PH., C.).

Nitrosoderivat $C_{12}H_{10}N_2O_2 = N(NO)(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *B.* Man löst 1 Mol. Phenylaminophenol in 1 Mol. Salzsäure und giebt, unter Eiskühlung, die Lösung (1:200) von 1 Mol. $NaNO_2$ hinzu (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2433). — Gelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure). Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und sehr leicht in Aceton.

Aethyläther $C_{14}H_{15}NO = C_6H_5.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°; Siedep.: 348° (kor.) (JACOBSON, HENRICH, KLEIN, *B.* 26, 696). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.N(NO).C_6H_5$. Kurze Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—75° (JACOBSON, HENRICH, KLEIN). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischer HCl, in 4-Aethoxyl-4[1]-Nitrosodiphenylamin über.

Isobutyläther $C_{16}H_{19}NO = NH(C_6H_5).C_6H_4.OC_4H_9$. *B.* Aus p-Phenylaminophenyl, zwei Molekülen KHO und zwei Molekülen Isobutyljodid, entsteht bei 150° doch nur ein Monoisobutylderivat (PH., C., *B.* 17, 2435). — Blättchen. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Natronlauge.

Methylphenylaminophenol-Methyläther $C_{14}H_{15}NO = N(CH_3)(C_6H_5).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus Phenylaminophenol, 2 Mol. KOH, 2 Mol. CH_3J und etwas Holzgeist bei 120 bis 130° (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2433). — Gelbliches Oel. Siedep.: 313°. Riecht nach Geranium und Veilchen. Unlöslich in Natronlauge.

Aethylphenylaminophenol-Aethyläther $C_{16}H_{19}NO = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Wie das Dimethylderivat $C_{14}H_{15}NO$ (s. o.) (PH., C., *B.* 17, 2434). — Flüssig. Siedepunkt: 318—320°.

Dibromphenolaminophenol (**Leukodibromchinonphenolimid**) $C_{12}H_9Br_2NO_2 = OH.C_6H_4.NH.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine warme, wässerige Lösung des Natriumsalzes des Dibromchinonphenolimids $C_6H_2Br_2\langle{N.C_6H_4.OH \atop O}$ (MÖHLAU, *B.* 16, 2848). — Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 170°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, außer in Wasser.

4-Aethoxyl-4[1]-Nitrosodiphenylamin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH(C_6H_4.NO)$. *B.* Beim Erhitzen des isomeren Nitrosoderivates (s. o.) mit alkoholischer HCl (JACOBSON, HENRICH, KLEIN, *B.* 26, 697). — Grüne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 150—155°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2¹-Nitrophenyl-4-Aminophenoläthyläther, o-Nitrophenyl-p-Phenetidin $C_{14}H_{14}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. 1,2-Bromnitrobenzol mit 1½ Thln. p-Aminophenyläthyläther und 1½ Thln. Alkohol (JACOBSON, FERTSCH, FISCHER, *B.* 26, 683). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°.

Pikrylaminophenol $C_{12}H_8N_4O_7 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus p-Aminophenol, Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol, KOH und Alkohol (TURPIN, *Soc.* 59, 718). — Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in dunkelpurpurbraunen Nadeln. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Alkohol.

Methyläther $C_{13}H_{10}N_4O_7 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.OCH_2$. Dunkelrothe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). Schmelzp.: 165° (TURPIN). Schwer löslich in Aether.

Acetat $C_{14}H_{10}N_4O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Dunkelrothe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 165° (TURPIN).

Tolylaminophenol (Oxyphenyltolylamin) $C_{13}H_{13}NO = NH(C_6H_4.CH_3).C_6H_4.OH$. a. ***o-Tolylaminoderivat.*** *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 240—250° eines Gemisches aus gleichen Theilen Hydrochinon, o-Toluidin und $CaCl_2$ (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 57). Man fraktionnirt das Produkt im Wasserstoffstrome. — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 90°; Siedep.: 366—368° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in verdünnter Kalilauge, sehr wenig in Ligroïn. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Akridin $C_{13}H_9N$. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 240°, in o-Toluidin und Hydrochinon. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser rasch zersetzt.

Dimethylderivat $C_{15}H_{17}NO = N(CH_3,C_7H_7).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus o-Tolylaminophenol, KOH, CH_3J und etwas Holzgeist (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 59). — Zähes Oel. Siedet im Wasserstoffstrome bei 335—336° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Formylderivat $C_{14}H_{13}NO_2 = N(CHO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von o-Tolylaminophenol mit Ameisensäure und etwas Natriumformiat (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 60). — Prismatische Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136,5°. Leicht löslich in Alkohol, mäſsig in Benzol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{17}NO_3 = N(C_2H_3O,C_7H_7).C_6H_4.O.C_2H_3O$. *B.* Aus o-Tolylaminophenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 61). — Dicke Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

b. ***p-Tolylaminoderivat.*** *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 260° von 1 Thl. Hydrochinon mit 2 Thln. p-Toluidin und 2 Thln. $CaCl_2$ (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 224). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Wasserstoffstrome. — Blättchen. Schmelzp.: 122°; Siedep.: 350—360°. Wenig löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol. Wird, durch Glühen mit Zinkstaub, in Phenyl-p-Toluidin übergeführt. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin und $ZnCl_2.CaCl_2$ auf 220°, p-Ditolyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$ und Diphenyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. Ebenso entstehen mit o-Toluidin und $ZnCl_2$: Di-o-Tolyl- und Di-p-Tolyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_7H_7)_2$. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Pulver. Wird durch Wasser leicht und völlig zersetzt.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = N(NO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. Braune Nadeln. Sehr unbeständig. Schmilzt unter Zersetzung bei 130° (H., Z.).

Diäthylderivat $C_{17}H_{21}NO = N(C_2H_5,C_7H_7).C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus p-Tolylaminophenol, C_2H_5J und KOH (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 229). — Kugelige Aggregate. Siedep.: 340°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{17}NO_3 = N(C_2H_3O.C_7H_7).C_6H_4.O.C_2H_3O$. *B.* Aus p-Tolylaminophenol und Essigsäureanhydrid (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 227). — Troſse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Phenyläther $(C_6H_4.NH_2)_2O$ (?) s. S. 656.

o-Nitrobenzyl-p-Aminophenol $C_{13}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4.OH$. **Aethyläther** $C_{15}H_{16}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer konc. alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. p-Phenetidin (PAAL, KÜTTNER, *J. pr.* [2] 48, 555). — Groſse, blutrothe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 52°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, CS_2 und Benzol. Wird von Sn + HCl zu p-Phenetylindazol reducirt. — $C_{15}H_{16}N_2O_3.HCl$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°.

Cuminylaminophenol $C_{16}H_{19}NO = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Cuminyliden-p-Aminophenol $C_3H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OH$ in absol. Alkohol mit Natriumamalgam (UEBEL, *A.* 245, 297). Man versetzt mit Wasser, verdunstet den Alkohol und fällt den mit H_2O verdünnten Rückstand durch Einleiten von

CO_2. — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 107—108°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4.OH$. Gelbbraun, krystallinisch (UEBEL). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Formylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_{15}H_{15}NO_3.CHO$. Tafeln (aus Benzol); Pyramiden (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96° (PAAL, KÜTTNER). Wird von Sn + HCl zu 3-p'-Phenetyldihydrochinazolin reducirt.

Thionyl-p-Aminophenyläthyläther $C_8H_9NSO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.N:SO$. *B.* Wie bei Thionyl-o-Aminophenylmethyläther (MICHAELIS, *A.* 274, 246). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 32°; Siedep.: 220° bei 200 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Phenylformylaminophenol $C_{13}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).C_6H_4.O.CHO$ (?). *B.* Bei zwei- bis dreistündigem Kochen von Phenylaminophenol mit überschüssiger Ameisensäure und etwas Natriumformiat (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2435). Man neutralisirt mit Soda und krystallisirt den gefällten Niederschlag aus Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Formaminoderivate des p-Aminophenols: $C_{14}H_{13}NO_2$ s. S. 718; — $C_{16}H_{16}N_2O_4$ s. o.

Acetylaminophenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus p-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig (MORSE, *B.* 11, 232). — Grofse (monokline?) Prismen. Schmelzp.: 166° (FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 178). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem und in Alkohol.

Methyläther $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Hexagonale Tafeln oder flache Prismen. Schmelzp.: 127,1° (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 493). 100 Thle. Alkohol (von 96%) lösen bei 21,2° 12,71 Thle.

p-Acetaminophenoläthyläther (Phenacetin) $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.OC_2H_5$.

Diacetylaminophenol $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Erhitzen von p-Aminophenol mit Essigsäureanhydrid (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°.

Diacetylderivat des p-Phenylaminophenols $C_{16}H_{15}NO_3 = N(C_2H_3O)(C_6H_5).C_6H_4.OC_2H_3O$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von 1 Mol. Phenylaminophenol mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid und 1 Mol. Natriumacetat auf 130—140° (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2436). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig.

Methansulfonsäure-p-Acetaminophenylester $C_9H_{11}NSO_4 = CH_3.SO_3.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Methansulfonsäure-p-Aminophenylester und Essigsäureanhydrid (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 248). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178°.

Die **Dibenzoylverbindung** $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ schmilzt bei 231° (LADENBURG).

p-Oxyphenylurethan $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminophenol und Chlorameisensäureester (GROENVIK, *Bl.* 25, 179). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkalien. Krystallisirt unverändert aus Ammoniak.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und (2 Mol.) p-Aminophenetol (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 257). — Rosafarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 94° zu einer weinrothen Flüssigkeit. Zersetzt sich theilweise, beim Kochen, in CO_2 und p-Aethoxylcarbanil. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in CO_2, Alkohol und Phenetol.

Methoxylcarbanil (Anisidinisocyanat) $C_8H_7NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N.CO$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Anisbenzhydroxamsäure (PIESCHEL, *A.* 175, 312). $N(CH_3O.C_6H_4.CO)(C_7H_5O)HO = CO.N.C_6H_4.OCH_3 + C_7H_6O_2$.

Aethoxylcarbanil $C_9H_9NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.N.CO$. Siedep.: 230—235° (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1090).

Oxyphenylharnstoff $C_7H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Aminophenol und Kaliumcyanat (KALCKHOFF, *B.* 16, 376). — Kleine Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien.

p-Aethoxylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Aminophenetol und KCNO (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 103). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in heifser, koncentrirter Salzsäure. Schmeckt sehr süfs.

Wird von P_2O_5 nicht angegriffen. Bei längerem Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung fällt ein ziegelrother Niederschlag eines Nitroderivates $C_9H_{11}(NO_2)N_2O_2$ aus, das in kaltem Alkohol schwer löslich ist.

Anisidinharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$. *B.* Beim Kochen von anisbenzhydroxamsaurem Kalium mit Wasser (LOSSEN, *A.* 175, 295). $2N(CO.C_6H_4.OCH_3)(C_7H_5O)KO + H_2O = 2K.C_7H_5O_2 + CO(NH.C_6H_4.OCH_3)_2 + CO_2$. Beim Behandeln von Anisidincarbonimid mit Sodalösung (PIESCHEL, *A.* 175, 312). — Lange Prismen oder Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 232—234°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird von konc. HCl bei 180—200° glatt zerlegt in CO_2, CH_3Cl und p-Aminophenol.

Di-p-Aethoxyldiphenylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O_3 = CO(NH.C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Aethoxycarbanil und p-Aminophenoläthyläther (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1090). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 225—226°.

Anisidinsenföl $C_8H_7NSO = CH_3O.C_6H_4.N.CS$. Flüssig. Siedep.: 270° (SALKOWSKI, *B.* 7, 1012).

Acetoxyphenylsenföl $C_9H_7NSO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.N.CS$. *B.* Beim Kochen von Dioxyphenylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (KALCKHOFF, *B.* 16, 1831). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Geruchlos. Schmelzp.: 36°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Verbindet sich mit Basen; mit NH_3 entsteht aber Oxyphenylthioharnstoff. Zersetzt sich zum gröfsten Theil beim Kochen mit Wasser, wird aber von siedendem Alkohol nicht angegriffen.

Oxyphenylthioharnstoff $C_7H_8N_2SO = OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *B.* Beim Abdampfen einer Lösung von p-Aminophenolhydrochlorid mit Rhodankalium (KALCKHOFF, *B.* 16, 375). — Glasglänzende Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 214°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und koncentrirten Säuren.

Aethyläther $C_9H_{12}N_2SO = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Aminophenetol und (1 Mol.) Rhodanammonium (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 108). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). In Wasser etwas leichter löslich als die isomere o-Verbindung. Löslich in Alkalien. Schmeckt süfs. Wird von alkalischer Bleilösung leicht in Aethoxylphenylcyanamid umgewandelt.

Oxythiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2SO = OH.C_6H_4.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Durch Vermischen und Erwärmen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle p-Aminophenolhydrochlorid, Phenylsenföl und NaOH (KALCKHOFF, *B.* 16, 376). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien, schwerer in Aether und Benzol, kaum in Wasser und verdünnten Säuren.

Acetat $C_{15}H_{14}N_2SO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Acetoxyphenylsenföl und Anilin (KALCKHOFF, *B.* 16, 1831). — Schmelzp.: 137°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

m-Nitrophenyl-p-Oxyphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}N_3SO_3 = OH.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus m-Nitrophenylsenföl und p-Aminophenol (STEUDEMANN, *B.* 16, 2335). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, kaum in Aether. Unlöslich in Wasser und Benzol.

Acetoxyphenyl-m-Brom-p-Tolylthioharnstoff $C_{16}H_{15}BrN_2SO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_3Br(CH_3)$. *B.* Aus Acetoxyphenylsenföl und 3-Brom-4-Toluidin (KALCKHOFF, *B.* 16, 1832). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig.

Dioxyphenylthioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = CS[NH.C_6H_4(OH)]_2$. *B.* Aus p-Aminophenol und CS_2 (KALCKHOFF, *B.* 16, 1830). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 222° unter lebhaftem Aufschäumen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Säuren, leicht in heifsem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und in Alkalien. Wird durch HgO sehr leicht entschwefelt, offenbar unter Bildung von Dioxyphenylharnstoff. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Acetoxyphenylsenföl.

Anisidinthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2SO_2 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CS$. Blättchen. Schmelzp.: 185° (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1012). In Alkohol schwer löslich.

p-Aethoxylphenylcyanamid $C_9H_{10}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von p-Aminophenoläthyläther (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 102). Beim Behandeln einer Lösung von Aethoxylphenylthioharnstoff in Natron mit $Pb(OH)_2$ (BERLINERBLAU). — Krystalle. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_9N_2O$. Niederschlag.

Benzolsulfonphenetidin $C_{14}H_{15}NSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° (HINSBERG, *A.* 265, 184). Liefert mit Jod (+ Soda) Dibenzolsulfondiphenetidin $C_{28}H_{28}N_2S_2O_6$ (s. u.).

Benzolsulfonmethylphenetidin $C_{15}H_{17}NSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.N(CH_3).SO_2.C_6H_5$. Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 79° (HINSBERG).

Dibenzolsulfondiphenetidin $C_{28}H_{28}N_2S_2O_6 = C_2H_5O.C_6H_3\langle^{NH.SO_2.C_6H_5}_{N(SO_2.C_6H_5).C_6H_4.OC_2H_5}$ (?). *B.* Beim Eintragen von Jod (gelöst in KJ) in eine heifse Lösung von Benzolsulfonphenetidin in koncentrirter Sodalösung (HINSBERG, *A.* 265, 185). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. — $K.C_{28}H_{27}N_2S_2O_6$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.

Benzylderivat $C_{35}H_{34}N_2S_2O_6 = C_{28}H_{27}(CH_2.C_6H_5)N_2S_2O_6$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (H., *A.* 265, 188).

p-Aminophenylätherglykolsäure $C_8H_9NO_3 = NH_2.C_6H_4O.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Aus p-Nitrophenylätherglykolsäure und salzsaurem Zinnchlorür (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 293). — Sehr unbeständig; in Wasser unlöslich.

p-Oxyphenylglycin $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Chloressigsäure und p-Aminophenol, wie bei o-Oxyphenylglycin (VATER, *J. pr.* [2] 29, 291). — Kugelige Aggregate oder glimmerähnliche Blättchen (aus Wasser). Verliert bei 200° kein Wasser. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Mit $CuSO_4$ und Natron entsteht eine grüne Färbung. — $Na.C_8H_8NO_3$. Längliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methyläther $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Chloressigsäure und p-Anisidin (VATER, *J. pr.* [2] 29, 294). — Kugelige Aggregate. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (1,7 g) Phenetidinhydrochlorid in (50 ccm) Wasser, mit (9,4 g) Chloressigsäure, gelöst in (10 ccm) Wasser, fügt dann (2 Mol.) Natronlauge hinzu und kocht $1^1/_2$ Stunden lang (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1788). — Krystalle. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Ammoniak. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. $FeCl_3$ bewirkt, in der wässerig-alkoholischen Lösung, eine intensiv blauviolette Färbung. Liefert, beim Erhitzen auf 300°, Aethoxymethylanilin, Glykolyldiäthoxyanilid $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4O.C_2H_5$, Di-p-äthoxyphenyl-α-γ-Diacipiperacin $C_2H_5O.C_6H_4.N\langle^{CO.CH_2}_{CH_2.CO}\rangle C_6H_4.O.C_2H_5$ und eine Säure $C_{20}H_{24}N_2O_5$.

Glykoldiäthoxylanilid $C_{18}H_{22}N_2O_3 = \begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_4.OC_2H_5\\ CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Aethoxylmethylanilin, Diäthoxylphenyl-α-γ-Diacipiperazin (s. u.) und einer Säure $C_{20}H_{24}N_2O_5$, beim allmählichen Erhitzen von p-Oxyphenylglycin-Aethyläther im Wasserstoffstrome auf 300° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1789). Man kocht die Schmelze mit Wasser und dann mit Ammoniak aus und behandelt das Ungelöste mit Alkohol. Entsteht auch aus Aethoxylphenylglycin und Phenetidin (B., N.). — Glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 139—140°. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, leicht löslich in Alkohol.

Di-p-Aethoxyldiphenylmonoacipiperazin $C_{20}H_{24}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.N\langle^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CO}\rangle N.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 140—150° von (3 g) Aethylendi-p-Aethoxyldiphenyldiamin mit (1 g) Chloressigsäure und (1 g) entwässertem Natriumacetat (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2030). — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und Benzol.

p-Diäthoxydiphenyl-α-γ-Diacipiperazin $C_{20}H_{22}N_2O_4 = C_2H_5O.C_6H_4.N\langle^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}\rangle N.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Man erhitzt im Wasserstoffstrom p-Oxyphenylglycin-Aethyläther, anfangs auf 260°, dann, sobald die Wasserabspaltung aufgehört hat, auf 300°. Es destillirt p-Aethoxymethylanilin über. Den Rückstand wäscht man mit Aether, entfernt unzersetzten Oxyphenylglycin-Aethyläther durch Auskochen mit Wasser und behandelt mit heifsem Ammoniak, welches eine Säure $C_{20}H_{24}N_2O_5$ aufnimmt. Den Rückstand behandelt man mit Alkohol. In Lösung geht Glykolyldiäthoxylanilid, während Diäthoxydiphenyldiacipiperazin zurückbleibt (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1789). — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 265°. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Säure $C_{20}H_{24}N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_4.N\langle^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von p-Oxyphenylglycin-Aethyläther auf 300° (BISCHOFF, NASTVOGEL). Man fällt die ammo-

niakalische Lösung von der Darstellung des p-Diäthoxydiphenyl-α-γ-Diacipiperazins (s. o.) mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Schmelzpunkt: 157°. Unlöslich in heifsem Wasser.

p-Methoxylphenylaminocrotonsäureäthylester $C_{13}H_{17}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 1—2tägigem Stehen der ätherischen Lösung von Acetessigsäureäthylester mit (1 Mol.) p-Anisidin (Conrad, Limpach, *B.* 21, 1649). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°. Wird, durch Säuren oder Alkalien, in Acetessigester und p-Anisidin gespalten. Beim Erhitzen auf 268° entsteht Bz-3-Methoxyl-Py-3-Oxychinaldin $CH_3O.C_{10}H_7N.OH$.

Isopropylenaminophenol $C_9H_{11}NO = (CH_3)_2C:N.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von p-Aminophenol mit Aceton (Hägele, *B.* 25, 2755). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 158°.

Verbindung C_6H_5NO. *B.* Beim Einleiten von Sauerstoff in eine wässerige Lösung von p-Aminophenol (Bandrowski, *M.* 10, 127). — Fadenartige, dunkelgrüne, rothschimmernde Kryställchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 228°. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Weingeist. Löslich in Alkalien und Säuren. Liefert kein Acetylderivat. Geht, durch Reduktion, in einen Leukokörper über.

Diaminophenol $C_6H_8N_2O = OH.C_6H_3(NH_2)_2$. a. ***2,4-Diaminophenol.*** *B.* Aus 2,4-Dinitrophenol mit Jodphosphor und Wasser (Gauhe, *A.* 147, 66) oder mit Zinn und Salzsäure (Hemilian, *B.* 8, 768). Bei der Elektrolyse einer Lösung von m-Dinitrobenzol oder von m-Nitranilin in 7 Thln. Vitriolöl (Gattermann, *B.* 26, 1848). — *D.* Man reducirt (1 Thl.) 2,4-Dinitrophenol mit (4 Thln.) Zinn und (12 Thln.) Salzsäure und fällt durch koncentrirte Salzsäure das salzsaure Salz aus (Stuckenberg, *A.* 205, 66). — Das freie Diaminophenol ist äufserst leicht zersetzbar und daher noch nicht rein dargestellt. Die Salze krystallisiren gut, bräunen sich aber, in wässeriger Lösung, rasch. Die wässerige Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid oder $K_2Cr_2O_7$ tief dunkelroth gefärbt.

Salze: Gauhe. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. — $C_6H_8N_2O.2HJ$. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — Oxalat $C_6H_8N_2O.C_2H_2O_4$. Krystallpulver. 1 Thl. löst sich in 2000 Thln. kaltem und in 33 Thln. kochendem Wasser (Lumière, Seyewitz, *Bl.* [3] 9, 595). — Pikrat $C_6H_8N_2O.2C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe Nadeln. Schmilzt gegen 120° unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 15° in 33 Thln. Wasser (L., S.).

4-Amino-2-Trimethylaminophenol $C_9H_{14}N_2O = C_6H_3(NH_2)\langle{}^{O}_{N(CH_3)_3}$. *B.* Durch Behandeln von Nitrotrimethylaminophenol (S. 731) mit Zinn und Salzsäure (Griess, *B.* 13, 648). — $C_9H_{14}N_2O.2HCl + 4H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. — $C_9H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen, schwer löslich in Wasser.

Methansulfonsäure-2,4-Diaminophenylester $C_7H_{10}N_2SO_3 = CH_3.SO_3.C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion einer eisessigsauren Lösung von Methansulfonsäure-2,4-Dinitrophenylester mit Sn + HCl (Schall, *J. pr.* [2] 48, 249). — Nädelchen (aus Aether). Schmilzt bei 103—104° nicht ganz unzersetzt.

Diacetylderivat $C_{11}H_{14}N_2SO_5 = CH_3.SO_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 236—237°, nicht ganz unzersetzt (Schall).

b. ***2,5-Diaminophenol.*** **2-Methylamino-5-Aminophenolmethyläther** $C_8H_{12}N_2O = N(CH_3).C_6H_3(NH_2).OCH_3$. *B.* Durch Reduktion von p-Nitrosomethyl o-Anisidin mit Zinn und Salzsäure (Best, *A.* 255, 182). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Säure, schwerer in Ligroïn.

Phenyldiaminophenol $C_{12}H_{12}N_2O = NH(C_6H_5).C_6H_3(NH_2).OH$. *B.* Durch Reduciren des entsprechenden Nitrosoderivats $NH(C_6H_5).C_6H_3(NO).OH$ (Köhler, *B.* 21, 910). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, etwas schwerer in Aether und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

c. ***2,6-Diaminophenol.*** *B.* Aus 2,6-Dinitrophenol mit Zinn und Salzsäure (Stuckenberg, *A.* 205, 79). — Das freie Diaminophenol ist höchst unbeständig. Die Salze werden an der Sonne roth. Ihre wässerigen Lösungen scheiden rasch braune Flocken ab. Oxydirende Substanzen erzeugen, blutrothe Lösungen. Silberlösung wird von den Salzen reducirt. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und daraus durch koncentrirte Salzsäure fällbar. Schwer löslich in Alkohol. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

d. ***3,4-Diaminophenol.*** *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von 3-Amino-4-Aethoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).NH.CO_2.C_2H_5$ mit rauch. Salzsäure auf 130° (H. Köhler, *J. pr.* [2] 29, 268). Aus 3-Nitro-4-Aminophenol mit Sn + HCl (Hähle, *J. pr.* [2] 43, 70).

— Schmilzt bei 167—168° unter Zersetzung. Sehr unbeständig. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Chlorkalk oder Eisenchlorid blutroth gefärbt. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Längliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Wird aus der wässerigen Lösung nicht gefällt durch HCl. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4$. Tafeln (H.).

Aethyläther $C_8H_{10}N_2O = (NH_2)_2.C_6H_3.OC_2H_5$. *B.* Man trägt Zinkstaub ein in ein kochendes Gemisch aus 3-Nitro-4-Acetaminophenoläthyläther, Alkohol (von 95%) und verdünnter Natronlauge (Autenrieth, Hinsberg, *Privatmitth.*). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 71—72°. Siedep.: 294—296°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_8H_{10}N_2O.H_2SO_4$. Lange Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $C_8H_{10}N_2O.C_2H_2O_4$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4-Amino-3-Anilinophenoläthyläther $C_{14}H_{16}N_2O = C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_5$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 120° von (0,5 g) 4-Anilino-3-Nitrophenoläthyläther mit (15 ccm) Alkohol und (10 ccm) alkoholischem Schwefelammonium (von 10%) (Jacobsen, Fertsch, Fischer, *B.* 26, 686). Man erwärmt (10 g) p-Oxyazobenzoläthyläther gelinde mit einer Lösung von (40 g) $SnCl_2$ in (100 g) HCl (von 38%) und kocht zuletzt einige Minuten lang. Beim Stehen der Lösung scheidet sich zunächst das Zinndoppelsalz des Aminoanilinophenoläthyläthers aus (Jacobson, Fischer, *B.* 25, 995). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Koncentrirte HCl spaltet bei 130° in Anilin, NH_3 und C_2H_5Cl. $FeCl_3$ erzeugt, in der verdünnten salzsauren Lösung, eine rothe Färbung, die, auf Zusatz von koncentrirter HCl, in Dunkelblau übergeht. HNO_2 erzeugt das Diazoderivat $C_{14}H_{13}N_3O$. — $C_{14}H_{16}N_2O.HCl$.

Methenylderivat $C_{14}H_{14}N_2O = C_2H_5O.C_6H_3\langle{}^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle CH$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 4-Amino-3-Anilidophenoläthyläther mit (15 Thln.) absoluter Ameisensäure (Jacobson, Fischer, *B.* 25, 1000). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn.

Aethenylderivat $C_{16}H_{16}N_2O = C_2H_5O.C_6H_3\langle{}^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Kochen des Aethers $C_6H_5.NH.C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$ mit Essigsäureanhydrid (Jacobson, Fischer, *B.* 25, 1001). — Oel. — $C_{16}H_{16}N_2O.HNO_3$.

Verbindung $C_{15}H_{14}N_2SO = C_2H_5O.C_6H_3\langle{}^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C.SH$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen einer Lösung des Aethers $C_6H_5.NH.C_6H_3(NH_2)O.C_2H_5$ in (5 ccm) Alkohol mit (5 ccm) CS_2 (Jacobson, Fischer, *B.* 25, 1001). — Asbestähnliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 229°. Schwer löslich in Alkohol.

Diacetaminophenol-Aethyläther $C_{12}H_{16}N_2O_3 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_3.OC_2H_5$. Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 189° (Autenrieth, Hinsberg).

Dibenzosulfonderivat $C_{20}H_{20}N_2S_2O_5 = (NH.SO_2.C_6H_5)_2.C_6H_3.OC_2H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt: 159—160° (Autenrieth, Hinsberg).

Diäthylderivat $C_{24}H_{28}N_2S_2O_5 = [N(C_2H_5).SO_2.C_6H_5]_2.C_6H_3.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Dibenzolsulfonderivat $C_{20}H_{20}N_2S_2O_5$ mit Natronlauge und C_2H_5J (A., H.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°.

Diaminophenoltriacetat $C_{12}H_{14}N_2O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135—136° (Hähle, *J. pr.* [2] 43, 72). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3-Amino-4-Aethoxylphenylurethan $C_{11}H_{16}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Nitroäthoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$ mit Sn und HCl (Köhler, *J. pr.* [2] 29, 263). Das erhaltene Hydrochlorid zerlegt man durch Soda. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 88°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Das Hydrochlorid wird durch Eisenchlorid oder Chlorkalk blutroth gefärbt. Giebt, mit salpetriger Säure, das Diazoderivat $C_2H_5O.C_6H_3(N_2).N.CO_2.C_2H_5$. — $C_{11}H_{16}N_2O_3.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 155—156°.

Aethoxylpiaselenol $C_8H_8N_2SeO = C_2H_5O.C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle Se$. *B.* Aus 3.4-Diaminophenoläthyläther und SeO_2, beide gelöst in Wasser (Hinsberg, *B.* 22, 2897). — Dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103—104°.

e. ***3,5-Diaminophenol.*** *B.* Bei vierwöchentlichem Stehen von Phloroglucin mit NH_3 (bei 0° gesättigt) (Pollak, *M.* 14, 425). — Prismen. Schmelzp.: 168—170°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether.

Bis-Aethylaminophenol $C_{10}H_{16}N_2O = [NH(C_2H_5)]_2.C_6H_3.OH$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 110—120° von reinem Phloroglucin mit etwas über 2 Mol. Aethylamin (von 30°), in mit Wasserstoff angefüllten Röhren (POLLAK, *M.* 14, 403). Man verdunstet im Vakuum. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 106—108°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, ziemlich schwer in siedendem Benzol. Sehr unbeständig an der Luft. Zerfällt, beim Kochen mit viel Wasser, in Aethylamin und Phloroglucin. — $C_{10}H_{16}N_2O.2HCl$. Trikline (P., *M.* 14, 409) Tafeln. Schmilzt bei 199—201° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{16}N_2O.2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Goldgelbe, glänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser.

Dinitrosoderivat $C_{10}H_{14}N_4O_3 = [N(NO).C_2H_5]_2.C_6H_3.OH$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 136—138° (POLLAK, *M.* 14, 413). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und $CHCl_3$. Liefert mit HCl wieder Bis-Aethylaminophenol.

Diacetylderivat $C_{14}H_{20}N_2O_3 = OH.C_6H_3.[N(C_2H_3O).C_2H_5]_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. des Triacetylderivats $C_{16}H_{22}N_2O_4$ (s. u.) mit 10 Thln. Wasser (P., *M.* 14, 409). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser); monokline (P., *M.* 14, 409) Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 195°.

Aethylätherdiacetylderivat $C_{16}H_{24}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3[N(C_2H_3O).C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Diacetylderivat $C_{14}H_{20}N_2O_3$ (s. o.) mit Kali und C_2H_5J (P., *M.* 14, 411). — Schmelzpunkt: 65—67°.

Triacetylderivat $C_{16}H_{22}N_2O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3[N(C_2H_3O).C_2H_5]_2$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem Bis-Aethylaminophenol mit Essigsäureanhydrid (POLLAK, *M.* 14, 407). — Trikline (P., *M.* 14, 407) Platten (aus Benzol + Ligroïn). Die aus Aether krystallisirte Substanz schmilzt bei 80—85°, die aus Benzol krystallisirte bei 92—95°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Beim Kochen mit viel Wasser entweicht 1 Mol. Essigsäure.

Dianilinophenol $C_{18}H_{16}N_2O = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_3.OH$. *B.* Beim Behandeln von Azophenin $(NH.C_6H_5)_2.C_6H_2(N.C_6H_5)_2$ mit einem Gemisch aus Sn, HCl und Eisessig (O. FISCHER, HEPP, *A.* 256, 260). Bei 6stündigem Erhitzen auf 140—150° von je 10 g Phloroglucin (das vorher mit wasserfreiem Kochsalz innig vermischt ist) mit 14,5 g Anilin (MINUNNI, *G.* 20, 343). Man verjagt das freie Anilin durch Wasserdampf, löst den Rückstand in Alkohol und fällt durch Wasserzusatz. — Feine Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzpunkt: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{18}H_{16}N_2O.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 192°. — $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$. Gelbe Flocken. Schmelzp.: 85—90°. — $C_{18}H_{16}N_2O.PtCl_4$ (bei 100°). Braungelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 260°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol.

Dinitrosoderivat $C_{18}H_{14}N_4O_3 = (N.NO, C_6H_5)_2.C_6H_3.OH$. Hellrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 250° (MINUNNI). Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetylderivat $C_{22}H_{20}N_2O_3 = (N.C_2H_3O, C_6H_5)_2.C_6H_3.OH$. Mikroskopische Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 149—150° (MINUNNI, *G.* 20, 347). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bis-p-Tolylaminophenol $C_{20}H_{20}N_2O = [NH(C_6H_4.CH_3)]_2.C_6H_3.OH$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 140—150° von je 5 g Phloroglucin mit 8,5 g p-Toluidin (MINUNNI, *G.* 20, 321). Man verjagt das freie Toluidin durch Wasserdampf, löst den getrockneten Rückstand in Aether und fällt, durch wenig Ligroïn, zunächst Beimengungen und dann, durch mehr Ligroïn, das Bis-Tolylaminophenol. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{20}H_{20}N_2O.PtCl_4$. Bronzeglänzende Schuppen. Unlöslich in Aether und Alkohol.

Dinitrosoderivat $C_{20}H_{18}N_4O_3 = (N.NO, C_7H_7)_2.C_6H_3.OH$. Braunrothe, mikroskopische Nadeln (MINUNNI). Schwärzt sich bei 230°. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Diacetylderivat $C_{24}H_{24}N_2O_3 = (N.C_2H_3O, C_7H_7)_2.C_6H_3.OH$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129° (MINUNNI). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Aether.

Triaminophenol $C_6H_9N_3O = OH.C_6H_2(NH_2)_3$. a. ***2,4,6-Triaminophenol.*** *B.* Bei der Reduktion von Pikrinsäure mit Jodphosphor und Wasser (LAUTEMANN, *A.* 125, 1) oder mit Zinn und Salzsäure (HEINTZEL, *Z.* 1867, 338; vgl. BEILSTEIN, *A.* 130, 244). — Das freie Triaminophenol ist höchst unbeständig. Versetzt man die Lösung der Salze mit Kali, so tritt sofort Bräunung ein. Die Salze oxydiren sich äufserst leicht: Silberlösung wird von ihnen reducirt. Eine verdünnte Lösung der Salze färbt sich, auf Zusatz von Eisenchlorid, intensiv blau, durch Bildung von Aminodiiminophenol. Mit $KClO_3 + HCl$ entstehen 1,1,3,3-Tetrachloraceton und Oxalsäure. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von salzsaurem Triaminophenol entsteht zunächst Bromdichromazin und dann Perbromaceton. — Mengt man 1 Thl. Pikrinsäure mit 4 Thln. Zinn und 15 Thln. roher

Salzsäure, so tritt eine sehr heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung und beim Erkalten das Salz $OH.C_6H_2(NH_2)_3.3HCl + SnCl_2$ in Blättchen auskrystallisirt. Es ist ziemlich beständig und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit $1^1/_2 H_2O$. Bleibt es längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so geht es in ein orangerothes Pulver $C_6H_2(NH_2)_3(OH).2HCl.SnCl_2$ über. — Durch Schwefelwasserstoff wird aus dem Zinndoppelsalz das salzsaure Salz $C_6H_2(NH_2)_3(OH).3HCl$ abgeschieden. Es krystallisirt und wird, aus der wässerigen Lösung, durch konc. HCl niedergeschlagen (H.). Besser ist es, die wässerige Lösung des Zinndoppelsalzes mit Zink zu fällen und die entzinnte Flüssigkeit mit dem 3—4fachen Vol. rauchender Salzsäure zu versetzen, wobei das Salz $C_6H_9N_3O.3HCl$ sich ausscheidet (BAMBERGER, *B.* 16, 2400). — $C_6H_9N_3O.3HJ$. Zerfliefsliche Krystalle. Kann nicht ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden. — $(C_6H_9N_3O)_2.3H_2SO_4$. *D.* Man versetzt die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter H_2SO_4 und Alkohol (H.). — Käsiger Niederschlag; geht, in feuchtem Zustande, allmählich in rhomboëdrische Krystalle über. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $C_6H_9N_3O.2H_2SO_4$. *D.* Man fällt die Lösung des Jodürs in absolutem Alkohol mit verdünnter H_2SO_4 (L.). — Lässt man eine, mit verdünnter H_2SO_4 versetzte, wässerige Lösung des Jodürs im Exsiccator verdunsten, so krystallisirt das Salz $C_6H_9N_3O.HJ.H_2SO_4 + 2H_2O$ (L.). — $C_6H_9N_3O.HJ.H_3PO_4 + 2H_2O$ (L.). — $(C_6H_9N_3O)_2.H_4Fe(CN)_6$ (H.). — Pikrat $C_6H_9N_3O.3C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 96—97° (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] 9, 599). Löst sich bei 15° in 500 Thln. Wasser.

Triacetylderivat $C_{12}H_{15}N_3O_4 = OH.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_3$. *D.* Man kocht salzsaures Triaminophenol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, entfernt das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen mit Alkohol, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus viel siedendem Wasser um (BAMBERGER, *B.* 16, 2401). — Blättchen. Wird gegen 250° dunkelbraun und schmilzt, unter Zersetzung, bei 263°. Sehr wenig löslich in Aceton und Benzol, leichter in heifsem Alkohol und Wasser, am leichtesten in Eisessig. Leicht löslich in NH_3, Natronlauge und starken Säuren. Wird durch Salzsäure leicht verseift. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, koncentrirter Salpetersäure oder Chromsäuregemisch, Diacetyldiaminochinon $C_6H_2O_2(NH.C_2H_3O)_2$.

Aminodiiminophenol $C_6H_7N_3O = OH.C_6H_2(NH_2)\langle{NH \atop NH}$ = Diaminochinonimid $(NH_2)_2.C_6H_2\langle{NH \atop O}$ (HEPP, *A.* 215, 351). *B.* Versetzt man eine koncentrirte wässerige Lösung von salzsaurem 2,4,6-Triaminophenol mit Eisenchloridlösung, so fallen braune, blauglänzende Nadeln $C_6H_7N_3O.HCl$ aus (HEINTZEL, *Z.* 1867, 342). — Heifses Wasser zersetzt die Krystalle.

Aminoiminooxyphenol $C_6H_6N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle{NH \atop O}$ oder Diaminochinon $(NH_2)_2.C_6H_2.O_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Aminodiiminophenol mit verdünnter HCl färbt sich die Lösung zuletzt gelbroth und scheidet, beim Erkalten, kleine farblose Nadeln $C_6H_6N_2O_2.HCl$ ab (HEINTZEL). Wendet man verdünnte H_2SO_4 an, so erhält man Blättchen des Salzes $(C_6H_6N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. (H. giebt dem Aminoiminooxyphenol die unwahrscheinliche Formel $C_6H_7N_2O_2$).

Bromdichromazin $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf salzsaures Triaminophenol (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1137). $3C_6H_3(NH_2)_3O + 4H_2O + 20Br = C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 6NH_4Br + 2HBr$. — *D.* Man löst 100 g salzsaures Triaminophenol in 5 l Wasser von 16° und setzt tropfenweise 85—90 ccm Brom hinzu, bis die Flüssigkeit braungelb geworden ist. Man filtrirt und lässt das Filtrat in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Chloroform ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Das wässerige Filtrat von den Krystallen giebt, an Aether, noch etwas Bromdichromazin ab. — Lange, gelbe, rhombische Tafeln oder Prismen mit schwachem, violettem Dichroïsmus. Unlöslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$, CS_2; schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem. Färbt sich beim Erhitzen graugrün, dann braun und zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen. Indifferent. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure. Löst sich leicht in ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit hellbraungelber Farbe; die Lösung zersetzt sich rasch, beim Erwärmen, unter NH_3-Entwickelung. Acetylchlorid ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Oxalsäure. — Die alkoholische Lösung des Bromdichromazins wird durch alkoholische Silber- oder Quecksilberoxydlösung gelb gefällt; die Niederschläge sind äufserst zersetzlich. Der Quecksilberniederschlag $(C_{18}H_7Br_{11}N_3O_7)_2Hg + 6Hg(C_2H_3O_2)_2$ (mit Quecksilberacetat bereitet) ist hellgelb, krystallinisch. Er verpufft beim Erhitzen über 100°; Schwefelsäure macht daraus Essigsäure frei.

Von Bromwasser wird Bromdichromazin langsam in der Kälte angegriffen, rasch beim Erhitzen auf 100°. Es zerfällt hierbei quantitativ in Perbromaceton, NH_3, HBr und CO_2. $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 34Br + 14H_2O = 3C_3Br_6O + 3NH_4Br + 9CO_2 + 24HBr$.

Bromdichroïnsäure $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$. *B.* Bei längerem Kochen von Bromdichromazin mit einem Gemisch aus gleichen Theilen koncentrirter Schwefelsäure und Wasser (WEIDEL, (GRUBER). $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 4H_2O = C_{18}H_7Br_{11}O_{11} + 3NH_3$. — Rhombische Tafeln (aus einer Mischung gleicher Theile absoluten Aethers und CS_2 oder Benzol). Zersetzt sich schon unter 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und CS_2, unlöslich in Chloroform. Acetylchlorid ist ohne Wirkung auf Bromdichroïnsäure. Behandelt man Letztere mit Natriumamalgam, so entsteht ein Syrup, der, beim Schmelzen mit Aetzkali, Resorcin liefert. Reagirt stark sauer. Dreibasische Säure. — Die Salze der Alkalien färben sich an der Luft rasch braun. — Das Blei- und Silbersalz sind krystallinische Niederschläge, die sich rasch, unter Abscheidung von Brommetall, zerlegen. — $Ca_3(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2$. Mikroskopische Nadeln. Färbt sich an der Luft braungelb. — $Ba_3(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2$. Hellgelb, krystallinisch, sehr hygroskopisch.

b. ***3,4*** (?)-***Triaminophenol.*** **Diamino-p-Aethoxylphenylurethan** $C_{11}H_{17}N_3O_3 = C_2H_5O.C_6H_2(NH_2)_2.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von *α* Dinitroäthoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO_2.C_2H_5$ (s. S. 735) mit Sn und HCl (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 277). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{17}N_3O_3.HCl$. Glänzende, sechsseitige Blättchen. Schmilzt bei 238° zu einer schwarzbraunen Masse.

Tetraaminophenol $C_6H_{10}N_4O = (NH_2)_4.C_6H.OH$. **2,3,4,5-Tetraaminoanisol** $C_7H_{12}N_4O = CH_3O.C_6H(NH_2)_4$. *B.* Durch Reduktion von 3,5-Dinitro-2,4-Diaminoanisol durch $SnCl_2$ + HCl (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* 25, 283). — $(C_7H_{12}N_4O)_2.3H_2SO_4$. Schwer lösliche Blättchen.

Aethyläther $C_8H_{14}N_4O = (NH_2)_4.C_6H.OC_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Trinitroaminophenoläthyläther mit Sn und HCl (KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 285). — Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird, durch Zusatz von Chlorkalk oder Eisenchlorid, nacheinander dunkelgrün, roth, braun und gelb gefärbt und wird zuletzt farblos.

$C_8H_{14}N_4O.2HCl$ (bei 100°). Blättchen oder lange, flache Prismen. Wird bei 360° schwarz, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Triamino-p-Aethoxylphenylurethan $C_{11}H_{18}N_4O_3 = C_2H_5O.C_6H(NH_2)_3.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Trinitroäthoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.CO_2.C_2H_5$ mit Sn und HCl (KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 281). — Kleine Nadeln, die sich rasch an der Luft oxydiren. — $C_{11}H_{18}N_4O_3.HCl$. Grofse, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt gegen 233° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Chloraminophenol $C_6H_6ClNO = OH.C_6H_3Cl.NH_2$. a. ***4-Chlor-2-Aminophenol.*** *B.* Aus 4-Chlor-2-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 193). — Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNO.HCl$ krystallisirt (aus Wasser) in Blättchen.

Methyläther (Chloranisidin) $C_7H_8ClNO = CH_3O.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von o-Anisidin durch Behandeln von o-Nitrophenolmethyläther mit Sn und HCl (HEROLD, *B.* 15, 1685). — Feine Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Siedep.: 260°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_7H_8ClNO.HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, leichter in Alkohol. — $(C_7H_8ClNO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether. — Pikrat $C_7H_8ClNO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grünlichgelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 200°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetylderivat $C_9H_{10}ClNO_2 = CH_3O.C_6H_3Cl.NH(C_2H_3O)$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 150°; Siedep.: 326° (HEROLD).

Chloranisidinthioharnstoff $C_{15}H_{14}Cl_2N_2SO_2 = (CH_3O.C_6H_3Cl.NH)_2.CS$. *D.* Durch Kochen von Chloranisidin mit CS_2 und Alkohol (HEROLD). — Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 152,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Chlor-o-Aminophenoxylessigsäure $C_8H_8ClNO_3 = NH_2.C_6H_3ClO.CH_2.CO_2H$. *B.* Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein und in das Anhydrid überzugehen. Dieses Anhydrid $C_8H_6ClNO_2 = C_6H_3Cl\langle\begin{matrix}NH.CO\\ /\\ O.CH_2\end{matrix}$ erhält man beim Behandeln von o-Nitrophenoxylessigsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (THATE, *J. pr.* [2] 29, 183). Das ausgeschiedene Anhydrid wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

$K.C_8H_7ClNO_3$ (bei 115°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Mikrokrystallinischer Niederschlag.

Das **Anhydrid** $C_8H_6ClNO_2$ krystallisirt (aus Wasser) in feinen Nadeln. Schmelzp.: 196—197°. Sublimirt bei 130°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in starkem Alkohol. Löst sich in Alkalien, dabei Salze der Säure $C_8H_8ClNO_3$ liefernd.

b. ***2-Chlor-3-Aminophenol.*** *B.* Aus 2,3-Chlornitrophenol mit $SnCl_2$ + HCl (SCHLIEPER, *B.* 26, 2466). — Schmelzp.: 85—87°.

Methyläther $C_7H_8ClNO = C_6H_5ClNO.CH_3$. — $C_7H_8ClNO.HCl$. Blättchen.

c. ***2-Chlor-4-Aminophenol.*** *B.* Aus 2-Chlor-4-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (FAUST, *Z.* 1871, 339; KOLLREPP, *A.* 234, 6). — Nadeln. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chlorkalklösung (und HCl) zu Chlorchinonchlorimid $C_6H_3Cl(NCl)O$ oxydirt.

Salze: KOLLREPP. — $C_6H_6ClNO.HCl$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. — $(C_6H_6ClNO)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Glänzende Schüppchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_6H_6ClNO)_2.C_2H_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Tartrat $C_6H_6ClNO.C_4H_6O_6$. Kleine, monokline Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dichloraminophenol $C_6H_5Cl_2NO = OH.C_6H_2Cl_2.NH_2$. a. ***4,6-Dichlor-2-Aminophenol.*** *B.* Aus 4,6-Dichlor-2-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (F. FISCHER, *A. Spl.* 7, 189). — Schuppen. Zersetzt sich rasch. Das salzsaure Salz scheidet, auf Zusatz von $AgNO_3$, Chlorsilber und einen Silberspiegel ab. — $C_6H_5Cl_2NO.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch koncentrirte HCl ausgefällt. — $(C_6H_5Cl_2NO)_2.H_2SO_4$.

b. ***2,6-Dichlor-4-Aminophenol.*** *B.* Aus 2,6-Dichlor-4-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (SEIFART, *A. Spl.* 7, 202; KOLLREPP, *A.* 234, 12). — Blättchen (S.); lange Nadeln (aus Wasser) (K.). Schmelzp.: 165—166°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in Benzol. Wird leicht zu Dichlorchinon oxydirt. Mit HCl und Chlorkalklösung entsteht Dichlorchinonchlorimid $C_6H_2Cl_2(NCl)O$. — $C_6H_5Cl_2NO.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Sublimirbar. Schmilzt nicht unter 230° (S.). — $C_6H_5Cl_2NO.HBr$. Hexagonale Tafeln (K.). Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_5Cl_2NO.HNO_3$. Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 110° (K.). — $(C_6H_5Cl_2NO)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Sehr lange Nadeln. Wenig löslich in heifsem Alkohol, kaum in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_6H_5Cl_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln (K.).

c. ***Dichlor-p-Aminophenol*** (identisch mit dem vorigen?). *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von p-Nitrosophenol (JÄGER, *B.* 8, 895). $C_6H_4(NO).OH + 2HCl = C_6H_2Cl_2(NH_2).OH + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 175°. Sublimirbar, aber nicht destillirbar. Löslich in Alkalien und Säuren.

Methyläther $C_7H_7Cl_2NO = CH_3O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine auf 0° abgekühlte Lösung von p-Nitrosophenol in Holzgeist (JÄGER). — Sehr lange, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 71,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Säuren, aber nicht in Alkalien.

Aethyläther $C_8H_9Cl_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46°; Siedep.: 275° (JÄGER). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verbindet sich mit Säuren.

Trichloraminophenol $C_6H_4Cl_3NO = OH.C_6HCl_3.NH_2$. a. ***2,4,6-Trichlor-3-Aminophenol.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4,6-Trichlornitrophenol mit Zinn und Salzsäure (DACCOMO, *B.* 18, 1166). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 95°. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. ***2,3,5(?)-Trichlor-4-Aminophenol.*** *B.* Beim Chloriren von p-Aminophenol (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 437). Aus Chinonchlorimid $C_6H_4(NCl)O$ und koncentrirter Salzsäure, in der Kälte (HIRSCH, *B.* 11, 1981; 13, 1907). — *D.* Man übergiefst salzsaures p-Aminophenol mit rauchender Salzsäure und leitet, unter beständigem Schütteln, Chlor ein, bis eine Probe des Niederschlages sich ohne Trübung in Wasser löst, und diese Lösung mit Chlorkalk grofse, gelbe Flocken von Trichlorchinonchlorimid rasch abscheidet, ohne dass hierbei eine Emulsion entsteht. Wird das Reaktionsprodukt zu dickbreiig, so vermischt man es mit rauchender Salzsäure. Die Masse wird dann im Wasserbade möglichst verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die, vom Trichlorchinon abfiltrirte, Lösung durch Soda gefällt (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 426). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 159° zu einer bräunlichen Flüssigkeit (S., A.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol und Aether. Geht durch Aethylnitrit in Trichlorphenol (Schmelzp.: 54—55°) über. Liefert, mit Salzsäure und Chlorkalklösung, Trichlorchinonchlorimid $C_6HCl_3(NCl)O$ (s. Chinon). Das salz-

saure Salz verliert, beim Kochen mit Wasser, alle Säure. Aus dem Sulfat sublimirt, beim Erhitzen, freies Trichloraminophenol ab.

Salze: HIRSCH. — $C_6H_4Cl_3NO.HCl$. Blättchen. Leicht löslich in verdünnter HCl. — $(C_6H_4Cl_3NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln.

Trichlordimethylanilinoaminophenol $C_{14}H_{13}Cl_3N_2O = OH.C_6HCl_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Trichlordimethylanilinaminophenolsulfonsäure, beim Einleiten von SO_2 durch ein Gemenge von 1 Thl. Trichlorchinondimethylanilenimid und 50 Thln. Wasser, unter Erwärmen (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 439). $C_6HCl_3\langle^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}$ $+ H_2 = C_{14}H_{13}Cl_3N_2O$. Der gebildete Niederschlag wird, unter Erwärmen, in wässerigem Ammoniak gelöst. Beim Kochen der Lösung fällt zunächst Trichlordimethylanilinoaminophenol aus. — Farblose Prismen. Schmelzp.: 138—139°. Färbt sich, beim Schmelzen, blau und zersetzt sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt. Fast unlöslich selbst in heifsem Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heifsem Alkohol. Verbindet sich mit Basen, die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft sehr rasch tief blau, indem Trichlordimethylanilenimid gebildet wird. Alle Oxydationsmittel bewirken die gleiche Reaktion. Das Ammoniaksalz verliert, beim Aufkochen, alles Ammoniak. — $C_{14}H_{13}Cl_3N_2O.HCl$. Scheidet sich beim Auflösen von $C_{14}H_{13}Cl_3N_2O$ in kochender, verdünnter Salzsäure in glänzenden, rhombischen Tafeln oder in Blättchen aus. Aeufserst löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Aether. — Das Sulfat krystallisirt in Nadeln, die sich in heifsem Wasser und noch leichter in Alkohol lösen.

Tetrachlor-2-Aminophenol $C_6H_3Cl_4NO = NH_2.C_6Cl_4.OH$. *B.* Entsteht, neben dem Diketon $C_6Cl_6O_2$, beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von o-Aminophenol (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2724). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 244°.

Bromaminophenol $C_6H_6BrNO = OH.C_6H_3Br.NH_2$. a. ***4-Brom-2-Aminophenol.*** *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-2-Nitrophenol mit Sn und HCl (SCHÜTT, *J. pr.* [2] 32, 61). — Feine Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 128° (SCHÜTT); 88° (SCHLIEPER, *B.* 26, 2469). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. — $(C_6H_6BrNO)_2.H_2SO_4$. Glänzende Blättchen.

Methyläther (**Bromanisidin**) $CH_3O.C_6H_3Br.NH_2$. *B.* Entsteht aus 4-Brom-2-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 217, 59). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 97—98°. Leicht löslich in Benzol, Aether und heifsem Alkohol. — $C_7H_8BrNO.HCl$. Nadeln. Leicht und unzersetzt löslich in Alkohol. Wird von Wasser in HCl und Bromanisidin zerlegt. — $(C_7H_8BrNO)_2.H_2SO_4$. Silberglänzende Nadeln. Löst sich, unter Zersetzung, in heifsem Wasser; leichter löslich in heifsem Alkohol. — Oxalat $(C_7H_8BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Aethyläther (**Bromphenetedin**) $C_8H_{10}BrNO = C_2H_5O.C_6H_3Br.NH_2$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57° (STÄDEL). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_8H_{10}BrNO.HCl$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. — $(C_8H_{10}BrNO)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — Oxalat $(C_8H_{10}BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_8H_8BrNO_2 = OH.C_6H_3Br.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Bromaminophenol und Essigsäureanhydrid (SCHÜTT, *J. pr.* [2] 32, 63). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 177—179°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkalien.

Aethyläther (**Phenacetin**) $C_{10}H_{13}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Wird als Antipyreticum und Antineuralgicum in der Medicin benutzt.

b. ***Brom-m-Aminophenol.*** **Aethyläther** $C_8H_{10}BrNO = C_2H_5O.C_6H_3Br.NH_2$. *B.* Aus dem Aethyläther des Brom-m-Nitrophenols mit Sn und HCl (LINDNER, *B.* 18, 612). — Oel. Unlöslich in Wasser. — $C_8H_{10}BrNO.HCl.SnCl_2$.

c. ***2-Brom-4-Aminophenol.*** *B.* Beim Behandeln von 2-Brom-4-Nitrophenol mit Sn und HCl (HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 65). — Kurze Nadeln oder dicke Säulen (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Methyläther $C_7H_8BrNO = CH_3O.C_6H_3Br.NH_2$. *B.* Aus dem Methyläther des 2-Brom-4-Nitrophenols mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 217, 68). — Flüssig; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_7H_8BrNO.HCl$. Blättchen. — $(C_7H_8BrNO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_7H_8BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen.

Aethyläther $C_8H_{10}BrNO = C_2H_5O.C_6H_3Br.NH_2$. Oel (STÄDEL, *A.* 217, 69). — $C_8H_{10}BrNO.HCl$. Kleine Nadeln. Löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt. — $(C_8H_{10}BrNO)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_8H_{10}BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln.

Acetylderivat $C_8H_8BrNO_2 = OH.C_6H_3Br.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Bromaminophenol und Essigsäureanhydrid (Hölz, *J. pr.* [2] 32, 67). — Glänzende, dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und in Alkalien.

Dibromaminophenol $C_6H_5Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.NH_2$. a. ***4,6-Dibrom-2-Aminophenol.*** *B.* Beim Behandeln von 4,6-Dibrom-2-Nitrophenol mit Sn und HCl (Hölz, *J. pr.* [2] 32, 69). — Lange, feine, hellgelbe Nadeln (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Der **Methyläther** (**Dibromanisidin**) $C_6H_4Br_2NO.CH_3$ entsteht aus 4,6-Dibrom-2-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (Städel, *A.* 217, 63). — Er bildet ein, in der Kälte, nicht erstarrendes Oel. Ziemlich leicht und unzersetzt löslich in Alkohol. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Feine, silberglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 177°. Unzersetzt löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_7H_7Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln oder Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 147—148°. Wird von Wasser zerlegt.

Aethyläther $C_8H_9Br_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Br_2.NH_2$. Glänzende, quadratische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (Städel, *A.* 217, 65). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_9Br_2NO.HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt. — $(C_8H_9Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_8H_9Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_8H_7Br_2NO_2 = OH.C_6H_2Br_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Dibromaminophenol und Essigsäureanhydrid (Hölz, *J. pr.* [2] 32, 69). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Alkalien.

b. ***3,5-Dibrom-2-Aminophenol.*** **Aethyläther** $C_8H_9Br_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Br_2.NH_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine essigsaure Lösung von o-Aminophenetol $C_2H_5O.C_6H_4.NH_2$ (Möhlau, Oehmichen, *J. pr.* [2] 24, 479). — Büschelförmig gruppirte, glänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 52,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

c. ***Dibrom-3-Aminophenol.*** **Aethyläther** $C_8H_9Br_2NO = C_6H_2Br_2(NH_2).OC_2H_5$. *B.* Aus dem Aethyläther des Dibrom-m-Nitrophenols mit Sn und HCl (Lindner, *B.* 18, 613). — Flüssig. — $C_8H_9Br_2NO.HCl.SnCl_2$. Blätter.

d. ***2,6-Dibrom-4-Aminophenol.*** *B.* Beim Behandeln von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N$ mit Zinn und Salzsäure (Böhmer, *J. pr.* [2] 24, 469). Bei der Reduktion von 2,6-Dibrom-4-Nitrophenol (Möhlau, *B.* 15, 2493; 16, 2845). Beim Behandeln von 2,6-Dibrom-4-Nitrosophenol mit Sn und HCl (Fischer, Hepp, *B.* 21, 674). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 190° (Lellmann, Grothmann, *B.* 17, 2731). Bläut sich an der Luft. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aether, leicht in Alkohol. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, Isodiazodibromphenol. Liefert, mit Chlorkalklösung, Dibromchinonchlorimid $C_6H_2Br_2(NCl)O$. — $C_6H_5Br_2NO.HCl$. Monokline (?) Tafeln. Schwer löslich in reinem Wasser, leicht in säurehaltigem Wasser und in Alkohol. — $(C_6H_5Br_2NO.HCl)_2.SnCl_2$. Große, glänzende, flache Säulen (Hölz, *J. pr.* [2] 32, 68).

Methyläther $C_7H_7Br_2NO = CH_3O.C_6H_2Br_2.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Dibrom-4-Nitrophenolmethyläther (Städel, *A.* 217, 70). — Feste Masse; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — $C_7H_7Br_2NO.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Glänzende, flache Nadeln. Bräunt sich bei 190° und schmilzt, unter Zersetzung, bei 195°.

Aethyläther (**Dibromphenetidin**) $C_8H_9Br_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Br_2(NH_2)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67° (Städel, *A.* 217, 71). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_8H_9Br_2NO.HCl$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_8H_9Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_8H_9Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_8H_7Br_2NO_2 + H_2O = OH.C_6H_2Br_2.NH(C_2H_3O) + H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 173—174° (Hölz, *J. pr.* [2] 32, 68). Leicht löslich in Alkalien.

Tribromaminophenol $C_6H_4Br_3NO = OH.C_6HBr_3.NH_2$. a. ***3,5,6 (?)-Tribrom-2-Aminophenol.*** **Aethyläther** $C_8H_8Br_3NO = C_2H_5O.C_6HBr_3.NH_2$. *D.* Durch Eintragen von (17,5 Thln.) Brom in eine kochende Lösung von (5 Thln.) 2-Aminophenetol in (50 Thln.) Eisessig (Möhlau, Oehmichen, *J. pr.* [2] 24, 480). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 77°. Zersetzt sich beim Destilliren. In koncentrirter Salzsäure äußerst schwer löslich.

b. ***2,4,6-Tribrom-3-Aminophenol.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4,6-Tribrom-3-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (Daccomo, *B.* 18, 1168). — Seideglänzende Nadeln.

Schmelzp.: 115°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Aethyläther $C_8H_8Br_3NO = C_2H_5O.C_6HBr_3.NH_2$. *B.* Aus dem Aethyläther des 2,4,6-Tribrom-3-Nitrophenols mit Sn und HCl (LINDNER, *B.* 18, 614). — Flüssig. — $C_8H_8Br_3NO.HCl$. — $C_8H_8Br_3NO.HCl.SnCl_2$. Nadeln. — $(C_8H_8Br_3NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Dasselbe (?) ***Tribromaminophenol*** entsteht aus 1 g 3-Aminophenol, gelöst in Essigsäure (von 95%), und 4,5 g Brom (IKUTA, *Am.* 15, 44). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Ligroïn.

2-Jod-3-Aminophenol $C_6H_6JNO = NH_2.C_6H_3J.OH$. *B.* Aus 2-Jod-3-Nitrophenol mit $SnCl_2$ + HCl (SCHLIEPER, *B.* 26, 2468). — Schmilzt gegen 100°.

Methyläther $C_7H_8JNO = C_6H_5JNO.CH_3$. Oel. Siedep.: 250—260° (SCHLIEPER).

2,6-Dijod-4-Aminophenol $C_6H_5J_2NO = C_6H_2J_2(NH_2).OH$. *B.* Aus 2,6-Dijod-4-Nitrophenol mit salzsaurem Zinnchlorür (R. SEIFERT, *J. pr.* [2] 28, 437). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Jodverlust, bei 221,5°.

Nitrosoaminophenol $C_6H_6N_2O_2 = NH_2.C_6H_3(NO)OH$. a. ***5-Nitroso-2-Aminophenol.*** **Methyläther (p-Nitroso-o-Anisidin)** $C_7H_8N_2O_2 = CH_3O.C_6H_3(NO).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) p-Nitrosoguajakol $CH_3O.C_6H_3(NO).OH$ mit (5 Thln.) Salmiak und (10 Thln.) Ammoniumacetat (BEST, *A.* 255, 186). — Grüne Krystalle. Schmelzp.: 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Säuren, schwerer in Wasser. Hydroxylamin erzeugt Methoxylchinondioxim.

Nitrosophenylaminophenol (Nitrosooxydiphenylamin) $C_{12}H_{10}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C_6H_3(NO).OH$. *B.* Bei eintägigem Stehen eines Gemisches aus 1 Thl. Nitroso-m-Phenylaminophenol $N(NO)(C_6H_5).C_6H_4.OH$ mit 2 Thln. absolutem Alkohol, 7 Thln. Aether und 1 Thl. alkoholischer Salzsäure (KOHLER, *B.* 21, 909). Man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch Natronlauge und fällt die alkalische Lösung durch CO_2. — Rothe Nadeln (aus Benzol). Ziemlich leicht lösiich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Aether, sehr wenig in Ligroïn. Bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge entweicht Anilin. Wird von Sn und HCl zu Phenyldiaminophenol reducirt. Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin resultirt Hydroxyazophenin (s. u.).

Hydroxyazophenin $C_{30}H_{24}N_4O$. *B.* Bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Nitrosophenylaminophenol (s. o.) mit 1 Thl. salzsaurem Anilin und 4 Thln. Anilin (KOHLER, *B.* 21, 910). — Braune Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 197°. Unlöslich in wässeriger Kalilauge, leicht in alkoholischem Kali.

b. ***4-Nitroso-2-Aminophenol.*** **p-Nitrosomethylanisidin** $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_3(NO).NH(CH_3)$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (1 Thl.) Methyl-o-Anisidinnitrosamin in absolutem Alkohol, unter Eiskühlung, mit (1 Thl.) alkoholischer Salzsäure (bei 0° gesättigt) (BEST, *A.* 255, 178). — Grasgrüne Blätter (aus Benzol). Krystallisirt (aus Aether) in stahlblauen Krystallen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Salpetrige Säure erzeugt Nitromethyl-o-Anisidinnitrosamin. Das Hydrochlorid liefert, beim Kochen mit verdünntem Natron, Nitrosoguajakolnatrium. Mit Anilin (+ salzsaurem Anilin) entsteht Azophenin $(NC_6H_5)_2.C_6H_2.(NH.C_6H_5)_2$. — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. Lange, gelbgrüne Nadeln oder Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_8H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Brauner Niederschlag.

c. ***6-Nitroso-3-Aminophenol.*** **6-Nitroso-3-Dimethylaminophenol** $C_8H_{10}N_2O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO).OH$. *B.* In die Lösung von 10 g m-Dimethylaminophenol in 18 Thln. Wasser und 30 Thln. HCl (von 32%) trägt man, bei 0°, die Lösung von 5,3 Thln. $NaNO_2$ in 50 Thln. H_2O ein (MÖHLAU, *B.* 25, 1059). — Schmelzp.: 169°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 184°.

6-Nitroso-3-Diäthylaminophenol $C_{10}H_{14}N_2O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NO).OH$. *B.* Wie bei 6-Nitroso-3-Dimethylaminophenol (MÖHLAU). — Glänzende, rothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 170°.

Nitroaminophenol $C_6H_6N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).NH_2$. a. ***3-Nitro-2-Aminophenol.*** *B.* Beim Erwärmen von o-Nitrodiazobenzolimid mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. Wasser) (FRIEDLÄNDER, ZEITLIN, *B.* 27, 195). — Feine, rothe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 135—136°, unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Aus 2,3-Dinitrophenolmethyläther und alko-

holischem Ammoniak bei 190° (BANTLIN, *B.* 11, 2106). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 76°.

Acetylderivat $C_8H_8N_2O_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).OH$. Feine, gelbrothe Nadeln (aus Wasser) (FRIEDLÄNDER, ZEITLIN).

b. ***4-Nitro-2-Aminophenol.*** *B.* Bei der Reduktion von 2,4-Dinitrophenol mit Schwefelammonium (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 68). — *D.*: STUCKENBERG, *A.* 205, 72. — Krystallisirt. mit $1\,H_2O$, in orangefarbigen Prismen. Schmilzt, wasserhaltig, bei 80—90°; wasserfrei bei 142—143°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet nur saure Salze (L., G.). — $K.C_6H_5N_2O_3 + C_6H_6N_2O_3$. Kleine, tiefrothe Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_6H_5N_2O_3 + C_6H_6N_2O_3$. Gelbbrauner Niederschlag. Krystallisirt in Blättchen.

Methyläther (**Nitranisidin**) $C_7H_8N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *D.* Aus 2,4-Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, A. 74, 301). — Granatrothe Nadeln. Leicht löslich in kochendem Alkohol oder Aether. — $C_7H_8N_2O_3.HCl$. Prismatische Nadeln; leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. — $(C_7H_8N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangebraune Nadeln. — $C_7H_8N_2O_3.HBr$. — $C_7H_8N_2O_3.HNO_3$. — $(C_7H_8N_2O_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

p-Nitromethyl-o-Anisidinnitrosamin $C_8H_9N_3O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N(NO).CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-Anisidin oder Nitrosomethyl-o-Anisidin und überschüssiger HNO_2 (BEST, *A.* 255, 181). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Aethyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Dinitrohydrazophenetol zerfällt, bei längerem Erhitzen mit konc. Salzsäure, in Dinitrophenetol und Nitroaminophenetol (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 327). $2\begin{matrix} NH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5 \\ NH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,HCl = \begin{matrix} N.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5 \\ N.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_6H_3(NO_2)(NH_2).OC_2H_5.HCl$. — Lange, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Sehr wenig löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Leitet man in die Lösung des salzsauren Salzes in absolutem Alkohol salpetrige Säure und erhitzt zum Kochen, so wird p-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ gebildet. — $C_8H_{10}N_2O_3.HCl$. Gelbe Prismen, schwer löslich in kalter, koncentrirter Salzsäure.

Nitrotrimethylaminophenol $C_9H_{12}N_2O_3 = C_6H_3(NO_2)\langle\begin{matrix} O \\ N(CH_3)_3 \end{matrix}\rangle$. *B.* Durch Behandeln von Nitroaminophenol mit Methyljodid und Kali (ganz wie bei Trimethylaminophenol (GRIESS, *B.* 13, 647). — Glänzende, gelbe, stark bitter schmeckende Nadeln oder längliche Täfelchen. Schmilzt nicht bei 200°; verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Starke Base, reagirt aber neutral. Wird aus seinen Salzen durch Kalilauge abgeschieden. — $C_9H_{12}N_2O_3.HCl + H_2O$. Säulen oder Prismen. — $(C_9H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 6\,H_2O$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.HJ + 2\,H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

c. ***4-Nitro-2-Aminophenol.*** *B.* Beim Kochen von nitrirtem m-Phenylendiamin mit Kalilauge (BARBAGLIA, *B.* 7, 1259). — Gelbrothe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 133—134°. Sehr löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether.

Identisch mit dem vorhergehenden Nitroaminophenol (?).

d. ***5-Nitro-2-Aminophenol.*** *B.* Beim Erwärmen von p-Nitrodiazobenzolimid mit verdünnter H_2SO_4 (FRIEDLÄNDER, ZEITLIN, *B.* 27, 196). — Gelbbraune Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 201—202°.

Nitro-o-Dimethylanisidin $C_9H_{12}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *B.* Man trägt 3,2 g $NaNO_2$ (gelöst in 60 Thln. Wasser) in die Lösung von 1 Thl. o-Dimethylanisidin in 2 Thln. H_2SO_4 und 10 Thln. H_2O (GRIMAUX, LEFÈVRE, *Bl.* [3] 6, 416). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitro-o-Acetanisid $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *D.* Man löst o-Acetanisid $CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in dem fünffachen Volumen Eisessig und giebt dann das gleiche Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 242). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Nitrosoäthylaminonitrophenetol $C_{10}H_{13}N_3O_4 = N(C_2H_5)(NO).C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem o-Aethylaminophenetol $NH(C_2H_5).C_6H_4.OC_2H_5.HCl$ in absolutem Alkohol (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 354). — Gelbliche Säulen. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren oder Basen.

e. ***6-Nitro-2-Aminophenol.*** *B.* Aus 2,6-Dinitrophenol und Schwefelammonium (STUCKENBERG, *A.* 205, 85). — Rothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 110 bis 111°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, CH_3, Benzol. — $(C_6H_6N_2O_3)_2.H_2SO_4$. Feine, farblose Blättchen.

f. ***4-Nitro-3-Aminophenol.*** *B.* Der **Methyläther** $C_6H_3(NO_2)(NH_2).OCH_3$ entsteht aus 3,4-Dinitrophenolmethyläther und alkoholischem Ammoniak bei 190° (BANTLIN, *B.* 11, 2106). — Der Methyläther bildet braune Nadeln, die bei 129° schmelzen und unzersetzt in hellgelben Blättchen sublimiren.

g. ***2-Nitro-4-Aminophenol*** $C_6H_6N_2O_3 + H_2O$ (?). *B.* Beim Kochen von m-Nitrobenzoylnitro-p-Aminophenol $OH.C_6H_3(NO_2).NH.C_7H_4(NO_2)O$ mit Sodalösung (HÜBNER, *A.* 210, 381). — Krystallisirt aus Alkohol, mit $1H_2O$, in farblosen Nadeln, die, schnell erhitzt, bei 183° schmelzen. Die Nadeln verlieren bei 170° das Krystallwasser und schmelzen dann bei 206°. Die wasserfreie Verbindung bildet gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in Eisessig. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine, gelbbraune Nadeln; ziemlich löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Ziegelrothe, seideglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Dasselbe ***2-Nitro-4-Aminophenol*** entsteht beim Erwärmen von 2,4-Nitrodiazobenzolimid mit verdünnter H_2SO_4 (FRIEDLÄNDER, ZEITLIN, *B.* 27, 196). — Glänzende, rothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126—128°.

Aethyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *B.* Aus o-Nitrophenacetin (s. u.) und (1 Mol.) alkoholischem Kali (AUTENRIETH, HINSBERG, *Privatmitth.*). — Lange, rothe, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_8H_8N_2O_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).OH$. Glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 157—158° (FRIEDLÄNDER, ZEITLIN).

o-Nitrophenacetin $C_{10}H_{12}N_2O_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *B.* Beim Aufkochen von Phenacetin $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ mit (2 Mol.) Salpetersäure (von 11%) (AUTENRIETH, HINSBERG). — Lange, gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Nitroäthoxylphenylurethan $C_{11}H_{14}N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von p-Aethoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$ mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,125) (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 261). — Goldgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

h. ***3-Nitro-4-Aminophenol.*** *B.* Beim Verseifen des entsprechenden Diacetylderivates (s. u.) (HÄHLE, *J. pr.* [2] 43, 63). — Dunkelrothe Prismen mit grünem Schimmer (aus Aether). Schmelzp.: 148°. — $C_6H_6N_2O_3.HCl$. Blättchen oder Prismen.

Methyläther $C_7H_8N_2O_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. Dunkelrothe Prismen. Schmelzp.: 123° (HÄHLE). Wenig löslich in Benzol. Liefert ein bei 115° schmelzendes **Acetylderivat.** — $C_7H_8N_2O_3HCl$. Prismen.

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).O.C_2H_3O$. *B.* Man trägt 1 Thl. Diacetyl-p-Aminophenol in 1,5 Thle. eiskalte, rauchende Salpetersäure ein (HÄHLE, *J. pr.* [2] 43, 63). — Schwefelgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 146—147°.

Dinitroaminophenol $C_6H_5N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. a. ***Dinitro-o-Aminophenol.*** **Dinitro-o-Acetanisid** $C_9H_9N_3O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. — *D.* Durch Eintragen von o-Acetanisid $CH_3.OC_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in rauchende Salpetersäure (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 243). — Braungelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (Trennung von Nitro-o-Acetanisid).

b. ***4,6-Dinitro-2-Aminophenol (Pikraminsäure).*** *B.* Beim Behandeln von Pikrinsäure mit Eisenvitriol und Baryt (WÖHLER, *P.* 13, 448) oder besser mit Schwefelammonium (GIRARD, *A.* 88, 281; PUGH, *A.* 96, 83); bei der Reduktion von Pikrinsäure mit Essigsäure und Eisen oder mit Zinnchlorür (GIRARD, *J.* 1855, 535). Durch Nitriren von 4-Nitro-2-Aminophenol (STUCKENBERG, *A.* 205, 75) oder von Benzoyl-o-Aminophenol (HÜBNER, *A.* 210, 392). — *D.* Man verdampft eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Schwefelammonium, zieht den Rückstand mit heißem Wasser aus und versetzt die Auszüge mit Essigsäure (LEA, *J.* 1861, 637; vgl. PETERSEN, *Z.* 1868, 377). — Rothe Nadeln; monokline Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 168—169° (STUCKENBERG; RUDOLF, *J. pr.* [2] 48, 425). Löst sich ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$, leicht in Benzol, Eisessig, konc. HCl; ziemlich löslich in Alkohol, zerfließt in Anilin. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,14 Thle. Pikraminsäure (DABNEY, *Am.* 5, 36); nicht viel leichter löslich in heißem Wasser. Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure entsteht (nach GIRARD) Pikrin-

säure, was LEA bestreitet. Chlorkohlenoxyd erzeugt bei 135° 4,6-Dinitrophenylolcarbonimid $C_6H_2(NO_2)_2(OH).N:CO$.

Salze: GIRARD; SMOLKA, *M.* 8, 391. — $NH_4.C_6H_4N_3O_5$. Dunkelorangerothe, rhomboëdrische Tafeln. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Dunkelrothe Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 2,06 Thle. des wasserfreien Salzes (SM.). — $K.\bar{A}$. Rothe, rhombische Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dunkelrothbraune Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 5,5842 Thle. des wasserfreien Salzes (SM.). — $Ba.\bar{A}_2$. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,017 Thle. und bei 100° 0,0543 Thle. des wasserfreien Salzes (SM.). — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüngelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,0823 Thle. und bei 100° 0,3144 Thle. wasserfreies Salz (SM.). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Zinnoberrothes Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 0,0048 Thle. und bei 100° 0,008 Thle. Salz (SM.). — $Hg.\bar{A}_2 + H_2O$. Ochergelbe, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,032 Thle. und bei 100° 0,0802 Thle. wasserfreien Salzes (SM.). — $Pb.\bar{A}_2$. Rothbraune, feine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 0,038 Thle. und bei 100° 0,067 Thle. Salz (SM.). — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelstahlgrüne, glänzende, feine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,1° 1,0261 Thle. des wasserfreien Salzes (SM.). — $Co.\bar{A}_2$. Erbsengelber, amorpher Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,0308 Thle. Salz (SM.). — $Ni.\bar{A}_2$. Dunkelolivengrünes, amorphes Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,0286 Thle. Salz (SM.) — $Cu.\bar{A}_2$. Gelblichgrüner, amorpher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag.

Verbindungen mit Säuren: PETERSEN, *Z.* 1868, 378. — $C_6H_5N_3O_5.HCl$. Rothbraune Nadeln. Verliert einen Theil der Salzsäure beim Liegen an der Luft. Verliert alle Säure bei 80°. — $(C_6H_5N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläther (**Dinitroanisidin**) $C_7H_7N_3O_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Aus Trinitroanisol $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$ und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 306). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich mit Säuren, den Salzen wird aber, durch Wasser, die Säure entzogen.

Dinitro-o-Methylanisidin $C_8H_9N_3O_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3$. *B.* Durch Kochen des Nitrosoderivates desselben (s. u.) mit Phenol (ROMBURGH, *B.* 24 [2] 904). — Schmelzp.: 168°.

Nitrosodinitro-o-Methylanisidin $C_8H_8N_4O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO).CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Dimethyl-o-Anisidin mit 20 Thln. konc. HNO_3 (GRIMAUX, LEFÈVRE, *Bl.* [3] 6, 417). Aus Dinitro-o-Methylanisidin gelöst in HNO_3 (spec. Gew. = 1,34) und HNO_2 (ROMBURGH, *B.* 24 [2] 904). — Prismen. Schmelzp.: 135°. Löslich in 15 Thln. siedenden Alkohols. Geht, durch Kochen mit Phenol, in Dinitro-o-Methylanisidin über.

Dinitroaminophenolacetat $C_8H_7N_3O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Aus Pikraminsäure und Acetanhydrid bei 100° (SCHIFF, *A.* 239, 366). — Kleine Prismen. Schmelzpunkt: 193°. Wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol.

4,6-Dinitrophenylol-2-Carbonimid $C_7H_3N_3O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.N:CO$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 130—140° von 10 g Pikraminsäure mit einer 15procentigen Lösung von $COCl_2$ in $CHCl_3$ (RUDOLF, *J. pr.* [2] 48, 426). Beim Eindampfen einer konc. wässerigen Lösung von 4,6-Dinitrophenylolharnstoff(2) mit konc. HCl (R.). — Lange Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 222—223°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton, sehr leicht in Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Wasser entsteht allmählich Pikraminsäure. Ammoniak erzeugt das Ammoniumsalz des Dinitrophenylolharnstoffs. Analog wirkt Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Dinitrophenylolcarbamidsäureäthylester. — $Na.C_7H_2N_3O_6$ (bei 110°). Gelbbraun. — $K.C_7H_2N_3O_6$ (bei 110°).

4,6-Dinitrophenylol-2-Carbamidsäure $C_7H_5N_3O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO_2H$. **Methylester** $C_8H_7N_3O_8 = C_7H_4N_3O_3.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4,6-Dinitrophenylol-2-Carbonimid mit Holzgeist (RUDOLF, *J. pr.* [2] 48, 444). — Seideglänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 179°. — $NH_4.C_8H_6N_3O_3$. Rothe Krystalle.

Aethylester $C_9H_9N_3O_8 = C_7H_4N_3O_3.C_2H_5$. *B.* Wie bei dem Methylester (RUDOLF, *J. pr.* [2] 48, 439). — Seideglänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $NH_4.C_9H_8N_3O_3$. Glänzende, rothe Prismen. — $K.C_9H_8N_3O_3$ (bei 100°). Rothe, mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_9H_8N_3O_3$. Dunkelorangefarbene, mikroskopische Nadeln (aus Wasser).

4,6-Dinitrophenylolharnstoff(2), **Uramidodinitrophenol** $C_7H_6N_4O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Pikraminsäure in gleich viel geschmolzenem Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 1). $(OH)(C_6H_2(NO_2)_2(NH_2) + CO(NH_2)_2 = NH_3 + OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO.NH_2$. Man löst das Produkt in verd. NH_3 und fällt die Lösung

mit Salzsäure. Das Ammoniumsalz entsteht aus 4,6-Dinitrophenylolcarbonimid und NH_3 (Rudolf, *J. pr.* [2] 48, 429). — Hellgelbe, lange, schmale Blättchen (aus Wasser) oder Nadeln. Schmilzt, unter Bräunung, gegen 220°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kochendem Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht z. Thl. Dinitrophenylolcarbonimid. — Die Salze sind schwer löslich. — $NH_3.C_7H_6N_4O_6$. Rothe, dicke Prismen. Zersetzt sich bei 180°. — $Ba(C_7H_5N_4O_6)_2 + 5H_2O$. Rothe, seideglänzende Nadeln. — Ag.Ā. Rothgelber, amorpher Niederschlag.

Aminouramidonitrophenol $C_7H_8N_4O_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Uramidodinitrophenol mit Schwefelammonium (Griess). — Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol, noch schwerer in Aether. Löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Die Verbindungen mit Basen zersetzen sich nicht beim Kochen mit Wasser; jene mit Säuren aber sehr rasch. — $Ba(C_7H_7N_4O_4)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Stahlblaue Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $C_7H_8N_4O_4.HCl$. Schmutzigweifse, schmale Blättchen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in NH_4Cl und

Nitroaminophenylolcarbonimid (**Aminocarboxamidonitrophenol** $C_7H_5N_3O_4 = OH.C_6H_2(NO_2, NH_2).N.CO$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (Griess). Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Sehr wenig löslich in Aether. — $Ba(C_7H_4N_3O_4)_2 + xH_2O$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — $C_7H_5N_3O_4.HCl + H_2O$. Blättchen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und alle Säure.

ab-Phenyl-4,6-Dinitrophenylol-2-Harnstoff $C_{13}H_{10}N_4O_6 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Man neutralisirt eine heifse Lösung von 4,6-Dinitrophenylol-2-Carbonimid in Anilin mit konc. HCl und trägt den entstandenen Krystallbrei in eine grofse Menge siedender verd. HCl ein (Rudolf, *J. pr.* [2] 48, 434). — Mikroskopische, rothe Prismen (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Aeufserst löslich in Aceton und Anilin, schwerer in Aether.

Diaminophenylol-2-Carbonimid (**Diaminocarboxamidophenol**) $C_7H_7N_3O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)_2.N.CO$. *B.* Aus Aminocarboxamidonitrophenol mit Zinn und Salzsäure (Griess). — Graue Nadeln. Bräunt sich, im feuchten Zustande, an der Luft. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser und noch weniger in Alkohol oder Aether. Löst sich zwar auch in Kali oder Baryt, wird aber aus diesen Lösungen durch CO_2 ausgefällt. — $C_7H_7N_3O_2.HCl$. Blättchen.

Aethoxylcarbimidaminodinitrophenol $C_9H_{10}N_4O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Pikraminsäure mit Cyangas (Griess, *B.* 15, 448). $OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2 + C_2H_5(OH) + 2CN = C_9H_{10}N_4O_6 + CNH$. Die Lösung bleibt 8 Tage stehen, dann filtrirt man und kocht den Niederschlag mit Alkohol aus. — Dunkelgelbe, mikroskopische Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen. Spurenweise löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich ziemlich in kalter Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien und Säuren. Die ammoniakalische Lösung zerfällt, beim Stehen, in Alkohol und Dinitrophenylolguanidin. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Alkohol und Uramidodinitrophenol. $OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C(NH).OC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(OH) + OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO.NH_2$. Löst sich in Mineralsäuren unter Bildung von Salzen, welche durch Wasser zerlegt werden. — $C_9H_{10}N_4O_6.HCl$. Gelbliche, sehr kleine, rhombische Tafeln oder Nadeln.

Dinitrophenylolguanidin (**Aminocarbimidaminodinitrophenol**) $C_7H_7N_5O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C(NH).NH_2$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen einer Lösung von Aethoxylcarbimidaminodinitrophenol in überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (Griess). $C_9H_{10}N_4O_6 + NH_3 = C_7H_7N_5O_5 + C_2H_5.OH$. Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab, löst ihn in heifser, verdünnter Salzsäure und fällt kochendheifs mit NH_3. — Scharlachrothe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in kalter Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Kalilauge, aber gar nicht beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure. — $C_7H_7N_5O_5.HCl$. Kleine, honiggelbe Prismen. Giebt an Wasser alle Säure ab.

Dinitrophenylolmethylguanidin $C_8H_9N_5O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C(NH).NH(CH_3)$. *D.* Aus Aethoxylcarbimidaminodinitrophenol und Methylamin (Griess). — Sehr kleine, gelbe Nadeln.

c. ***4,6-Dinitro-3-Aminophenol.*** *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitranilin mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung (Lippmann, Fleissner, *M.* 7, 95). Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, in H_2O gelöst und durch HCl gefällt. — Braunrothe, metallglänzende Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 225°. Sehr schwer löslich in Wasser und $CHCl_3$, leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit

wässeriger Kalilauge, in NH_3 und Dinitroresorcin. — K.Ā. Schwer löslich in Kalilauge. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 150°). Gelbe, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Dinitrodimethylaminophenol $C_8H_9N_3O_5 = N(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) reinem KCN in eine 50° warme, alkoholische Lösung von (1 Mol.) 2,4-Dinitrodimethylanilin $N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2)_2$ (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 808). Man saugt nach einer Stunde die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Alkohol, löst sie in Wasser und fällt mit HCl. Die freie Säure wird in $CHCl_3$ gelöst, die Chloroformlösung verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem Kali versetzt, das gebildete Kaliumsalz aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt. — Hellgelbe, trikline Krystalle (DITSCHEINER, *M.* 6, 809). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in Dimethylamin und Dinitroresorcin. — Die Salze sind roth und verpuffen beim Erhitzen. — NH_4.Ā. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — K.Ā. Orangerothe, glänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $1\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag, aus orangerothen Krystallen bestehend. — Ag.Ā. Hellrother, krystallinischer Niederschlag. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

d. ***β-Dinitroaminophenol.*** *B.* Beim Stehenlassen von δ-Trinitrophenol mit NH_3 (HENRIQUES, *A.* 215, 344). — Rothe, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Sublimirt leicht. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol. — K.Ā + H_2O. Hellgelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser.

e. ***2,6-Dinitro-4-Aminophenol (Isopikraminsäure).*** *B.* Beim Erhitzen des zugehörigen Benzoylderivates $OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$ (s. Benzoësäure) mit Salzsäure (5 Vol. konc. HCl, 3 Vol. H_2O) auf 130° (DABNEY, *Am.* 5, 33). — Aeufserst feine, gelbbraune Nadeln (aus Wasser), die in feuchtem Zustande goldglänzend sind. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung (?). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,082 Thle. und bei Siedehitze 0,812 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — K.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). Blauschwarze Nadeln (aus Alkohol). Aeufserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Methyläther $C_7H_7N_3O_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Bei $\frac{1}{4}$stündigem Erwärmen des entsprechenden Acetylderivates (s. u.) mit Vitriolöl auf 100° (WENDER, *G.* 19, 221). — Karmoisinrothe Nadeln mit bläulichem Schimmer. Schmelzp.: 182°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure.

Aethyläther $C_8H_9N_3O_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. Braunrothe, feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145° (WENDER). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

Dinitroacetanisid $C_9H_9N_3O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. p-Acetanisidin $CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in 4 Thle. Eisessig mit den gleichen Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,27) bei höchstens 20° und fällt mit Wasser. Der aus Alkohol umkrystallisirte Niederschlag wird in (6 Thln.) Eisessig gelöst und die Lösung bei höchstens 10° mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) versetzt. Man fällt, nach einstündigem Stehen, durch Wasser (WENDER, *G.* 19, 220). — Lange, feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrophenacetid $C_{10}H_{11}N_3O_6 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206° (WENDER). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitro-p-Aethoxylphenylurethan $C_{11}H_{13}N_3O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO_2.C_2H_5$. Beim Uebergiefsen von p-Aethoxylphenylurethan mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen zwei Dinitroderivate, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 274).

a. ***α-Derivat.*** Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

b. ***β-Derivat.*** Hellgelbe, ziemlich lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. In Alkohol u. s. w. viel leichter löslich als das α-Derivat. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) viel schwerer in das Trinitroderivat übergeführt wie die α-Verbindung.

Trinitroaminophenol $C_6H_4N_4O_7 = OH.C_6H(NO_2)_3.NH_2$.

a. ***Verbindung*** $NH(NO_2).C_6H_2(NO_2)_2.OH$. — **4,6-Trinitromethyl-2-Anisidin** $C_8H_8N_4O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$. *B.* Durch Kochen von 2-Dimethylanisidin mit 10 Thln. konc. KNO_3 (GRIMAUX, LEFÈVRE, *Bl.* [3] 6, 419). — Blättchen. Schmelzp.: 118—119°. Wenig löslich in Aether, sehr leicht in Aceton. Löslich in 8 Thln. kochenden Alkohols.

b. ***Verbindung*** $NH_2.C_6H(NO_2)_3.OH$. — **Aethyläther** $C_8H_8N_4O_7 = C_6H_3N_4O_7.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Trinitro-p-Aethoxylphenylurethan (s. u.) mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,14) am Kühler (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 283). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkalien u. s. w.

Trinitro-p-Aethoxylphenylurethan $C_{11}H_{12}N_4O_9 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. p-Aethoxylphenylurethan mit 20 Thln. Salpetersäure (spec.

Gew. = 1,4) (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 278). — Kleine, hellgelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 211—212°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w. Entwickelt, beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge, NH_3.

2,4,6-Trinitromethyl-3-Nitroaminophenol $C_7H_5N_5O_9 = OH.C_6H(NO_2)_3.N(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Kochen von $C_6H(NO_2)_4.N(NO_2).CH_3$ mit Wasser (ROMBURGH, *R.* 8, 275). Beim Kochen von 4,6-Dinitro-3-Dimethylaminophenol $OH.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ROMBURGH, *R.* 8, 276). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 180—188°. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Methylamin. — K.Ā. Gelbe Warzen.

Methyläther $C_8H_7N_5O_9 = C_7H_4N_5O_9.CH_3$. *B.* Beim Kochen von $C_6H(NO_2)_4.N(NO_2)(CH_3)$ mit Holzgeist (ROMBURGH). — Schmelzp.: 99°.

Aethyläther $C_9H_9N_5O_9 = C_7H_4N_5O_9.C_2H_5$. Schmelzp.: 98° (R.).

2,6-Diamino-4-Nitrophenol $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_2(NO_2).OH + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Pikrinsäure in wässerigem Ammoniak (GRIESS, *A.* 154, 202). Sobald eine Probe der Lösung, nach dem Eindampfen und Filtriren, durch sehr verdünnte HCl nicht mehr gefällt wird, dampft man ein, filtrirt vom Schwefel ab und fällt das Filtrat durch Essigsäure. — Lange, dunkelgelbe Nadeln oder schmale Blätter (aus Wasser). In Alkohol etwas leichter löslich als in Wasser, sehr schwer in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Fast schwarze, glänzende Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_6H_7N_3O_3)_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Lange, gelbliche Nadeln oder Säulen. Schwer löslich selbst in kochendem Wasser.

3,5-Dinitro-2,4-Diaminoanisol $C_7H_8N_4O_5 = CH_3O.C_6H(NO_2)_2(NH_2)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Trinitrohydrochinondimethyläther mit alkoholischem NH_3 auf 120° (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* 25, 282). — Blauschimmernde, rothe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 250°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Dinitrooxyhydrochinonmethyläther.

Verbindung $C_{13}H_{12}N_4O_3 = CH_3O.C_6H(N_2.C_3H_4O)_2$. *B.* Aus Dinitrodiaminoanisol und Brenztraubensäure (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* 25, 284). — Orangegelbe Flocken.

6-Chlor-4-Nitro-2-Aminophenol $C_6H_5ClN_2O_3 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).NH_2$. *B.* Aus 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol mit Schwefelammonium (GRIESS, *A.* 109, 291; FAUST, *Z.* 1871, 339; FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 315). — Messinggelbe, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Hält $1H_2O$, das bei 100° entweicht, wobei sich die Säure scharlachroth färbt. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160°. — $NH_4.C_6H_4ClN_2O_3$. Gelbrothe Krystalle (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine schwarze Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Rothbrauner Niederschlag (G.). — $C_6H_5ClN_2O_3.HCl$. Kurze, gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Färbt die Haut intensiv braun (F.). — $(C_6H_5ClN_2O_3)_2.H_2SO_4$. Gelbliche, glänzende Blätter.

Acetylchlornitroanisidin $C_9H_9ClN_2O_4 = CH_3O.C_6H_2Cl(NH_2).NH(C_2H_3O)$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Acetylchloranisidin $CH_3O.C_6H_3Cl.NH(C_2H_3O)$ (Schmelzp.: 150°) in viel Eisessig mit rauchender Salpetersäure (HEROLD, *B.* 15, 1686). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Acetylchlordinitroanisidin $C_9H_8ClN_3O_6 = CH_3O.C_6HCl(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. *D.* Durch Auflösen von Acetylchloranisidin (Schmelzp.: 150°) in rauchender Salpetersäure (HEROLD). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°.

Acetylchlortrinitroanisidin $C_9H_7ClN_4O_8 = CH_3O.C_6Cl(NO_2)_3.NH(C_2H_3O)$. *D.* Durch Erwärmen der Lösung von Acetylchloranisidin (Schmelzp.: 150°) in rauchender Salpetersäure (HEROLD). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

2. Kresol, Methylphenol $C_7H_8O = OH.C_6H_4.CH_3$. Die drei isomeren Kresole finden sich im Steinkohlentheer und werden, als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Phenol gewonnen (SCHOTTEN, TIEMANN, *B.* 11, 783; SCHULZE, *B.* 20, 410; vgl. FAIRLIE, *A.* 92, 319). Sie sind ebenfalls im Fichtenholztheer (DUCLOS, *A.* 109, 136) und im Buchenholztheer (MARASSE, *A.* 152, 64) nachgewiesen worden. Bei ihren einander ziemlich nahe liegenden Siedepunkten ist eine Trennung derselben durch Fraktionniren nicht ausführbar. Das rohe Steinkohlenkresol eignet sich daher nur zur Darstellung vereinzelter Kresolderivate. Es ist flüssig, während o- und p-Kresol krystallisiren. — Trennung des Phenols von den Kresolen s. S. 648.

Um die einzelnen Kresole rein zu erhalten, zerlegt man die Toluolsulfonsäuren mit Aetzkali. Am besten ist es, von den Toluidinen auszugehen. Man löst 15 Thle. Toluidin

in 500 Thln. Wasser und 15 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,8), giebt die theoretische Menge (etwa 12 Thle.) Kaliumnitrit, in wässeriger Lösung, hinzu und erhitzt allmählich durch Einleiten von Wasserdampf. Das Kresol wird im Dampfstrome abdestillirt, das Destillat in Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt das Kresol durch Destillation im Kohlensäurestrome (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 768; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 451).

1. ***o-Kresol.*** *V.* An Schwefelsäure gebunden im Pferdeharn (BAUMANN). Im Holztheer-Kreosot (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 701). — *B.* Beim Schmelzen von o-Toluolsulfonsäure mit Kali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 620). Beim Erhitzen von 6-Oxy-3-Toluylsäure (CH_3 = 1) mit Salzsäure oder von 2-Oxy-4-Toluylsäure mit Kalk. Beim Behandeln von Carvakrol mit P_2O_5 (KEKULÉ, *B.* 7, 1006). Beim Behandeln von Campher mit $ZnCl_2$ (REUTER, *B.* 16, 624). Bei der Fäulniss von Pferdeleber (?), neben gröfseren Mengen von p-Kresol (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 149, 252). — Krystalle. Schmelzp.: 30°. Siedep.: 190,8°; spec. Gew. = 1,0053 bei 65,6°; 1,0578 bei 0° (flüssig); Ausdehnung $V = 1 + 0,0_371072.t + 0,0_511464.t^2 + 0,0_82242.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 37). Molek. Brechungsvermögen = 53,64 (EYKMAN, *R.* 12, 177). Lösungswärme in Wasser = —2,08 Cal.; Neutralisationswärme durch Natron = 8,19 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 201). Erstarrungswärme bei —17° = —3,25 Cal.; Mol.-Verbrennungswärme (bei 17°, flüssig) = 883,0 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 312). Unlöslich in verd. NH_3 (Unterschied von Phenol). Giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, Salicylsäure. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorid entstehen Di- und Trichlortoluchinon (SOUTHWORTH, *A.* 168, 273). Liefert, mit Vitriolöl in der Wärme, o-Kresol-5-Sulfonsäure; in der Kälte entsteht daneben noch o-Kresol-3-Sulfonsäure. — o-Kresol, einem Hunde eingegeben, geht gröfstentheils als Kresolschwefelsäure und daneben zum Theil als Hydrotoluchinonschwefelsäure in den Harn über (BAUMANN, *H.* 3, 253; PREUSSE, *H.* 5, 59). — $(C_7H_7O)_3Al$. Wird durch Kochen von o-Kresol mit Aluminium als amorphe Masse erhalten (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 49, 26). Leicht löslich in Benzol. Liefert bei der trockenen Destillation: o-Kresol, Kresyläther und eine Verbindung $C_{15}H_{14}O$ (s. u.).

Pikrat $2C_7H_8O + 3C_6H_3N_3O_7$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 88° (GÖDIKE, *B.* 26, 3044). m- und p-Kresol liefern kein Pikrat.

Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3O.C_7H_7$. Siedep.: 171,3°; spec. Gew. = 0,9957 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_382919.t + 0,0_517592.t^2 + 0,0_929596.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 37).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5O.C_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 180—181°; spec. Gew. = 0,9577 (STAEDEL, *A.* 217, 41). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), bei 0°: Dinitro-o-Kresol (Schmelzp.: 82°), Nitrokresoläthyläther (Schmelzp.: 71°) und Dinitrokresoläthyläther.

Normalpropyläther $C_{10}H_{14}O = C_3H_7O.C_7H_7$. Siedep.: 204,1°; spec. Gew. = 0,9517 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_38629.t + 0,0_51597.t^2 - 0,0_93061.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 38).

Normalbutyläther $C_{11}H_{16}O = C_4H_9O.C_7H_7$. Siedep.: 223,0°; spec. Gew. = 0,9437 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_39251.t - 0,0_616988.t^2 + 0,0_555589.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 39).

Normalheptyläther $C_{14}H_{22}O = C_7H_{15}O.C_7H_7$. Siedep.: 277,5°; spec. Gew. = 0,9243 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_382646.t + 0,0_658404.t^2 + 0,0_820023.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 39).

Normaloktyläther $C_{15}H_{24}O = C_8H_{17}O.C_7H_7$. Siedep.: 292,9°; spec. Gew. = 0,9231 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_383545.t + 0,0_648296.t^2 + 0,0_820178.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 40).

Methylenäther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(OC_7H_7)_2$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und $C_7H_7O.Na$ (ARNHOLD, *A.* 240, 202). — Schmelzp.: 32,5°; spec. Gew. = 1,019 bei 50°.

Aethylenäther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_7H_7)_2$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 89° (STAEDEL, *A.* 217, 42). Schwer löslich in siedendem, absolutem Alkohol.

Orthoessigsäurekresyläther $C_{23}H_{24}O_3 = CH_3.C(O.C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Wie der entsprechende Phenyläther (HEIBER, *B.* 24, 3683). — Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 87,5 bis 89°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

o-Kresyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3.C_6H_4)_2.O$. *B.* Entsteht, neben o-Kresol und der Verbindung $C_{15}H_{14}O$, bei der trockenen Destillation von Aluminiumkresylat $Al(OC_7H_7)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 49, 27). — Flüssig. Siedep.: 272—278°; spec. Gew. = 1,047 bei 24,3°. Riecht nach Geraniumblättern.

Verbindung $C_{15}H_{14}O$. *B.* Siehe o-Kresyläther (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 49, 29). — Sehr dünne Tafeln (aus Alkohol).

Trikresylphosphat $C_{21}H_{21}PO_4 = PO_4(C_7H_7)_3$. *D.* Wie bei Triphenylphosphat (HEIM, *B.* 16, 1767; RAPP, *A.* 224, 173). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung. Liefert, beim Erhitzen mit KCN, Tolunitril $CH_3.C_6H_4.CN$ und freies o-Kresol. Mit HNO_3 entsteht Nitrokresol.

Tetrakresylsilikat $C_{28}H_{28}SiO_4 = Si(OC_7H_7)_4$. *B.* Aus o-Kresol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1687). — Meist flüssig; krystallisirt schwer; Siedep.: 435—438°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, wenig in Ligroïn.

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *B.* Aus o-Kresol, KHO und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 699). — Flüssig. Siedep.: 235—237°.

Cyanurat $(CNO.C_7H_7)_3$. *B.* Aus Natrium-o-Kresol und Cyanurchlorid (OTTO, *B.* 20, 2237). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Sehr wenig löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, leicht in Aether und Eisessig.

Kresylammelin $C_{10}H_{11}N_5O = (CN)_3(NH_2)_2.O.C_7H_7$. *B.* Aus 1 Mol. Kresol, 1 Mol. Natriumkresol und 1 Mol. Chlorcyanurdiamid (OTTO, *B.* 20, 2240). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 225°.

Phenylcarbamidsäure-o-Tolylester $C_{14}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_5)CO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und o-Kresol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 319). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Zerfällt, bei der Destillation, in Phenylcarbonimid und o-Kresol.

o-Tolylcarbamidsäure-o-Tolylester $C_{15}H_{15}NO_2 = NH(C_6H_4.CH_3).CO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Tolylcarbonimid und o-Kresol bei 100° (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1087). — Nadeln (aus Eisessig). — Schmelzp.: 126°.

Kresylglykolsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 400 g Sodalösung (spec. Gew. = 1,30) in ein, auf 100° erhitztes, Gemisch aus 98 g o-Kresol und 84 g Chloressigsäure (OGLIALORO, CANNONE, *G.* 18, 511). — Schmelzp.: 151—152°.

Salze: FORTE, *G.* 22 [2] 526. — $NH_4.C_9H_9O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismatische Nadeln. — $Li.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Warzen. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Warzen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Täfelchen (O., C.). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Tafeln. — $Pb.A_2 + H_2O$. Kleine Prismen. Schwer löslich in heifsem Wasser (O., C.). — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. — $Co.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Schuppen. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blaue Täfelchen, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 248° (FORTE, *G.* 22 [2] 543).

Amid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 128° (FORTE).

Anilid $C_{15}H_{15}NO_2 = C_9H_9O_2.NH.C_6H_5$. Schuppen. Schmelzp.: 110° (FORTE).

5-Chlorkresol $C_7H_7ClO = OH.C_6H_3Cl.CH_3$ (OH = 2). *B.* Bei langsamem Einleiten von (1 Mol.) Chlorgas in die gut gekühlte, mit etwas Eisendraht versetzte, eisessigsaure Lösung von o-Kresol (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 328). — Krystalle. Schmelzp.: 33°. Siedep.: 220°. Liefert, beim Bromiren, ein Chlorbromkresol, das von CrO_3 zu Chlortoluchinon oxydirt wird.

Dichlorkresol $C_7H_6Cl_2O$. a. α-$1^1,1^1$-***Derivat*** $OH.C_6H_4.CHCl_2$. *B.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ mit (1 Mol.) PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 135). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 82°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, ungemein leicht in CS_2 und Aether.

Methyläther $C_8H_8Cl_2O = CH_3O.C_6H_4.CHCl_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und PCl_5 (STUART, *Soc.* 53, 404). — Flüssig. Siedep.: 231°. Sehr unbeständig. Wird durch warmes Wasser sofort in Salicylaldehydmethyläther und HCl zerlegt.

Phosphat $C_{21}H_{15}Cl_6PO_4 = PO(OC_6H_4.CHCl_2)_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und PCl_5 (STUART, *Soc.* 53, 403). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Wird von wässeriger Kalilauge nicht verseift.

b. β-***Derivat.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Kresol (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1601; CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 927). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 55°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Oxalsäure oxydirt. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Chlortoluchinon und mit CrO_3 und Eisessig: Di- und Trichlortoluchinon. Beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung hinterbleibt kein Ammoniaksalz, sondern freies Dichlorkresol (Unterschied von Dichlor-p-Kresol).

5-Bromkresol (2) $C_7H_7BrO = OH.C_6H_3Br.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Bromnitro-o-Kresol, aus dem entsprechenden Brom-o-Toluidin und salpetriger Säure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 324). Beim Eintragen von (2 Mol.) Brom (gelöst in $CHCl_3$) in eine stark gekühlte Lösung von (1 Mol.) o-Kresol in $CHCl_3$, in die vorher etwas Eisendraht (0,1 vom Gewicht des Kresols) eingetragen ist (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 324). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64°. Siedep.: 235°. Sublimirbar.

3,5-Dibromkresol $C_7H_6Br_2O = CH_3.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Aus o-Kresol und 2 Mol. Bromwasser (WERNER, *Bl.* 46, 278; CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 326). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 56—57°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wird von CrO_3 zu Bromtoluchinon oxydirt. Liefert mit rauchender Salpetersäure Dinitro-o-Kresol.

3-Chlor-5-Bromkresol (2) $C_7H_6ClBrO = OH.C_6H_2ClBr.CH_3$. *B.* Bei langsamem Einleiten von (1 Mol.) Chlorgas in die gekühlte, eisessigsaure Lösung von (1 Mol.) 5-Brom-o-Kresol (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 328). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 48°. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu Chlortoluchinon oxydirt.

Dijodkresol $C_7H_6J_2O$. *B.* Aus o-Kresol, in wässerig ammoniakalischer Lösung, und festem Jod (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] 39, 295). — Nadeln. Schmelzp.: 69,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Pikryläther $C_{13}H_7J_2N_3O_7 = C_7H_5J_2O.C_6H_2(NO_2)_3$. Hellgelbe Büschel (aus Eisessig). Schmelzp.: 204° (W., K.).

Acetat $C_9H_8J_2O_2 = C_7H_5J_2O.C_2H_3O$. Große Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 56° (WILLGERODT, KORNBLUM).

5-Nitrosokresol (**Toluchinonoxim**) $C_7H_7NO_2$ = [Ring: CO; HC, C.CH₃; HC, CH; C.N.OH] $= CH_3.C_6H_3(NO).OH$.

B. Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. o-Kresol in 30—40 Thln. Wasser mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 370). Beim Erwärmen von Toluchinon mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2063). 5-Nitroso-2-Methyltoluidin $CH_3.C_6H_3(NO).NH(CH_3)$ zerfällt, beim Kochen mit verd. Natronlauge, in Methylamin und Nitrosokresol (KOCK, *A.* 243, 308). — *D.* Wie bei Nitrosophenol siehe S. 677). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 134—135° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwieriger in Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Natron, 5-Nitrokresol und mit Salpetersäure: Dinitrokresol. Geht, durch Reduktion, in 5-Aminokresol über. Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat und NH_4Cl entsteht 5-Nitroso-o-Toluidin. Beim Erwärmen mit Anilin + salzsaurem Anilin entsteht Dianilinotoluchinonanilid $CH_3.C_6HO_2(N.C_6H_5)(NH.C_6H_5)_2$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Kurze, braune Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A}$. Braune Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nitrokresol $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. a. ***3-Nitrokresol.*** *B.* Entsteht, neben 5-Nitrokresol, beim Eintropfen einer Lösung von 2 Thln. o-Kresol in 2 Thln. Eisessig in ein kalt gehaltenes Gemisch von 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 6 Thln. Eisessig (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 568). Man fällt mit Wasser und destillirt das gefällte Oel mit Wasser (RAPP, *A.* 224, 175). Entsteht auch beim Kochen einer verdünnten, wässerigen Lösung von o-Diazotoluolsulfat mit (1 Mol.) Salpetersäure (NÖLTING, WILD, *B.* 18, 1339). — Lange, gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_7H_6NO_2$. *D.* Aus 1 Thl. des Kaliumsalzes und 2 Thln. CH_3J, ohne Zusatz von Holzgeist (HOFMANN, MILLER). — Flüssig.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_7H_6.NO_2$. Flüssig (STÄDEL, *A.* 217, 50).

b. ***4-Nitrokresol.*** *B.* Entsteht, neben Nitroindazol $C_7H_5(NO_2)N_2$, beim Versetzen einer Lösung von (30 g) 4-Nitro-2-Toluidin in einem Gemisch aus 60 g Vitriolöl und 1 l Wasser mit einer Lösung von 14 g $NaNO_2$ in 200 ccm Wasser (WITT, NÖLTING, GRANDMOUGIN, *B.* 23, 3636; vgl. NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 269). Man erhitzt allmählich zum Sieden und filtrirt heiß. Je 15 g des beim Erkalten sich ausscheidenden Rohproduktes löst man in 300 ccm Wasser + 10 ccm Natronlauge (von 30%) und leitet in die filtrirte, erkaltete Lösung CO_2 ein, wobei nur Nitroindazol gefällt wird. Zur völligen Reinigung stellt man das Acetat dar und destillirt dieses im Dampfstrome (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* 26, 2351). — Lange, feine, gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetat $C_9H_9NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).O.C_2H_3O$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 74° (MICHEL, GRANDMOUGIN). Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol u. s. w.

c. ***5-Nitrokresol.*** *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-2-Toluidin mit salpetriger Säure oder leichter durch Kochen dieser Base mit ziemlich koncentrirter Natronlauge (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2978). Entsteht, neben 3-Nitrokresol (s. d.), beim Versetzen einer essigsauren Lösung von o-Kresol mit Salpetersäure (HIRSCH, *B.* 18, 1512). Unter-

wirft man das Produkt der Destillation mit Wasser, so verflüchtigt sich 3-Nitrokresol, während 5-Nitrokresol zurückbleibt und dem Rückstande, durch Auskochen mit Wasser, entzogen werden kann. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, im feuchten Zustande, bei 30—40°; nach dem Trocknen bei 100° oder nach dem Krystallisiren aus Aether bei 94,6—95° (N., W.); 79—85° (HIRSCH). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_7H_6NO_2$. *D.* Man trägt, bei höchstens 10°, allmählich 1 Thl. o-Kresoläthyläther in 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) ein, fällt mit Eis und lässt den Niederschlag einige Zeit mit alkoholischem Ammoniak stehen, um den beigemengten Dinitrokresoläthyläther in Dinitrotoluidin umzuwandeln Aus dem Filtrat vom Dinitrotoluidin krystallisirt Nitrokresoläthyläther (STÄDEL, *A.* 217, 155). Oder: man trägt in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,505) ein Gemisch von 1 Thl. Kresoläthyläther und $1^1/_2$ Thln. Eisessig ein und verfährt wie oben (ST.). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und heifsem Ligroïn. Wird selbst bei 180° von alkoholischem Ammoniak nicht verändert. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) Dinitrokresoläthyläther (Schmelzpunkt: 51°).

d. ***6-Nitrokresol (2).*** *B.* Beim Auflösen von je 7,6 g 6-Nitro-2-Toluidin (CH_3 = 1) in einem warmen Gemisch von 27,4 g H_2SO_4 und 280 g H_2O und allmählichem Zusatz zu dem, durch Eis gekühlten, Gemisch von 3,7 g $NaNO_2$, gelöst in 30 ccm Wasser. Man lässt einige Stunden stehen und erhitzt dann sehr langsam zum Kochen (ULLMANN, *B.* 17, 1961). — Gelbe, wollige Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Schmeckt intensiv süfs. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

3,5-Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-Toluidin (CH_3 = 1) durch Behandeln mit HNO_2 und dann mit HNO_3 (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 987). Beim Nitriren von o-Kresol (NÖLTING, SALIS, *A. ch.* [6] 4, 105). (Siehe Dinitro-p-Kresol). — *D.* Durch Erwärmen von o-Kresol-5-Sulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,36 und 2—3 Vol. Wasser) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1946). — Lange, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,8°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Aether und Aceton. 1 Thl. löst sich bei 15° in 13 Thln. Alkohol (NÖLTING, SALIS). Färbt stark gelb.

$K.\bar{A} + 1H_2O$(?). Kleine, gelbe, tafelartige Nadeln. Krystallisirt wasserfrei in kleinen gelben Tafeln (NÖLTING, SALIS). Findet sich im käuflichen Saffransurrogat (PICCARD, *B.* 8, 685). Dieses besteht aus den Kaliumsalzen von Dinitro-p-Kresol und Dinitro-o-Kresol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man zunächst dunkelrothe Nadeln des Kaliumsalzes von Dinitro-p-Kresol. Später folgen gelbe Nadeln des anderen Salzes. Zur Trennung fällt man eine heifse, verdünnte Lösung des Gemenges mit $BaCl_2$. Dadurch fällt das Baryumsalz von Dinitro-p-Kresol aus. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemisch beider Salze, gelöst bleibt fast nur Dinitro-o-Kresol. Man führt es in das Kaliumsalz über und krystallisirt dieses um. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, hellgelbe Warzen. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in langen, feinen, gelben, glänzenden Nadeln (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1861; vgl. STÄDEL, *A.* 217, 159). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser; in Wasser viel löslicher als das Baryumsalz des Dinitro-p-Kresols (P.). — Das Silbersalz ist orangegelb.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *D.* Man trägt allmählich 1 Thl. 2-Kresoläthyläther in 10 Thle. HNO_3 (spec. Gew. = 1,505) ein, so dass die Temperatur nicht über 10° steigt, fällt sofort mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn aus Alkohol um (STÄDEL, *A.* 217, 154). Beim Behandeln des Aethyläthers von 3-Nitrokresol (2) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ST.). — Hellgelbe bis orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 51° (ST.); 46° (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1860). Sehr leicht löslich in Benzol, CS_2, Aether und in heifsem Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Wird von alkoholischem Ammoniak, schon in der Kälte, in 3,5-Dinitro-o-Toluidin umgewandelt.

3,4,5-(?)-Trinitrokresol $C_7H_5N_3O_7 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.OH$. *B.* Entsteht, wenn eine eiskalte Lösung von 4-Nitro-2-Toluidin in (2 Mol.) Salpetersäure diazotirt, dann in mäfsig heifse Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) gegossen und aufgekocht wird (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 270). — Orangegelbe, dicke Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther, sehr leicht in $CHCl_3$. Spaltet, beim Erhitzen mit Natronlauge, salpetrige Säure ab.

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 183.

5-Brom-3-Nitrokresol (?) $C_7H_6BrNO_3 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).OH$. *B.* Entsteht, neben Brom-o-Kresol, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom-o-Toluidin (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 32; vgl. WROBLEWSKI, *A.* 168, 165). Beim Versetzen der eiskalten

Lösung von (1 Mol.) Brom-o-Kresol in Eisessig mit (1 Mol.) Salpetersäure (CL., J.). — Sublimirt in goldglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 88°. — K.Ā + H_2O. Rothe Schuppen (WROBLEWSKI).

Dibromnitrokresol $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).OH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 4-Nitro-2-Kresol mit Brom (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 270). — Gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115° (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* 26, 2352). Kaum löslich in Wasser, leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in kochendem Ligroïn.

Acetat $C_9H_7Br_2NO_4 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).O.C_2H_3O$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* 26, 2352). Leicht löslich.

Aminokresol $C_7H_9NO = OH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. a. ***3-Aminokresol.*** *B.* Durch Reduktion von 3-Nitrokresol (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 570). — Giebt, beim Erhitzen mit Ameisensäure, eine Anhydrobase.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_7H_8N$. Flüssig. Siedep.: 223° (H., M.).

Methenylamino-o-Kresol $C_8H_7NO = CH\langle{N \atop O}\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Bei der Destillation gleicher Moleküle von salzsaurem 3-Amino-o-Kresol mit Natriumformiat (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 570). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 200°.

b. ***4-Aminokresol.*** *D.* Man kocht das zugehörige Acetylderivat $^1/_4$ Stunde lang mit 10 Thln. Salzsäure (von 25%) und zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch 1 Mol. $KHCO_3$ (WALLACH, *B.* 15, 2832). Aus 4-Nitro-o-Kresol mit Sn + HCl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 270). — Farblose Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 159—161°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt in Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Acetylderivat $C_9H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Natriumnitrit in eine Lösung von Monoacet-2,4-Toluylendiamin in (2 Mol.) Salzsäure (WALLACH). Aus 4-Aminokresol und Essigsäureanhydrid (MAASSEN, *B.* 17, 609). — Glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 224—225°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Natronlauge.

Diacetylderivat $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_3(O.C_2H_3O).NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus 4-Aminokresol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (MAASSEN, *B.* 17, 610). — Durchsichtige Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 132,5° (WALLACH, *A.* 235, 250).

c. ***5-Aminokresol.*** *D.* Durch Behandeln von 5-Nitrokresol mit Zinn und Salzsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2979). Beim Behandeln von Benzolazo-o-Kresol mit Sn + HCl (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 365). Bei der Reduktion von 5-Nitroso-o-Kresol (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 371). Bei der Elektrolyse einer Lösung von m-Nitrotoluol in Vitriolnl (GATTERMANN, *B.* 27, 1930). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 172—173° und, nach dem Sublimiren, bei 174—175° (N., K.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und Benzol. Das salzsaure Salz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Toluchinon umgewandelt. — $C_7H_9NO.HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (N., K.).

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_7H_8N$. *D.* Aus 5-Nitrokresolmethyläther mit Sn + HCl (HOFMANN, MILLER). — Krystalle. Schmelzp.: 52—53°.

Aethyläther $C_9H_{13}NO = C_2H_5O.C_7H_8N$. Flüssig (STÄDEL, *A.* 217, 217). Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $C_9H_{13}NO.HCl + 1^1/_2H_2O$. Seideglänzende Blättchen. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_{13}NO.HNO_3$. Leicht lösliche, feine Nadeln. — $(C_9H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Leicht lösliche Nädelchen. — Oxalat $(C_9H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Silberglänzende, ausgezackte Blätter.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_7H_6.NH(C_2H_3O)$. Rhombische Blätter (aus Wasser); kleine Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 108° (ST.). Schwer löslich in Wasser.

d. ***6-Aminokresol.*** *B.* Beim Behandeln von 6-Nitro-2-Kresol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (ULLMANN, *B.* 17, 1962). Das erhaltene salzsaure Aminokresol (1 Thl.) versetzt man mit (1,59 Thln.) $NaHCO_3$ und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Nädelchen. Schmelzp.: 124—128°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether. — $C_7H_9NO.HCl$. Nadeln. Ungemein leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

e. ***1^1-Aminokresol(2) (o-Oxybenzylamin, Salicylamin)*** $OH.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Methyläthers $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH_2$ mit konc. Salzsäure auf 150° (GOLDSCHMIDT, ERNST, *B.* 23, 2744). Entsteht, neben m-Aminobenzoësäure, beim Erhitzen von Salicyl-m-Hydrazonbenzoësäure $OH.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub und Schwefelsäure (von 5%) (TIEMANN, *B.* 23, 3017). Aus Salicylaldoxim mit Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure (T.). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 129° (T.). Sublimirt sehr leicht. Unlöslich in Ligroïn. — $C_7H_9NO.HCl$. Nadeln. Aeufserst leicht lös-

lich in Wasser. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 197°.

1[1]-Aminokresolmethyläther (o-Anisamin) $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer auf 60° erwärmten Lösung von o-Salicylmethylätheraldoxim $CH_3O.C_6H_4.CH:N.OH$ in wenig Alkohol mit Natriumamalgam (GOLDSCHMIDT, ERNST, *B.* 23, 2742). Man hält die Reaktion, durch Zusatz von Essigsäure, stets sauer. — Flüssig. Siedep.: 224° bei 724 mm. Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 150°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 187°.

Acetylderivat $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_3O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (GOLDSCHMIDT, ERNST). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_9H_{13}NO = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Aus dem Oxim des Salicylaldehyd-Aethyläthers $C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.OH$ mit Natriumamalgam und Essigsäure (LÖW, *M.* 12, 397). — Oel. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 182°.

Oxybenzylanilin $C_{13}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 200 g Natriumamalgam (von 2%) in die Lösung von 12 g Salhydranilid $OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ in 120 g absol. Alkohol (EMMERICH, *A.* 241, 344). Bei kurzem Kochen von 1 Thl. Saligenin mit 5 Thln. Anilin (PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1803). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$ (P., S.). Schmelzp.: 131°. — $(C_{13}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 184°.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_5$. Dickes, rothgelbes Oel (PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1803).

Acetat $C_{15}H_{15}NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. Längliche Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96° (PAAL, SENNINGER). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in verd. Alkalien. Schwer löslich in Ligroïn.

Tetranitrooxybenzylanilin $C_{13}H_9N_5O_9 = C_{13}H_9(NO_2)_4NO$. *B.* Beim Eintragen von Oxybenzylanilin in ein Gemenge aus 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure (EMMERICH, *A.* 241, 346). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 66° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und Ligroïn.

Oxybenzyl-p-Toluidin $C_{14}H_{15}NO = OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Wie bei Oxybenzylanilin (EMMERICH, *A.* 241, 347; PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1804). — Blättchen und Nadeln. Schmelzp.: 116°. — Das in Nadeln krystallisirende Hydrochlorid schmilzt bei 147°. — $(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln (aus Wasser).

Methyläther $C_{15}H_{17}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Oxybenzyl-p-Toluidin mit (1 Mol.) CH_3J, KOH und Alkohol (EMMERICH, *A.* 241, 347). — Nadeln und Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tetranitrooxybenzyl-p-Toluidin $C_{14}H_{11}N_5O_9 = C_{14}H_{11}(NO_2)_4NO$. *B.* Aus Oxybenzyl-p-Toluidin und Salpeterschwefelsäure (EMMERICH, *A.* 241, 348). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168°.

Oxybenzyl-β-Naphtylamin $C_{17}H_{15}NO = OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Oxybenzyliden-β-Naphtylamin $OH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$, gelöst in absol. Alkohol, und Natriumamalgam (EMMERICH, *A.* 247, 352). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Die alkoholische Lösung fluorescirt rothviolett. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 188°.

Methyläther $C_{18}H_{17}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Oxybenzyl-β-Naphtylamin, (1 Mol.) CH_3J, KOH und Alkohol (EMMERICH). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 92°. Siedet nicht unzersetzt bei 220—225°. Die alkoholische Lösung fluorescirt rothviolett.

Nitrosoderivat $C_{17}H_{14}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_{10}H_7$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, bei 165°, unter Zersetzung (EMMERICH).

Iminokresol (Dioxydibenzylamin) $C_{14}H_{15}NO_2 = NH(CH_2.C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Natrium in eine Lösung von 1 Thl. Hydrosalicylamid $(OH.C_6H_4.CH)_3N_2$ in absol. Alkohol (EMMERICH, *A.* 241, 349). Bei 3stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Saligenin mit 3 Thln. konc. alkoholischem NH_3 (PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1800). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether u. s. w. — $C_{14}H_{15}NO_2.HCl$. Seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 190° (P., S.). — $(C_{14}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln.

Acetyl-1[1]-Aminokresol (o-Oxybenzylacetamid) $C_9H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 140° (GOLDSCHMIDT, ERNST, *B.* 23, 2745).

o-Oxybenzylharnstoff $C_8H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus 1[1]-Amino-o-Kresolhydrochlorid und KOCN (GOLDSCHMIDT, ERNST). — Prismen. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol.

Phenyl-o-Oxybenzylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 1[1]-Aminokresol und Phenylcarbonimid, beide gelöst in Benzol (GOLDSCHMIDT, ERNST). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°.

o-Anisylharnstoff $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 1[1]-Amino-o-Kresolmethyläther und KOCN (GOLDSCHMIDT, ERNST). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 127°.

Phenyl-o-Anisylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Anisamin und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, ERNST). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol.

3.5-Diaminokresoläthyläther $C_9H_{14}N_2O = C_2H_5O.C_7H_5(NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Dinitrokresoläthyläthers mit Zinn und Salzsäure (NÖLTING, SALIS, *A. ch.* [6] 4, 112). — Sehr leicht zersetzbar. — $C_9H_{14}N_2O.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Bromaminokresol $C_7H_8BrNO = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).OH$. a. ***4-Brom-5-Aminokresol(2).*** *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 4-Brom-3-Nitrotoluol in Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 27, 1931). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°.

b. ***5-Brom-3-Aminokresol(?).*** *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Bromnitro-o-Kresols mit $SnCl_2$ und Salzsäure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 324). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 110°. — $C_7H_8BrNO.HCl$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

3-Nitro-5-Amino-o-Kresol $C_7H_8N_2O_3 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CH_3$. *B.* Beim Kochen des Monoacetylderivates (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (NIETZKI, RUPPERT, *B.* 23, 3477). — Lange, braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Monoacetylderivat $C_9H_{10}N_2O_4 = C_7H_5(NO_2,OH)NH.C_2H_3O$. *B.* Man tröpfelt zu einer warmen Lösung von 5-Monoacetylamino-2-Oxy-3-Toluylsäure ($CH_3 = 1$) in Eisessig rauchende Salpetersäure (NIETZKI, RUPPERT, *B.* 23, 3477). — Dicke, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°.

2. ***m-Kresol.*** *V.* Im Holztheer-Kreosot (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 701). — *B.* Thymol zerfällt, beim Erwärmen mit P_2O_5, in Propylen und Phosphorsäureester des m-Kresols (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621). $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH = C_3H_6 + C_6H_4(CH_3).OH$. Beim Destilliren von m-oxyuvitinsaurem Baryum mit Baryt oder Kalk (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 886). $C_9H_8O_5 = 2CO_2 + C_7H_8O$. Beim Einleiten von Luft in, mit $AlCl_3$ versetztes, kochendes Toluol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 436). Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des 1-Methylcyclo-1-Hexenons(3) (KNÖVENAGEL, *B.* 26, 1951). $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO.CHBr \\ CH_2.C(CH_3)Br\end{matrix}$ (CHBr / CBr verbunden) $= C_7H_8O + 2HBr$. — *D.* Man erwärmt 10—12 Stunden lang 100 g Thymol mit 35 g P_2O_5 (SOUTHWORTH, *A.* 168, 268; STÄDEL, KOLB, *A.* 259, 209) und erhitzt die syrupdicke Masse mit 150 g KOH (+ 1—2 ccm H_2O). Man erhält das Ganze 5—10 Minuten lang im Schmelzen, löst dann in Wasser und entfernt die Ester durch Ausschütteln mit Aether. Dann wird die Lösung angesäuert und das freie Kresol in Aether aufgenommen (ENGELHARDT, LATSCHINOW; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 769). — Erstarrt im Kältegemisch, auf Zusatz von festem Phenol, und schmilzt dann bei +3 bis 4° (STÄDEL, *B.* 18, 3443). Siedep.: 202,8°; spec. Gew. = 1,0498 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_377526.t + 0,0_627102.t^2 + 0,0_83868.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 40). Mol.-Brechungsvermögen = 53,68 (EYKMAN, *R.* 12, 177). Mol.-Verbrennungswärme bei 18° = 881,0 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 313). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Dichlortoluchinon.

Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3O.C_7H_7$. Siedep.: 177,2°; spec. Gew. = 0,9891 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_391288.t + 0,0_635289.t^2 + 0,0_845495.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 41). Mol.-Verbrennungswärme = 1057,252 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 24).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5O.C_7H_7$ (OPPENHEIM, PFAFF). Siedep.: 192°; spec. Gew. = 0,9650 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_392884.t + 0,0_669012.t^2 + 0,0_827729.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 41).

Normalpropyläther $C_{10}H_{14}O = C_3H_7O.C_7H_7$. Siedep.: 210,6°; spec. Gew. = 0,9484 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_389092.t + 0,0_511175.t^2 + 0,0_966102.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 42).

Normalbutyläther $C_{11}H_{16}O = C_4H_9O.C_7H_7$. Siedep.: 229,2°; spec. Gew. = 0,9407 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_389467.t + 0,0_615807.t^2 + 0,0_844883.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 42).

Normalheptyläther $C_{14}H_{22}O = C_7H_{15}O.C_7H_7$. Siedep.: 238,2°; spec. Gew. = 0,9202 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_38430.t + 0,0_634893.t^2 + 0,0_827136.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 42).

Normaloktyläther $C_{15}H_{24}O = C_8H_{17}O.C_7H_7$. Siedep.: 298,9°; spec. Gew. = 0,9191 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_386187.t - 0,0_75282.t^2 + 0,0_835768.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 43).

Kresyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3.C_6H_4)_2O$. *B.* Entsteht, neben Propylen, m-Kresol und der Verbindung $C_{15}H_{14}O$ (s. u.), bei der trockenen Destillation von Aluminiumthymylat $Al(OC_{10}H_{13})_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 11). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedepunkt: 284—288°.

Verbindung $C_{15}H_{14}O$. *B.* Siehe Kresyläther (GLADSTONE, TRIBE). — Große, perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Sublimirt leicht. Absoluter Alkohol löst bei 20° 0,17% und bei Siedehitze 1%; Benzol löst bei 21° 0,93%. Unlöslich in Alkalien.

Methylenäther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(OC_7H_7)_2$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und $C_7H_7O.Na$ (ARNHOLD, *A.* 240, 202). — Schmelzp.: 45°; siedet oberhalb 360° unzersetzt; spec. Gew. = 1,052 bei 50°.

Orthoessigäther $C_{23}H_{24}O_3 = CH_3.C(O.C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Wie der entsprechende Phenyläther (HEIBER, *B.* 24, 3682). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, in Aether und $CHCl_3$.

Tetrakresylsilikat $C_{28}H_{28}SiO_4 = Si(OC_7H_7)_4$. *B.* Aus m-Kresol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1688). — Flüssig. Siedep.: 443—446° bei 720 mm.

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *B.* Aus m-Kresol, KOH und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 700). — Flüssig. Siedep.: 245—247°.

Trikresylcyanurat $(CN.O.C_7H_7)_3$. *B.* Aus m-Natriumkresol und Cyanurchlorid (OTTO, *B.* 20, 2238). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 225°. Wenig löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig.

Kresoxylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 102° (OGLIALORO, FORTE, *G.* 20, 508).

Salze: FORTE, *G.* 22 [2] 528. — $NH_4.C_9H_9O_3$. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $K.\bar{A}$. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (O., F.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 258° (FORTE).

Amid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 111—112° (FORTE).

Anilid $C_{15}H_{15}NO_2 = C_9H_9O_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 95° (F.).

4-Chlor-3-Kresolmethyläther $C_8H_9ClO = CH_3O.C_6H_3Cl.CH_3$. *B.* Aus Kreosol $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$ und PCl_5 (BIECHELE, *A.* 151, 115). — Flüssig. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,028. Giebt, mit Silberlösung, einen Niederschlag von AgCl. Mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung.

Dichlorkresol $C_7H_6Cl_2O = CH_3.C_6H_2Cl_2.OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes m-Kresol (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 930). — Nadeln. Schmelzp.: 46°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Liefert, mit wässerigem Chromsäuregemisch, Dichlortoluchinon, während mit CrO_3 und Essigsäure Di- und Trichlortoluchinon entstehen.

Trichlorkresol $C_7H_5Cl_3O = OH.C_6HCl_3.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von rohem Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$, neben Propylen und einem bei 365° siedenden Oele (LALLEMAND, *J.* 1856, 620). — Krystalle. Schmelzp.: 96°. Siedep.: 270°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien.

Tetrachlorkresol $C_7H_4Cl_4O = OH.C_6Cl_4.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von reinem Pentachlorthymol (LALLEMAND). — Nadeln. Schmelzp.: 150°.

5-Bromkresol. *B.* Beim Behandeln von 5-Brom-3-Toluidin mit salpetriger Säure (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2991). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 56—57°. Löslich in 500 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 280—300°, Orcin $C_7H_6(OH)_2$.

Orthoessigsäuretribromtrikresyläther $C_{23}H_{21}Br_3O_3 = CH_3.C(O.C_6H_3Br.CH_3)_3$. *B.* Aus Orthoessigsäure-m-Kresyläther und Brom, beide gelöst in Eisessig (HEIBER, *B.* 24, 3683). — Schmelzp.: 151,5—153°.

Acetat $C_9H_9BrO_2 = C_7H_6Br.OC_2H_3O$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Acetyl-m-Kresol in Eisessig (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] 39, 62). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 83°.

Tribromkresol $C_7H_5Br_3O = CH_3.C_6HBr_3.OH$. *B.* Aus m-Kresol und (3 Mol.) Bromwasser (WERNER, *Bl.* 46, 276). Aus m-Kresol und einer Lösung von (3 Mol.) Brom in $CHCl_3$, in Gegenwart von Eisen (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] 39, 59). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Wird von CrO_3 zunächst zu Toluchinonen oxydirt. Mit Chromsäuregemisch oder Salpetersäure entsteht Dibromtoluchinon.

Aethyläther $C_9H_9Br_3O = C_7H_4Br_3.OC_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 36° (CLAUS, HIRSCH).

Acetat $C_9H_7Br_3O_2 = C_7H_4Br_3.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68° (CLAUS, HIRSCH).

Tribromkresolbrom $C_7H_4Br_4O$. *B.* Aus m-Kresol und viel überschüssigem Bromwasser (WERNER). — Gelber Niederschlag, löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Verliert, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Brom. Mit Jodkaliumlösung entsteht Tribromkresol.

Jodkresol $C_7H_7JO = CH_3.C_6H_3J.OH$. *B.* Entsteht, neben Dijod-m-Kresol, beim Eintragen von (8 g) festem Jod in eine Lösung von (5 g) m-Kresol in (6 ccm) konc. wässerigem Ammoniak und (2 ccm) Alkohol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] 39, 297). — Flüssig.

Dijodkresol $C_7H_6J_2O = CH_3.C_6H_2J_2.OH$. *B.* Wie bei Monojod-m-Kresol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] 39, 297). — Lange Nadeln (aus Eisessig). (Schmelzp.: 76°).

4-Nitrosokresol $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_3(NO).CH_3$. *B.* Nitrosodimethyl-m-Toluidin zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,25), in Dimethylamin und Nitrosokresol (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1799). Man versetzt ein Gemenge von 1 Thl. m-Kresol und 30 Thln. Wasser bei 0° allmählich mit (etwas mehr als 1 Mol.) Nitrosylsulfat $NO_2.SO_3H$ und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol und Benzol um (BERTONI, *G.* 12, 303). — Kleine Nadeln (aus Wasser oder Benzol), dicke Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 145—150°. Etwas löslich in heifsem Wasser; leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Aether. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Liefert, beim Kochen mit rothem Blutlaugensalz und Alkali, 4-Nitro-m-Kresol. Geht, beim Behandeln mit Eisessig und etwas Salpetersäure, in bei 106° schmelzende Nadeln (Trinitrokresol?) über. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniaksalzen, 5-Nitroso-m-Toluidin.

Acetat $C_9H_9NO_3 = C_7H_6(C_2H_3O)NO_2$. *B.* Aus Nitrosokresol und Essigsäureanhydrid (W., R.). — Prismen. Schmelzp.: 92°.

Nitrokresol $C_7H_7NO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).OH$. a. ***4-Nitrosokresol (3).*** *B.* Entsteht, neben dem 6-Nitroderivat, beim allmählichen Eintragen von 140 g m-Kresol, gelöst in 140 ccm Eisessig (auf —5° abgekühlt), in ein auf —15° abgekühltes Gemisch aus 400 g Eisessig und 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei nur 4-Nitrokresol sich verflüchtigt (STÄDEL, *A.* 217, 51; 259, 210). — Gelbe, monokline (KELLER, *A.* 259, 223) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 56°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Benzol, Alkohol und Aether. Das Kaliumsalz bildet rothe Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_6(NO_2)$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 50—51° (STÄDEL, KOLB, *A.* 259, 224). Liefert, mit NH_3, 4-Nitro-m-Toluidin.

b. ***5-Nitrokresol*** $C_7H_7NO_3 + H_2O$. *D.* Man löst 5-Nitro-m-Toluidin in einem warmen Gemisch aus gleichen Volumen H_2SO_4 und H_2O, kühlt ab und fügt Kaliumnitritlösung hinzu, bis alles gelöst ist. Dann giefst man das gleiche Volumen Wasser hinzu, erwärmt und schüttelt mit Aether aus (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2986). — Hellgelbe, glänzende Nadeln oder Prismen. Die krystallwasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 60—62°. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 oder bei 100°, oder nach dem Umkrystallisiren aus Benzol (oder Aether), schmelzen die Krystalle bei 90—91°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol.

c. ***6-Nitrokresol.*** *D.* Siehe 4-Nitrokresol (STÄDEL). — Feine Nadeln oder lange Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.C_7H_6NO_3 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (STÄDEL, KOLB, *A.* 259, 212). — $K.C_7H_6NO_3 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (St., K.).

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_7H_6(NO_2)$. *D.* Durch Nitriren von m-Kresoläthyläther (STÄDEL, *A.* 217, 161). — *D.* Wie bei 5-Nitro-2-Kresoläthyläther. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Wässeriges NH_3 erzeugt bei 150° 6-Nitro-m-Toluidin.

Dinitro-m-Kresol $C_7H_6N_2O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. a. ***4,6-Dinitroderivat.***

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von (15 g) 4- oder 6-Nitro-m-Kresoläthyläther in (60 g) rauchende Salpetersäure (Städel, Kolb, *A.* 259, 219). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroïn. NH_3 erzeugt Dinitro-m-Toluidin.

b. ***2,4-Dinitrokresol*** (?). *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dinitro-6-Amino-m-Kresol mit Aethylnitrit (Nietzki, Ruppert, *B.* 23, 3479). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 99°.

2,4,6-Trinitro-m-Kresol $C_7H_5N_3O_7 = OH.C_6H(NO_2)_3.CH_3$. *B.* Beim Nitriren von rohem Kresol (Duclos, *A.* 109, 141) oder von m-Kresol (Nölting, Salis, *B.* 14, 987). Beim Erhitzen von Nitrococcussäure mit Wasser auf 180° (Liebermann, Dorp, *A.* 163, 101). $C_8H_5(NO_2)_3O_3 = C_7H_5(NO_2)_3O + CO_2$. Beim Behandeln von m-Oxyuvitinsäure mit Salpeterschwefelsäure (Oppenheim, Emmerling, *B.* 9, 1094). — *D.* Man löst m-Kresol in 3 Thln. koncentrirter H_2SO_4, lässt einige Tage in der Wärme stehen, bis die Lösung, beim Verdünnen mit Wasser, nicht mehr freies Kresol abscheidet. Dann giebt man Wasser zur Lösung, wenig rohe Salpetersäure und erhitzt. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so giebt man mehr Salpetersäure hinzu und verdampft. Den Rückstand kocht man mit wenig Wasser aus, um Oxalsäure und Pikrinsäure zu entfernen, und krystallisirt endlich wiederholt aus Alkohol um (Beilstein, Kellner, *A.* 128, 165). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105—106° (L., D.). Löst sich in 449 Thln. Wasser bei 20° und in 123 Thln. kochendem Wasser (Duclos). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Salze: Duclos. — $NH_4.C_7H_4N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — K.Ā. Gelbe Nadeln (L., D.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_4N_3O_7.Pb.OH$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. — Ag.Ā. Kleine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Kostanecki, Niementowski, *B.* 18, 251).

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$. Siehe S. 183.

Aethyläther $C_9H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (Nölting, Salis, *B.* 15, 1864). Bei kurzem Erwärmen von Dinitro-m-Kresoläthyläther mit rauchender Salpetersäure (Städel, Kolb, *A.* 259, 227). — Kurze, dicke Nadeln. Schmelzp.: 72° (N., S.); 75° (St., K.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Ammoniak wirkt, schon in der Kälte, ein und erzeugt Trinitro-m-Toluidin.

Dibromnitrokresol $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).OH$. a. ($\alpha$)-***2,6-Dibrom-4-Nitrokresol.*** *B.* Durch Bromiren von 4-Nitro-m-Kresol (Claus, Hirsch, *J. pr.* [2] 39, 63). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

b. ***2,4-Dibrom-6-Nitrokresol.*** *B.* Durch Bromiren von 6-Nitro-m-Kresol (Claus, Hirsch). Beim Behandeln von Tribrom-m-Kresol, in eisessigsaurer Lösung, mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte (Claus, Hirsch, *J. pr.* [2] 39, 61). — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 143°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, etwas schwerer in Aether. Geht, durch Reduktion und darauf folgende Oxydation (durch $FeCl_3$), in Dibromtoluchinon (Schmelzp.: 115°) über.

Aminokresol $C_7H_9NO = NH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. a. ***6-Aminokresol.*** *B.* Beim Behandeln von Benzolazo-m-Kresol mit Sn + HCl (Nölting, Kohn, *B.* 17, 367). Aus 6-Nitro-m-Kresol mit Sn + HCl (Städel, Kolb, *A.* 259, 217). Beim Kochen von o-Diazotoluolimid mit verdünnter Schwefelsäure (Friedländer, Zeitlin, *B.* 27, 194). Bei der Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrotoluol in Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure des 6-Aminokresols (Gattermann, *B.* 27, 1930). — Warzen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 174° (St., K.). Chlorkalklösung erzeugt Methylchinonchlorimid. Liefert, mit Chromsäure, Toluchinon (Schmelzp.: 67—68°). — $C_7H_9NO.HCl$. Viereckige Plättchen.

Acetylderivat $C_9H_{11}NO_2 + H_2O = CH_3.C_6H_3(OH).NH.C_2H_3O + H_2O$. Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 80°, und wasserfrei bei 125° St., K.).

Aethyläther $C_9H_{13}NO = C_2H_5O.C_7H_6(NH_2)$. *D.* Durch Behandeln von 6-Nitro-m-Kresoläthyläther mit Sn und HCl (Städel, *A.* 217, 219). — Oelig. — $C_9H_{13}NO.HCl$. Drusen breiter, glänzender Blätter. — $(C_9H_{13}NO)_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Grofse, quadratische Tafeln. — Oxalat $(C_9H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Röthliche Tafeln.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_7H_6.NH(C_2H_3O)$. Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (St.).

Das Dibenzoylderivat schmilzt bei 161° (Friedländer, Zeitlin).

b. ***5-Aminokresol.*** **Phenylaminokresol** (**Phenyl-m-Oxytolylamin**) $C_{13}H_{13}NO = NH(C_6H_5).C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Thl. Orcin mit 2 Thln. Anilin und 1 Thl. $CaCl_2$ auf 260—270° (Zega, Buch, *J. pr.* [2] 33, 539). Man fraktionnirt das Produkt und destillirt den bei 330—370° siedenden Antheil mit Wasserdämpfen. —

Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°; Siedep.: 345°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird, durch Glühen mit Zinkstaub, in m-Phenyltoluidin $NH(C_6H_5).C_6H_4.CH_3$ umgewandelt. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Krystallpulver. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

4,6-Diaminokresol $C_7H_{10}N_2O = (NH_2)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2,4-Dinitrotoluol, von 4-Amino-2-Nitrotoluol oder 2-Amino-4-Nitrotoluol in 7 Thln. Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 26, 1849). — Sehr unbeständige. Nadeln. Schmilzt bei 170° unter Bräunung.

4-Brom-6-Aminokresol(3) $C_7H_8BrNO = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).OH$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 4-Brom-2-Nitrotoluol in Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 27, 1931). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°.

Dinitroaminokresol $C_7H_7N_3O_5 = OH.C_6H(NO_2)_2(NH_2).CH_3$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus Trinitrokresol und alkoholischem Schwefelammonium (KELLNER, BEILSTEIN, *A.* 128, 166). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 151° (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 104); 156° (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 1094); zersetzt sich nur wenige Grade höher. So gut wie unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. — Die Salze sind meist wenig löslich. Charakteristisch ist das Magnesiumsalz. Es krystallisirt, aus heifsem Wasser, in zolllangen Spiefsen.

b. ***2,4-Dinitro-6-Aminokresol*** (?). Man tröpfelt zur Lösung von 6-Acetamino-3-Oxy-4-Toluylsäure in Eisessig rauchende Salpetersäure hinzu und kocht das erhaltene Dinitroacetaminokresol mit verdünnter Schwefelsäure (NIETZKI, RUPPERT, *B.* 23, 3479). — Rubinrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Kresylpurpursäure $C_9H_7N_5O_6$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz beim Versetzen einer Lösung von käuflichem trinitrokresolsaurem Ammoniak mit Cyankaliumlösung in der Wärme. Gleichzeitig entsteht ein dunkelvioletter bis schwarzblauer, in Wasser viel schwerer löslicher Körper (SOMMARUGA, *Z.* 1870, 657). — Die freie Kresylpurpursäure lässt sich nicht isoliren. — $NH_4.C_9H_6N_5O_6$. *D.* Aus dem Kaliumsalz und NH_4Cl. — Undeutliche, dunkelbraune Krystalle. — $K.C_9H_6N_5O_6$ (bei 100°). Purpurrothe Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2$. Kleine, dunkle Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Hell rothbrauner Niederschlag.

3. ***p-Kresol.*** *V.* Als Kresolschwefelsäure im Pferdeharn (BAUMANN, *B.* 9, 1389); im Kuhharn (= Taurylsäure. STÄDELER, *A.* 77, 18). Im Menschenharn bei gewissen Krankheiten (Scarlatina, Erysipelas ...) (BRIEGER, *H.* 4, 204). Im Holztheer-Kreosot (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 701). — *B.* Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium $Ca(C_{17}H_{21}O_3)_2$ (OUDEMANS, *A.* 170, 259). Beim Glühen von p-Oxyphenylessigsäure $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ mit Kalk (SALKOWSKI, *B.* 12, 1440). Aus p-Toluidin und salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 458; KÖRNER, *Z.* 1868, 326). Durch Schmelzen von p-Toluolsulfonsäure mit Kali (WÜRTZ, *A.* 144, 139 u. 156, 258; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 618). Bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Flussschlamm (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 149). Bei der Fäulniss von Tyrosin (WEYL, *H.* 3, 312), der Hydroparacumarsäure und p-Oxyphenylessigsäure (BAUMANN, *H.* 4, 304). — Trennung des p-Kresols von Phenol und o-Kresol. Die Phenole werden mit dem gleichen Gewicht Vitriolöl 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit $BaCO_3$ neutralisirt und die stark koncentrirte Lösung der Baryumsalze mit überschüssigem, koncentrirtem Barytwasser versetzt. Nach 12 Stunden filtrirt man das gefällte basische Baryumsalz der p-Kresolsulfonsäure ab. Die Salze der Phenol- und o-Kresolsulfonsäure bleiben gelöst (BAUMANN, *H.* 6, 185). — Prismen. Schmelzp.: 36° (BARTH, *A.* 154, 358). Siedep.: 201,8°; spec. Gew. = 0,9962 bei 65,6°; 1,0522 bei 0° (flüssig); Ausdehnung $V = 1 + 0,0_386476.t - 0,0_653912.t^2 + 0,0_864418.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 43). Molek. Brechungsvermögen = 53,65 (EYKMAN, *R.* 12, 177). Lösungswärme in Wasser = —2,13 Cal.; Neutralisationswärme durch Natron = 8,27 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 201). Erstarrungswärme = —2,46 Cal.; Mol.-Verbrennungswärme bei 17° (flüssig) = 882,9 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 314). Die wässerige Lösung giebt, mit Eisenchlorid, eine blaue Färbung. Giebt, mit Salzsäure und $KClO_3$ kein gechlortes Chinon (Unterschied von m- und o-Kresol) (SOUTHWORTH, *A.* 168, 271). p-Kresol, einem Hunde eingegeben, wird zum gröfsten Theil, im Harn, als kresolschwefelsaures Alkali (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 247), zum kleineren als p-Oxybenzoësäure (BAUMANN, *H.* 3, 251; PREUSSE, *H.* 5, 58) ausgeschieden. — Das Aluminiumsalz $Al(OC_7H_7)_3$ liefert, bei der trockenen Destillation, p-Kresol, p-Kresyläther und viel eines Körpers $C_{15}H_{14}O$, der in langen Tafeln sublimirt, bei 108° schmilzt und bei 307° siedet. Absoluter Alkohol löst davon bei 20° 0,4%, und bei Siedehitze 2,5%; Benzol löst bei 21° 3,3% (GLADSTONE, *Soc.* 41, 8).

Quantitative Bestimmung (Titrirung) des p-Kresols mit NaJO: KOSSLER, PENNY, *H.* 17, 129.

Chloral-Kresol $C_7H_8O.C_2HCl_3O$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 52—56° (MAZZARA, *G.* 13, 272).

Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3.OC_7H_7$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$ mit alkoholischem Kali (CANNIZZARO, KÖRNER, *J.* 1872, 387). — *D.* Wie bei Anisol (VINCENT, *Bl.* 40, 107). — Flüssig. Siedep.: 175,5° bei 762,3 mm; spec. Gew. = 0,8236 bei 175,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 561). Siedep.: 175,0°; spec. Gew. = 0,9868 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_382558.t + 0,0_516264.t^2 + 0,0_960197.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 44). Hat dieselbe specifische Wärme wie Methylphenyläther (s. d.).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5.OC_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 186—188° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 619). Spec. Gew. = 0,8744 bei 0° (FUCHS, *B.* 2, 624). Siedep.: 189,8°; spec. Gew. = 0,9662 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_384407.t + 0,0_513305.t^2 + 0,0_825232.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 44). Mol.-Verbrennungswärme = 1213,12 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 25). Liefert, bei mehrstündigem Erhitzen, im Rohr, auf 280—290°, einen aus verdünntem Alkohol in langen Prismen krystallisirenden Körper $(C_{10}H_9O_2)_x$, der bei 115° schmilzt und sich nicht in Wasser löst (BENDER, *Privatmitth.*).

ω-Bromäthyläther $C_9H_{11}BrO = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2Br$. *B.* Bei vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (100 g) p-Kresol mit (500—600 g) $C_2H_4.Br_2$ und einer Lösung von (21 g) Natrium in 250 ccm absol. Alkohol (SCHREIBER, *B.* 24, 190). — Krystallmasse. Schmelzp.: 40°; Siedep.: 254—255°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Natriummethylat erzeugt Methyltolylglykoläther $CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.OCH_3$. KCN (+ Alkohol) oder Dimethylanilin erzeugen p-Kresoläthylenäther.

ω-Aminoäthyläther (p-Kresoxäthylamin) $C_9H_{13}NO = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 170—190° von (8 g) p-Kresoxäthylphtalimid $C_8H_4O_2:N.C_2H_4.O.C_6H_4.CH_3$ mit (40 ccm) roher Salzsäure oder beim Kochen von p-Kresoxäthylphtalamidsäure mit konc. Salzsäure (SCHREIBER, *B.* 24, 191). — Oel. Siedep.: 242—243° bei 779 mm. — $C_9H_{13}NO.HCl$. Nadeln oder Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240°. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. — Pikrat $C_9H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$.

Kresoxäthylanilin $C_{15}H_{17}NO = CH_3.C_6H_4O.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Kresol-ω-Bromäthyläther und Anilin bei 100° (SCHREIBER, *B.* 24, 194). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55°. — $C_{15}H_{17}NO.HCl$.

Dikresoxäthylamin $C_{18}H_{23}NO_2 = NH(CH_2.CH_2.O.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus p-Kresol-ω-Bromäthyläther und alkoholischem NH_3 bei 100° (SCHREIBER, *B.* 24, 195). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 49—50°. — $C_{18}H_{23}NO_2.HCl$. Schmelzp.: 217°.

Normalpropyläther $C_{10}H_{14}O = C_3H_7O.C_7H_7$. Siedep.; 210,4°; spec. Gew. = 0,9497 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_38862.t + 0,0_51116.t^2 + 0,0_98501.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 45).

Normalbutyläther $C_{11}H_{16}O = C_4H_9O.C_7H_7$. Siedep.: 229,5°; spec. Gew. = 0,9419 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_39186.t + 0,0_61581.t^2 + 0,0_84332.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 45).

ω-Aminoamyläther (p-Kresoxylamylamin) $C_{12}H_{19}NO = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Eintragen von 15,7 g Natrium in eine kochende Lösung von 7,8 g 4-p-Kresoxylvaleriansäurenitril in 250 g absolutem Alkohol (BLANK, *B.* 25, 3047). — $C_{12}H_9NO.HCl$. Schmelzp.: 188°. — $(C_{12}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 202°.

Normalheptyläther $C_{14}H_{22}O = C_7H_{15}O.C_7H_7$. Siedep.: 283,3°; spec. Gew. = 0,9228 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_389678.t - 0,0_612175.t^2 + 0,0_840509.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 46).

Normaloktyläther $C_{15}H_{24}O = C_8H_{17}.OC_7H_7$. Siedep.: 298°; spec. Gew. = 0,9199 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_388273.t + 0,0_611834.t^2 + 0,0_829559.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 46).

p-Kresyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3.C_6H_4)_2O$. *B.* Entsteht, neben p-Kresol und einem Körper $C_{15}H_{14}O$, bei der Destillation von p-Aluminiumkresylat $Al(OC_7H_7)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 9). — Prismen. Schmelzp.: 50°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, mäfsig in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Ditolyloxyd $C_{14}H_{14}O = (CH_3.C_6H_4)_2O$ (?). *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol mit $ZnCl_2$ auf 300° (BUSCH, *B.* 17, 2638). — Seideglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 165°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mäfsig löslich in Weingeist.

Methylenäther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(OC_7H_7)_2$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und $C_7H_7O.Na$ (ARNHOLD, *A.* 240, 202). — Schmelzp.: 40,2°; siedet oberhalb 360°; spec. Gew. = 1,034 bei 50°.

Aethylenäther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_7H_7)_2$. *B.* Aus Kresolkalium und $C_2H_4.Br_2$ (FUCHS). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von ω-Bromäthyl-p-Kresoläther, mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von KCN oder aus ω-Bromäthyl-p-Kresoläther und

Dimethylanilin bei 100° (SCHREIBER, *B.* 24, 196). — Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°; Siedep.: 297°. Wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

Methyl-p-Tolylglykoläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von p-Kresolbromäthyläther mit Natriummethylat und Holzgeist (SCHREIBER, *B.* 24, 195). — Oel. Siedep.: 230°.

Aethyl-p-Tolylglykoläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von (6 g) p-Kresol-ω-Bromäthyläther mit (25 ccm) alkoholischem Kali (von 25%) (SCHREIBER). — Oel. Siedep.: 243—244°.

Phenyl-p-Tolylglykoläther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus (3 g) p-Kresol-ω-Bromäthyläther mit (3 g) Phenol und einer alkoholischen Lösung von (0,7 g) Natrium (SCHREIBER, *B.* 24, 196). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°.

Trimethylenäther $C_{17}H_{20}O_2 = CH_2(CH_2.O.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben 3-Chlorpropyl-p-Tolyläther, bei 3stündigem Kochen einer Lösung von 10,6 g Natrium in 120 ccm Alkohol und 82 g 1,3-Chlorbrompropan (BLANK, *B.* 25, 3045). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Siedet oberhalb 300°.

Orthoessigsäurekresyläther $C_{23}H_{24}O_3 = CH_3.C(O.C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Aus (3 Mol.) p-Kresol, Natronlauge und (1 Mol.) $CH_3.CCl_3$ (HEIBER, *B.* 24, 3681). — Rhombische Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 135,5°.

p-Kresylglycidäther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle$. *B.* Man lässt eine alkalische Lösung von p-Kresol mit Epichlorhydrin stehen (LINDEMAN, *B.* 24, 2148). — Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 210° bei 200 mm.

Di-p-Kresylglycerinäther $C_{17}H_{20}O_3 = OH.CH(CH_2.O.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von p-Kresol mit einer alkoholischen Lösung von Epichlorhydrin und Natriumäthylat (LINDEMAN, *B.* 24, 2148). — Krystallmasse (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°.

Kresylphosphorsäure $C_7H_9PO_4 = CH_3.C_6H_4.O.PO(OH)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 56 g des Chlorids dieser Säure mit 9 g H_2O (RAPP, *A.* 224, 169). — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit Salpetersäure, Mono- und Dinitrokresol.

Chlorid $C_7H_7PO_2Cl_2 = C_7H_7.O.PO.Cl_2$. *B.* Beim Eintragen von 108 g p-Kresol in 160 g $POCl_3$ (RAPP, *A.* 224, 168). Man erwärmt, solange HCl entweicht, und fraktionnirt den Rückstand. — Bleibt bei —79° flüssig. Siedep.: 255° bei 753 mm.

Trikresylphosphat $C_{21}H_{21}PO_4 = (C_7H_7)_3PO_4$. *B.* Aus p-Kresol und PCl_5 (WOLKOW, *Z.* 1870, 322). — *D.* Wie bei Triphenylphosphat (HEIM, *B.* 16, 1766; RAPP, *A.* 224, 170). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 77,5—78° (H.). Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Liefert, beim Erhitzen mit KCN, p-Tolunitril und p-Kresol.

Tetrakresylsilikat $C_{28}H_{28}SiO_4 = Si(OC_7H_7)_4$. *B.* Aus p-Kresol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1689). — Lange Tafeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 69—70°; Siedep.: 442—445°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 u. s. w.

Methansulfonsäure-p-Kresylester $C_8H_{10}SO_3 = CH_3.SO_2.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei fünfzehnstündigem Erhitzen auf 170° von 25 g Natriumsulfonsäure-p-Kresylester (dargestellt durch Ueberleiten von SO_2 über p-Kresolnatrium) mit 25 g CH_3J (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 251). — Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 44,5—46°. Siedet, nicht unzersetzt, bei 295°. Siedep.: 260—264° bei 207 mm. Sehr schwer löslich in Ligroïn.

Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_7$. *B.* Aus Kresolkalium und Acetylchlorid (FUCHS, *B.* 2, 626). — Gelbes Oel. Siedep.: 213° (i. D.) bei 734 mm; spec. Gew. = 1,0657 bei 0°/4° (ORNDORFF, *Am.* 10, 372).

Laurinsaurer Kresylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_7H_7$. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 219,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1378).

Myristinsaurer Kresylester $C_{21}H_{34}O_2 = C_{14}H_{27}O_2.C_7H_7$. Schmelzp.: 39°; Siedep.: 239,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

Palmitinsaurer Kresylester $C_{23}H_{38}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_7H_7$. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 258° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

Stearinsaurer Kresylester $C_{25}H_{42}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_7H_7$. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 276° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1380).

p-Kresoxylvaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_4O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von γ-p-Kresoxylpropylmalonsäure (BLANK, *B.* 25, 3046). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 325°.

Amid $C_{12}H_{17}NO_2 = CH_3.C_6H_4.O.C_4H_8.CO.NH_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152° (BLANK).

γ-p-Kresoxylpropylmalonsäure $C_{13}H_{16}O_5 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei elfstündigem Kochen von 4,12 g Natrium, gelöst in 66 g absolutem Alkohol, mit 28 g Malonsäurediäthylester und 33 g 3-Chlorpropyl-p-Tolyläther (BLANK, *B.* 25, 3045). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 116—119°. Zerfällt, beim Erhitzen, in Kresoxylvaleriansäure und CO_2. — $Ag_2.C_{13}H_{14}O_5$.

Aethyltolylcarbonat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *B.* Aus p-Kresol, Aetzkali und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 700). — Dünne, gelbe Flüssigkeit. Siedep.: 245°. Bleibt, beim Erwärmen mit Alkalien, unverändert.

Ditolylcarbonat $C_{15}H_{14}O_3 = CO_3(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Beim mehrstündigem Erhitzen von Aethyltolylcarbonat auf 300° (BENDER, *B.* 19, 2268). — Schmelzp.: 115°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Kresoxäthylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_4.O.C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (SCHREIBER, *B.* 24, 193).

Phenylcarbamidsäure-p-Tolylester $C_{14}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und p-Kresol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 319). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Zerfällt, bei der Destillation, in Phenylcarbonimid und p-Kresol.

Methylphenylcarbamidsäure-p-Kresylester $C_{15}H_{15}NO_2 = CH_3.N(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus $CH_3.N(C_6H_5).COCl$ und $CH_3.C_6H_4.OK$ (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2110). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°.

Diphenylcarbamidsäure-p-Kresylester $C_{20}H_{17}NO_2 = (C_6H_5)_2N.CO_2.C_6H_4.CH_3$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 81° (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2111).

p-Kresoxylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus p-Kresol, Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* 14, 923). — Lange, glasglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 135—136°.

Salze: NAPOLITANO, *G.* 13, 74; FORTE, *G.* 22 [2] 527. — $NH_4.C_9H_9O_3$. Tafeln (F.). — $Li.\bar{A} + H_2O$ (F.). — $Na.\bar{A}$. Krystallisirt, mit $\frac{1}{2}H_2O$, in Prismen und mit $1H_2O$ in Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$ (F.). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Scheidet sich, aus heifser, wässeriger Lösung, in Tafeln, aus kalten Lösungen in Prismen ab. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. — $Cd.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallisirt schwer in Tafeln. Mäfsig löslich in Wasser. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Co.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. — $Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag (G.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 257° (FORTE, *G.* 22 [2] 543).
Amid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 126—127° (FORTE).
Anilid $C_{15}H_{15}NO_2 = C_9H_9O_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 109° (F.).

Fumarsäuredikresylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_4H_2O_4(C_7H_7)_2$. *B.* Aus Fumarsäurechlorid und p-Kresol (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 8, 1948). — Schmelzp.: 162°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und p_2-Dimethylstilben $C_{16}H_{16}$.

Triphenylcyanurat $(CN.O.C_7H_7)_3$. *B.* Aus Natriumkresol und Cyanurchlorid (OTTO, *B.* 20, 2238). — Seideglänzende, verfilzte Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Schmelzp.: 207°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig.

Chlorkresol (4) C_7H_7ClO. a. ***3-Chlorkresol*** $CH_3.C_6H_3Cl.OH$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in, mit CS_2 übergossenes, trockenes Kresolnatrium (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2528). Das Produkt wird mit Wasser destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und das vom Aether aufgenommene Produkt fraktionnirt. Den bei 194—196° siedenden Antheil schüttelt man bei 40—50° mit Vitriolöl, um freies p-Kresol zu entfernen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der Methyläther entsteht aus 3-Amino-p-Kresolmethyläther durch Austausch von NH_2 gegen Cl (LIMPACH, *B.* 22, 359). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 195—196°; spec. Gew. = 1,2106 bei 25°.

Methyläther $C_8H_9ClO = C_7H_6ClO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 213—215°; spec. Gew. = 1,1493 bei 24,5° (SCHALL, DRALLE).

b. ***1¹-Chlorkresol*** $CH_2Cl.C_6H_4.OH$.

Methyläther $C_8H_9ClO = C_7H_6ClO.CH_3$. *B.* Beim Sättigen von Anisalkohol mit Salzsäuregas (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 191). — Flüssig.

3,5(?)-Dichlorkresol $C_7H_6Cl_2O = CH_3.C_6H_2Cl_2.OH$. *B.* Man leitet Chlor in siedendes p-Kresol, bis eine dickliche Flüssigkeit resultirt, und destillirt diese mit Wasserdämpfen.

Erst geht Kresol über und dann Dichlorkresol, das man wiederholt mit Wasser destillirt (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1599). — Krystallisirt, aus heifsen, koncentrirten Lösungen in Ligroïn, in langen, durchsichtigen Nadeln, die bei 39° schmelzen; bei langsamem Verdunsten von verdünnten Lösungen werden grofse, durchsichtige Prismen erhalten, die bei 42° schmelzen, nach einiger Zeit aber undurchsichtig werden, zerfallen und dann bei 39° schmelzen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Wird, von verdünnter Salpetersäure, leicht zu Oxalsäure oxydirt; bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht eine Dichlor-p-Oxybenzoësäure. — $NH_4.C_6H_5Cl_2O$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Sublimirt unzersetzt. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Wasser.

3-Bromkresol $C_7H_7BrO = CH_3.C_6H_3Br.OH$. *B.* Beim Behandeln von, in CS_2 vertheiltem, trockenem p-Kresolnatrium mit trockenem Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2530). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei zunächst Bromkresol und dann festes Dibromkresol übergeht. Das Monobromkresol schüttelt man mit Vitriolöl bei 40—50°, um freies Kresol zu entfernen. — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 213—214°; spec. Gew. = 1,5468 bei 24,5°.

Methyläther $C_8H_9BrO = C_7H_6BrO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 1,4182 bei 24,5° (SCHALL, DRALLE).

Orthoessigsäuretribrom-p-Trikresyläther $C_{23}H_{21}Br_3O_3 = CH_3.C(O.C_6H_3Br.CH_3)_3$. *B.* Aus Orthoessigsäure-p-Kresyläther und Brom, beide gelöst in Eisessig (HEIBER, *B.* 24, 3682). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 160—161°.

3,5(?)-Dibromkresol $C_7H_6Br_2O = CH_3.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Siehe 3-Bromkresol (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2532). — Trimetrische Prismen. Schmelzp.: 48—49° (WERNER, *Bl.* 46, 278).

Tetrabromkresol (Tribromkresolbrom) $C_7H_4Br_4O$. *B.* Beim Versetzen von p-Kresol mit überschüssigem Bromwasser (BAUMANN, BRIEGER, *B.* 12, 804; vgl. WERNER, *Bl.* 46, 278). — Kleine Blättchen, die bei 108—110° unter Bromentwickelung schmelzen. Zersetzt sich, beim Stehen unter Wasser, in CO_2 und Tribromphenol.

3-Jodkresol $C_7H_7JO = CH_3.C_6H_3J.OH$. *B.* Beim Eintragen von Jod in, mit CS_2 übergossenes, trockenes Kresolnatrium, unter beständigem Sieden (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2533) Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei zunächst flüssiges Jodkresol und dann festes Dijodkresol übergeht. Das Monojodkresol reinigt man durch Schütteln mit Vitriolöl bei 40—50°. — Flüssig.

Methyläther $C_8H_9JO = C_7H_6JO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 237—238° (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2533).

3,5-Dijodkresol $C_7H_6J_2O = CH_3.C_6H_2J_2.OH$. *B.* Siehe 3-Jodkresol (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2534). — Täfelchen. Schmelzp.: 61—61,5°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

Acetat $C_9H_8J_2O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_5J_2$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62—62,5° (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2534).

Nitrokresol $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. a. ***2-Nitrokresol.*** *B.* Durch Versetzen von 2-Nitro-p-Toluidinsulfat, in der Kälte, mit 1 Mol. $NaNO_2$ und Kochen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1 l 9procentiger Schwefelsäure auf 10 g Nitrotoluidin) (KNECHT, *A.* 215, 87; NEVILLE, WINTHER, *B.* 15, 2980). — Harte, gelbe Prismen (aus kaltem Aether). Schmelzp.: 77—77,4° (N., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroïn, CS_2, leicht in Benzol.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = C_7H_6NO_3.CH_3$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 17° (LIMPACH, *B.* 24, 4140). Siedep.: 266—267° (KNECHT). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

b. ***3-Nitrokresol.*** *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-p-Acettoluid (WAGNER, *B.* 7, 537) oder 3-Nitro-p-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2983) mit starker Natronlauge. Beim Nitriren von p-Kresol (ARMSTRONG, THORPE, *J.* 1876, 452), neben Essigsäure und Propionsäure (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 573). — Darstellung aus p-Kresol: STÄDEL, *A.* 217, 53; FRISCHE, *A.* 224, 138. Man löst 107 g p-Toluidin in 150—200 g H_2SO_4 (von 66° B.) und 2 l Wasser, giebt zu der eiskalten Lösung 69 g $NaNO_2$, lässt einige Zeit stehen, giefst dann 119 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,335) hinzu und kocht, bis die Stickstoffentwickelung aufhört (NÖLTING, WILD, *B.* 18, 1339). Man löst, in der Wärme, (375 g) p-Toluidin in (1900 g) Wasser und (465 g) Salpetersäure (von 52%), fügt, nach dem Erkalten, noch (465 g) Salpetersäure hinzu und versetzt, unter guter Kühlung, mit einer Lösung von (243 g) $NaNO_2$ in (500 g) Wasser (BRASCH, FREYSS, *B.* 24, 1960). Man destillirt das Produkt im Dampfstrom. — Gelbe, platte Nadeln. Schmelzp.: 33,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_7H_6NO_3$. Dunkelrothe Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Ziegelrother Niederschlag.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_7H_6(NO_2)$. Gelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 274° (WAGNER, *B.* 7, 1273). Fast unlöslich in Alkohol.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_7H_6(NO_2)$. *B.* Beim Nitriren von p-Kresoläthyläther oder aus dem Silbersalz des 3-Nitro-p-Kresols mit Aethylbromid (E. KAYSER, *B.* 15, 1134). — Oel. Siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 275—285° (STÄDEL, *A.* 217, 54).

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. a. ***2,6-Dinitrokresol.*** *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-p-Toluidin mit überschüssiger salpetriger Säure (KNECHT, *A.* 215, 90). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. In Wasser viel schwerer löslich als o-Nitro-p-Kresol. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***3,5-Dinitrokresol.*** *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluidin (MARTIUS, WICHELHAUS, *B.* 2, 207) oder auf Aminotoluylsäure $C_8H_7(NH_2)O_2$ (Schmelzpunkt: 167°) (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 183). [Das hierbei gebildete Produkt ist wahrscheinlich 3,5-Dinitro-o-Kresol (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1860)]. Beim Kochen von zweifach-nitrirtem p-Toluidin mit Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 536). Beim Nitriren von Kresolsulfonsäure (ARMSTRONG, FIELD, *B.* 6, 974). Beim Erhitzen von p-Diazotoluol-m-Sulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1948). Beim Behandeln von p-Kresoläthyläther mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (STÄDEL, *A.* 217, 163). — *D.* Man mischt die Lösungen von 2 Thln. p-Kresol in 2 Thln. Eisessig mit der Lösung von 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) in 3 Thln. Eisessig und entfernt das gebildete Mononitrokresol durch Destillation mit Wasser (FRISCHE, *A.* 224, 139). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85° (STÄDEL). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Salze: STÄDEL. — Das Ammoniaksalz krystallisirt wasserfrei in gelben Nadeln und wasserhaltig in rothen, leichter löslichen Nadeln. Beide Salze fangen bei 100° zu schmelzen an. — Na.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). Rothe, wasserhaltige Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 2,312 Thle. wasserfreies Salz. Schwer löslich in Alkohol. — K.Ā. Rothe Nadeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,43—1,52 Thle. Salz (M., W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,989 Thle. Salz (STÄDEL). Schwer löslich in Alkohol. Das Salz findet als Farbstoff Verwendung („Goldgelb"). Die wässerige Lösung ist intensiv gelb. — Ba.$Ā_2$. Feine, gelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ā. Dunkelrothe Nadeln (aus Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,286 Thle. Salz.

Essigsäureverbindung $C_7H_6N_2O_5 + 2C_2H_4O_2$. Durchsichtige Tafeln (FRISCHE, *A.* 224, 140). Verliert über Kali alle Essigsäure.

Methyläther $C_8H_8N_2O_5 = CH_3O.C_7H_5(NO_2)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 122° (STÄDEL, *A.* 217, 170). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Ammoniak, schon in der Kälte, in Dinitro-p-Toluidin umgewandelt.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_2H_5O.C_7H_5(NO_2)_2$. *B.* Durch Nitriren von p-Kresoläthyläther (STÄDEL, *A.* 217, 161). Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1859). — Schmelzp.: 73° (N., S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Sn und HCl in den Aethyläther des Diaminokresols umgewandelt, der sich mit Diazobenzolchlorid zu einem chrysoïdinartigen Farbstoffe verbindet (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 986).

Dibromnitrokresol $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).OH$. *D.* Durch Versetzen von 2-Nitrokresol mit Bromwasser (KNECHT, *A.* 215, 89). — Lange, gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 83°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Na.Ā + $2\frac{1}{2}H_2O$. Rothe Nadeln (aus Alkohol). — K.Ā + H_2O. Dunkelrothe Nadeln (aus Weingeist).

Aminokresol $C_7H_9NO = OH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. a. ***2-Aminokresol.*** *B.* Aus o-Nitro-p-Kresol und $SnCl_2$ + HCl (KNECHT, *A.* 215, 91; WALLACH, *B.* 15, 2833). — Krystalle. Schmelzp.: 144,5° (MAASSEN, *B.* 17, 610). — $C_7H_9NO.HCl$. Kleine, warzenförmig gruppirte Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Sublimirt in Flocken. Die mit NH_3 versetzte Lösung scheidet, an der Luft blaue, Flocken ab.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.C_6H_3(NH_2).OCH_3$. *D.* Aus 2-Nitrokresolmethyläther mit Sn und HCl (KNECHT, *A.* 215, 89). — Seideglänzende, lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 47°. Siedep.: 253° (LIMPACH, *B.* 24, 4140). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Aether.

Derselbe (?) **Methyläther** $C_8H_{11}NO$ entsteht aus 6-Nitro-3-Amino-4-Kresol durch Abspalten der Aminogruppe und darauffolgende Reduktion (LIMPACH, *B.* 22, 791). Schmelzpunkt: 111°.

Acetylaminokresol $C_9H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).NH.C_2H_3O$. *B.* Bei kurzem Kochen von Aminokresol mit Essigsäureanhydrid (MAASSEN, *B.* 17, 609). — Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 178°. Löslich in Natronlauge.

Diacetylderivat $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_3(O.C_2H_3O).NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Aminokresol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (MAASSEN, *B.* 17, 609). — Krystalle. Schmelzp.: 128—129°.

b. ***3-Aminokresol.*** *B.* Aus 3-Nitro-p-Kresol mit Zinn und Salzsäure (WAGNER, *B.* 7, 1270). — Schuppen (rhombische Krystalle aus Aether). Schmelzp.: 135° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 360). Sublimirt leicht in Blättchen oder Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, viel schwerer in Benzol. Die wässerige Lösung des Hydrochlorides (nicht aber des freien Aminokresols) wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. — $C_7H_9NO.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.O.C_7H_8N$. Krystallinisch. Schmelzp.: 36—38° (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 573). Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 235° (LIMPACH, *B.* 22, 349). — $C_8H_{11}NO.HCl + H_2O$. Lange, rhombische Prismen (L.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethyläther $C_9H_{13}NO = C_2H_5O.C_7H_6(NH_2)$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 40—41° (STÄDEL, *A.* 217, 220). In Wasser nicht leicht löslich; sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_9H_{13}NO.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. — $C_9H_{13}NO.HNO_3$. Atlasglänzende Blättchen. — $(C_9H_{13}NO)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln.

Methenylamino-p-Kresol $C_8H_7NO = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop O}\rangle CH$. *B.* Bei der Destillation von salzsaurem 3-Amino-p-Kresol mit Natriumformiat (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 572). — Krystalle. Schmelzp.: 45—46°.

Formylaminokresolmethyläther $C_9H_{11}NO_2 = (NH.CHO).C_6H_3(CH_3).OCH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86° (LIMPACH, *B.* 22, 349).

Acetaminokresol $C_9H_{11}NO_2 = OH.C_7H_6.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Erwärmen von Aethenylaminokresol (s. u.) mit verdünnter H_2SO_4 auf 100° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 361). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 159—160°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Aethenylaminokresol $C_9H_9NO = CH_3.C_6H_3\langle{O \atop N}\rangle C.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von salzsaurem 3-Aminokresol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NÖLTING, KOHN). — Flüssig. Siedep.: 218—219° bei 748 mm. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Erwärmen mit verdünnten Säure,n in Acetaminokresol über. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig. — $(C_9H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetylaminokresol-Methyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = (NH.C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).OCH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 110° (LIMPACH, *B.* 22, 349).

Acetaminokresoläthyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_7H_6.NH(C_2H_3O)$. Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5° (STÄDEL, *A.* 217, 221).

Thiocarbamidokresol $C_8H_7NSO = CH_3.C_6H_3\langle{O \atop N}\rangle C.SH$. *B.* Entsteht, neben Carbanilamidokresol, bei 8stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Thl.) Benzolazo-p-Kresol mit (2—3 Thln.) CS_2 (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3235). — Glänzende, mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 216—217°. Leicht löslich in Alkohol, warmem Eisessig und Benzol. Wird von Jodlösung nicht angegriffen. Anilin erzeugt bei 180° Carbanilamidokresol.

Carbanilamidokresol $C_{14}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3\langle{O \atop N}\rangle C.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Thiocarbamidokresol, bei 8stündigem Erhitzen auf 190—210° von (1 Thl.) Benzolazo-p-Kresol mit (2—3 Thln.) CS_2 (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3235). Beim Erhitzen von Thiocarbamidokresol mit Anilin auf 180° (J., SCH.). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 216—217°. Schwer löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3\langle{O \atop N}\rangle C.N(C_6H_5).C_2H_3O$. Glänzende, lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86—87° (JACOBSON, SCHENKE).

c. *p-Aminokresol (Oxybenzylamin)* $OH.C_6H_4.CH_2.NH_2 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen einer stark salzsauren Lösung von p-Aminobenzylamin mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (SALKOWSKI, *B.* 22, 2243). — Glänzende, rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 95°. — $C_7H_9NO.HCl$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Flache Nadeln.

Methyläther (Anisamin) $C_8H_{11}NO = NH_2.CH_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus $CH_2Cl.C_6H_4.OCH_3$ und konc. alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (CANNIZZARO, *A.* 117, 240). Durch Reduktion von Anisaldoxim $CH_3O.C_6H_4.CH:N.OH$ (GOLDSCHMIDT, PALONOWSKA, *B.* 20, 2407). Entsteht, neben Dianisylamin, bei 24—30stündigem Stehen von 20 g Anishydramid $(CH_3O.C_6H_4.CH)_3N_2$, gelöst in absol. Alkohol, mit 400 g Natriumamalgam (STEINHART, *A.* 241, 332). Man trennt beide Basen durch Destillation mit Wasserdämpfen (nur Anisamin ist flüchtig) oder durch Darstellung der Hydrochloride. — Flüssig. Siedep.: 234—235° bei 424 mm (G., P.); 220—223° (ST.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Zieht an der Luft CO_2 an.

Salze: GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Lange, durchsichtige Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 231°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HCl.HgCl_2 + H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 210° (ST.).

Phenylaminokresol (Oxybenzylanilin) $C_{13}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von p-Oxybenzylidenanilin $OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ mit absol. Alkohol und Natriumamalgam (EMMERICH, *A.* 241, 355). — Nadeln (aus Alkohol). — $(C_{13}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln.

Methyläther, Phenylanisamin (Methoxylbenzylanilin) $C_{14}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 170 g Natriumamalgam (mit 3% Na) in eine Lösung von 5 g Anishydranilid $CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ in 60 g absolutem Alkohol (STEINHART, *A.* 241, 337). — Primen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64,5°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — Das Hydrochlorid krystallisirt in Blättchen, die bei 163° schmelzen. — $(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_8H_9O.N(NO).C_6H_5$. Glänzende, spitze Prismen (aus Aether und Alkohol). Schmelzp.: 104° (STEINHART).

o-Tolylanisamin $C_{15}H_{17}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Anishydrotoluid $CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$ mit absol. Alkohol und Natriumamalgam (STEINHART, *A.* 241, 340). — Dreieckige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55°. Liefert ein flüssiges Nitrosoderivat.

p-Tolylaminokresol (Oxybenzyl-p-Toluidin) $C_{14}H_{15}NO = OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Oxybenzyliden-p-Toluidin $OH.C_6H_4.CH:N.C_7H_7$ mit Alkohol und Natriumamalgam (EMMERICH, *A.* 241, 356). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. — $(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Nadeln.

Methyläther (p-Tolylanisamin) $C_{15}H_{17}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Wie das o-Derivat (STEINHART, *A.* 241, 339). — Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 68°. — $C_{15}H_{17}NO.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 160°.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_8H_9O.N(NO).C_7H_7$. Starkglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (STEINHART).

β-Naphtylaminokresol (Oxybenzyl-β-Naphtylamin) $C_{17}H_{15}NO = OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Oxybenzyliden-β-Naphtylamin $OH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$ mit Alkohol und Natriumamalgam (EMMERICH, *A.* 241, 357). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°.

Nitrosoderivat $C_{17}H_{14}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° (EMMERICH).

Methyläther (β-Naphtylanisamin) $C_{18}H_{17}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von Anisyliden-β-Naphtylamin $CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$ mit absol. Alkohol und Natriumamalgam (STEINHART, *A.* 241, 341).

Nitrosoderivat $C_{18}H_{16}N_2O_2 = C_8H_9O.N(NO).C_{10}H_7$. Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 133° (STEINHART).

Acetylaminokresol-Methyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_3O).CH_2.C_6H_4.OCH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2409).

Anisylharnstoff $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.CO.NH_2$. Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 167° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2409).

Anisylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2OS = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.CS.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (G., P., *B.* 20, 2409). Leicht löslich in Wasser.

Dianisylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O_2S = (CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH)_2CS$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150° (G., P., *B.* 20, 2409).

p-Oxybenzylsenföl, Sinalbinsenföl $C_8H_7NS = OH.C_6H_4.CH_2.N.CS$. *B.* Bei der Spaltung des Sinalbins durch Myrosin (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 163). Wird dem gebildeten Niederschlage durch Alkohol entzogen. — Gelbes Oel. Schmeckt sehr scharf; zieht auf der Haut Blasen, aber lange nicht so energisch wie Allylsenföl. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet, giebt aber, nach dem Erhitzen mit Alkalien, Rhodanreaktion.

Iminokresol-Dimethyläther (Dianisylamin) $C_{16}H_{19}NO_2 = (CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht, neben Aminokresolmethyläther, aus $CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$ und alkoholischem NH_3 (CANNIZZARO, *A.* 117, 242). Aus Anishydramid mit absol. Alkohol und Natriumamalgam (s. Anisamin) (STEINHART, *A.* 241, 333). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 34° (ST.). Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. — $C_{16}H_{19}NO_2.HCl$. Große, flache Prismen. Schmelzp.: 243° (ST.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (ST.). Hält $2H_2O$ (CAN.).

Nitrosoderivat $C_{16}H_{18}N_2O_3 = (C_8H_9O)_2.N.NO$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (STEINHART, *A.* 241, 335).

Diaminokresol $CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.OH$. a. ***3,5-Diaminokresol.*** **Aethyläther** $C_9H_{14}N_2O = C_2H_5O.C_7H_5(NH_2)_2$. *D.* Durch Behandeln von 3,5-Dinitrokresoläthyläther mit Sn und HCl (STÄDEL, *A.* 217, 221). — Flüssig. Destillirt unzersetzt. Giebt die Chrysoïdinreaktion (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1859). — $C_9H_{14}N_2O.HCl$. Seideglänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

b. ***3,6-Diaminokresol(4).*** **Methyläther** $C_8H_{12}N_2O = C_7H_8N_2O.CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-Amino-4-Kresolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (LIMPACH, *B.* 22, 791). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 166°. — $C_8H_{12}N_2O.2HCl$.

c. ***1¹,3-Diaminokresol*** $OH.C_6H_3(NH_2).CH_2.NH_2$. **Methyläther** (m-Anisamin) $C_8H_{12}N_2O = CH_3O.C_6H_3(NH_2).CH_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitroacetanisamin $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CH_2.NH.C_2H_3O$ mit Sn und HCl (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2412). — Flüssig. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Aether. — $(C_8H_{12}N_2O.2HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen.

Diacetylderivat $C_{12}H_{16}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NH.C_2H_3O).CH_2.NH.C_2H_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Löslich in verd. Säuren und daraus durch Alkalien fällbar.

3-Nitroacetanisamin $C_{10}H_{12}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CH_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Auflösen von Acetanisamin $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_3O$ in stark abgekühlter, rauchender Salpetersäure (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2410). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 137°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, 3-Nitranissäure.

6-Nitro-3-Aminokresol-4-Methyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2.NH_2).OCH_3$. *B.* Aus dem Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_4$ (s. u.) mit Natronlauge (LIMPACH, *B.* 22, 790). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 132°.

Acetylderiat $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_8H_9N_2O_3.C_2H_3O$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 3-Acetamino-4-Kresolmethyläther mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (LIMPACH, *B.* 22, 790). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 156°.

Kresolderivate unbekannter Abkunft. Bei anhaltendem Erhitzen von (käuflichem) Kresol mit Chlorjod im Rohr werden Perchlormethan CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 gebildet (RUOFF). — $Al(C_7H_7O)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9).

Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_7$. Siedep.: 214°. Giebt bei der Einwirkung von Natrium: Essigäther $C_2H_3O_2.C_2H_5$, Salicylsäure u. a. (HODGKINSON, PERKIN, *Soc.* 37, 489).

Carbamidsaurer Kresylester $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_7H_7$. *B.* Kresol wird mit flüssigem $COCl_2$ auf 140—150° erhitzt und in die ätherische Lösung des Produktes (chlorameisensaurer Kresylester $Cl.CO_2.C_7H_7$?) Ammoniakgas geleitet (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 410). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Kresoxylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4.OCH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Chloressigsäure mit Kresolnatrium $CH_3.C_6H_4.ONa$ (HEINTZ, *J.* 1860, 315).

Das Natriumsalz $Na.C_9H_9O_3$ wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, gallertartig gefällt. — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich.

Chlorkresol $C_7H_7ClO = OH.C_6H_3Cl.CH_3$. a. ***Aus rohem Kresol.*** *D.* Man leitet (1 Mol.) Chlorgas in zum Sieden erhitztes, völlig trockenes Kresol (BIEDERMANN, *B.* 6, 325).

— Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 240°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether.

b. ***Aus p-Chlortoluol.*** *B.* Die beim Nitriren von (rohem) p-Chlortoluol entstehenden Chlornitrotoluole werden in die entsprechenden Chlortoluidine übergeführt und aus letzteren Diazosulfate bereitet. Beim Kochen der Diazosulfate mit absolutem Alkohol werden ausnahmsweise nicht gechlorte Toluole gebildet, sondern es entstehen Chlorkresoläthyläther (WROBLEWSKI, *A.* 138, 209).

α-**Chlorkresoläthyläther** $C_2H_5O.C_7H_6Cl$. *B.* Entsteht aus α-Chlornitrotoluol. — Flüssig. Siedep.: 210—220°; spec. Gew. = 1,127 bei 19,5°.

β-**Chlorkresoläthyläther** $C_2H_5O.C_7H_6Cl$. *B.* Aus β-Chlornitrotoluol durch Reduktion u. s. w. (WROBLEWSKI). — Flüssig. Siedep.: 210—220°; spec. Gew. = 1,131 bei 18°.

Nitrokresol. *B.* Beim Behandeln von (rohem) Kresol mit verd. HNO_3 (DUCLOS, *A.* 109, 140). — Flüssig.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5.OC_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von nitrirtem 2,4-Toluylendiamin (Schmelzp.: 154°) mit salpetriger Säure entsteht, neben einem Diazokörper, eine kleine Menge eines in Alkohol löslichen Produktes. Dasselbe entwickelt, beim Kochen mit Alkohol, Stickstoff und geht dabei in Nitrokresoläthyläther über (LADENBURG, *B.* 8, 1212). — Blassgelbliche Prismen. Schmelzp.: 72—73°; Siedep.: 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. a. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von (rohem) Kresol in H_2SO_4 mit Salpetersäure (DUCLOS, *A.* 109, 141). — Gelbes Oel.

c. ***Victoriagelb.*** Eine als Victoriagelb bezeichnete Handelswaare, unbekannter Abstammung, bestand aus dem fast reinen Salze eines Dinitrokresols. Der Farbstoff bildet ein rothes Pulver und giebt intensiv gelbe Lösungen (MARTIUS, WICHELHAUS, *B.* 2, 206). — Das aus dem Salze abgeschiedene Dinitrokresol bildet schwach gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heißem Wasser. — $K.C_7H_5N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Canariengelbe Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 3,12 Thle. Salz (WICHELHAUS, *B.* 7, 178). — Ag.Ā. Orangegelbe Nadeln.

2-Aminokresol(4) (?), **Oxycarbamidokresol** $C_8H_7NO_2 = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop O}\rangle CO = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop O}\rangle C.OH$. *B.* o-Acettoluid, Hunden innerlich eingegeben, geht in den Harn als eine gepaarte Verbindung über (JAFFÉ, HILPERT, *H.* 12, 311). Man verdunstet den Harn, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung und kocht den Rückstand 4 Stunden lang mit HCl. Dann schüttelt man mit Aether aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 158—159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in verd. Alkalien. Sublimirbar. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 140° entsteht ein bei 148—150° schmelzendes Aminokresol.

Diaminokresol $C_7H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.OH$. *B.* Entsteht, neben 2,4-Toluylendiamin, beim Kochen von Oxyazotoluidin $CH_3.C_6H_3(NH_2).N_2.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$ mit salzsaurem Zinnchlorür (GRAEFF, *A.* 229, 349). — Sehr unbeständig; verharzt sofort. — $C_7H_{10}N_2O.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Farbstoff aus flüssigem Kresol, Glycerin und H_2SO_4 (Kresolglycereïn): REICHL, *J.* 1880, 621.

3. Phenole $C_8H_{10}O$.

1. ***2-Aethylphenol (Phlorol)*** $C_2H_5.C_6H_4.OH$. *V.* Im Holztheer-Kreosot (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 702). — *B.* Aus Aethylbenzol-o-Sulfonsäure und Kali (BEILSTEIN, KUHLBERG). Der Methyläther $C_8H_9O.CH_3$, entsteht, neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, bei der Destillation von 1 Thl. Ammoniakgummiharz mit 10 Thln. Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 12, 1658). Durch Reduktion von rohem o-Nitroäthylbenzol (SUIDA, PLOHN, *M.* 1, 175; BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 209). Bei der Destillation von phloretinsaurem Baryum mit Kalk (OLIVERI, *G.* 13, 264; vgl. HLASIWETZ, *A.* 102, 166). Entsteht, neben Hydrocumaron C_8H_8O, bei der Reduktion von Cumaron mit Natrium + siedendem Alkohol (ALEXANDER, *B.* 25, 2410). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 206,5—207,5° (kor.). Spec. Gew. = 1,0371 bei 0°. Giebt, mit wenig Eisenchlorid, eine violettblaue Färbung. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, giebt aber, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure und etwas m-Oxybenzoësäure. — $Ba(C_8H_9O)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Zersetzt sich bei 100°. Wird durch CO_2 zerlegt. Giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

Methyläther $C_{10}H_{12}O = C_9H_9O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 185° (OLIVERI, *G.* 13, 266; vgl. CIAMICIAN). Wird von $KMnO_4$ und von Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Dibromäthylphenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_6H_3Br.C_2H_4Br$. *B.* Aus 2-Aethylphenol und überschüssigem Brom, in der Kälte (SUIDA, PLOHN). — Zerfällt bei der Destillation in HBr und Bromoxystyrol $OH.C_6H_3Br.C_2H_3$.

1[1],1[2],1[2]-Tribromäthylphenoläthyläther $C_{10}H_{11}Br_3O = C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr_2$. *B.* Aus (2 g) o-Aethoxylbromstyrol $C_2H_5O.C_6H_4.CH:CHBr$, gelöst in (20 g) CS_2 und (1,4 g) Brom, gelöst in CS_2 (FITTIG, CLAUS, *A.* 269, 5). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol.

Nitroäthylphenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).C_2H_5$ wurde von SUIDA und PLOHN als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethylphenol, aus Aminoäthylphenol und HNO_2, erhalten. — Gelbes Oel. Siedep.: 212—215°. — $Ba(C_8H_8NO_3)_2 + H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Dinitroäthylphenol $C_8H_8N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 2-Aethylphenol in abgekühlte rauchende Salpetersäure (S., P.). — $Ba(C_8H_7N_2O_5)_2$ (bei 100°). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). — Das unlösliche Bleisalz explodirt sehr heftig durch Schlag oder durch Vitriolöl.

2. ***3-Aethylphenol*** $C_2H_5.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Schmelzen von m-Aethylbenzolsulfonsäure mit Kali (SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2674). Aus m-Aminoäthylbenzol und HNO_2 (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 212). — Krystalle. Schmilzt gegen —4°. Siedep.: 214°; spec. Gew. = 1,0250 bei 0°. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — Das Acetat ist flüssig. Siedep.: 222 - 223°; spec. Gew. = 1,0403 bei 0°.

3. ***4-Aethylphenol*** $OH.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aethylbenzolsulfonsäure $C_2H_5.C_6H_4(SO_3H)$ und Aetzkali (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 211; FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 251). Entsteht, neben isomeren Aethylphenolen und Aethyläthern, beim Kochen von 1 Thl. Aethylalkohol mit 2 Thln. Phenol und 6 Thln. $ZnCl_2$ unter einem Ueberdruck von 400 mm (ERRERA, *G.* 14, 484; vgl. AUER, *B.* 17, 670). Aus p-Aminoäthylbenzol und HNO_2 (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 209). — Nadeln oder lange Spiefse. Schmelzp.: 46° (B., K.). Siedep.: 218,5—219°. In Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid graublau gefärbt. Zerfällt mit P_2O_5 in Phenol und Aethylen (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166). Mit koncentrirter Salpetersäure entstehen CO_2 und Oxalsäure, aber kein Nitroprodukt (F., K.).

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 200° (ERRERA, *G.* 14, 485).

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 223—226° (ERRERA, *G.* 14, 485).

Tribromäthylphenol $C_8H_7Br_3O$. a. ***en-Derivat*** $OH.C_6HBr_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Tetrabromäthylphenol, beim Behandeln von 4-Aethylphenol mit überschüssigem Brom, in der Kälte (FITTIG, KIESOW). Beim Umkrystallisiren des Produkts aus Alkohol bleibt es in der Mutterlauge. Den Rest an gelöstem Tetrabromäthylphenol entfernt man durch Binden an Kalk. — Schmelzp.: 53,5—55°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol äufserst leicht löslich.

b. ***2,1[1],1[2]-Tribromäthylphenol*** $OH.C_6H_3Br.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Uebergiefsen von Tribrom-p-Hydrocumarsäure mit alkoholischem Kali (EIGEL, *B.* 20, 2535). $OH.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H = C_8H_7Br_3O + CO_2$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 108°.

Acetat $C_{10}H_9Br_3O = C_2H_3O_2.C_8H_6Br_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (EIGEL).

Tetrabromäthylphenol $C_8H_6Br_4O = OH.C_6Br_4.C_2H_5$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (FITTIG, KIESOW). Unlöslich in Wasser; löslich in 5 Thln. kaltem Alkohol. Zerlegt kohlensaure Salze. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. — $Ca(C_8H_5Br_4O)_2$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

p-Oxyphenyläthylamin $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tyrosin, in kleinen Mengen, auf 270° (SCHMITT, NASSE, *A.* 133, 214). $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_{11}NO + CO_2$. Man nimmt das Erhitzen in dünnwandigen Proberöhren vor und erhält dann die Base als Sublimat in den kälteren Theilen der Röhren. — Oxyphenyläthylamin ist fest, sublimirbar, in kaltem Wasser schwer löslich. Es ist leicht zersetzbar. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3 und p-Oxybenzoësäure $OH.C_6H_4.CO_2H$ (BARTH, *A.* 152, 101). — $C_8H_{11}NO.HCl$. Lange Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4. ***1,2-Xylenol(3)*** $OH.C_6H_3(CH_3)_2$. *V.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 20, 410). — *B.* Beim Behandeln von 1,2-3-Xylidin mit salpetriger Säure (TÖHL, *B.* 18, 2562). — Sehr lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°; Siedep.: 218° (i. D.). Die

wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau (Th.), schwach violett (Nölting, Forel, *B.* 18, 2673) gefärbt.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = (CH_3)_2.C_6Br_3.OH$. *B.* Durch Bromiren von 1,2-3-Xylenol (Töhl, *B.* 18, 2562). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°.

4,6-Dinitroxylenol $C_8H_8N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.OH$. *B.* Durch Diazotiren von 1,2-Xylidin (3) und darauf folgendes Nitriren (Pick, Nölting, *B.* 21, 3159). Entsteht, in geringer Menge, beim Nitriren von 1,2-3-Xylenol (Jacobsen, *B.* 21, 3159). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°.

5. ***1,2-Xylenol(4)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$. *B.* Aus 1,2-4-Xylolsulfonsäure und Kali (Jacobsen, *B.* 11, 28). Beim Behandeln von 1,2-Xylidin (4) mit salpetriger Säure (Jacobsen, *B.* 17, 161). — Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich, aus einer warmen Lösung in wässerigem Alkohol, ölig ab und erstarrt dann zu grofsen, rhombischen Oktaëdern. Schmelzp.: 65°. Siedep.: 225° (i. D.) bei 757 mm. Mol.-Verbrennungswärme = 1035,4 Cal. (Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] 34, 316). Giebt, beim Schmelzen mit Kali, keine Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$, sondern, wie es scheint, gleich eine Oxyphtalsäure $C_8H_6O_5$ (Jacobsen, *B.* 12, 437). — $Na.C_8H_9O$. Grofse, flache Nadeln. Sehr schwer löslich in koncentrirter Natronlauge.

Trixylenylphosphat $C_{24}H_{27}PO_4 = PO(OC_8H_9)_3$. Gelbliches Oel. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt (Kreysler, *B.* 18, 1703). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Tetraxylenylsilikat $C_{32}H_{36}SiO_4 = Si(OC_8H_9)_4$. *B.* Aus 1,2-4-Xylenol und $SiCl_4$ (Hertkorn, *B.* 18, 1691). — Prismen. Siedep.: 350—360° bei 120 mm.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169° (J., *B.* 11, 28).

3,5-Dinitroxylenol (1,2-4) $C_8H_8N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.OH$. *B.* Man löst 1 g Xylidin (1,2-4) in heifser, verdünnter Salpetersäure (2,2 g Salpetersäure, spec. Gew. = 1,33, 10 g Wasser), behandelt dann, im Kältegemisch, mit 0,62 g $NaNO_2$ und giefst in 5 ccm erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) Nölting, Pick, *B.* 21, 3158). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°.

6. ***1,3-Xylenol(2)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$. *B.* Aus der 1,3-Xylol-2-Sulfonsäure und Kali (Jacobsen, *B.* 11, 26). — Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 49° (Nölting, *B.* 21, 2829). Siedep.: 211—212°. Erheblich löslich in heifsem Wasser.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Hellgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 175° (J.).

7. ***1,3-Xylenol(4)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$. *V.* Im Holztheer-Kreosot (Béhal, Choay, *Bl.* [3] 11, 702). — *B.* Aus 1,3-xylol-4-sulfonsaurem Kalium und Kali (Jacobsen, *B.* 11, 28). Beim Erhitzen von Oxymesitylensäure mit koncentrirter HCl auf 200° (Jacobsen, *B.* 11, 2052; vgl. Fittig, Hoogewerff, *A.* 150, 330). Aus 1,3-Xylidin (4) mit HNO_2 (Harmsen, *B.* 13, 1558). — Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln (Städel, Hölz, *B.* 18, 2921) und schmilzt dann bei 26°; Siedep.: 211,5° (i. D.) (Jacobsen, *B.* 18, 3464). Spec. Gew. = 1,0362 bei 0°. Molek.-Verbrennungswärme = 1037,5 Cal. (Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] 34, 317) Sehr wenig löslich in Wasser. Mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau und die alkoholische Lösung dunkelgrün. Auf Wasserzusatz wird die grüne Lösung blau. Liefert, bei mehrstündigem Schmelzen mit 3—4 Thln. Aetzkali, 4-Oxytoluylsäure (CO_2H = 3) und 4-Oxyisophtalsäure (Jacobsen, *B.* 11, 374). — $Na.C_8H_9O$. Leicht löslich in Wasser und in koncentrirter Natronlauge (Unterschied von isomeren Xylenolen).

Methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 192° (i. D.) (J., *B.* 11, 25). Mittlere spec. Wärme bei t bis t_1° = $0,4170 + 0,0_343.(t + t_1)$ (R. Schiff, *A.* 234, 317). Siedep.: 186° bei 742 mm; Mol.-Verbrennungswärme = 1213,664 Cal. (Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] 35, 25).

Trixylenylphosphat $C_{24}H_{27}PO_4 = PO(OC_8H_9)_3$. Flüssig. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt (Kreysler, *B.* 18, 1703). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

Tetraxylenylsilikat $C_{32}H_{36}SiO_4 = Si(OC_8H_9)_4$. *B.* Aus 1,3-4-Xylenol und $SiCl_4$ (Hertkorn, *B.* 18, 1690). — Flüssig. Siedep.: 453—457°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 226° (i. D.) (Jacobsen).

Bromxylenol $C_8H_9BrO = OH.C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* Durch Bromiren von 1,3-4-Xylenol in essigsaurer Lösung (Jacobsen, *B.* 11, 25). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

Dibromxylenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_6HBr_2(CH_3)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp. 73° (Jacobsen).

Aus xylenolsulfonsaurem Baryum und Bromwasser entsteht ein bei 62,5° schmelzendes **Dibromxylenol** (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 63, 110; vgl. ARMSTRONG, GASKELL, *B.* 9, 950).

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6Br_3(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 179° (JACOBSEN, *B.* 11, 25).

Methyläther $C_9H_9Br_3O = C_8H_6Br_3O.CH_3$. *B.* Beim Bromiren von Xylenolmethyläther (JACOBSEN). — Große, flache Nadeln. Schmelzp.: 120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

5-Nitroxylenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *D.* 1,3-4-Xylenol wird in (10 Thln.) Eisessig gelöst und bei 0° mit der theoretischen Menge koncentrirter Salpetersäure versetzt (LAKO, *A.* 182, 32; HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 63, 105). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 72°. — $K.C_8H_8NO_3 + 3H_2O$. Dunkelrothe Blätter.

Methyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_8NO_3.CH_3$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 27°; Siedep.: 269,5° (H., L.).

5-Aminoxylenolmethyläther $C_9H_{13}NO = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).OCH_3$. Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 239,5° (i. D.) (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 63, 106). — $C_9H_{13}NO.HCl$. Große Tafeln.

5-Formaminoxylenol $C_9H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(OH).NH.CHO$. Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 68° (H., L.).

5-Acetaminoxylenol $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(OH).NH.C_2H_3O$. Schmelzpunkt: 96° (H., L.).

Xylenolsulfonsäure $C_8H_{10}SO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(OH).SO_3H$. *B.* Aus 1,3-4-Xylenol, gelöst in $CHCl_3$, und 1 Mol. SO_3HCl (H., L., *Soc.* 63, 110). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Tafeln.

8. ***1,3-Xylenol (5)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$. *V.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 20, 410). Im Holztheer-Kreosot (BEHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 702). — *B.* Beim Behandeln von 1,3,5-Xylidin mit salpetriger Säure (TÖHL, *B.* 18, 362). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 64° (TH.); 68° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2679). Siedep.: 219,5°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Na.C_8H_9O$. Große, glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kalter Natronlauge.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6Br_3(CH_3)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162,5° (TÖHL, *B.* 18, 362); 166° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2679).

9. ***1,4-Xylenol (2).*** *B.* Aus p-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 26; WÜRTZ, *A.* 147, 373). Aus Amino-p-Xylol mit salpetriger Säure (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2665). Beim Erwärmen des Bromadditionsproduktes des 2,4-Dimethyl-1-Cyclohexenons (6) (KNÖVENAGEL, *B.* 26, 1951). $CO\langle{}^{CHBr.CBr(CH_3)}_{CH_2 \cdot CH(CH_3)}\rangle CH_2 = C_8H_{10}O + 2HBr$. — Große, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 74,5°; Siedep.: 211,5° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9709 bei 81° (W.). Mol.-Verbrennungswärme = 1035,6 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 317). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, 3-Oxy-4-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ und Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$. — $Na.C_8H_9O$. Große Blätter. Sehr schwer löslich in koncentrirter Natronlauge.

Methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O.C_8H_9$. Erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 194° (i D.) bei 772 mm (J., *B.* 11, 28). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Nitro-o-Methoxytoluylsäure $CH_3O.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$ und m-Methoxyltoluylsäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ (CANZONERI, *J.* 1880, 663).

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_2H_5O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 205° (N., W., F.). Siedep.: 198,8° bei 748 mm; Mol.-Verbrennungswärme = 1368,85 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 25).

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 237° (i. D.) bei 768 mm. Spec. Gew. = 1,0264 bei 15° (J., *B.* 11, 28).

Bromxylenol C_8H_9BrO. Lange Nadeln. Schmelzp.: 87° (J., *B.* 11, 27).

$1^1,4^1$-Dibromxylenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_6H_3(CH_2Br)_2$. *B.* Bei raschem Eintragen von Brom in, auf 160° erhitztes, 1,4-2-Xylenol (ADAM, *Bl.* 41, 288; vgl. GRIMAUX, *Bl.* 27, 140). — Nadeln. Schmelzp.: 74°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in $^1/_2$ Thl. kochenden Alkohols.

en-Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6Br_3(CH_3)_2$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (JACOBSEN, *B.* 11, 27); 165° (KNÖVENAGEL).

5-Nitrosoxylenol, p-Xylochinonoxim $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_2(NO)(CH_3)_2 = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{O}_{N.OH}$. *B.* Man gießt eine alkalische Lösung von 15 g 1,4-Xylenol (2) in eine

Lösung von 60 g Kaliumnitrit in 3 l Wasser, kühlt auf 0° ab und giefst ein abgekühltes Gemisch von 36 g Eisessig in 360 ccm Wasser hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst und wiederholt aus sehr wässerigem Alkohol umkrystallisirt (OLIVERI, *G.* 12, 162). Aus p-Xylochinon und salzsaurem Hydroxylamin (H. GOLDSCHMIDT, H. SCHMID, *B.* 18, 568; SALKOWSKI, *B.* 20, 978). Beim Kochen von p-Nitroso-p-Methylxylidin $(CH_3)_2.C_6H_2(NO).NH.CH_3$ mit Natronlauge (PFLUG, *A.* 255, 174). — Röthliche, lange Nadeln. Schmelzp.: 165°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, mit NH_4Cl + Ammoniumacetat, p-Nitroxylidin.

Nitroxylenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. a. ***5-Nitroxylenol.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 5-Nitrosoxylenol in verdünnter Kalilauge mit einer wässerigen Lösung von rothem Blutlaugensalz (OLIVERI). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 115° (O.); 122° (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 570).

Aethyläther (?) $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_8NO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von nitrirtem Amino-p-Xylol mit Aethylnitrit (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2667). — Schmelzp.: 85°.

b. ***β-Nitroxylenol.*** *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1,4-Xylenol (2) mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure (OLIVERI). — Gelbliches Oel. Siedet unter Zersetzung bei 236°. — $Ba.\bar{A}_2$. Purpurfarbene Schüppchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

c. ***γ-Nitroxylenol.*** *D.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Xylenolsulfonsäure (dargestellt durch Lösen von 1,4-Xylenol (2) in Vitriolöl) mit (1 Mol.) Salpetersäure (OLIVERI). — Kanariengelbe Schüppchen. Schmelzp.: 89°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $K.\bar{A} + H_2O$. Orangegelbe, lange Nadeln, die bei 130° wasserfrei und scharlachroth werden. Explodirt heftig bei 260°. Weniger löslich als das Kaliumsalz des β-Nitroxylenols. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kanariengelbe Schüppchen.

d. ***6-Nitroxylenol (2)*** (identisch mit γ-Nitroxylenol) (?). *B.* Beim Behandeln vom entsprechenden 6-Nitro-p-Xylidin (1,4-2-) mit salpetriger Säure (KOSTANECKI, *B.* 19, 2320). — Ledergelbe Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91°.

3,5 (?)-Dinitroxylenol $C_8H_8N_2O_5 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Xylenolsulfonsäure (aus 1,4-2-Xylenol und H_2SO_4) mit Salpetersäure (KOSTANECKI, *B.* 19, 2321). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 121°.

5-Aminoxylenol (2) $C_8H_{11}NO = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).OH$. *B.* Aus dem entsprechenden 5-Nitro-p-Xylenol (1,4-2-) mit Zinn und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 570). Beim Behandeln von p-Xylochinonoxim $(CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{O}_{N.OH}$ mit Sn und HCl (SUTKOWSKI, *B.* 20, 979). Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitroxylol (1,4) in Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 27, 1930). — Kleine Schuppen. Zersetzt sich bei 180° (G., SCHM.); schmilzt, bei 202°, unter Zersetzung (S.). Liefert, mit Chloral und Eisessig, einen Farbstoff $C_{24}H_{26}N_2O_3$ (s. u.). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, p-Xylochinon. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Kleine Nadeln (aus Wasser).

Farbstoff $C_{24}H_{26}N_2O_3 = \begin{matrix} OC_6H_2(CH_3)_2 \\ \dot{O}C_6H_2(CH_3)_2 \end{matrix} \rangle N.C_6H(CH_3)_2(NH_2).OH$ (?). *B.* Man versetzt eine gelinde erwärmte Lösung von 4 Thln. 5-Aminoxylenol in 50 Thln. Eisessig mit einer konc. siedenden Lösung von 1 Thl. Chloranil in Eisessig (SUTKOWSKI, *B.* 20, 980). Man fällt die Lösung, nach 24 Stunden, mit Wasser und etwas NH_3. — Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Löst sich in Alkalien mit blauer, in Vitriolöl mit grünblauer Farbe. Liefert, beim Kochen mit Chromsäurelösung, viel p-Xylochinon.

Nitroxylenol von unbekannter Konstitution $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Nitroxylidin (erhalten durch Reduktion von Dinitro-m-Xylol) mit salpetriger Säure (PFAFF, *B.* 16, 616). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 95°. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Rothe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PFAFF, *B.* 16, 1136).

Methyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_8NO_3.CH_3$. Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56—57° (PFAFF). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aminoxylenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Nitroxylenol (Schmelzp.: 95°) mit Zinn und Salzsäure (PFAFF, *B.* 16, 1137). — Krystalle. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit salpetriger Säure Xylorcin $C_8H_8(OH)_2$. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Im ätherischen Oel aus der Wurzel von ***Arnica montana*** findet sich der Isobuttersäureester eines **Phenols** $C_8H_{10}O$ (SIGEL, *A.* 170, 362).

4. Phenole $C_9H_{12}O$.

1. ***o-Normalpropylphenol*** $OH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus der o-Sulfonsäure des Propylbenzols und Kali (SPICA, *B.* 12, 295). Dasselbe (?) Propylphenol entsteht bei der Einwirkung von Zink und Blatt-Aluminium auf ein Gemenge von Phenol und Allyljodid (P. FRANKLAND, TURNER, *Soc.* 43, 357). — Siedep.: 224,6—226,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0150 bei 0°, = 0,9370 bei 100° (SPICA).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3O.C_9H_{11}$. Siedep.: 207—209° (kor.); spec. Gew. = 0,9694 bei 0°, = 0,9168 bei 100° (S.).

2. ***m-Normalpropylphenol*** $OH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus Isooxycuminsäure $(C_3H_7).C_6H_3(OH).CO_2H$ und koncentrirter Salzsäure bei 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). Aus Isosafrol $CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_5$ mit Natrium und Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1162). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 228° (i. D.). In Wasser spurenweise löslich; die Lösung färbt sich durch Eisenchlorid sehr schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = C_3H_7.C_6H_4.OCH_3$. Siedep.: 212—213° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1163).

3. ***p-Normalpropylphenol*** $OH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus der p-Sulfonsäure des Propylbenzols und Kali (SPICA, *B.* 12, 295). Beim Behandeln von 4-Aminopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ mit salpetriger Säure (LOUIS, *B.* 16, 109). — Siedep.: 230—232,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0091 bei 0°, = 0,9324 bei 100° (SPICA).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3O.C_9H_{11}$. Siedep.: 214—215,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9636 bei 0°, = 0,9125 bei 100° (SPICA).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 243—244° (kor.); spec. Gew. = 1,0290 bei 0°, = 0,9423 bei 100° (S.).

1¹,1²-Dibrompropyl-3-Nitrophenol-4-Methyläther $C_9H_9Br_2NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen der ätherischen Lösung von 3-Nitro-4-Methoxylphenyläthylen $CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_3$ mit ätherischer Bromlösung (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 369). — Schmelzp.: 78—79°. Leicht zersetzlich. Wird von $KMnO_4$ zu 3-Nitroanissäure oxydirt.

4. ***o-Isopropylphenol, Methoäthylphenol (2)*** $OH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der o-Sulfonsäure des Isopropylbenzols und Kali (SPICA, *J.* 1879, 760; 1880, 663). Beim Versetzen der Lösung von 10 g Cumidin [durch Glühen von aminocuminsaurem Baryum mit dem doppelten Gewichte $Ba(OH)_2$ bereitet in 100 ccm H_2O und viel HCl, bei 0°, mit der Lösung von (1 Mol.) KNO_2 in 30 g H_2O (FILETI, *G.* 16, 114). Man lässt das Gemisch einige Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus. — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei 15—16°. Bleibt leicht flüssig. Siedep.: 212 bis 212,5° (i. D.) bei 732,5 mm von 0°; spec. Gew. = 1,01243 bei 0°/4°; 0,92765 bei 100°/4° (F.). Die wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid erst violett und dann sofort grün gefärbt.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = C_9H_{11}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 198—199° (kor.) bei 751 mm von 0° (FILETI).

Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_9H_{11}O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 208,6—209,6° (kor.) bei 762,2 mm von 0°; spec. Gew. = 0,94438 bei 0°/4°; 0,85931 bei 100°/4° (FILETI). Liefert, bei der Oxydation, Aethyläthersalicylsäure.

Sekundärer Phosphorsäureester $C_{18}H_{23}PO_4 = OH.PO(OC_9H_{11})_2$. *B.* Beim Kochen des tertiären Phosphorsäureesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (FILETI, *G.* 16, 130). — $Ba(C_{18}H_{22}PO_4)_2 + 6H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tertiärer Phosphorsäureester $C_{27}H_{33}PO_4 = PO(OC_9H_{11})_3$. *B.* Entsteht, neben $C_9H_{11}Br$, beim Behandeln von o-Isopropylphenol mit PBr_5 (FILETI). — Flüssig. Siedep.: 375—380° bei 280 mm. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Isopropylphenylglykolsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.OCH_2.CO_2H$. *B.* Man schmilzt 12 g o-Isopropylphenol mit 20 g Chloressigsäure und fügt dann allmählich 50 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,53) hinzu (FILETI, *G.* 16, 129). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131°. — Ag.Ā. Kleine, glänzende Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

5 (?)-Bromisopropylphenol (2) $C_9H_{11}BrO = C_3H_7.C_6H_3Br.OH$. *B.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 12 g Brom in 24 g Eisessig in eine eiskalte Lösung von 10 g o-Isopropylphenol in 30 g Eisessig (FILETI, *G.* 16, 117). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 47—49°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 250°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.; scheidet sich aus diesen Lösungen meist flüssig aus.

Methyläther $C_{10}H_{13}BrO = C_9H_{10}BrO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 250,4—251,4° (kor.) bei 740,1 mm von 0° (FILETI). Liefert, beim Behandeln mit verdünnter HNO_3, 3,5-Dibromsalicylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (Schmelzp.: 193—194°) und Bromnitrosalicylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$ (Schmelzp.: 153—154°).

3,5-Dibromisopropylphenol $C_9H_{10}Br_2O = C_3H_7.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Wie das Monobromderivat (FILETI, *G.* 16, 119). — Bleibt bei —30° flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert mit HNO_3 Bromnitroisopropylphenol.

Methyläther $C_{10}H_{12}Br_2O = C_9H_9Br_2O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 278—280° (FILETI). Liefert mit verdünnter HNO_3: 3,5-Dibromsalicylmethyläthersäure (Schmelzp.: 193—194°).

Nitroisopropylphenol $C_9H_{11}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).OH$. a. ***3-Nitroderivat.*** *B.* Entsteht, neben dem 5-Nitroderivat, beim allmählichen Vermischen der eiskalten Lösungen von 1 Thl. (1 Mol.) o-Isopropylphenol in 3 Thln. Eisessig und (1 Mol.) Salpetersäure, verdünnt mit dem dreifachen Gewichte Eisessig (FILETI, *G.* 16, 121). Man verdünnt mit Wasser und destillirt das Gemenge im Dampfstrome; das 3-Derivat destillirt allein über. — Gelbes Oel. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

b. ***5-Nitroderivat.*** *B.* Siehe das 3-Nitroderivat (FILETI). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 86°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird nicht gefärbt durch Eisenchlorid.

Bromnitroisopropylphenol (2) $C_9H_{10}BrNO_3 = C_3H_7.C_6H_2Br(NO_2).OH$. a. ***5-Brom-3-Nitroderivat.*** *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von (1 Mol.) Bromisopropylphenol und HNO_3 (FILETI, *G.* 16, 123). — Hellgelbe, lange, feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 33°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***3-Brom-5-Nitroderivat.*** *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von 5-Nitroisopropylphenol und Brom; beim Behandeln von Dibromisopropylphenol, gelöst in 10 Vol. Eisessig, mit HNO_3 (FILETI). — Perlmutterglänzende Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

5. ***m-Isopropylphenol, Methoäthylphenol (3)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.OH$. **4-Nitroisopropylphenol** $C_9H_{11}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).OH$. *B.* Man versetzt ein erwärmtes Gemisch aus 10 g Amethylcamphophenolsulfon $C_9H_{14}SO_5$ oder Amethylcamphophenolsulfonsäure $C_9H_{14}SO_5$ (s. Campher) und 300 g H_2O mit 20 g konc. HNO_3 und lässt erkalten (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 7, 252, 327). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 47—48°. Siedet, unter Zersetzung, bei 260—262°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Zinnoberrothe Blättchen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rothe, goldglänzende Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2$. Orangefarbener Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Rother, krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelbgrüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Rehfarbener Niederschlag.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO_3 = C_9H_{10}NO_3.C_2H_5$. Syrup (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 7, 328).

Acetat $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_{10}NO_3.C_2H_3O$. Gelbe, hexagonale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

4-Amino-m-Isopropylphenol $C_9H_{13}NO = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).OH$. *B.* Aus 4-Nitroisopropylphenol mit Sn und HCl (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 9, 34). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 122°; Siedep.: 260°. — $C_9H_{13}NO.HCl$. Nadeln und Tafeln. — Pikrat $C_9H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO_2 = C_9H_{11}O.NH.C_2H_3O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96° (C., *Bl.* [3] 9, 37). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in Alkalien.

Triacetylderivat $C_{15}H_{19}NO_4 = C_2H_3O_2.C_9H_{10}.N(C_2H_3O)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139° (C.). Unlöslich in Aether, CS_2, Benzol und Alkalien.

6. ***p-Isopropylphenol, Methoäthylphenol (4)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus der p-Sulfonsäure des Isopropylbenzols und Kali (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1876, 455). Beim Erhitzen von Cumophenolcarbonsäure ($C_3H_7:CO_2H:OH = 1:3:4$) mit konc. HCl auf 180° (JESURUN, *B.* 19, 1416). Beim Schmelzen von (1 Thl.) Dimethyldiphenolmethan $(CH_3)_2.C(C_6H_4.OH)_2$ mit 8 Thln. KHO (DICANIN, *Æ.* 23, 533). — Schmelzp.: 61°. Siedep.: 228,2—229,2° (kor.). $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung schwach bläulich und die alkoholische Lösung grün.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3O.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 212—213°; spec. Gew. = 0,962 bei 0° (P., SP.).

Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_2H_5O.C_9H_{11}$. Siedep.: 244—245°; spec. Gew. = 1,026 bei 0° (P., SP.). Liefert, bei der Oxydation, Aethyläther-p-Oxybenzoësäure (SPICA, *J.* 1879, 760).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 244° (kor.) bei 756 mm; spec. Gew. = 1,026 bei 0° (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 84).

p-Isopropylphenylglykolsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.OCH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 81° (SPICA, *J.* 1880, 663). Das Hg-, Au- und Pt-Salz sind schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

7. ***p-Methyläthylphenol*** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).OH$. *B.* Beim Schmelzen von p-methyläthylbenzolsulfonsaurem Kalium mit Kali (MAZZARA, *J.* 1880, 663). — Flüssig. Siedep.: 215°. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

8. ***Hemellithenol, 1,2,3-Trimethylphenol (5)*** $(CH_3)_3.C_6H_2.OH$. *B.* Beim Schmelzen des Natriumsalzes der 1,2,3-Trimethylbenzolsulfonsäure mit KOH (JACOBSEN, *B.* 19, 2518). — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 81°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

9. ***1,2,4-Cumenol (5) (Pseudocumenol)*** $OH.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus pseudocumolsulfonsaurem Kalium und Kali (REUTER, *B.* 11, 29). Beim Behandeln von salzsaurem Aminopseudocumol mit salpetriger Säure (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 885). Man verwendet hierbei stark verdünnte Lösungen und zerlegt das gebildete Diazosalz sehr langsam durch Kochen (AUWERS, *B.* 17, 2976). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 71—72°; Siedep.: 234—235° (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 234). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Mol.-Verbrennungswärme = 1191,45 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 319). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt, bei anhaltendem Schmelzen mit Kali, 5-Oxy-1,2-Xylylsäure (CO_2H = 4). Liefert, mit Chloroform und Kali, die Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_2O$ (s. den Aldehyd $C_{10}H_{12}O_2$), neben dem Aldehyd $C_{10}H_{12}O_2$. Ebenso entstehen mit Bromoform und Kali die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O$ und der Aldehyd $C_{10}H_{12}O_2$.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = C_9H_{11}O.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Aminopseudocumol mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Holzgeist (HOFMANN, *B.* 17, 1918). — Flüssig. Siedep.: 213—214° (H.); 209—211° (AUWERS, *B.* 18, 2657).

Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_9H_{11}O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 223—224° (HOFMANN, *B.* 17, 1918); 212—213° (HALLER, *B.* 17, 1887).

Isoamyläther $C_{14}H_{22}O = C_9H_{11}O.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 265—266° (HOFMANN, *B.* 17, 1919).

Brompseudocumenol $C_9H_{11}BrO = OH.C_6HBr(CH_3)_3$. *B.* Durch Bromiren von Pseudocumenol in essigsaurer Lösung. — Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 32° (REUTER); 35° (AUWERS, *B.* 18, 2657). Siedet bei etwa 250° unter theilweiser Zersetzung (REUTER). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dibrompseudocumenol $C_9H_{10}Br_2O = OH.C_6Br_2(CH_3)_3$. Grofse Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 149—150° (R.). Mäfsig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether (AUWERS, *B.* 18, 2657).

Methyläther $C_{10}H_{12}Br_2O = C_9H_9Br_2O.CH_3$. *B.* Aus Pseudocumenolmethyläther und Brom oder aus Dibrompseudocumenol, CH_3J und Kali (AUWERS, *B.* 18, 2657). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

3-Nitropseudocumenol $C_9H_{11}NO_3 = (CH_3)_3.C_6H(NO_2).OH$. *B.* Das Nitrat entsteht beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Pseudocumenol in 6 Thle. gut gekühlte, rauch. Salpetersäure (AUWERS, *B.* 17, 2979). Man verdunstet das Nitrat mit Alkohol auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei Nitrocumenol übergeht (A., *B.* 18, 2658). Entsteht auch beim Eintragen von Oxy-β-Isodurylsäure ($CO_2H.OH.CH_3.H.CH_3.CH_3$) in ein Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig und HNO_3 (KROHN, *B.* 21, 885). — Lange, rothgelbe, fettglänzende Prismen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Verbindet sich direkt mit Salpetersäure.

Nitrat $NO_3.C_9H_{10}NO_2$. Krystallisirt (aus Aether) in stark glänzenden, rhombischen Tafeln und Prismen, die bei 84° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung; mit koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak entsteht Dinitropseudocumenol. Schon beim Erwärmen mit Wasser auf 40° wird salpetrige Säure abgespalten.

Methyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_9H_{10}NO_3.CH_3$. *B.* Aus Nitrocumenol, Kali und CH_3J (AUWERS, *B.* 18, 2659). — Grofse Prismen und rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 41—42°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitropseudocumenol $C_9H_{10}N_2O_5 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Uebergiefsen von 1 g Nitropseudocumenolnitrat mit 5—10 ccm koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak (AUWERS, *B.* 17, 2981; 18, 2659). Man versetzt die ausgeschiedenen Krystalle mit einigen Tropfen Salzsäure und krystallisirt sie dann aus Alkohol um. — Gelbe Krystalle.

Schmelzp.: 112°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Unzersetzt löslich in wässerigem Alkali mit tiefrother Farbe.

3-Aminopseudocumenol $C_9H_{13}NO = OH.C_6H(CH_3)_3.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Anilin, beim Behandeln von Benzolazocumenol mit Sn + HCl (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 886). Beim Behandeln einer essigsauren Lösung von 3-Nitropseudocumenolnitrat mit Zinn und Salzsäure (AUWERS, *B.* 17, 2980). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 166 bis 167° (L., K.); 164—165° (A.). Löst sich in salpetrige Säure haltigem Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Das salzsaure Salz wird durch Eisenchlorid vorübergehend roth gefärbt.

Diacetylderivat $C_{13}H_{17}NO_3 = C_2H_3O_2.C_6H(CH_3)_3.NH(C_2H_3O)$. *B.* Durch Behandeln von Aminopseudocumenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., K., *B.* 17, 886). Das Produkt wird mit Wasser, dann mit wenig Ligroïn gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 184—186°. Sublimirt leicht.

Carbanilamidopseudocumenol $C_{16}H_{16}N_2O = (CH_3)_3.C_6H\langle{}^{O}_{N}\rangle C.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Thiocarbamidopseudocumenol, bei achtstündigem Erhitzen auf 200° von (1 Thl.) Benzolazopseudocumenol mit (2—3 Thln.) CS_2 (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3238). — Breite, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 145°. — Pikrat $C_{16}H_{16}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 197 bis 198°. Schwer löslich in Alkohol.

Thiocarbamidopseudocumenol $C_{10}H_{11}NSO = (CH_3)_3.C_6H\langle{}^{O}_{N}\rangle C.SH$. *B.* Siehe Carbanilamidopseudocumenol (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3238). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 252—253°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig.

Disulfid $C_{20}H_{20}N_2S_2O_2 = (CH_3)_3C_6H\langle{}^{O}_{N}\rangle CS.SC\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H(CH_3)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Natriumthiocarbamidopseudocumenol (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3238). Man lässt 24 Stunden stehen. — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 150—151°. Fast unlöslich in heifsem Alkohol. Kalilauge erzeugt, beim kurzem Kochen, Thiocarbamidopseudocumenol.

10. ***(a)-Cumenol, 1,2,4-Trimethylphenol (6).*** *B.* Aus dem entsprechenden Cumidin $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ mit salpetriger Säure (EDLER, *B.* 18, 630). Beim Schmelzen von 1,2,4-Pseudocumol-6-Sulfonsäure mit Kali (JACOBSEN, *B.* 19, 1219). — Haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95°; Siedep.: 230—231° (i. D.) (J.).

Dibromcumenol $C_9H_{10}Br_2O = (CH_3)_3.C_6Br_2.OH$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152° (EDLER, *B.* 18, 630; JACOBSEN, *B.* 19, 1220).

11. ***Xylocumenol*** $(CH_3)_3.C_6H_2.OH$. *B.* Aus Xylocumidinsulfat und KNO_2 (ENGEL, *B.* 18, 2230). — Flüssig. Siedep.: 216—218°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

12. ***Mesitol, 1,3,5-Trimethylphenol (2)*** $OH.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ und salpetriger Säure (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 59); beim Schmelzen von mesitylensulfonsaurem Kalium mit Kali (B., L., *B.* 8, 250; JACOBSEN, *A.* 195, 268). — Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Siedep.: 219,5° (i. D.) (J.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, o- und wenig p-Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3O.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 200—203° (B., L., *B.* 8, 60).

Brommesitol $C_9H_{11}BrO = OH.C_6HBr(CH_3)_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 80° (B., L.).

Dibrommesitol $C_9H_{10}Br_2O = OH.C_6Br_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesitol, Brom, Eisessig und etwas Jod. Bei Anwendung von Mesitol und feuchtem Brom entsteht Dibrom-m-Xylochinon $C_8H_6Br_2O_2$ (JACOBSEN). — Dibrommesitol bildet Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 150°.

Nitromesitol $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H(NO_2)(CH_3)_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem Nitromesidin mit (1 Mol.) Natriumnitrit und Kochen der Lösung mit verdünnter H_2SO_4 (KNECHT, *A.* 215, 98). — Glänzende, gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 64°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser.

Aminomesitol $C_9H_{13}NO = OH.C_6H(NH_2)(CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von Nitromesitol mit Sn und HCl (KNECHT). — Leicht verharzende Krystalle. — $C_9H_{13}NO.HCl$. Nadeln.

5. Phenole $C_{10}H_{14}O$.

1. ***p-Tertiärbutylphenol, Dimethoäthylphenol (4)*** $(CH_3)_3.C.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Aminoisobutylbenzol mit Natriumnitrit (STUDER, *A.* 211, 242). Beim Erwärmen eines Gemenges von 10 Thln. Phenol, 8 Thln. Isobutylalkohol und 24 Thln. geschmolzenem Chlorzink auf 180° (LIEBMANN, *B.* 14, 1842; 15, 150; vergl. DOBRZYCKI, *J. pr.* [2] 36, 390. Beim Schmelzen von trimethylphenylmethansulfonsaurem Kalium $(CH_3)_3.C.C_6H_4.SO_3K$ mit überschüssigem Kali (SENKOWSKI, *B.* 23, 2418). Aus p-Aminotrimethylphenylmethan und HNO_2 (S.). — Atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Riecht sehr schwach, aber angenehm. Schmelzp.: 99° (ST.); 97,5—98°; Siedep.: 236 bis 238° (L.). Spec. Gew. = 0,9081 bei 113,6°/4°. Mol.-Brechungsvermögen = 76,21 (EYKMAN, *R.* 12, 178). Zerfällt, beim Erhitzen mit P_2O_5, in Isobutylen und Phenol. — $Na.C_{10}H_{13}O$ (bei 140°). Dünne, zerfliefsliche Blättchen (DOBRZYCKI).

Methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3O.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus Anisol, Isobutylbromid (oder Pseudobutylchlorid) und $AlCl_3$ (BAUR, *B.* 27, 1618). — Flüssig. Siedep.: 215,5°; spec. Gew. = 0,9368 bei 27° (STUDER). Siedep.: 221,4—222,4° bei 730,5 mm; spec. Gew. = 0,9439 bei 15° (SENKOWSKI). Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, ein **Dinitroderivat** $C_{10}H_{11}(NO_2)_2O.CH_3$ (glänzende, gelbe Blättchen [aus Alkohol]; Schmelzp.: 100—101°) und dann ein **Trinitroderivat** $C_{10}H_{10}(NO_2)_3.OCH_3$ (gelbe Nadeln; Schmelzp.: 74—75°).

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_2H_5O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 241—242° (LIEBMANN, *B.* 15, 1991). Siedep.: 233—233,6° bei 730,5 mm; spec. Gew. = 0,9331 bei 15° (S.).

Triphosphat $C_{30}H_{39}PO_4 = PO(OC_{10}H_{13})_3$. *B.* Aus Butylphenol und $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* 18, 1700). — Flüssig. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Tetrasilikat $C_{40}H_{52}SiO_4 = Si(OC_{10}H_{13})_4$. *B.* Aus Butylphenol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1692). — Flüssig. Siedep.: 380° bei 120 mm. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 245°; spec. Gew. = 0,999 bei 24° (STUDER).

3-Nitro-p-Butylphenol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).OH$. *B.* Bei 10-stündigem Kochen von 3-Nitro-4-Aminobutylbenzol mit verdünnter Kalilauge (GELZER, *B.* 21, 2947). — Gelbrothe Krystallmasse. Schmelzp.: 95°. Siedep.: 289—290° (i. D.) bei 711 mm. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Dinitrobutylphenol $C_{10}H_{12}N_2O_5 = C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von Butylphenol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (STUDER). — Lange, schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Beim Behandeln mit rauchender HNO_3 entsteht Pikrinsäure (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 98).

Methyläther $C_{11}H_{14}N_2O_5 = C_{10}H_{11}N_2O_5.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 101—102° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 99).

Aethyläther $C_{12}H_{16}N_2O_5 = C_{10}H_{11}N_2O_5.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 95—96° (J.).

2. ***Phenol*** $C_6H_5.C_4H_8.OH$ (?). **Aminophenol** $C_{10}H_{12}(NH_2)(OH)$. *B.* Bei der Reduktion des Additionsproduktes $C_{10}H_{12}.N_2O_3$ von N_2O_3 an Phenylbutylen (TÖNNIES, *B.* 11, 1512). — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

3. ***Methyl-2-Propylphenol (5) (?), Propyl-m-Kresol*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von 10 g m-Kresol, 7 g Propylalkohol und 25 g wasserfreiem Chlormagnesium 8—10 Stunden lang auf 200—210°. Der Röhreninhalt wird mit verdünnter HCl versetzt, das abgeschiedene Oel destillirt und das Destillat mit verdünnter Kalilauge behandelt, in welcher sich das Phenol löst und etwas des Propyläthers $C_{10}H_{13}O.C_3H_7$ ungelöst bleibt (MAZZARA, *G.* 12, 332). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 230—235° bei 734 mm. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_{10}H_{13}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 226° bei 740 mm (M.).

Propyläther $C_{13}H_{20}O = C_{10}H_{13}O.C_3H_7$. *B.* Siehe Darstellung des Propylkresols (M.). — Flüssig. Siedep.: 235—240°.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 239—241° bei 743 mm (M.).

Nitrosopropylkresol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. *B.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 7 g Propylkresol in 1 l Wasser und etwas Kali mit 30 g KNO_2 und fügt allmählich ein Gemisch aus 30 g Eisessig und 180 g Wasser hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst, mit wenig Benzol gewaschen und dann aus Benzol umkrystallisirt (MAZZARA). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 140°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

4. ***Methyl-2²-Methoäthylphenol (5) (?), Isopropyl-m-Kresol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 10 g m-Kresol, 7 g Isopropylalkohol und

20—25 g $MgCl_2$ erst zwei Stunden lang auf 180° und dann 6—8 Stunden lang auf 200°. Man öffnet die Röhren von Zeit zu Zeit, um die gebildeten Gase auszulassen. Der Röhreninhalt wird mit verdünnter HCl versetzt, das abgeschiedene Oel fraktionnirt und der bei 210—260° siedende Antheil mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei Diisopropylkresol ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit HCl übersättigt. Das gefällte Oel fraktionnirt man (MAZZARA, *G.* 12, 505). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 237,7°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_{10}H_{13}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 215—220° (MAZZARA).

Isopropyläther $C_{13}H_{20}O = C_{10}H_{13}O.C_3H_7$. *B.* Entsteht, neben Isopropylkresol und Diisopropylkresol, beim Erhitzen von m-Kresol mit Isopropylalkohol und $MgCl_2$ (MAZZARA). — Flüssig. Siedep.: 230—235°. Wird von HJ in Isopropylkresol und Isopropyljodid zerlegt.

Nitrosoisopropylkresol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. *D.* Man löst 15 g Isopropylkresol und 60 g KNO_2 in 3 l Wasser und setzt, unter Abkühlung auf 0°, ein Gemisch aus 60 g Eisessig und 360 g H_2O hinzu. Der nach einigen Stunden gefällte Niederschlag wird abgepresst und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt (MAZZARA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 165—167°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol. Sehr unbeständig.

5. ***Isocymophenol, 1,3-Methylisopropylphenol (6) (Isocymenol)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. 1,3-isocymol-6-sulfonsaurem Kalium mit 6 Thln. Kali (KELBE, *A.* 210, 40). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 231°. Bleibt bei —25° flüssig. Der Dampf reizt äufserst stark zum Husten. Nicht unbedeutend löslich in Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwache violette Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Cumophenolcarbonsäure und 4-Oxyisophtalsäure (JESURUN, *B.* 19, 1413).

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_{10}H_{13}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 217° (JESURUN, *B.* 19, 1413).

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 224° (JESURUN).

Tribromisocymophenol $C_{10}H_{11}Br_3O = C_3H_7.C_6Br_3(CH_3).OH$. Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 215° und schmilzt unter Zersetzung bei 221—222° (JESURUN, *B.* 19, 1415).

6. ***m-Isopropylcymophenol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Beim Schmelzen der Sulfonsäure des m-Isocymols (das Isocymol aus Campher bereitet) mit Kali (SPICA, *G.* 12, 552). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 227,5—229,5° (kor.); spec. Gew. = 1,00122 bei 0°; = 0,91917 bei 100°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 227,2—229,2° (kor.); spec. Gew. = 0,93866 bei 0°; = 0,85758 bei 100° (SPICA).

7. ***Cymophenol (Carvakrol, 1,4-Methylmethoäthylphenol (2))*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3.OH$. *V.* Im ätherischen Oel von Origanum hirtum (JAHNS, *J.* 1879, 942). Neben Cymol und Terpen im Pfefferkrautöl (von Satureja hortensis (JAHNS, *B.* 15, 816) und von S. montana (HALLER, *Bl.* 37, 411). Findet sich in geringer Menge, neben Phenol, im Oele von Thymus Serpyllum (JAHNS). — *B.* Aus Cymolsulfonsäure und Kali (POTT, *B.* 2, 121; H. MÜLLER, *B.* 2, 130; JACOBSEN, *B.* 11, 1060). Aus 2-Amino-1,4-Methylpropylbenzol und HNO_2 (SEMMLER, *B.* 25, 3353). Bei längerem Kochen von 5 Thln. Campher mit 1 Thl. Jod (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934; vgl. CLAUS, *J. pr.* 25, 264; SCHWEIZER, *J. pr.* 26, 118). $C_{10}H_{16}O + J_2 = C_{10}H_{14}O + 2HJ$. Aus Bromcampher und $ZnCl_2$ (R. SCHIFF, *B.* 13, 1408). Beim Erhitzen von Carvol (Kümmelöl) $C_{10}H_{14}O$ mit glasiger Phosphorsäure oder mit Kalihydrat (VÖLCKEL, *A.* 85, 246; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). — *D.* Durch Schütteln von Origanumöl mit 10 procentiger Natronlauge. Wird dieser Lösung durch Aether völlig entzogen (Trennung des Carvakrols von anderen Phenolen) (JAHNS). — Aus Carvol und 4% $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* 18, 1704). Man kocht 3—4 Stunden lang ein Gemisch aus 50 g Carvol, 50 g käuflichem Kümmelöl und 12 g glasiger Phosphorsäure. Man giefst die noch warme Flüssigkeit ab und fraktionnirt sie, nach dem Filtriren (LUSTIG, *B.* 19, 12). Man kocht 1/4 Stunde lang 50 Thle. salzsaures Carvol mit 1 Thl. festem $ZnCl_2$ und 20 Thln. Eisessig (REYCHLER, *Bl.* [3] 7, 32). — Man destillirt 10 Thle. Chlorcampher mit 1 Thl. $ZnCl_2$ (ETARD, *B.* 26 [2] 492). — Dickflüssiges Oel. Erstarrt bei —20° und schmilzt gegen 0°. Siedep.: 236,5—237° (i. D.); spec. Gew. = 0,9856 bei 15° (JACOBSEN). Siedep.: 119° bei 16 mm; spec. Gew. = 0,9782 bei 20°. Mol. Brechungsvermögen = 46,83 (SEMMLER; vgl. EYKMAN, *R.* 12, 177). Mol.-Verbrennungswärme = 1354,82 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 319). Giebt mit P_2S_5 Cymol, sowie Thiocarvakrol. P_2O_5 erzeugt Propylen und o-Kresol (?). Wird durch Eisenchlorid zu Dicarvakrol $C_{20}H_{24}(OH)_2$ oxydirt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid

grün gefärbt (JAHNS). Mit PCl_5 entsteht Chlorcymol. Mit HJ und Phosphor (bei 235°) entsteht $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 162—168°) neben $C_{10}H_{16}$ (?) (BAMBERGER, BERLÉ, *B.* 24, 3211). Bei der Oxydation von carvakrylschwefelsaurem oder carvakrylphosphorsaurem Kalium mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht p-Oxyisopropylsalicylsäure $OH.C_3H_6.C_6H_3(OH).CO_2H$. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Isooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ gebildet. — $Na.C_{10}H_{13}O$. Krystallpulver, erhalten durch Eintragen von Natrium in eine Ligroïnlösung von Carvakrol.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 216,8°; spec. Gew. = 0,9543 bei 0°, = 0,8704 bei 100° (PISATI, PATERNÒ, *B.* 8, 71). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Nitro-m-Methoxylpropylbenzoësäure $CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_3H_7).CO_2H$.

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_2H_5O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 235° (LUSTIG, *B.* 19, 13).

Carvakrylphosphorsäure $C_{10}H_{13}O.PO(OH)_2$. Das Salz $K_2(C_{10}H_{13})PO_4 + 5H_2O$ krystallisirt, aus kalter, alkoholischer Lösung, in grofsen, silberglänzenden Blättern (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3310). Es löst sich leicht in Wasser und in absolutem Alkohol.

Tricarvakrylphosphat $C_{30}H_{39}PO_4 = PO(OC_{10}H_{13})_3$. Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 71,5—72° (JAHNS, *B.* 15, 818). Schmelzp.: 75°; siedet nicht unzersetzt im Vakuum (KREYSLER, *B.* 18, 1704). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tetracarvakrylsilikat $C_{40}H_{52}SiO_4 = Si(OC_{10}H_{13})_4$. Flüssig. Siedep.: 380—390° bei 118 mm (HERTKORN, *B.* 18, 1694).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 245,8° (bei 758 mm); spec. Gew. = 1,0107 bei 0° (PISATI, PATERNÒ).

Carvakroxylessigsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Carvakrol und Chloressigsäure, in Gegenwart von Alkalien (SPICA, *G.* 10, 345). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 149°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Flache Prismen. — $Pb.\bar{A}$. Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallisirt aus Alkohol in koncentrisch vereinigten Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Prismen.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3.C_2H_5$. Wird, beim Abkühlen, fest und schmilzt bei etwa 100°. Siedep.: 289° (SPICA).

Amid $C_{12}H_{15}O_2.NH_2$. Schmelzp.: 67—68° (SPICA).

α-Carvakroxylpropionsäure $C_{13}H_{18}O_3 = C_{10}H_{13}O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Carvakrol, α-Chlorpropionsäure und Kalilauge (von 50%) (SCICHILONE, *G.* 12, 49). — Prismen. Schmelzp.: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Carvakrylphenylcarbamidsäureester $C_{17}H_{19}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{13}$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 134—135° (GOLDSCHMIDT, *B.* 26, 2086).

Benzosulfonsäureester $C_{16}H_{18}SO_3 = C_6H_5.SO_2.OC_{10}H_{13}$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—56° (GEORGESCU, *B.* 24, 417).

5-Bromkarvakrol $C_{10}H_{13}BrO = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).OH$. *B.* Beim Behandeln von Bromcymidin mit HNO_2 (MAZZARA, *G.* 16, 194). — Flüssig. Nicht destillirbar.

3,5-Dibromkarvakrol $C_{10}H_{12}Br_2O = CH_3.C_6HBr_2(C_3H_7).OH$. *B.* Aus 50 g Carvakrol gelöst in 50 g Eisessig, und 107 g Brom, gelöst in 120 g Eisessig (MAZZARA, PLANCHER, *G.* 19, 471). — Oel. Beim Behandeln mit HNO_3 entsteht Dinitrocarvakrol.

Nitrosocarvakrol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. *D.* In eine eiskalte Lösung von 50 g Carvakrol in 15 g NaOH (gelöst in wenig Alkohol) tröpfelt man 35 g Isoamylnitrit und verdunstet den Alkohol an der Luft (MAZZARA, PLANCHER, *G.* 21 [2] 155). — Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 153° (PATERNÒ, CANZONERI, *B.* 12, 383). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Bromnitrosocarvakrol $C_{10}H_{12}BrNO_2 = C_3H_7.C_6HBr(NO)(CH_3).OH$. *B.* Beim allmählichen Versetzen bei 0° von 10 g Nitrosocarvakrol (gelöst in 100 g Eisessig) mit 8,2 g Brom (gelöst in 40 g Eisessig) (MAZZARA, *G.* 19, 337). — Citronengelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 166—168°. Liefert, bei der Reduktion, ein **Bromaminocarvakrol**, das bei 60—61° schmilzt und von Eisenchlorid zu Bromthymochinon (Schmelzp.: 48°) oxydirt wird.

Nitrocarvakrol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).OH$. *D.* Aus Nitrosocarvakrol mit Alkali und rothem Blutlaugensalz (PATERNÒ, CANZONERI). — Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 77—78°. Kaum löslich in Wasser.

3,5-Dinitrocarvakrol $C_{10}H_{12}N_2O_5 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(C_3H_7).OH$. *B.* Wie Dinitrothymol (MAZZARA, *G.* 20, 185). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp: 117°.

Acetat $C_{12}H_{14}N_2O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(C_3H_7).OC_2H_3O$. Rhomboëder (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—73° (MAZZARA, PLANCHER, *G.* 21 [2] 157).

Aminocarvakrol $C_{10}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *B.* Aus Nitrosocarvakrol und Zinnchlorür (PATERNÒ, CANZONERI). — Leicht veränderlich. Schmelzp.: 304° — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Röthliche, sehr lösliche Nadeln. Zersetzt sich gegen 250° ohne Schmelzung.

3,5-Diaminocarvakrol $C_{10}H_{16}N_2O = (NH_2)_2.C_6H(CH_3,C_3H_7).OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Dinitrocarvakrol mit Sn und HCl (MAZZARA, *G.* 20, 186). — Amorph. Erweicht gegen 190°. Schwer löslich in Ligroïn.

Acetaminoäthenylaminocarvakrol $C_{14}H_{18}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H(CH_3,C_3H_7)\langle{N \atop O}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 210° von salzsaurem Diaminocarvakrol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MAZZARA, *G.* 20, 428). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 190—192°.

Diacetaminoäthenylaminocarvakrol $C_{16}H_{20}N_2O_3 = N(C_2H_3O)_2.C_6H(CH_3,C_3H_7)\langle{N \atop O}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus dem Monoacetylderivat $C_{14}H_{18}N_2O_2$ und Essigsäureanhydrid bei 180° (MAZZARA, PLANCHER, *G.* 21 [2] 156). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—125°.

Bromaminocarvakrol $C_{10}H_{14}BrNO = C_3H_7.C_6HBr(NH_2)(CH_3).OH$. *B.* Aus Bromnitrosocarvakrol mit Sn + HCl (MAZZARA, *G.* 19, 337); aus Nitrosocarvakrol und rauch. HBr bei 100° (MAZZARA, *G.* 21 [2] 379). — Gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 136—137°.

Kümmelöl (Carvol) $C_{10}H_{14}O = C_3H_7.C\langle{CH:CH \atop CH.CO}\rangle CH.CH_3$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 491) $= {CH_3.CH.CH.CH.CH_2 \atop CO.CH.CH.CH.CH_3}$ (COLLIE, *B.* 25, 1114). *V.* Neben Carven $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°), im Kümmelöl (durch Destillation der Samen von Carum Carvi mit Wasser) (VÖLCKEL, *A.* 85, 246). Im ätherischen Dillöl (aus den Samen von Anethum graveolens) (NIETZKI, *N. Handb. d. Chem.* 2, 986). Im Oel der Mentha viridis (?) (GLADSTONE, *J.* 1863, 548). — *D.* Man behandelt Schwefelwasserstoffcarvol mit verdünntem alkoholischen Kali bei gewöhnlicher Temperatur (VARRENTRAPP, *Handwörterb. d. Chem.* 4, 686; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). — Flüssig. Siedep.: 224,5—225° (KEKULÉ, FLEISCHER). Spec. Gew. = 0,953 bei 15° (VÖLCKEL). Siedep.: 227—228° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,7866 bei 228°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 562). Mol.-Verbrennungswärme = 1374,75 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 322). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 623. Giebt mit P_2S_3 Cymol und mit P_2S_5 Thiocarvakrol. Geht, beim Destilliren über festem Kali oder fester Phosphorsäure, in das isomere Carvakrol über. Die Einwirkung der Phosphorsäure ist eine überaus heftige, und wendet man deshalb nur rohes Kümmelöl an (K., F.). Leitet man Carvol über erhitzten Zinkstaub, so entstehen ein bei 130° siedender Kohlenwasserstoff (verschieden von dem Carven des Kümmelöls, s. Kümmelöl) und Cymol $C_{10}H_{14}$ (ARNDT, *B.* 1, 204). Verbindet sich nicht direkt mit Phenylcarbonimid. Mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydrocarveol $C_{10}H_{18}O$. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 200° entsteht Hydrocarvylamin $C_{10}H_{19}N$. Bei der Oxydation durch Chamäleonlösung entsteht, neben anderen Verbindungen, ein indifferenter Körper $C_{10}H_{12}O_5$ (Schmelzpunkt: 125°; destillirt im Vakuum unzersetzt, leicht löslich in Wasser) (WALLACH, *A.* 275, 156). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Carvol und Acetessigester entsteht die Verbindung $C_{14}H_{20}ClO_4.C_2H_5$. Liefert mit Hydroxylamin Isonitrosoterpen und mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{16}H_{20}N_2$.

$C_{10}H_{14}O.HCl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Carvol (VARRENTRAPP). — Nicht destillirbares Oel (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 488). Liefert mit Hydroxylamin Hydrochlorcarvoxim $C_{10}H_{15}Cl:N.OH$ (s. Terpentinöl) und mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl:N_2H.C_6H_5$.

$C_{10}H_{14}OHBr$. Dickes Oel (G., K., *B.* 20, 2071). Schmelzp.: 32° (BAEYER, *B.* 27, 811). Verliert schon bei 50° heftig HBr. Liefert, mit Hydroxylamin, Hydrobromcarvoxim und, mit überschüssigem NH_3O (oder mit alkoholischem Kali) Isocarvoxim (s. Terpentinöl). Zerfällt, bei der Destillation, in HBr, Carvol und Carvakrol. Methylalkoholisches Kali erzeugt Eucarvol $C_{10}H_{14}O$. Aehnlich wirken alkoholisches Kali und Natriumacetat.

Schwefelwasserstoffcarvol $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$. *D.* Der über 190° siedende Antheil des Kümmelöls wird mit dem gleichen Volumen Alkohol übergossen, der vorher mit H_2S gesättigt und dann mit NH_3 versetzt ist (VARRENTRAPP). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in H_2S und Carvol. Geht bei längerem Behandeln mit H_2S, in alkoholischer Lösung, in eine harzige Verbindung $(C_{10}H_{14}S)_2.H_2S$ über (s. Thiocarvakrol).

Verbindung $C_{16}H_{25}ClO_4 = C_9H_{15}Cl:C(OH).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch aus Carvol und Acetessigester (GOLDSCHMIDT,

KISSER, *B.* 20, 489). Man fällt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, verdunstet die entwässerte ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit Ligroïn, löst ihn dann in wenig heifsem Benzol und fällt durch Ligroïn. — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 146°. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{21}ClN_2 = C_{10}H_{15}Cl:N_2H.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Carvolhydrochlorid mit Phenylhydrazin (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 489). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 137°.

Verbindung $C_{16}H_{20}N_2 = C_{10}H_{14}N.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Carvol mit Phenylhydrazinacetat (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 1578). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106° (G., K.); 109—110° (BAEYER, *B.* 27, 811).

Eucarvol $C_{10}H_{14}O = CH_3.C\langle{}^{CO.CH_2}_{CH.CH}\rangle C.C_3H_7$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von Hydrobromcarvol in absol. Alkohol mit einer Lösung von 1 Thl. Kali in 2 Thln. Holzgeist, so lange noch ein Niederschlag von KBr entsteht (BAEYER, *B.* 27, 812). Man giefst in eiskalte, verd. H_2SO_4, hebt die Aetherschicht ab, wäscht sie mit $NaHCO_3$ und verdunstet sie. Den Rückstand destillirt man mit etwas $BaCO_3$ im Dampfstrome. — Oel. Siedep.: 210—215°; 104—105° bei 25 mm. Spec. Gew. = 0,948 bei 20°/4°. Optisch-inaktiv. Geht, bei einstündigem Kochen, in Carvakrol über. Beim Kochen mit konc. methylalkoholischem Kali entsteht eine unbeständige blaue Färbung. Bei der Reduktion mit Natrium (und Alkohol) entsteht ein bei 217—219° siedendes **Dihydrocarvol**.

Das **Oxim** schmilzt bei 106°.

8. ***Thymol, 1,4-Methylmethoäthylphenol (3)*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).OH$. *V.* Im Thymianöl (durch Destillation des frischen Krautes von Thymus vulgaris mit Wasser), neben Thymen $C_{10}H_{16}$ (DOVERI, *A.* 64, 374) und Cymol $C_{10}H_{14}$ (LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 148). Neben Cymol und einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172—175°), im Oele der Samen von Ptychotis ajowan (einer ostindischen Umbellifere) (HAINES, *J.* 1856, 622); H. MÜLLER, *B.* 2, 130); die Samen geben, bei der Destillation mit Wasser, 5—6% Oel (STENHOUSE, *A.* 98, 307). Im ätherischen Oel von Monarda punctata, das ganz wie das Thymianöl zusammengesetzt ist (ARPPE, *A.* 58, 41). Neben wenig Carvacrol im Oele von Thymus Serpyllum (JAHNS, *B.* 15, 819). Im Quendelöl (FEBVE, *J.* 1881, 1028). — *B.* Beim Behandeln von Cymidin $C_3H_7.C_6H_2(NH_2).CH_3$ [aus Nitrocymylenchlorid $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHCl_2$ dargestellt] mit salpetriger Säure (WIDMANN, *B.* 15, 170). — *D.* Man schüttelt Thymianöl mit Natronlauge, hebt das ungelöste Thymen u. s. w. ab und fällt die Lösung mit Salzsäure. Das gefällte Thymol wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Krystallisirt monoklin (MILLER, *A.* 93, 269) oder hexagonal (MILLER, *A.* 98, 310). Schmelzpunkt: 50° (MENSCHUTKIN, *Ж.* 10, 387); 51,5° (STOHMANN). Siedep.: 231,8°; spec. Gew. = 0,9401 bei 65,5°; 0,9941 bei 0° (flüssig); Ausdehnung $V = 1 + 0,0_3 84369.t + 0,0_6 26625.t^2 + 0,0_8 35937.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 46). Spec. Gew. = bei t° (im flüssigen Zustande) $= 0,94994 - 0,0_3 73269.(t - 49,3) - 0,0_5 1739.(t - 49,3)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 260). Spec. Gew. = 0,96895 bei 24,4/4°; 0,92838 bei 77,3°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 5, 84. Erstarrungswärme bei 17° = —3,77 Cal.; Mol.-Verbrennungswärme (flüssig) = 1353,75 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 320). Molek. Brechungsvermögen = 76,95 (EYKMAN, *R.* 12, 177). Riecht stark nach Thymian. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; löslich bei 15° in 1200 Thln. und in 900 Thln. siedenden Wassers. Zerfällt mit P_2O_5 in Propylen C_3H_6 und m-Kresol. Bei der Destillation des Aluminiumsalzes $Al(OC_{10}H_{13})_3$ werden ebenfalls Propylen und m-Kresol erhalten und daneben m-Kresyläther $(C_7H_7)_2O$ und die Verbindung $C_{15}H_{14}O$ (siehe m-Kresol) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 11). Mit P_2S_5 entsteht Cymol (FITTICA, *A.* 172, 305). PCl_3 liefert Chlorcymol. Beim Destilliren von Thymol mit Braunstein und verd. H_2SO_4 entsteht Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$. Wird von neutralen Eisenoxydlösungen zu Dithymol $C_{20}H_{24}(OH)_2$ oxydirt. Saure Eisenlösungen wirken nicht ein. Salpetrige Säure erzeugt, in Gegenwart von Vitriolöl, Thymolchroïn (s. S. 774). Beim Schmelzen mit Kali werden 4 Säuren gebildet: m-Oxybenzoësäure, Oxyterephtalsäure, Thymooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ und eine zweibasische Säure $C_{10}H_{10}O_5$ (BARTH, *B.* 11, 1571). Thymooxycuminsäure entsteht auch bei der Oxydation von thymylschwefelsaurem oder thymolphosphorsaurem Kalium mit alkalischer Chamäleonlösung. Bei anhaltendem Erhitzen mit Chlorjod zerfällt Thymol in Perchlorbenzol, CCl_4 und C_2Cl_6 (RUOFF).

Reaktionen des Thymols (ROBBERT, *J. Th.* 1881, 109). Eine wässerige Thymollösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und giebt mit Bromwasser nur eine milchige Trübung. Versetzt man eine wässerige Thymollösung erst mit ½ Vol. Eisessig und dann mit 1 Vol. Vitriolöl und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit rothviolett. Diese äufserst empfindliche Reaktion gelingt übrigens nur bei Abwesenheit von Substanzen, welche von Vitriolöl zersetzt und gefärbt werden. Die rothe Lösung zeigt ein breites Absorptions-

band bei E und ein schwächeres und schmäleres bei D (spektralanalytischer Nachweis von Thymol) (WOLFF, *Fr.* 22, 96). Reaktionen des Thymols: HIRSCHSOHN, *Fr.* 22, 574; BORNTRÄGER, *Fr.* 29, 573.

Quantitative Bestimmung des Thymols: mit Jod wie bei Phenol (MESSINGER, VORTMANN, *B.* 23, 2754). $C_{10}H_{14}O_4 + 4J + 2NaOH = C_{10}H_{12}J_2O + 2NaJ + 2H_2O$.

$Na.C_{10}H_{13}O$. — Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit $Hg(NO_3)_2$ einen violettgrünen Niederschlag $C_{10}H_{13}.Hg(OH)$ (LALLEMAND). — $Al(C_{10}H_{13}O)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9).

Thymolchloral $C_{10}H_{14}O.C_2HCl_3O$. Schmelzp.: 130—134° (MAZZARA, *G.* 13, 272).

Methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 216,7°. Spec. Gew. = 0,954 bei 0° (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32). Siedep.: 216,2°; spec. Gew. = 0,9531 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_381994.t + 0,0_514318.t^2 + 0,0_940695.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 47). Mol.-Verbrennungswärme = 1524,571 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 26).

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_2H_5O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 226,9°; spec. Gew. = 0,9334 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_388198.t + 0,0_510447.t^2 + 0,0_964014.t^3$ (PINETTE, 243, 48). Mol.-Verbrennungswärme = 1680,142 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 26). Zerfällt bei 360—400° allmählich in Thymol und Aethylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1820).

Normalpropyläther $C_{13}H_{20}O = C_3H_7O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 243°; spec. Gew. = 0,9276 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_387204.t + 0,0_66697.t^2 + 0,0_823798.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 48).

Normalbutyläther $C_{14}H_{22}O = C_4H_9O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 258,3°; spec. Gew. = 0,9230 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_384593.t + 0,0_651462.t^2 + 0,0_826463.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 48).

Isoamyläther $C_{15}H_{24}O = C_5H_{11}O.C_{10}H_{13}$. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 242 bis 243° (i. D.) bei 746,5 mm; spec. Gew. = 0,90346 bei 14°/4°; Brechungsvermögen: COSTA, *G.* 19, 496.

Normalheptyläther $C_{17}H_{28}O = C_7H_{15}O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 306,7°; spec. Gew. = 0,9097 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_382073.t + 0,0_626518.t^2 + 0,0_827282.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 49).

Normaloktyläther $C_{18}H_{30}O = C_8H_{17}O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 319,8°; spec. Gew. = 0,9026 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_374073.t + 0,0_510460.t^2 + 0,0_867513.t^3$ (PINETTE, *A.* 243, 49).

Methylenäther $C_{21}H_{28}O_2 = CH_2(OC_{10}H_{11})_2$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und $C_{10}H_{11}O.Na$ (ARNHOLD, *A.* 240, 203). — Schmelzp.: 50°; siedet unzersetzt oberhalb 360°; spec. Gew. = 0,979 bei 50°.

Aethylenäther $C_{22}H_{30}O_2 = C_2H_4(OC_{10}H_{13})_2$. *D.* Durch Kochen von Thymol mit alkoholischem Kali und Aethylenbromid (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 99°.

Thymolphosphorsäure $C_{10}H_{15}PO_4 = (OH)_2.PO.OC_{10}H_{13}$. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids $Cl_2PO_2.C_{10}H_{13}$ (s. u.) mit Wasser (DISCALZO, *G.* 15, 279). — Flüssig. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt, bei der Destillation, in Thymol und HPO_3. — $Ba.C_{10}H_{13}PO_4 + 4H_2O$. Blättchen. Mäfsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zerfällt, in der Wärme, leicht in Thymol und Baryumphosphat.

Chlorid $Cl_2.PO_2.C_{10}H_{13}$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von (1 Mol.) Thymol mit (1 Mol.) $POCl_3$ (DISCALZO, *G.* 15, 278). Man destillirt das Produkt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 246—249° bei 300 mm. Destillirt an der Luft nicht ganz unzersetzt bei 280—285°.

Dithymylphosphorsäure $C_{20}H_{27}PO_4 = OH.PO(OC_{10}H_{13})_2$. *B.* Durch Behandeln des Chlorids $Cl.PO(OC_{10}H_{13})_2$ (s. u.) mit Wasser (KREYSLER, *B.* 18, 1705; DISCALZO, *G.* 15, 280). Aus Trithymylphosphat $PO_4(C_{10}H_{13})_3$ und alkoholischem Kali (DISCALZO). — Unlöslich in Wasser, wenig löslich in NH_3, leicht in Soda. — $Na.C_{20}H_{26}PO_4$ (KREYSLER, *B.* 18, 1705). Nadeln, schmilzt bei 74°; lost sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Sehr feine Nadeln. Schmeckt sehr bitter. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 0,197 Thle. Salz. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{20}H_{26}ClPO_3 = ClPO(OC_{10}H_{13})_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von (2 Mol.) Thymol mit (1 Mol.) $POCl_3$. Das Produkt wird im Vakuum destillirt (DISCALZO, *G.* 15, 280). — Flüssig. Siedep.: 330—340° bei 320 mm.

Trithymylphosphat $PO_4(C_{10}H_{13})_3$. *B.* Aus (4 Mol.) Thymol und (1 Mol.) PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 59°.

Tetrathymylsilikat $C_{40}H_{52}SiO_4 = Si(OC_{10}H_{13})_4$. *B.* Aus Thymol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1693). — Lange Prismen (aus $CHCl_3$ oder CS_2). Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 450°; 340—345° bei 69,5 mm. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 244,7° bei 757,4 mm; spec. Gew. = 1,009 bei 0° (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32).

Aethylthymylcarbonat $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5O.CO_2.C_{10}H_{13}$. *D.* Man übergiefst Thymolnatrium (dargestellt durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Thymol und Natron im Wasserstoffstrome, schliefslich auf 200°) mit überschüssigem Chlorameisensäureester (A. RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 504). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Siedep.: 259—262°. Mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, beim Erhitzen mit festem Phenolnatrium auf 200°: Thymol, Phenetol und Natriumsalicylat. $(C_{10}H_{13})CO_3(C_2H_5) + 2C_6H_5O.Na = C_{10}H_{14}O + C_6H_5O.C_2H_5 + C_7H_4O_3.Na_2$.

Dithymylcarbonat $C_{21}H_{26}O_3 = CO_3(C_{10}H_{13})_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Aethylthymylcarbonat auf 300° (BENDER, *B.* 19, 2268). Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine wässerige Lösung von Thymolnatrium (A. RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 505). — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 48° (R.); 60° (B.). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 170—180°, in Thymol und Natriumcarbonat. Beim Erhitzen mit Phenolnatrium auf 180 bis 190° entstehen Thymol und etwas Salicylsäure.

Carbamat $C_{11}H_{15}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$. Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Chlorameisensäurephenylester (gebildet durch Einleiten von $COCl_2$ in eine wässerige Lösung von Thymolnatrium) (A. RICHTER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heifsem Alkohol.

Phenylcarbamidsäurethymylester $C_{17}H_{19}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Thymol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 320). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Zerfällt, bei der Destillation, in Phenylcarbonimid und Thymol.

Thymolallophanat $C_{12}H_{16}N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Thymol (GATTERMANN, *A.* 244, 44). — Warzenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 190°.

Thymoxylessigsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen von 15 g geschmolzenem Thymol mit 10 g Chloressigsäure und 30 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,34) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 159). — Lange Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 148°. Destillirt nicht ganz unzersetzt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether.

Salze: SPICA, *G.* 10, 342. — $Ba.(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. — $Pb.\bar{A}_2$. Käsiger Niederschlag, der beim Trocknen gummiartig wird und sich oberhalb 100° zersetzt. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3.C_2H_5$. Bleibt bei 0° flüssig. Siedep.: 290° (SPICA).

Amid $C_{12}H_{15}O_2.NH_2$. Schmelzp.: 96—97° (SPICA). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

α-Thymoxylpropionsäure $C_{13}H_{18}O_3 = {CH_3 \atop C_3H_7}\!\!>\!C_6H_3.O.CH\!\!<\!{CH_3 \atop CO_2H}$. *D.* Man trägt allmählich 150 g Kalilösung (von 50%) in ein Gemisch von 20 g Thymol und 20 g α-Chlorpropionsäure ein (SCICHILONE, *G.* 12, 50). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. — Das Baryumsalz ist ein amorphes, in Wasser äufserst lösliches Pulver. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

Trithymylcyanurat $(C_{11}H_{13}NO)_3 = (CN.O.C_{10}H_{13})_3$. *B.* Aus Natriumthymol und Cyanurchlorid (OTTO, *B.* 20, 2239). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig; unlöslich in Wasser.

2,6-Dichlorthymol $C_{10}H_{12}Cl_2O = C_3H_7.C_6HCl_2(CH_3).OH$. *B.* Beim Kochen von Dichlorthymolglykuronsäure mit H_2SO_4 (von 5%) (BLUM, *H.* 16, 518). — Gelbes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dichlorthymolglykuronsäure $C_{16}H_{22}Cl_2O_8 = C_{10}H_{11}Cl.O.CH(OH).[CH.OH]_4.CO_2H$. *B.* Man versetzt Harn von Kranken, denen Thymol eingegeben wurde, mit 1/3 Vol. koncentrirter HCl und ebensoviel einer verdünnten Lösung von NaClO und lässt 4 Tage stehen (BLUM, *H.* 16, 515). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Für die Lösung von 1,139 g in 14,84 g Alkohol ist $[\alpha]_D = -66° 11'$. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Dichlorthymol und Glykuronsäure. — $Ba(C_{16}H_{21}Cl_2O_8)_2$ (getrocknet). Krusten.

Trichlorthymol $C_{10}H_{11}Cl_3O = C_3H_7.C_6Cl_3(CH_3).OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Thymol (LALLEMAND) — Schiefrhombische Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 61°. Zersetzt sich gegen 180°. Wenig löslich in Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit konc. H_2SO_4 auf 100°, in eine isomere Modifikation über, die bei 45° schmilzt und bei 250° ohne Zersetzung überdestillirt.

Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$ (oder $C_{10}H_{11}Cl_5O$) (?). *B.* Bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf Thymol, am Lichte (LALLEMAND). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Zerfällt bei 200° in HCl, Propylen und Trichlorkresol.

Bromthymol $C_{10}H_{13}BrO = C_3H_7.C_6H_2Br(CH_3).OH$. a. ***2-Bromderivat.*** *B.* Aus der entsprechenden Bromthymolsulfonsäure und verdünnter HCl bei 150° (CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] 43, 347). — Flüssig. Siedep.: 240°.

Aethyläther $C_{12}H_{17}BrO = C_{10}H_{12}BrO.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Brom-5-Aminothymoläthyläther mit Aethylnitrit (MAZZARA, VIGHI, *G.* 19, 336). — Flüssig.

b. ***6-Bromderivat.*** *B.* Das Benzoat entsteht beim Bromiren von Thymolbenzoat (MAZZARA, *G.* 18, 516). Man tröpfelt 26 g Brom (gelöst in 26 g Eisessig) in eine abgekühlte Lösung von 25 g Thymol in 50 ccm Eisessig, gieſst dann allmählich in eine koncentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und krystallisirt den erhaltenen und abgepressten Niederschlag aus Ligroïn um (PLANCHER, *G.* 23 [2] 76). — Groſse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Liefert mit PBr_5 3-6-Dibromcymol.

Methyläther $C_{11}H_{15}BrO = C_{10}H_{12}BrO.CH_3$. Flüssig (MAZZARA).

Phosphat $C_{30}H_{36}Br_3PO_4 = PO_4(C_{10}H_{12}Br)_3$. *B.* Aus 6-Bromthymol und PCl_5 (PLANCHER, *G.* 23 [2] 70). — Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 94—95°.

Acetat $C_{12}H_{15}BrO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{12}Br$. Flüssig (M.).

2,6-Dibromthymol $C_{10}H_{12}Br_2O = CH_3.C_6HBr_2(C_3H_7).OH$. **Methyläther** $C_{11}H_{14}Br_2O = C_{10}H_{14}Br_2.OCH_3$. Bleibt bei —18° flüssig (PELLACANI, *G.* 22 [2] 583).

Aethylenäther $C_{22}H_{26}Br_4O_2 = C_2H_4(O.C_{10}H_{11}Br_2)_2$. Glänzende Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 151—153° (PELLACANI).

Acetat $C_{14}H_{14}Br_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{11}Br$. Bleibt bei —18° flüssig (P.).

Pentabromthymol $C_{10}H_9Br_5O$ (?). *B.* Aus Thymol und überschüssigem Brom, an der Sonne (LALLEMAND).

6-Jodthymol $C_{10}H_{13}JO = C_3H_7.C_6H_2J(CH_3).OH$. *B.* Beim Eintragen von (8,5 g) festem Jod in eine kalte Lösung von (5 g) Thymol in (6 ccm) koncentrirtem Ammoniak + (2 ccm) Alkohol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] 39, 290). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in Alkohol. Vitriolöl erzeugt Thymolsulfonsäure. Mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit $FeCl_3$ entsteht Thymochinon. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrothymol.

Aethyläther $C_{12}H_{17}JO = C_{10}H_{12}J.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 52° (W., K.). Etwas löslich in heiſsem Wasser und Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Ligroïn.

Pikryläther $C_{16}H_{14}JN_3O_7 = C_{10}H_{12}JO_2.C_6H_2(NO_2)_3$. Krystallbüschel (aus Eisessig). Schmelzp.: 155° (W., K.).

Acetat $C_{12}H_{16}JO_2 = C_{10}H_{13}JO.C_2H_3O$. Dünne, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 71° (WILLGERODT, KORNBLUM).

6-Nitrosothymol (Thymochinonoxim) $C_{10}H_{13}NO_2$ =

```
         CO
        /  \
      HC    C.C3H7
  CH3.C     CH
        \  /
        C:N.OH
```

. *B.* Aus Thymol und HNO_2 (R. SCHIFF, *B.* 8, 1500). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thymochinon mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2061). — *D.* 40 g Thymol werden in 27 g verdünnter Kalilauge gelöst, dazu die Lösung von 40 g Kaliumnitrit in 18—20 l Wasser gegeben und endlich 60 g koncentrirte H_2SO_4, gelöst in 1 l Wasser, zugegossen. Den Niederschlag krystallisirt man aus Benzol um, löst ihn dann in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt aus $CHCl_3$ um (R. SCHIFF, *B.* 8, 1500). LIEBERMANN, ILINSKI (*B.* 18, 3194) versetzen die Lösung von 25 g $NaNO_2$ in 9 l H_2O mit der Lösung von 75 g H_2SO_4 in 1 l H_2O und dann mit der Lösung von 50 g Thymol in $^1/_2$ l H_2O und 35 g KOH. — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, unter geringer Zersetzung bei 155—156°, und bei raschem Erhitzen bei 160—162° (WIDMANN, *B.* 15, 171; LIEBERMANN, *B.* 10, 78). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Aether. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Die Alkalisalze werden durch CO_2 zerlegt. Wird von einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali zu Nitrothymol oxydirt. Mit koncentrirter HNO_3 entsteht Dinitrothymol. Leitet man salpetrige Säure in die, mit HCl versetzte, ätherische Lösung, so wird salzsaures Diazothymol gefällt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man Aminothymol (vgl. LIEBERMANN, *B.* 10, 77). Kalte, rauchende Salzsäure bewirkt allmählich Spaltung in Dichlorthymochinon und Chloraminothymol (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2315). $2C_{10}H_{13}NO_2 + 5HCl = C_{10}H_{10}Cl_2O_2 + OH.C_{10}H_{11}Cl(NH_2).HCl + NH_4Cl + H_2O$.

6-Nitrothymol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).OH$. *B.* Aus 6-Nitrosothymol mit rothem Blutlaugensalz und Kali (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). Beim Erwärmen einer wässerigen Thymolsulfonsäurelösung mit Salpetersäure auf höchstens 50° (Darstellung: LIEBERMANN, *B.* 10, 612). — Sehr dünne, bläulich fluorescirende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 137° (SCH.); 140° (L.). — Das Ammoniak- und das Kaliumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser.

2,6-Dinitrothymol $C_{10}H_{12}N_2O_5 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(C_3H_7).OH$. *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Thymolsulfonsäure mit Salpetersäure (LALLEMAND). Durch Behandeln von Nitrosothymol mit koncentrirter Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). Entsteht auch beim Behandeln von Bromthymol mit konc. HNO_3 (MAZZARA, *G.* 19, 68). — *D.* Man verfährt nach LALLEMAND; löst das rohe, ölige Dinitrothymol in NH_3 und zerlegt das auskrystallisirende Ammoniaksalz durch eine Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261). — Krystallisirt. Schmelzp.: 55°. Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol oder Aether. Beim Erhitzen des Aethyläthers mit alkoholischem NH_3 auf 180° entsteht Dinitrocymidin.

Salze: LIEBERMANN, *B.* 10, 611. — $K.C_{10}H_{11}N_2O_5$. Lange, gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser (LALLEMAND). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangerothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (E., L.). — $Ag.\bar{A}$. Citronengelber Niederschlag.

Aethyläther $C_{12}H_{16}N_2O_5 = C_2H_5O.C_{10}H_{11}(NO_2)_2$. *D.* Aus dem Kaliumsalz mit Alkohol und Aethyljodid bei 140—150° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1218). — Monokline (?) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetat $C_{12}H_{14}N_2O_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{11}(NO_2)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85° (MAZZARA, *G.* 20, 145).

2,5,6-Trinitrothymol $C_{10}H_{11}N_3O_7 = C_3H_7.C_6(NO_2)_3(CH_3).OH$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Dinitrothymol mit Salpeterschwefelsäure (LALLEMAND). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 111°.

Methyläther $C_{11}H_{13}N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_{10}(NO_2)_3$. *D.* Man löst Thymolmethyläther in koncentrirter H_2SO_4 und tröpfelt die Lösung in rauchende Salpetersäure (ATCHERLEY, *Z.* 1871, 415). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser.

Bromnitrosothymol $C_{10}H_{12}BrNO_2 = C_3H_7.C_6HBr(NO)(CH_3).OH$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Nitrosothymol (MAZZARA, DISCALZO, *G.* 16, 196). — Goldglänzende, lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 135°.

Bromnitrothymol $C_{10}H_{12}BrNO_3 = C_3H_7.C_6HBr(NO_2)(CH_3).OH$. a. ***2-Brom-6-Nitrothymol (?)***. *B.* Aus 6-Nitrothymol, gelöst in Eisessig, und Brom (M., D., *G.* 16, 196). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100—101°.

b. ***6-Brom-2-Nitrothymol***. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 10 g 6-Bromthymol im Eisessig mit 3,31 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) (MAZZARA, *G.* 18, 519; 19, 62). — Grofse, gelbe Prismen. Schmelzp.: 107—108°. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nelbe Nadeln.

Aethyläther $C_{12}H_{16}BrNO_3 = C_{10}H_{11}BrNO_3.C_2H_5$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 67—69° (MAZZARA, *G.* 19, 64).

6-Aminothymol $C_{10}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *B.* Aus 6-Nitrosothymol mit Zinn und Salzsäure (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — Sehr unbeständig. Bräunt sich rasch. Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$, mit Brom aber quantitativ Thymochinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 172). Beim Erhitzen mit Chloranil und Eisessig entsteht ein rother Farbstoff $C_{30}H_{38}N_2O_3$ (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2316). — $C_{10}H_{13}(NH_2)O.HCl$. Kleine Krystalle. Zersetzt sich bei 210—215° unter Braunfärbung.

2,6-Diaminothymol $C_{10}H_{16}N_2O = (NH_2)_2.C_6H(CH_3, C_3H_7).OH$. **Diacetylderivat** $C_{14}H_{20}N_2O_3 = [NH(C_2H_3O)]_2.C_6H(CH_3, C_3H_7).OH$. *B.* Entsteht, neben höher acetylirten Produkten, beim Erhitzen von überschüssigem, salzsaurem Diaminothymol mit Essigsäureanhydrid auf 160° (MAZZARA, *G.* 20, 425). — Schuppen. Schmelzp.: 260—262°. Löslich in verd. Kalilauge.

Triacetylderivat $C_{16}H_{22}N_2O_4 = N(C_2H_3O)_2.C_{10}H_{11}(OH).NH.C_2H_3O$ (?). *B.* Wie das Diacetylderivat (MAZZARA). — Schuppen. Schmelzp.: 238—240°. Löst sich in Kalilauge, dabei in das Diacetylderivat übergehend.

Tetracetylderivat $C_{18}H_{24}N_2O_5 = [N(C_2H_3O)_2]_2.C_{10}H_{11}.OH$. *B.* und *Verhalten* wie beim Triacetylderivat (MAZZARA). — Schmelzp.: 216—220°.

Pentacetylderivat $C_{20}H_{26}N_2O_6 = [N(C_2H_3O)_2]_2.C_6H(CH_3, C_3H_7).O.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Diaminothymol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MAZZARA, *G.* 20, 418). — Glänzende Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 184—186°. Zerfällt oberhalb 200° in Essigsäureanhydrid und das Aethenylderivat $C_{16}H_{20}N_2O_3$.

Diacetylaminoäthenylaminothymol $C_{16}H_{20}N_2O_3 = N(C_2H_3O)_2.C_6H(CH_3,C_3H_7)\langle{}^{N}_{O}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Pentacetylderivates $C_{20}H_{26}N_3O_6$ (s. o.) oberhalb 200° (MAZZARA, *G.* 20, 421). $C_{20}H_{26}N_2O_6 = C_{16}H_{20}N_2O_3 + (C_2H_3O)_2O$. — Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—94°. Wird von verd. HCl in das Derivat $C_{14}H_{18}N_2O_2$ übergeführt.

Acetylaminoäthenylaminothymol $C_{14}H_{18}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H(CH_3,C_3H_7)\langle{}^{N}_{O}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Diacetylderivates $C_{16}H_{20}N_2O_3$ mit HCl; beim Erhitzen von salzsaurem Diaminothymol mit Essigsäureanhydrid auf 210° (MAZZARA, *G.* 20, 423). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 132—134°. Reichlich löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Aether und Ligroïn. Verbindet sich mit Essigsäureanhydrid bei 200° wieder zu dem Derivat $C_{16}H_{20}N_2O_3$.

Chloraminothymol $C_{10}H_{14}ClNO = C_3H_7.C_6HCl(NH_2)(CH_3).OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, neben gechlortem Thymochinon, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid mit 4—5 Vol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 175). $C_{10}H_{12}NClO + 3HCl = C_{10}H_{14}ClNO.HCl + Cl_2$. Das ausgeschiedene Salz wird, durch Aether, von den beigemengten Chlorthymochinonen befreit. Beim Stehen von Nitrosothymol mit konc. HCl (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2315). — Grofse Nadeln oder Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 100,5° (A.); 102—103° (S.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether. Löst sich leicht in kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe. Verändert sich sehr leicht an der Luft. Erzeugt in salzsaurer Lösung, mit Chlorkalk, Chlorthymochinonchlorimid. Beim Erhitzen mit Chloranil und Eisessig entsteht ein rother Farbstoff $C_{30}H_{35}Cl_3N_2O_3$ (SUTKOWSKI). — $C_{10}H_{14}ClNO.HCl$. Nadeln oder Prismen; löslich in Alkohol. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Salzsäure gefällt. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt in Nadeln.

2-Brom-5-Aminothymol $C_3H_7.C_6HBr(NH_2)(CH_3).OH$. **Aethyläther** $C_{12}H_{18}BrNO = C_{10}H_{13}BrNO.C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Bromnitrothymoläthyläther mit Sn und HCl (MAZZARA, VIGHI, *G.* 19, 335). — Oelig. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 200—201°.

6-Brom-2-Aminothymol $C_{10}H_{14}BrNO = C_3H_7.C_6HBr(NH_2)(CH_3).OH$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht, neben Bromthymochinon, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure (ANDRESEN). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Bromnitrothymol mit Sn und HCl (MAZZARA, DISCALZO, *G.* 16, 196; MAZZARA, *G.* 19, 64). Beim Behandeln von Bromthymochinon-Monoxim mit salzsaurem $SnCl_2$ (KEHRMANN, *B.* 22, 3267). — Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 94—95°. Liefert, mit salpetriger Säure, ein bei 48° schmelzendes Bromthymochinon. Färbt sich an der Luft rasch intensiv violett. — $C_{10}H_{14}BrNO.HBr$. Nadeln.

Triacetylderivat $C_{16}H_{20}BrNO_4 = C_3H_7.C_6HBr(CH_3)(O.C_2H_3O).N(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Bromaminothymol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (MAZZARA, *G.* 19, 66). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Thymolfarbtsoff $C_{30}H_{38}N_2O_4$ = **Thymolchroïn** $C_{40}H_{52}N_2O_5 = O\langle{}^{[N.C_6H_2(CH_3,C_3H_7).OH]_2}_{[N.C_6H_2(CH_3,C_3H_7).OH]_2}$. *B.* Man mischt 10 g Thymol mit 30 g konc. H_2SO_4 und giebt 40 g einer Lösung von salpetriger Säure in konc. H_2SO_4 hinzu (LIEBERMANN, *B.* 7, 1100). Man fällt mit Wasser, behandelt den Niederschlag mit Benzol, verdunstet die Benzollösung und entfernt aus dem Rückstande, durch Destillation mit Wasser, Thymol (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 252). Entsteht auch beim Vermischen von Nitrosothymol mit Thymol und Vitriolöl (BR., CH.). — Dunkelviolettes Harz. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol mit rother Farbe.

Tetracetylderivat $C_{48}H_{60}N_2O_9 = C_{40}H_{48}N_2O_5(C_2H_3O)_4$. *B.* Aus Thymolchroïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 130° (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21. 253). — Braune, amorphe Masse. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Farbstoff aus Thymol, Glycerin und H_2SO_4 (Thymolglycereïn): REICHL, *J.* 1880, 621.

Aminothymolsulfonsäure $C_{10}H_{15}NSO_4 = C_3H_7.C_6H(NH_2)(SO_3H)(CH_3).OH$. *B.* Entsteht, neben einem anderen krystallinischen Körper, beim Uebergiefsen von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit einer konc. Natriumdisulfitlösung (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 193). — Lange Nadeln oder Prismen.

9. ***1,3-Diäthylphenol (4) (?)*** $C_6H_3(C_2H_5)_2.OH$. *B.* Beim Schmelzen von 1,3-Diäthylbenzolsulfonsäure mit Kali (VOSWINKEL, *B.* 21, 2830). — Flüssig. Siedep.: 225°. Wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt.

10. ***1,4-Diäthylphenol (2)*** $(C_2H_5)_2.C_6H_3.OH$. *B.* Beim Schmelzen von 1,4-Diäthylbenzolsulfonsäure mit Kali (VOSWINKEL, *B.* 22, 317). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 126—127° bei 17 mm.

11. ***Aethyl-p-Xylenol, 1,4-Dimethyl-2-Aethylphenol*** $C_2H_5.C_6H_2(CH_3)_2.OH$. *B.* Durch Schmelzen von äthyl-p-xylolsulfonsaurem Kalium mit KOH (STAHL, *B.* 23, 990). — Schmelzp.: 37°; Siedep.: 245°. Wird durch $FeCl_3$ intensiv grün gefärbt.

12. ***Prehnitenol, 1,2,3,4-Tetramethylphenol*** $(CH_3)_4.C_6H.OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Amino-1,2,3,4-Tetramethylbenzol mit NHO_2 (LIMPACH, *B.* 21, 645). Aus 1,2,3,4-tetramethylbenzolsulfonsaurem Narium und Kali (TÖHL, *B.* 21, 907). — Lange Nadeln (aus Ligroïn oder wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 80—81° (L.); 86—87° (T.) Siedep.: 248—250° (L.); 266° (i. D.) (T.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn. Wird durch Fe_2Cl_6 nicht gefärbt.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56—57° (TÖHL, *B.* 21, 907).

Brom-1,2,3,4-Tetramethylphenol $C_{10}H_{13}BrO = (CH_3)_4.C_6Br.OH$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 151° (TÖHL, *B.* 21, 907).

13. ***Isodurenol, 1,2,3,5-Tetramethylphenol*** $(CH_3)_4.C_6H.OH$. *B.* Beim Schmelzen von isodurolsulfonsaurem Natrium mit KHO (JACOBSEN, *B.* 15, 1854). — Grobkrystallinische Masse. Schmelzp.: 108°. Wird von Eisenchlorid, in wässeriger Lösung, gar nicht gefärbt; in alkoholischer Lösung entsteht aber eine schwach gelbgrüne Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, eine Oxyisodurylsäure $C_{10}H_{12}O_3$.

14. ***1,2,4,5-Tetramethylphenol (Durenol)*** $(CH_3)_4.C_6H.OH$. *B.* Beim Schmelzen von durolsulfonsaurem Natrium mit KOH (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2843). — Grofse, flache Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 117°; Siedep.: 249—250° (i. D.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Bromdurenol $C_{10}H_{13}BrO$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Durenol (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2844). — Lange, glasglänzende Prismen (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrodurenol $C_{10}H_{13}(NO_2)O$. *B.* Beim Eintragen von Durenol in eiskalte Salpetersäure (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2844). — Schmelzp.: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

15. ***Tetramethylphenol*** $(CH_3)_4.C_6H.OH$. *B.* Beim Behandeln von Aminotetramethylbenzol $(CH_3)_4.C_6H.NH_2$ mit salpetriger Säure (HOFMANN, *B.* 17, 1916). — Krystalle. Schmelzp.: 80—81°. Liefert, beim Destilliren mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4, ein Chinon.

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 15 Thln. Aminotetramethylbenzol mit 10 Thln. Schwefelsäure, 150 Thln. Alkohol und 8.5 Thln. KNO_2 (HOFMANN, *B.* 17, 1917). — Flüssig. Siedep.: 236—237°.

6. Phenole $C_{11}H_{16}O$.

1. ***p-Isoamylphenol, 1³-Methobutylphenol (4)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol, Isoamylalkohol und $ZnCl_2$ auf 180° (LIEBMANN, *B.* 14, 1844. Man verfährt wie bei der Darstellung des Isobutylphenols, wäscht das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser und löst es dann in Natronlauge. Durch Einleiten von Wasserdampf entfernt man den gleichzeitig entstandenen Isoamylphenyläther, fällt hierauf mit HCl und fraktionnirt das gefällte Phenol. Entsteht auch beim Behandeln von Aminoisoamylbenzol mit salpetriger Säure (CALM, *B.* 15, 1646). Bei zweitägigem Stehen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Phenol und Isoamylen mit dem zehnfachen Vol. einer Mischung aus (1 Vol.) Vitriolöl und (9 Vol.) Eisessig (KÖNIGS, *B.* 23, 3145). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 92—93°; Siedep.: 248—250° (L.); 255° (KREYSLER, *B.* 18, 1701).

Methyläther $C_{12}H_{18}O = C_{11}H_{15}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 216—217° (KREYSLER, *B.* 18, 1711).

Aethyläther $C_{13}H_{20}O = C_{11}H_{15}O.C_2H_5$. Siedep.: 259—261° (LIEBMANN, *B.* 15, 1990).

Triphenisamylphosphat $C_{33}H_{45}PO_4 = PO(OC_{11}H_{15})_3$. Zähflüssiges Oel. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt (KREYSLER, *B.* 18, 1701). Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn.

Tetraphenisamylsilikat $C_{44}H_{60}SiO_4 = Si(OC_{11}H_{15})_4$. Flüssig. Siedep.: 390—397° bei 118 mm (HERTKORN, *B.* 18, 1692).

2. ***1,¹1¹-Dimethopropylphenol*** $CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.C_6H_4.OH$. *B.* Durch Erhitzen von 100 Thln. Phenol mit 90 Thln. 2-Methyl-2-Butanol und 240 Thln. $ZnCl_2$ auf 180° (FISCHER

Grützner, *B.* 26, 1646). — Lange, glänzende Nadeln und Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 93—94°; Siedep.: 265—267°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. $FeCl_3$ erzeugt keine Färbung. — $Na.C_{11}H_{15}O$. Schuppen.

Methyläther $C_{12}H_{18}O = C_{11}H_{15}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 240—241° (F., Gr.). Sehr beständig gegen Oxydationsmittel.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_{11}H_{15}$. Flüssig. Siedep.: 264—266° (F., Gr.).

3. ***5-Pseudobutyl-o-Kresol, Methyl-3¹-Dimethoäthylphenol(6)*** $(CH_3)_3C.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Aus salzsaurem 6-Amino-3-Isobutyltoluol und $NaNO_2$ (Effront, *B.* 17, 2324). Aus o-Kresol, Pseudobutylchlorid und $ZnCl_2$ (Baur, *B.* 27, 1615). Beim Schmelzen von 1,3-Pseudobutyltoluol-6-Sulfonsäure mit Kali (Baur). — Gelbliche, dicke Flüssigkeit. Siedep.: 235—237°.

Methyläther $C_{12}H_{18}O = C_{11}H_{15}O.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von $^1/_5$—$^1/_{10}$ Thl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 Thln. m-Kresolmethyläther und 1 Thl. Isobutylbromid (Baur, *B.* 27, 1617). — Flüssig. Siedep.: 222—224°.

Trinitropseudobutylkresol $C_{11}H_{13}N_3O_7 = C_4H_9.C_6(NO_3)_3(CH_3).OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von Pseudobutylkresol, gelöst in Eisessig, in stark gekühlte Salpetersäure (Baur, *B.* 27, 1614). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°.

Methyläther $C_{12}H_{15}N_6O_7 = C_{11}H_{12}N_3O_7.CH_3$. Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 69—70° (Baur).

4. ***ω-Diäthyl-p-Kresol, 1¹-Aethopropylphenol(4)*** $(C_2H_5)_2.CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthyldiphenylolmethan $(C_2H_5)_2.C(C_6H_4.OH)_2$ mit konc. HCl, im Rohr, auf 110°; bei 24stündigem Erhitzen auf 100° eines Gemisches aus Diäthylketon, Phenol und HCl (spec. Gew. = 1,19) (Dianin, *Ж.* 23, 537). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 79,5—80°; Siedep.: 253° bei 773,5 mm. Wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt.

5. ***Pentamethylphenol*** $(CH_3)_5.C_6.OH$. *B.* Aus Aminopentamethylbenzolsulfat und KNO_2 (Hofmann, *B.* 18, 1826). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°; Siedepunkt: 267°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Natronlauge erst beim Erwärmen.

Methyläther $C_{12}H_{18}O = C_{11}H_{15}O.CH_3$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64° (Hofmann, *B.* 18, 1827). Leicht löslich in Alkohol.

7. Phenol $C_{12}H_{18}O$.

Methyläther (Panicol). *V.* In der Hirse (Kassner, *B.* 20 [2] 558; 21 [2] 840; 22 [2] 506). — Krystalle. Schmelzp.: 285°. Wird durch CrO_3 (+ Essigsäure) zu Panicolsäure $CH_3O.C_{10}H_{13}(CO_2H)_2$ oxydirt.

8. Phenole $C_{13}H_{20}O$.

1. ***Dipropyl-m-Kresol*** $(C_3H_7)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Entsteht, neben Propylkresol, beim Erhitzen von m-Kresol mit Propylalkohol und $MgCl_2$ (Mazzara, *G.* 12, 510). — *D.* Wie bei Diisopropylkresol.

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 255—260° (M.).

2. ***Diisopropyl-m-Kresol*** $[(CH_3)_2.CH]_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Entsteht, neben Isopropylkresol, beim Erhitzen von m-Kresol mit Isopropylalkohol und $MgCl_2$ (Mazzara, *G.* 12, 508). — *D.* Siehe Isopropylkresol. Der in verdünnter Kalilauge unlösliche Antheil des Reaktionsproduktes wird fraktionnirt und dadurch Isopropylkresolisopropyläther vom Diisopropylkresol getrennt. — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 251°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löslich in konc. Kalilauge, unlöslich in verdünnter.

Methyläther $C_{14}H_{22}O = C_{13}H_{19}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 242—245° (M.).

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{19}$. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 25 bis 260° (M.).

3. ***Dipropyl-p-Phenolmethan, 1¹-Propobutylphenol(4)*** $(C_3H_7)_2.CH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei 48stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Butyron $(C_3H_7)_2CO$ mit 4 Thln. Phenol und 3 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) (Dianin, *Ж.* 23, 540). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70—71°; Siedep.: 281° bei 777,6 mm.

Methyläther $C_{14}H_{22}O = C_{13}H_{19}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 267—268°; spec. Gew. = 0,9349 bei 0°/4° (Dianin).

9. 1¹-Methoheptylphenol(4), Methylhexyl-p-Phenylolmethan $C_{14}H_{22}O = CH_3.CH(C_6H_{13}).C_6H_4.OH$.

B. Bei zweisägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Methylhexyl-

keton mit 4 Thln. Phenol und 3 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,2) (DIANIN, Ж. 23, 543). — Flüssig.

10. Phenole $C_{15}H_{24}O$.

1. ***Cynanchol.*** *V.* Im Milchsafte von Cynanchum acutum L. (BUTLEROW, *A.* 180, 349). — *D.* Der Milchsaft scheidet sich, beim Stehen, in eine wässerige Flüssigkeit und in ein weiches Harz. Letzteres wird aus Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93%) trennt sich das rohe Cynanchol in Cynanchocerin und Cynanchin (HESSE, *A.* 192, 183).

Cynanchocerin krystallisirt in platten Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, warmem Alkohol. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und völlig unlöslich in Alkalien und koncentrirten Säuren.

Cynanchin bildet breite, cholesterinähnliche Blätter. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Das (rohe) Cynanchol giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Seine Unlöslichkeit in Alkalien deutet auf Abwesenheit der HO-Gruppe. Beim Erhitzen mit konc. HJ auf 100° entsteht ein in Kali unlösliches Harz.

2. ***Paracatol*** $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{15}H_{26}O$ (?). *V.* Im flüchtigen Oele der Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 79). — Flüssig. Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 0,9262 bei 15°. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D$ = —11,87° bei 15°. Dampfdichte = 6,17 (ber. = 7,18). Absorbirt lebhaft Brom.

3. ***6-Isoamylthymol, Methyl-2³-Methobutyl-4¹-Methoäthylphenol(5)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C_6H(OH)(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 4tägigem Schütteln von 1 Thl. Thymol mit (1 Mol.) Isoamylen und einem erkalteten Gemisch aus 1,8 Thln. Vitriolöl und 10 Thln. Eisessig (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3892). — Monokline (HAUSHOFER, *B.* 24, 3893) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76,5°; Siedep.: 275° bei 716 mm. Schwer löslich in überschüssiger Natronlauge (von 15%) (Trennung von Thymol). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

11. p-Hexadekylphenol $C_{22}H_{38}O = C_{16}H_{33}.C_6H_4.OH$.

B. Beim Erhitzen des Salzes $C_{16}H_{33}.C_6H_4.SO_3Na$ mit KOH auf 250° (KRAFFT, *B.* 19, 2984). — Geruchlose Krystalle. Schmelzp.: 77,5°; Siedep.: 260—261° bei 16 mm.

Aethyläther (Hexadekylphenetol) $C_{24}H_{42}O = C_{16}H_{33}.C_6H_4.OC_2H_5$. Seideglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 43—44° (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3181). Liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure, p-Aethoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$.

12. p-Methylhexadekylphenol $C_{23}H_{40}O = C_{16}H_{33}.C_6H_3(CH_3).OH$.

B. Bei anhaltendem Schmelzen von p-methylhexadekylbenzolsaurem Natrium mit KOH (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* 21, 3183). — Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 62°; Siedep.: 267—268° bei 15 mm.

Aethyläther $C_{25}H_{44}O = C_{16}H_{33}.C_6H_3(CH_3).O.C_2H_5$. Schmelzp.: 26,5—27° (KRAFFT, GÖTTIG).

13. Oktadekylphenol $C_{24}H_{42}O = C_{18}H_{37}.C_6H_4.OH$.

B. Bei 10—12stündigem Erhitzen des Salzes $C_{18}H_{37}.C_6H_4.SO_3Na$ mit 8 Thln. KOH auf 250—270° (KRAFFT, *B.* 19, 2985). — Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°; Siedep.: 277° bei 15 mm.

C. Thiophenole $C_nH_{2n-6}S$, Sulfide und Selenide.

Die Phenole gehen, beim Behandeln mit P_2S_5, in Thiophenole über (KEKULÉ, *Z.* 1867, 193). Die Reaktion ist aber keine glatte, denn es entstehen gleichzeitig Sulfide und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Glatter erfolgt die Bildung der Thiophenole durch Reduktion der Sulfonsäurechloride der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (VOIGT, *A.* 119, 142). $C_6H_5.SO_2Cl + 6H = C_6H_5.SH + 2H_2O + HCl$. Man stellt zu diesem Zweck, zunächst aus dem Sulfonsäurechlorid und Zinkstaub, ein sulfinsaures Zinksalz dar und trägt dieses, unter Abkühlen (s. Phenyldisulfid), in ein Gemisch von Zink und Salzsäure ein. Man erhält Thiophenol gemengt mit Disulfid. Durch Zinkstaub führt man nun letzteres in Thiophenolzink über, säuert mit HCl an und destillirt im Dampfstrome (OTTO, *B.* 10, 940). Thiophenole entstehen auch durch Behandeln der Diazoderivate der aromatischen Basen mit alkoholischem Kaliumsulfid (KLASON, *B.* 20, 350).
$C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N + K_2S = KS.C_6H_4.SO_3K + N_2$.

Am leichtesten gewinnt man die Thiophenole durch Versetzen von Diazosalzen mit Xanthogensäuresalzen (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 185). $C_6H_5.N_2Cl + KS.CS.OC_2H_5 = N_2 + KCl + C_6H_5.S.CS.OC_2H_5$. Den gebildeten Xanthogensäureester zerlegt man durch Kochen mit alkoholischem Kali. $C_6H_5.S.CS.OC_2H_5 + 2KHO = C_6H_5.SK + KS.CO_2.C_2H_5 + H_2O$.

Die Thiophenole sind übelriechende, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten oder krystallisirte Körper. Sie sind unlöslich in Wasser und schwerer als Wasser. Der Wasserstoff des HS-Restes kann leicht durch Metalle, besonders schwere Metalle, vertreten werden. Die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Durch gelinde Oxydationsmittel — und ebenso durch Vitriolöl — werden die Thiophenole in Sulfide und Disulfide übergeführt. $2C_6H_5(SH) + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O + SO_2$. Die Lösung eines Thiophenols in alkoholischem Ammoniak geht, schon beim Stehen an der Luft, rasch in Disulfid über. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden die Disulfide wieder zu Thiophenole reducirt.

α-Ketonsäuren verbinden sich direkt mit Thiophenolen. $CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.SH = CH_3.C(OH,S.C_6H_5).CO_2H$. Diese unbeständigen Verbindungen werden durch HCl leicht zersetzt, unter Bildung von Kondensationsprodukten. $2CH_3.C(OH,S.C_6H_5).CO_2H = CH_3.C(S.C_6H_5)_2.CO_2H + CH_3.CO.CO_2H + H_2O$. β- und γ-Ketonsäuren liefern mit Thiophenolen nur Verbindungen dieser Form. $CH_3.CO.CH_2.C_2H_5 + 2C_6H_5.SH = CH_3.C(S.C_6H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Diese Derivate zeigen eine verschiedene Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren. Sie nehmen natürlich direkt Sauerstoff auf (beim Behandeln mit $KMnO_4$).

Thiophenole und Sulfide können durch direkte Anlagerung von Schwefel an die Carbüre C_nH_{2n-6} dargestellt werden, indem man letztere, in Gegenwart von Chloraluminium, mit Schwefel auf 75—80° erhitzt (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 437). $C_6H_6 + S = C_6H_5(SH)$ und $2C_6H_6 + S = (C_6H_5)_2S + H_2S$.

Sulfide lassen sich am leichtesten darstellen durch Eintröpfeln eines Diazosalzes in eine auf 60—70° erwärmte Lösung eines Thiophenols in Natronlauge (ZIEGLER, *B.* 23, 2471). $C_6H_5.SH + NaOH + C_6H_5.N_2Cl = (C_6H_5)_2S + NaCl + N_2 + H_2O$.

Die Sulfide R_2S werden durch Chromsäuregemisch oder $KMnO_4$ in Sulfone R_2SO_2 übergeführt. $(C_6H_5)_2S + O_2 = (C_6H_5)_2SO_2$. Wendet man hierbei ein gemischtes Sulfid an (Aether eines Thiophenols), so entsteht ein gemischtes Sulfon: $C_2H_5.S.C_6H_5 + O_2 = C_2H_5.SO_2.C_6H_5$. Namentlich die Oxydation der Sulfide, in eisessigsaurer Lösung, durch $KMnO_4$ eignet sich besonders zur Darstellung von Sulfonen (OTTO, *B.* 13, 1275). Sulfone entstehen auch: 1. beim Behandeln der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Schwefelsäureanhydrid oder mit SO_3HCl. — $2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$; 2. beim Erhitzen der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_3H$ mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und P_2O_5 (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 116). $C_6H_5.SO_3H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$; 3. beim Versetzen der Sulfonsäurechloride mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). $C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + HCl$; 4. durch Erhitzen von Sulfoncarbonsäuren oder durch Kochen dieser Säuren mit wenig überschüssigem Alkali (OTTO, *B.* 18, 160). $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H = C_6H_5.SO_2.CH_3 + CO_2$. [Die eben genannten Sulfoncarbonsäuren erhält man durch Oxydation von alkylirten Thioglykolsäuren ($C_6H_5.S.CH_2.CO_2H + O_2 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$) oder durch Behandeln eines Gemisches einer gechlorten Fettsäure und einer Sulfinsäure mit (2 Mol.) Alkali. $CH_2Cl.CO_2H + C_6H_5.SO_2H + 2KOH = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2K + KCl + H_2O$.] 5. Die Sulfone entstehen auch aus benzolsulfinsaurem Alkali und Alkyljodiden. $C_6H_5.SO_2K + C_2H_5J = C_6H_5.SO_2.C_2H_5 + KJ$.

Die Sulfone sind fest, kaum löslich in Wasser und verflüchtigen sich nur bei hoher Temperatur. Sie sind indifferent, sehr beständig und werden von Alkalien und (gewöhnlichen) Säuren nicht angegriffen. Selbst Chlor und PCl_5 sind, bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Einwirkung, und nur beim Erhitzen erfolgt eine Zersetzung des Moleküls: $(C_6H_5)_2SO_2 + Cl_2 = C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_5Cl$.

Die Disulfide $(C_nH_{2n-7})_2S_2$ gehen, beim Behandeln mit koncentrirter Salpetersäure, in Sulfonsäure über. Alkoholisches Kaliumsulfid führt die Disulfide in Thiophenole zurück. $(C_6H_5)_2S_2 + 2K_2S = 2C_6H_5.SK + K_2S_2$.

Durch Behandeln der Thiophenole mit ClS entstehen Tetrasulfide. $2C_6H_5.SH + 2SCl = (C_6H_5)_2S_4 + 2HCl$. Diese Tetrasulfide entstehen auch bei längerem Einleiten von H_2S in koncentrirte, erwärmte alkoholische Lösungen von Sulfinsäuren. $2C_6H_5.SO_2H + 3H_2S = (C_6H_5)_2S_4 + 4H_2O + S$. Die Tetrasulfide zerfallen, bei der Behandlung mit Alkalien, Metallen u. s. w., in Schwefel und Disulfide.

Substituirte Thiophenole erhält man durch Reduktion der substituirten Sulfonsäurechloride. $C_6H_4Cl.SO_2Cl + H_6 = C_6H_4Cl.SH + 2H_2O + HCl$. Ein anderes Verfahren ihrer Bildung besteht im Behandeln von Chlor- oder Bromnitroderivaten der Kohlenwasserstoffe mit alkoholischem Schwefelkalium (oder Schwefelammonium). Befindet sich

nämlich eine Nitrogruppe in unmittelbarer Nähe eines Chlor-, Brom-, Jodatomes, oder einer anderen Nitrogruppe, so wirkt — sobald im Ganzen drei Atome Wasserstoff im Benzolkern durch negative Radikale oder Elemente vertreten sind — der Schwefelwasserstoff nicht **reducirend**, sondern substituirend ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 75).

$$C_6H_2ClH(NO_2)Cl + H_2S = C_6H_2ClH(NO_2).SH + HCl.$$
$$C_6(HCl)_2H(NO_2) + 3H_2S = C_6(HCl)_2H(NH_2) + 2H_2O + 3S.$$

Aminothiophenole werden durch Behandeln der Säurechloride $C_nH_{2n-8}(NO_2).SO_2Cl$ mit Zinn und Salzsäure bereitet. Die Aminothiophenole zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit der sie, wie die Aminophenole, in Anhydroverbindungen übergehen.

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{SH} + CH_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{NH.CHO}_{SH} + H_2O = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH + 2H_2O.$$

Diese Anhydroverbindungen entstehen auch, in kleinen Mengen, beim Kochen der Säureanilide mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 13, 1223). $C_6H_5.NH(CHO) + S = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH + H_2O$. Sie entstehen auch bei der Oxydation von Thioaniliden durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSEN, *B.* 19, 1069). $CH_3.CS.NH.C_6H_5 + O = CH_3.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4 + H_2O$. Thiocarbonylderivate von o-Aminothiophenolen entstehen beim Erhitzen von Senfölen mit Schwefel auf 230° (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1402). $C_6H_5.N.CS + S = C_6H_4\langle{}^{NH}_{S}\rangle CS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.SH$. Es sind aromatisch riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die sich mit Säuren verbinden, deren Salze aber schon durch Wasser zersetzt werden. Von Mineralsäuren werden sie nicht zerlegt, beim Schmelzen mit Kali zerfallen sie aber in Aminothiophenole und Säure (HOFMANN, *B.* 13, 8). Salpetrige Säure verwandelt diese Aminothiophenole in Diazokörper, welche bei 200—250° in Stickstoff und ein Sulfid $(C_nH_{2n-8}S)_2$ (s. Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$) zerfallen. $NH_2.C_6H_4.SH + HNO_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle N + 2H_2O$ und $2C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle N = C_6H_4.S.S.C_6H_4 + 2N_2$.

Aminoderivate von Sulfiden erhält man durch Erhitzen von Basen mit Schwefel $2C_6H_5.NH_2 + S_2 = S(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2S$. Diese Körper entstehen auch bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf (tertiäre) Basen. $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2SOCl_2 = S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2Cl + 3HCl$.

1. Thiophenol (Phenthiol) $C_6H_6S = C_6H_5.SH$. *B.* Bei der trockenen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium, neben Benzol, Phenylsulfid und Sulfobenzid (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194; STENHOUSE, *A.* 149, 248). Setzt man Zinkstaub zu einem heifsen Gemisch von Benzol und Chlorschwefel SCl, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Beim Destilliren des Produktes gehen Thiophenol, Phenyldisulfid und Diphenylensulfid $(C_6H_4)_2S_2$ über (SCHMIDT, *B.* 11, 1173). Diese Produkte entstehen auch beim Kochen eines Gemenges von Benzol, ClS und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 530). Entsteht, neben Phenylsulfid und Phenylensulfid $(C_6H_4S)_2$, beim Kochen von Benzol mit Schwefel und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 17, 437). Bei der trockenen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium mit KHS (STADLER, *B.* 17, 2080). — *D.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von (20 g) Aethylxanthogensäurephenylester mit (15 g) Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 187). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 172,5° (STENHOUSE). Spec. Gew. = 1,078 bei 24° (VOIGT). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Erzeugt auf der Haut ein Brennen. Die Lösung von Thiophenol in Vitriolöl wird beim Erhitzen kirschroth und dann blau (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 321) (ebenso verhält sich Phenyldisulfid, aber nicht Merkaptan $C_2H_5.SH$ und Phenylsenföl). Geht durch Oxydationsmittel, sowie durch SO_3HCl und Benzolsulfonsäure, in Phenyldisulfid über. Mit Acetylchlorid erhält man einen Essigsäureester, mit Benzoylchlorid einen Benzoësäureester. Beim Erhitzen mit Aetzkali entsteht Phenol (RODERBURG, *B.* 6, 669). Thiophenol verbindet sich direkt mit Chloral, mit ein und zwei Mol. Ketonsäuren. α-Ketonsäuren (Brenztraubensäure, Benzoylameisensäure) verbinden sich mit 1 Mol. Thiophenol, ohne Wasserabgabe und — in Gegenwart von HCl — mit zwei Mol. Thiophenol, unter Verlust von 1 Mol. H_2O. Die letzteren Derivate sind sehr beständig gegen Alkalien und Säuren. β- und γ-Ketonsäuren verbinden sich mit Thiophenol nur unter Wasseraustritt. Die Derivate der β-Ketonsäuren sind beständig gegen Säuren, unbeständig gegen Alkalien; jene der γ-Ketonsäuren sind beständig gegen Alkalien, aber unbeständig gegen Säuren (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1796). — $Hg(C_6H_5S)_2$. Farblose, haarfeine Nädelchen (aus absolutem Alkohol) (VOIGT). — $C_6H_5S.HgCl$. *D.* Durch Mischen alkoholischer Lösungen von Thiophenol und $HgCl_2$ (V.). — Blättchen. — $Pb(C_6H_5S)_2$. Gelber, krystallinischer Nieder

schlag (V.). Zerfällt bei der Destillation in PbS und Phenylsulfid. — Das Kupfersalz ist ein blassgelber Niederschlag, der an feuchter Luft in CuO und Phenyldisulfid übergeht. — $Ag.C_6H_5S$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag.

Verbindung mit Chloral $C_2HCl_3O.C_6H_6S$. *B.* Beim Zusammenbringen der Komponenten (BAUMANN, *B.* 18, 886). — Große, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 52—53°. Zerfällt in höherer Temperatur in seine Bestandtheile. Unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol. Alkalien bewirken Spaltung in Thiophenol, $CHCl_3$ und Ameisensäure.

Methylphenylsulfid $C_7H_8S = CH_3.S.C_6H_5$. *B.* Aus $(C_6H_5S)_2Pb$ und CH_3J (OBERMEYER, *B.* 20, 2926). — Flüssig. Siedep.: 187—188°.

Methylphenylsulfon $C_7H_8SO_2 = C_6H_5.SO_2.CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure, Natriumäthylat und Methyljodid bei 100°; entsteht auch aus Benzolsulfinsäure, Natriumäthylat und Methylenjodid bei 180° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 254). Die Salze der Phenylsulfonessigsäure zerfallen, beim Erhitzen auf 100—120°, in Carbonate und Methylphenylsulfon; das Kaliumsalz schon beim Kochen mit Kalilauge (OTTO, *B.* 18, 156). $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_7H_8SO_2$. — Große monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 511) Tafeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 88°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigäther; unlöslich in kaltem Wasser.

Chlormethylphenylsulfon $C_7H_7ClSO_2 = C_6H_5.SO_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Eindampfen der wässerigen Lösung von (1 Mol.) dichloressigsaurem Natrium und (1 Mol.) benzolsulfinsaurem Natrium (R. OTTO, *J. pr.* [2] 40, 527). $2CHCl_2.CO_2Na + 2C_6H_5.SO_2.Na + H_2O = 2C_7H_7ClSO_2 + CO_2 + 2NaCl + Na_2CO_3$. Entsteht auch aus Dichlormethylphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.CHCl_2$ mit Natriumäthylat; aus benzolsulfinsaurem Natrium und CH_2Cl_2 (OTTO). — Blättchen (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird, in saurer Lösung, durch nascirenden Wasserstoff zu Methylphenylsulfon, in alkalischer Lösung zu Benzolsulfinsäure reducirt. Bei Abschluss von Wasser wirkt Natrium nicht ein. Silberoxyd wirkt, in Gegenwart von Alkohol, bei 140° nicht ein.

Dichlormethylphenylsulfon $C_7H_6Cl_2SO_2 = C_6H_5.SO_2.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ (R. OTTO, *J. pr.* [2] 40, 540). — Monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 541) Prismen. Schmelzpunkt: 59°. Giebt, bei achttägigem Erhitzen, mit Natriumäthylat, Chlormethylphenylsulfon und Benzolsulfonsäure.

Brommethylphenylsulfon $C_7H_7BrSO_2 = CH_2Br.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von Phenylsulfonessigsäure (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 541). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und CH_2Br_2 (OTTO). — Monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 542) Tafeln. Schmelzp.: 46—48°.

Dibrommethylphenylsulfon $C_7H_6Br_2SO_2 = CHBr_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Wie das Monobromderivat (OTTO). — Monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 542) Krystalle.

Jodmethylphenylsulfon $C_7H_7JSO_2 = C_6H_5.SO_2.CH_2J$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure, Natriumäthylat und Methylenjodid bei 100° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 253). — Monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 511) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64,5°. Unlöslich in kochendem Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und in heißem Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol und benzolsulfinsaurem Natrium auf 200°, das Sulfon $C_6H_5.SO_2.CH_3$ und daneben Jod, HJ, HJO_3, H_2SO_4, Thiophenol, Phenyldisulfid, $C_2H_5.S.C_6H_5$, Benzolsulfonsäure und Aether (OTTO, *B.* 21, 654). Alkoholhaltiges Natriumäthylat erzeugt schon bei 70—80° Methylphenylsulfon.

Diäthylsulfonthiophenylmethan $C_{11}H_{16}S_3O_4 = C_6H_5.S.CH(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 1—2stündigem Kochen von Diäthylsulfondibrommethan mit etwas mehr als 1 Mol. Thiophenol und mehr als 3 Mol. Natronlauge (FROMM, *A.* 253, 166). Man säuert die filtrirte Lösung an. $CBr_2(SO_2.C_2H_5)_2 + 3C_6H_5.SNa = C_{11}H_{15}S_3O_4.Na + 2NaBr + (C_6H_5)_2S_2$. — Glasglänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Natronlauge.

Diäthylsulfonphenylsulfonmethan $C_{11}H_{16}S_3O_6 = C_6H_5.SO_2.CH(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei tropfenweisem Versetzen einer alkalischen Lösung von Diäthylsulfonthiophenylmethan mit $KMnO_4$ (FROMM, *A.* 253, 167), indem man gleichzeitig einen CO_2-Strom durchleitet (LAVES, *B.* 25, 362). Man säuert die Lösung an. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Reagirt sauer. Löst sich bei 15° in 50 Thln. Wasser oder Alkohol (L.). Schwer löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in Natronlauge. — $K.C_{11}H_{15}S_3O_6$. Kleine Säulen (L.). — $Ba.\bar{A}_2$. Täfelchen (L.). — $Ag.\bar{A}$.

Diäthylsulfonphenylsulfonchlormethan $C_{11}H_{15}ClS_3O_6 = C_6H_5.SO_2.CCl(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die kalte, wässerige Lösung von Diäthylsulfonphenylsulfonmethan (LAVES, *B.* 25, 363). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus? Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in $CHCl_3$.

Diäthylsulfonphenylsulfonbrommethan $C_{11}H_{15}BrS_3O_6 = C_6H_5.SO_2.CBr(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylsulfonphenylsulfonmethan und Bromwasser (LAVES, *B.* 25, 364). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol); Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 135°.

Aethylphenylsulfid $C_8H_{10}S = C_2H_5S.C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz $C_6H_5.SNa$ und C_2H_5J bei 120° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457). Bei der Einwirkung von Aethylmerkaptan auf Diazobenzolchlorid (STADLER, *B.* 17, 2078). Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes der Aethylphenylsulfidsulfonsäure mit Salmiak (STADLER). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 204° bei 743,5 mm; spec. Gew. = 1,0315 bei 10°.

Aethylphenylsulfon $C_8H_{10}SO_2 = C_2H_5.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Aethylphenylsulfid und Chamäleonlösung (1 Thl. $KMnO_4$ auf 30 Thle. H_2O) bei 100° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Aethylbromid (OTTO, *B.* 13, 1274). Beim Erhitzen von α-Phenylsulfonpropionsäure $C_6H_5.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit koncentrirter Natronlauge (OTTO, *B.* 18, 161). — Dicke, monosymmetrische Tafeln (aus Aether) (LEVIN, FOCK, *B.* 19, 1230). Schmelzp.: 42°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von nascirendem Wasserstoff nicht angegriffen.

Chloräthylphenylsulfon $C_8H_9ClSO_2$. a. ***1-Chlorderivat*** $C_6H_5.SO_2.CHCl.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Aethylendiphenyldisulfon, beim Kochen von benzolsulfinsaurem Natrium mit α-dichlorpropionsaurem Natrium und wird von jenem Sulfon durch Alkohol getrennt (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 532). — Nadeln oder trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 52°. Wird von benzolsulfinsaurem Natrium bei 200° nicht angegriffen.

a. ***2-Chlorderivat*** $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Benzolsulfinsäureäthoxylester $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.OH$ und PCl_5 (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 197). Entsteht auch durch Erhitzen dieses Aethoxylesters mit koncentrirter Salzsäure auf 150° (OTTO). — Glänzende, sechsseitige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 55–56°. Reichlich löslich in siedendem Benzol und Alkohol. Wird von Zn + HCl nicht verändert. Durch Natriumamalgam erfolgt Spaltung in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure. Bleibt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, unverändert. Silberoxyd erzeugt den Aethoxylester $C_6H_5.SO_2.C_2H_4.OH$. Mit benzolsulfinsaurem Natrium erhält man den Aethylenester $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$.

Bromäthylphenylsulfon $C_8H_9BrSO_2 = CH_3.CHBr.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von α-phenylsulfonpropionsaurem Natrium $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CO_2.Na$ (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 552). — Tafeln. Schmelzp.: 49—50°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von benzolsulfinsaurem Natrium bei 100° nicht angegriffen.

Iminoäthylphenylsulfon (Diphenylsulfonäthylamin) $C_{16}H_{19}NS_2O_4 = NH(C_2H_4.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 30 g Aethylendiphenyldisulfon mit 300 ccm wässerigem Ammoniak (von 10 %) unter Druck (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 324). $2(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4 + 3NH_3 = C_{16}H_{19}NS_2O_4 + 2C_6H_5.SO_2.NH_4$. Das beim Erkalten auskrystallisirte Produkt wird abfiltrirt; einen weiteren Antheil desselben gewinnt man durch Schütteln der Lösung mit Benzol. Entsteht auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Benzolsulfinsäurechloräthylester, auf Benzolsulfinsäureäthoxylester und auf den Diphenylsulfonäthyläther (OTTO). — Trikline (GROTH, *J. pr.* [2] 40, 531) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem Wasser und Aether, sehr reichlich in siedendem Benzol und Alkohol. — $C_{16}H_{19}NS_2O_4$. HCl. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Wasser. — $(C_{16}H_{19}NS_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, glänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, viel weniger in Wasser. — Das Nitrat bildet wenig lösliche Nadeln. Schmelzp.: 189—190°.

Diphenylsulfonäthylmethylamin $C_{17}H_{21}NS_2O_4 = N(CH_3)(C_2H_4.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Das Hydrojodid $C_{17}H_{21}NS_2O_4.HJ$ entsteht beim Erhitzen von Diphenylsulfonäthylamin mit CH_3J und Alkohol auf 115° (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 335). Dasselbe ist ölig. — $C_{17}H_{21}NS_2O_4.HCl$. Quadratische Tafeln. Schmilzt bei 220—221° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Phenylsulfonäthyläthylamin $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_2H_4.NH.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylendiphenyldisulfon $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$ mit Aethylamin auf 80—90° (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 337). Man verdunstet das Produkt und behandelt den Rückstand mit Aether. — $C_{10}H_{15}NSO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 130°. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

Phenylsulfonäthylalkohol $C_8H_{10}SO_3 = OH.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium mit $OH.CH_2.CH_2Cl$ und etwas Wasser auf 120° (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 189). Beim Kochen von Aethylendiphenyldisulfon mit koncentrirter Kalilauge (OTTO). $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4 + KHO = OH.C_2H_4.SO_2.C_6H_5 + C_6H_5.SO_2K$. — Dicker

Syrup. In jedem Verhältniss mit Alkohol und Benzol mischbar, viel weniger löslich in Aether; wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in alkalihaltigem Wasser. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zn + HCl nicht angegriffen. Durch Natriumamalgam erfolgt Spaltung in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure. Verhält sich gegen Säurechloride und PCl_5 wie ein Alkohol. Wasserentziehende Mittel erzeugen den Ester $(C_6H_5.SO_2.C_2H_4)_2O$. Beim Erhitzen mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak auf 120° entsteht Diphenylsulfonäthylamin. Wird von Chromsäuregemisch zu Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ oxydirt.

Acetat $C_{10}H_{12}SO_4 = C_2H_3O_2.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsulfonäthylalkohol und Acetylchlorid (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 190). — Bleibt bei —12° flüssig. Mit Alkohol und Benzol mischbar.

Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure $C_8H_{10}S_2O_6 = OH.SO_2.O.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen von Benzolsulfinsäureäthoxylester mit der gleichen Gewichtsmenge Vitriolöl (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 193). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Glasglänzende Nadeln oder Säulen. Leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, als amorphe Masse gefällt. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, $BaSO_4$ ab.

Diphenylsulfonäthyläther $C_{16}H_{18}S_2O_5 = (C_6H_5.SO_2.C_2H_4)_2O$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzolsulfinsäurechloräthylester in Benzol mit trockenem Silberoxyd (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 202). Aus Benzolsulfonsäureäthoxylester und PCl_3, P_2O_5 oder H_2SO_4 (OTTO). Entsteht, in geringer Menge, neben Phenylsulfonäthylalkohol, beim Versetzen von 1 Thl. Aethylendiphenyldisulfon mit 6 Thln. heifsem Wasser und (1 Mol.) NaOH (in 33 procentiger Lösung) (OTTO, TRÖGER, *B.* 26, 944). — Nadeln oder monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 69—70°. Wenig löslich in Aether, reichlich in siedendem Benzol und Weingeist. Verhält sich indifferent gegen eine durch SO_2 entfärbte Fuchsinlösung (O., *J. pr.* [2] 30, 323). Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120°, Diphenylsulfonäthylamin.

Polymeres Sulfon $(C_{16}H_{18}S_2O_5)_x$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 30 g Aethylendiphenyldisulfon $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$ mit einer Lösung von 45 g KOH in 30 ccm Wasser, auf dem Wasserbade (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 321). Man verdünnt mit Wasser, schüttelt die filtrirte alkalische Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol um. — Glasglänzende, monokline Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87,5—88,5°. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, noch leichter in siedendem Alkohol, weniger in Aether. Wird von wässerigem Ammoniak bei 140° nicht angegriffen. Verhält sich gegen fuchsinschweflige Säure wie ein Aldehyd.

Diphenylsulfonäthylsulfid $C_{16}H_{18}S_3O_4 = (C_6H_5.SO_2.C_2H_4)_2S$. *B.* Beim Behandeln von Chloräthylphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_2H_4Cl$ mit einer alkoholischen Lösung von KHS (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 348). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 123—124°. Kaum löslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Weingeist.

Thiophenylacetal $C_{12}H_{18}SO_2 = C_6H_5.S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Natriumthiophenol und Chloracetal (AUTENRIETH, *B.* 24, 161). — Oel. Siedep.: 273°. Wird von Vitriolöl kirschroth gefärbt.

Diäthylsulfonthiophenylmethylmethan $C_{12}H_{18}S_3O_4 = C_6H_5.S.C(CH_3)(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylsulfonthiophenylmethan, CH_3J und alkoholischem NaOH bei 90° (LAVES, *B.* 25, 361). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diäthylsulfonphenylsulfonmethylmethan $C_{12}H_{18}S_3O_6 = C_6H_5.SO_2.C(CH_3)(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch partielle Oxydation von Diäthylsulfonthiophenylmethylmethan mit $KMnO_4$ (LAVES, *B.* 25, 364). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in kaltem Wasser, in Aether und Benzol.

Aethylphenyldisulfid $C_8H_{10}S_2 = C_2H_5.S_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Aethyldisulfid und Phenyldisulfid, beim Versetzen eines äquivalenten Gemisches aus Thiophenol und Aethylmerkaptan mit (2 Atomen) Brom (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3135). Entsteht leichter durch Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Aethylmerkaptan und Alkohol, im Rohr, auf 100° (O., R.). $C_6H_5.SO_2H + 3C_2H_5.SH = C_6H_5.S_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S_2 + 2H_2O$. Entsteht auch, neben Aethyldisulfid und Phenyldisulfid, beim Erhitzen von Thiobenzolsulfonsäurephenylester, mit Aethylmerkaptan auf 110—120° (O., R.). $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + 4C_2H_5.SH = 2C_6H_5.S_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S_2 + 2H_2O$. — Merkaptanähnlich riechende Flüssigkeit. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, nach der Gleichung: $2C_2H_5.S_2.C_6H_5 + 4KOH = 2C_6H_5.SK + C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_2K + 2H_2O$ (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 190).

Prophylphenylsulfon $C_9H_{12}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_3H_7$. a. ***Normalpropylderivat.*** *B.* Beim Erhitzen von Phenylsulfonäthylessigsäureäthylester mit Alkohol und Kali auf 140° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 67). $C_6H_5.SO_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_6H_5.SO_2.CH_2.C_2H_5 + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen von *α*-Phenylsulfonbuttersäure (R. OTTO, W. OTTO, *B.* 21, 998). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Propylbromid (O., O.). — Grofse, monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 562) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. ***Isopropylderivat.*** Bleibt bei —10° flüssig (R. OTTO, W. OTTO, *B.* 21, 998).

Diphenylsulfonbrompropan $C_{15}H_{15}BrS_2O_4 = CH_2Br.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von (3 Mol.) Natriumphenylmerkaptid mit (1 Mol.) Allyltribromid, giefst in Wasser, löst das ausgeschiedene Oel in (10 Thln.) Benzol und oxydirt die Lösung mit $KMnO_4$, unter Zusatz von wenig Schwefelsäure (STUFFER, *B.* 23, 1412). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Benzol, leichter in siedendem Alkohol.

Aethylsulfonphenylsulfonal $C_{17}H_{20}S_3O_6 = CH_3.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_2.SO_2.C_2H_5$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von Thioäthylacetonphenylmerkaptol $C_2H_5.S.CH_2.C(S.C_6H_5)_2.CH_3$ mit Chamäleonlösung und verdünnter Schwefelsäure (AUTENRIETH, *B.* 24, 1513). — Kleine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht Benzolsulfinsäure.

Allylphenylsulfid $C_9H_{10}S = CH_2:CH.CH_2.S.C_6H_5$. *B.* Bei der trockenen Destillation der *β*-Thiophenylisocrotonsäure (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1792). $CH_2:C(SC_6H_5).CH_2.CO_2H = CO_2 + C_9H_{10}S$. Durch wiederholtes Destilliren der *β*-Thiophenylcrotonsäure (AUTENRIETH, *A.* 254, 232). — Flüssig. Siedep.: 207—208°. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Allyltriphenylsulfon $C_{21}H_{21}S_3O_6 = (C_6H_5.SO_2)_3.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium mit Allyltribromid, gelöst in Alkohol (STUFFER, *B.* 23, 1413). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Alkalien spalten, in der Wärme, Benzolsulfinsäure ab.

Methylendiphenyldisulfid $C_{13}H_{12}S_2 = CH_2(S.C_6H_5)_2$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und $C_6H_5.SNa$ (FROMM, *A.* 253, 161). — Nadeln. Schmelzp.: 40° (OTTO, TRÖGER, *B.* 25, 3429). Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diphenylsulfonmethan $C_{13}H_{12}S_2O_4 = CH_2(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Benzollösung von Methylendiphenyldisulfid mit einer angesäuerten Chamäleonlösung (FROMM, *A.* 253, 161). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119° (F.); 120—121° (OTTO, TRÖGER, *B.* 25, 3428). Durch Jodalkyle (+ Natronlauge) entstehen Alkylderivate.

Aethylendiphenyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = C_2H_4(S.C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 65°. Verbindet sich direkt mit Brom zu der in Nadeln krystallisirenden Verbindung $C_2H_4(S.C_6H_5)_2.Br_4$ (EWERLÖF, *B.* 4, 717).

Aethylendiphenyldisulfon $C_{14}H_{14}S_2O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$. *B.* Bei der Oxydation von Thiophenyläthylenäther $(C_6H_5.S)_2.C_2H_4$ mit Chromsäure (EWERLÖF, *B.* 4, 717). Beim Kochen von 100 Thln. benzolsulfinsaurem Natrium mit 58 Thln. Aethylenbromid (R. OTTO, *B.* 13, 1280; *J. pr.* [2] 30, 174, 321). Man verdunstet die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus absolutem Alkohol um. Beim Behandeln von benzolsulfinsaurem Natrium mit *α*-dichlorpropionsaurem Natrium (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 530). $2C_6H_5.SO_2Na + CH_3.CCl_2.CO_2Na = C_2H_4(SO_2.C_6H_5)_2 + CO_2 + 2NaCl$. — Lange Nadeln oder glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179,5—180°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zn + HCl nicht angegriffen. Durch Natriumamalgam und Wasser tritt Spaltung in Alkohol und Benzolsulfinsäure ein. Wird durch trockenes H_2S bei 110° nicht verändert. Beim Einleiten von Chlor in das geschmolzene Sulfon entstehen Aethylenchlorid, Benzolsulfochlorid und gechlorte Benzole. Beim Arbeiten an der Sonne wird hierbei aller Schwefel als SO_2Cl_2 abgespalten. PCl_5 wirkt sehr langsam ein und erzeugt $C_6H_5.SO_2Cl$. Auch Brom wirkt sehr allmählich ein und liefert Brombenzol. Wird durch koncentrirte Kalilauge oder Barythydrat in Benzolsulfinsäure und den Aethoxylester $OH.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$ zerlegt. Daneben entsteht polymerer Diphenylsulfonäthyläther. Beim Erhitzen mit Ammoniak erfolgt Spaltung in benzolsulfinsaures Ammoniak und Diphenylsulfonäthylamin. Mit Aethylamin entsteht Phenylsulfonäthyläthylamin $C_6H_5.SO_2.C_2H_4.NH.C_2H_5$. $KMnO_4$ bewirkt Oxydation zu Benzolsulfonsäure, CO_2, H_2SO_4 und Oxalsäure. Mit SO_2Cl_2 entsteht eine Sulfonsäure

(O., *J. pr.* [2] 30, 352). Beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium entstehen benzolsulfinsaures Kalium und Aethylencyanid, resp. NH_3 und Bernsteinsäure.

Sulfone $C_{15}H_{16}S_2O_4$. a. ***Trimethylendiphenylsulfon*** $CH_2(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Man kocht einige Stunden lang (200 g) Trimethylenbromid mit einer alkoholischen Lösung von (32,8 g) benzolsulfinsaurem Natrium (Stuffer, *B.* 23, 3235). — Würfel. Schmelzp.: 125—126°. Unlöslich in Natronlauge, in kaltem Alkohol, in CS_2 und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Alkoholisches Kali spaltet bei 120° in Benzolsulfinsäure und das Oxyd $C_{18}H_{22}S_2O_5$ (s. u.).

Oxyd $C_{18}H_{22}S_2O_5 = (C_3H_6.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Bensolsulfinsäure, beim Erhitzen von Trimethylendiphenylsulfon mit alkoholischem Kali auf 120° (Otto, *B.* 24, 1834). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°.

b. ***Propylendiphenylsulfon*** $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Man kocht Propylenbromid mit Thiophenol und einem geringen Ueberschuss von 10 procentiger Natronlauge einige Stunden lang am Kühler und oxydirt das erhaltene Produkt mit Chamäleonlösung (Stuffer, *B.* 23, 3233). — Glänzende Blätter. Schmelzp.: 113°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$. Alkoholisches Kali spaltet Benzolsulfinsäure ab.

c. ***Diphenylsulfondimethylmethan*** $(CH_3)_2.C(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diphenylsulfonmethan $CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$ mit CH_2J_2 und Natronlauge (Fromm, *A.* 253, 162). — Schmelzp.: 182° (F.); 187—188° (Otto, Tröger, *B.* 25, 3429).

Diphenylsulfondiäthylmethan $C_{17}H_{20}S_2O_4 = (C_2H_5)_2C.(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus $CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$, C_2H_5J und Natronlauge (Fromm). — Schmelzp.: 130—131°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

Orthothioameisensaurer Phenyläther $C_{19}H_{16}S_3 = CH(SC_6H_5)_3$. *B.* Beim Ko[illegible] einer wässerigen Lösung von Natriumthiophenol mit Chloroform (Gabriel, *B.* 10[illegible] — Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Löslich in Aether, Benzol, Eises[illegible] Wird von Natronlauge bei 120° nicht verändert. Spaltet sich, beim Erhitzen [illegible] Salzsäure, im Rohr auf 100°, in Thiophenol und Ameisensäure. Mit Salpeters[illegible] säure, Brom, $KMnO_4$ entsteht Phenyldisulfid. Mit angesäuerter Chamäleonl[illegible]rt das Sulfon $C_6H_5S.CH(SO_2.C_6H_5)_2$.

Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid (**Diphenylsulfonphen[illegible]an**) $C_{19}H_{16}S_3O_4 = C_6H_5S.CH(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Man schüttelt, in der Käl[illegible] [illegible]sung von Orthothioameisensäurephenyläther (die mit H_2SO_4 von 2% verse[illegible] [illegible]enzol mit Chamäleonlösung von 5—7% (Laves, *B.* 25, 347; vgl. *B.* 23, [illegible] löst das gefällte MnO_2 durch SO_2. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkoh[illegible] [illegible]p.: 174—175°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol, [illegible] [illegible]slich in $CHCl_3$. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zu Triphenylsulfonme[illegible] Beim Kochen mit alkoholischem Kali und Benzolsulfonchlorid entstehen Diphenylsu[illegible]methan und Phenyldisulfid. Leicht löslich in Natronlauge. Zersetzt Carbonate.

Triphenylsulfonmethan $C_{19}H_{16}S_3O_6 = CH(SO_2.C_6H_5)_3$. *B.* Bei der Oxydation einer alkalischen Losung von Diphenylsulfonphenylsulfidmethan mit $KMnO_4$ in einer CO_2-Atmosphäre (Laves, *B.* 25, 348). — Rhombische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in Alkalien, in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. — $K.C_{19}H_{15}S_3O_6$. Kleine Täfelchen. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Täfelchen. — $Ag.\bar{A}$. Dicke, glasglänzende Nadeln.

Triphenylsulfonchlormethan $C_{19}H_{15}ClS_3O_6 = CCl(SO_2.C_6H_5)_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, wässerige Lösung von Triphenylsulfonmethan (Laves, *B.* 25, 350). — Amorph. Schmelzp.: 260°. Unlöslich. Beim Kochen mit alkoholischem Natron entsteht Triphenylsulfonmethan.

Triphenylsulfonbrommethan $C_{19}H_{15}BrS_3O_6 = CBr(SO_2.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylsulfonmethan und Bromwasser (Laves, *B.* 25, 351). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 255°.

Orthothioessigsäure-Triphenylester $C_{20}H_{18}S_3 = CH_3.C(SC_6H_5)_3$. *B.* Bei 3 tägigem Kochen von (3 Mol.) Thiophenol mit (2 Mol.) $CH_3.CCl_3$ und überschüssiger Natronlauge (von 20%) (Laves, *B.* 25, 353). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethenyldiphenylsulfonphenylsulfid $C_{20}H_{18}S_3O_4 = C_6H_5.S.C(CH_3)(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt eine sehr verdünnte alkoholische Lösung von Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid einen Tag lang mit CH_3J auf 100° (Laves, *B.* 23, 1416). — Krystalle. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether und in Kalilauge.

Sulfone $C_{20}H_{18}S_3O_6$. a. ***Triphenylsulfonmethylmethan*** $CH_3.C(SO_2.C_6H_5)_3$. *B.* Durch Oxydation einer Lösung (von 10—20 g) Orthothioessigsäure-Triphenylester in wenig Benzol mit einer eiskalten Mischung aus Permanganatlösung (von 5%) und Schwefelsäure

(von 2%) (LAVES, *B.* 25, 353). Entsteht auch, in geringer Menge, aus Triphenylsulfonmethan mit CH_3J und alkoholischem Kali (F.). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

b. ***Vinyltriphenylsulfon*** $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation (mit $KMnO_4$) des entsprechenden Sulfids $C_{20}H_{18}S_3$ (dargestellt aus $CH_2Cl.CHCl_2$ und $C_6H_5.SNa$) (OTTO, *B.* 24, 1835). — Schmelzp.: 85—86°.

Thiophenol-Acetat $C_8H_8SO = C_2H_3O.SC_6H_5$. *B.* Aus Thiophenol und Acetylchlorid (MICHLER, *A.* 176, 177). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 228—230°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen scheiden, bei längerem Stehen an der Luft, Phenyldisulfid aus. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Thiophenol und Essigsäure.

Phenylthiolkohlensäureäthylester $C_9H_{10}SO_2 = C_6H_5S.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Thiophenol und Aethylphenylsulfid, durch Kochen von Thiophenolzink $(C_6H_5S)_2Zn$ (dargestellt durch Eintragen von Zinkstaub in ein Gemisch aus 1 Vol. Thiophenol und 6 Vol. absolutem Alkohol) mit Chlorameisensäureäthylester und Benzol (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1229). — Unangenehm, merkaptanartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 259—261°. Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch wässerige Natronlauge bei 130° zerlegt in CO_2, Alkohol, Thiophenol und Aethylphenylsulfid. Mit alkoholischem NH_3 entstehen bei 130°: Urethan und Thiophenol. Mit $KMnO_4$ und Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäure.

Aethylxanthogensäurephenylester $C_9H_{10}S_2O = C_2H_5O.CS.SC_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erhitzen von (1 Mol.) Diazobenzolchlorid mit (1 Mol.) äthylxanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 186). — Röthlich-gelbes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt, bei der Destillation, in Phenylsulfid, Aethylphenylsulfid, Thiophenol und COS. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Schwefelkalium entstehen Thiophenolkalium und $C_2H_5O.CO.SH$. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Thiophenol und Rhodanammonium.

Phenylcarbamidthiolsäurephenylester $C_{13}H_{11}NSO = NH(C_6H_5).CO.SC_6H_5$. *B.* Aus Thiophenol und Phenylcarbonimid (SNAPE, *B.* 18, 2432). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Ligroïn.

Aethylphenyldithiocarbamidsaurer Phenylester $C_{15}H_{15}NS_2 = N(C_2H_5,C_6H_5).CS_2.C_6H_5$. *B.* Aus $CSCl.N(C_2H_5).C_6H_5$ und Thiophenol (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 105). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127,8°. Löslich in 200 Thln. kaltem und in 9 Thln. siedendem absoluten Alkohol.

Allophanthiolsäurephenylester $C_2H_3NO_2S.C_6H_5$. Siehe S. 664.

Phenylthiolglykolsäure $C_8H_8SO_2 = C_6H_5S.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Chloressigester in eine Lösung von Natriumthiophenol in absolutem Alkohol entsteht der Aethylester der Phenylthioglykolsäure. Man zerlegt denselben durch alkoholisches Kali (CLAËSSON, *Bl.* 23, 441). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 43,5° (CL.); 61—62° (GABRIEL, *B.* 12, 1639). Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in heifsem. In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Sehr beständig. Wird von $KMnO_4$ zu Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ oxydirt. Die Salze sind meist wenig löslich oder unlöslich in Wasser. Sie fangen bei 200° an, sich zu zersetzen. Das Kaliumsalz kann, ohne Zersetzung, mit Kali geschmolzen werden.

Salze: CLAËSSON. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 60°. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. Sehr unbeständig. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Weifser, krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{12}SO_2 = C_8H_7SO_2.C_2H_5$. Siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 276—278°; spec. Gew. = 1,136 bei 4°, = 1,1269 bei 15° (CLAËSSON).

Amid $C_8H_9NSO = C_6H_5S.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester und Ammoniak (CLAËSSON). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, sehr wenig in Aether.

Phenylsulfonessigsäure $C_8H_8SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Phenylthioglykolsäure und überschüssigem $KMnO_4$ (CLAËSSON; OTTO, *B.* 19, 3138). Bei Abdampfen der mit Natron neutralisirten Lösungen äquivalenter Mengen von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* 14, 833). $C_6H_5.SO_2Na + Cl.CH_2.CO_2Na = C_8H_7SO_4.Na + NaCl$. Wendet man Kalilauge, statt Natronlauge, an, so erhält man keine Phenylsulfonessigsäure, weil diese, durch die Kalilauge, leicht in CO_2 und Methylphenylsulfon $CH_3.SO_2.C_6H_5$ gespalten wird (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 344). Bei der Oxydation von Phenylsulfon-

äthylalkohol $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.OH$ mit Chromsäuregemisch (R. Otto, *J. pr.* [2] 30, 339). — Nadeln (aus Benzol). Monokline (Vater, *J.* 1885, 1598) Tafeln (aus $CHCl_3$ oder Alkohol). Schmelzp.: 111,5—112,5° (O.). Zerfällt oberhalb 160° in CO_2 und Benzolsulfinsäuremethylester. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Reichlich löslich in siedendem Chloroform, weniger in siedendem Benzol. Wird von Zn und H_2SO_4 nicht verändert; wird von Natriumamalgam in Essigsäure und Benzolsulfinsäure, resp. Thiophenol zerlegt. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung entsteht Dichlormethylphenylsulfon $CHCl_2.SO_2.C_6H_5$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natron, nur in Methylphenylsulfon und CO_2. Im Natriumphenylsulfonessigsäureäthylester lässt sich das Natrium nicht durch Säureradikale ersetzen. Mit Jod liefert er Jodmethylphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.CH_2J$. N_2O_3 erzeugt einen Körper $(C_6H_5SO_2)_2N.HO$. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrosophenylsulfon $C_6H_5.SO_2.NO$. Die Salze zerfallen, beim Erhitzen, in Carbonate und Methylphenylsulfon. Auch die Ester zerfallen, beim Sieden, unter Bildung von Methylphenylsulfon (R. und W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 431). — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R. u. W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 429). $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende, platte Nadeln. Reichlich löslich in heifsem Wasser. — — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln (R. u. W. O.). — $Cu(C_8H_7SO_4)_2 + 2H_2O$. Kleine, grüne, trikline (Groth, *J. pr.* [2] 30, 342) Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{12}SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium (dargestellt durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Natriumäthylat zu einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol) mit (1 Mol.) Chloressigsäureester, erhitzt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, destillirt dann den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es fällt hierbei ein Oel aus, das nach mehrtägigem Stehen gröfstentheils erstarrt und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird (Michael, Comey, *Am.* 5, 116). — Lange, monokline (Vater, *J.* 1885, 1598) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45° (M., C.); 41—42° (Otto, *J. pr.* [2] 30, 343). Zersetzt sich beim Sieden. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali bei 140° zerlegt in CO_2, Alkohol und $C_6H_5.SO_2.CH_3$. — $C_6H_5.SO_2.CHNa.CO_2.C_2H_5$. Nadeln, erhalten durch Vermischen einer Lösung des Esters in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat. Sehr leicht löslich in Wasser, mäfsig in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Bei der trocknen Destillation des Salzes entstehen Thiophenol, Phenylsulfid, $C_6H_5S.C_2H_5$, $CH_3.SO_2.C_6H_5$, Na_2S und Na_2CO_3 (Otto, Rössing, *B.* 22, 1453).

Chlorid $C_8H_7ClSO_3 = C_6H_5.SO_2.CH_2.COCl$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 58° (Otto, *J. pr.* [2] 40, 559).

Amid $C_8H_9NSO_3 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Aethylesters mit Ammoniak im Rohr (Otto, *J. pr.* [2] 30, 345). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in Weingeist. — $(C_8H_8NSO_3)_2Hg$. Undeutliche Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 213—215°.

Körper $C_{12}H_{11}NS_2O_5 = (C_6H_5.SO_2)_2.N.OH$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von N_2O_3 in eine wässerige Lösung von phenylsulfonessigsaurem Natrium (Rössing, *J. pr.* [2] 41, 391). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Unlöslich in Wasser und Natron, leicht löslich in Alkohol und Aether. Natriumamalgam reducirt zu Benzolsulfinsäure und NH_3, Zinkstaub (und Eisessig) erzeugen NH_3 und Thiophenol.

Dithiodiphenylessigsäure $C_{14}H_{12}S_2O_2 = (C_6H_5.S)_2.CH.CO_2H$. *B.* Man trägt in einen grofsen Ueberschuss von Thiophenol, durch welches ein HCl-Strom geleitet wird, allmählich 10 g glyoxylsaures Kalium ein (Otto, Tröger, *B.* 25, 3427). — Monokline (?) (Kloos, *B.* 25, 3427) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—106°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. $KMnO_4$ oxydirt zu Diphenylsulphonmethan.

Phenylsulfonpropionsäure $C_9H_{10}SO_4$. a. ***α-Säure*** $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Einkochen einer Lösung von α-brompropionsaurem Natrium mit benzolsulfinsaurem Natrium (Otto, *J. pr.* [2] 40, 548). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. — $Na.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser. Zerfällt bei 110° in Soda und Aethylphenylsulfon. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

b. ***β-Phenylsulfonpropionsäure*** $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Man neutralisirt ein äquivalentes Gemisch aus Benzolsulfinsäure und β-Jodpropionsäure mit Soda, verdampft die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen. Die Schmelze löst man in Wasser und kocht die Lösung mit überschüssiger Salzsäure (Otto, *B.* 21, 95). — Glasglänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123—124°. Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Aether und besonders in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung wird von Chlor oder Brom nicht zersetzt. Kali wirkt bei 180° nicht ein; bei 280° tritt aber völlige Zerlegung, unter Abscheidung von SO_2, ein. Wird von Zn und HCl nicht

verändert. Natriumamalgam spaltet Benzolsulfinsäure ab. — K.Ā + $1^1/_2H_2O$. Lange, glasglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Aeufserst löslich in Wasser.

Amid. Tafeln oder Säulen. Schmelzp.: 123—124° (OTTO). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser.

α-Phenylsulfon-α-Brompropionsäure $C_9H_9BrSO_4 = CH_3.CBr(SO_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Versetzen von α-Phenylsulfonpropionsäure mit Brom, in Gegenwart von Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 551). — Kleine, glänzende Prismen oder feine Nadeln. Schmelzp.: 134°. Zerfällt leicht, namentlich in Gegenwart von Alkali, in CO_2 und Bromäthylphenylsulfon.

α-Phenylsulfonbuttersäure $C_{10}H_{12}SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Gleiche Moleküle von α-Brombuttersäure und Benzolsulfinsäure werden, nach der Neutralisation mit Na_2CO_3, eingedampft, wobei die Reaktion stets neutral gehalten werden muss. Der Rückstand wird einige Zeit auf 100° erhitzt, dann in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung längere Zeit gekocht. Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus (R. OTTO, W. OTTO, *B.* 21, 996). — Glasglänzende Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Aether. Zerfällt, beim Destilliren oder beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 100°, in CO_2 und Propylphenylsulfon. — Ba.$Ā_2$. Gummiartig. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Phenylsulfonäthylessigsäureäthylester $C_{12}H_{16}SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Phenylsulfonessigsäureäthylester, Natriumäthylat und C_2H_5J (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 66; *B.* 23, 670; vergl. dagegen OTTO, RÖSSING, *B.* 22, 1448). — Rhombische Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 62°. Mäfsig löslich in Ligroïn, leicht in Aether und Benzol. Wird von alkoholischem Kali bei 140° zerlegt in CO_2, Alkohol und Propylphenylsulfon.

Thiophenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}SO_2$. a. ***α-Säure*** $CH_3.CH:C(SC_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von α-chlorcrotonsaurem Natrium mit $C_6H_5.SNa$ und absol. Alkohol (AUTENRIETH, *A.* 254, 246). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 86°. Zerfällt bei 150° in CO_2 und den Aether $C_6H_5.S.C_3H_5$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, leicht in Aether, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge oder konc. HCl. — 1 Thl. des Kaliumsalzes löst sich in 4,8 Thln. kalten Alkohols (von 96%).

b. ***β-Säure*** $CH_3.C(SC_6H_5):CH.CO_2H$. *B.* Aus β-chlorcrotonsaurem Natrium, C_6H_5.SNa und Alkohol (AUTENRIETH, *A.* 254, 230). — Schmelzp.: 157—158°. Zerfällt, bei stärkerem Erhitzen, in CO_2 und den Aether $C_6H_5.S.C_3H_5$. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 12 Thln. kalten Alkohols. Beim Kochen mit Kalilauge oder mit konc. HCl wird Thiophenol abgespalten. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Glänzende Blättchen oder feine Nadeln.

β-Phenylsulfoncrotonsäure $C_{10}H_{10}SO_4 = \frac{C_6H_5.SO_2.C.CH_3}{HC.CO_2H}$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen auf 160—180° einer wässerigen Lösung von β-chlorcrotonsaurem und benzolsulfinsaurem Natrium (AUTENRIETH, *A.* 259, 343). — Stark glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 158°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 262 Thln. Wasser und in 4 Thln. siedenden Wassers. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, bei 20stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 200—210°, in β-Phenylsulfonisocrotonsäure über. — $K.C_{10}H_9SO_4$ + $1^1/_2H_2O$. Faserige Krystallmasse. Zerfliefslich. — Mg.$Ā_2$ + $7H_2O$. Grofse Tafeln. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Leicht löslich in Wasser. — Zn.$Ā_2$ + $6H_2O$. Grofse Krystalle. — Cu.$Ā_2$ + H_2O. Dunkelgrüne, glänzende Krystalle. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā. Schwer lösliche Nadeln (aus Wasser).

c. ***α-Thiophenylisocrotonsäure*** $CH_3.CH:C(SC_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Natriumsalzes der α-Chlorisocrotonsäure mit C_6H_5.SNa und absol. Alkohol (AUTENRIETH, *A.* 254, 248). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 80°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Verliert bei 160—165° CO_2. — 1 Thl. des Kaliumsalzes löst sich in 9,6 Thln. kalten Alkohols (von 96%).

d. ***Thiophenylisocrotonsäure*** $CH_2:C(S.C_6H_5).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Bei $^1/_4$—$^1/_2$stündigem Erwärmen von 10 Thln. β-Dithiophenylbuttersäureäthylester, gelöst in 50 Thln. Natronlauge (von 10%) (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1791). Aus β-Chlorisocrotonsäure und Natriumthiophenol (E., B., *A.* 254, 228). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 176—177° unter Abgabe von CO_2. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol und Ligroïn; löslich in 50 Thln. kaltem Weingeist. Löst sich in warmem Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und Allylthiophenol-

äther. Wird durch Kochen mit Kalilauge langsam zersetzt, unter Abspaltung von Thiophenol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

β-Phenylsulfonisocrotonsäure $C_{10}H_{10}SO_4 = \begin{matrix} CH_3.C.SO_2.C_6H_5 \\ HC.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 140—150° einer wässerigen Lösung von β-chlorisocrotonsaurem Natrium mit benzolsulfinsaurem Natrium (AUTENRIETH, *A.* 259, 336). Aus Diphenylsulfonbuttersäureester $(C_6H_5.SO_2)_2C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ und (2 Mol.) konc. Kali, in der Kälte (A.). Beim Erhitzen von β-Phenylsulfoncrotonsäure auf 200° (A.). — Blätterige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126—127°. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 390 Thln. Wasser, und in 20 Thln. siedenden Wassers. Beim Kochen mit Natronlauge wird Benzolsulfinsäure abgespalten. Vereinigt sich mit Brom. Durch Sn + HCl wird Merkaptan abgespalten. — $K.C_{10}H_9SO_4 + 3H_2O$. Große Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Glänzende Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Glänzende Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Glasglänzende Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylsulfonallylessigsäureäthylester $C_{13}H_{16}SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$, Natriumäthylat und Allyljodid (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 67). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64,5°.

Thiophenyl-α-Oxypropionsäure $C_9H_{10}SO_3 = C_6H_5S.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen äquivalenter Mengen Thiophenol und Brenztraubensäure, gelöst in der 30fachen Menge Benzol (BAUMANN, *B.* 18, 263). $C_3H_4O_3 + C_6H_5.SH = C_9H_{10}SO_3$. — Kurze, dicke, glänzende Prismen. Schmelzp.: 87°. Geruchlos. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes augenblicklich in Thiophenol und Brenztraubensäure gespalten. Unzersetzt löslich in Alkohol und Benzol. Wird durch Salzsäuregas und überhaupt durch wasserentziehende Mittel in Dithiophenylpropionsäure umgewandelt. Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu Aethylidendiphenylsulfon $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2$ oxydirt. Phosphorpentachlorid wirkt nach der Gleichung ein: $2C_9H_{10}SO_3 + PCl_5 = (C_6H_5)_2S_2 + 2C_3H_4O_3$ (Brenztraubensäure) $+ 2HCl + PCl_3$. Durch PCl_3 oder $POCl_3$ entsteht Dithiophenyldilaktylsäure $C_{18}H_{18}S_2O_5$.

α-Dithiophenylpropionsäure $C_{15}H_{14}S_2O_2 = (C_6H_5S)_2C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über erwärmte Thiophenyl-α-Oxypropionsäure (BAUMANN, *B.* 18, 264). $[2C_9H_{10}SO_3 = C_{15}H_{14}S_2O_2 + C_3H_4O_3$ (Brenztraubensäure) $+ H_2O]$. Wird am besten dargestellt durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über ein gelinde erwärmtes Gemenge aus 2 Mol. Brenztraubensäure und 3 Mol. Thiophenol (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1787). Man löst das Produkt in Soda und fällt die Lösung durch eine Säure. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Alkalien oder mit HCl nicht zersetzt. Alkoholisches Ammoniak wirkt nicht bei 140°. Durch Natriumamalgam wird in wässeriger Lösung und durch Sn + HCl, in alkoholischer Lösung, leicht Thiophenol abgespalten. — Die Salze sind meist schwer oder gar nicht löslich in Wasser. — $Na.C_{15}H_{13}S_2O_2$. Blumenkohlartige Masse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge (E., B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Der Aethylester und das Chlorid sind nicht destillirbare Oele.

Amid $C_{15}H_{15}NS_2O = C_{15}H_{13}S_2O.NH_2$. Dicke Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93° (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1789).

Dithiophenyldilaktylsäure $C_{18}H_{18}S_2O_5 = O[C(S.C_6H_5)(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thiophenyl-α-Oxypropionsäure mit einer Lösung von PCl_3 (oder $POCl_3$) in Benzol (BAUMANN, *B.* 18, 266). $2C_9H_{10}SO_3 = C_{18}H_{18}S_2O_5 + H_2O$. Die abgegossene Benzollösung wird verdunstet. — Gelber Syrup, der bei starkem Abkühlen fest wird. Zersetzt sich, bei langem Stehen mit Wasser, unter Abspaltung von Thiophenol. — Die Salze sind amorph. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelblichweißer, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ammoniak.

β-Dithiophenylbuttersäure $C_{16}H_{16}S_2O_2 = (C_6H_5S)_2.C(CH_3).CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{18}H_{20}S_2O_2 = C_{16}H_{15}S_2O_2.C_2H_5$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Einleiten von Salzsäuregas (bei höchstens 60—70°) in ein Gemisch aus 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Acetessigsäureäthylester (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1790). Man lässt das Gemisch einige Stunden stehen, wäscht es dann mit Soda und krystallisirt es aus Alkohol um. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol); lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57—58°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroïn, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Löst sich in warmem Vitriolöl mit kirschrother

Farbe. Wird von HCl nicht zersetzt, wohl aber beim Erwärmen mit Schwefelsäure (von 50%). Alkalien bewirken sehr leicht Spaltung in β-Thiophenylisocrotonsäure, Alkohol und Thiophenol.

β-Diphenylsulfonbuttersäureäthylester $C_{18}H_{20}S_2O_6 = (C_6H_5.SO_2)_2.C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von β-Dithiophenylbuttersäureäthylester, gelöst in Benzol, mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung (AUTENRIETH, *A.* 259, 367). — Kleine, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Löst sich in konc. kalter Kalilauge, dabei in β-Phenylsulfonisocrotonsäure und Benzolsulfinsäure zerfallend.

α-Oxy-β-Thiophenylisobuttersäure $C_{10}H_{12}SO_3 = C_6H_5.S.CH_2.C(OH,CH_3).CO_2H$. *B.* Man übergiefst 8 g KCN mit der ätherischen Lösung von Acetonylphenylsulfid $C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_3$ und tröpfelt konc. HCl hinzu (DELISLE, *A.* 260, 256). Nach 8—9 tägigem Stehen wird die ätherische Lösung verdunstet und das rückständige Nitril, im Kältegemisch, mit absol. Alkohol und Salzsäure behandelt. Der gebildete Ester wird durch alkoholisches Kali verseift. — Feine Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 97°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln oder Warzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser. $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; Nadeln (aus kochendem Wasser).

α-Oxy-p-Phenylsulfonisobuttersäure $C_{10}H_{12}SO_5 = C_6H_5.SO_2.CH_2.C(OH,CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer ammoniakalischen, auf 0° abgekühlten, Lösung von Oxythiophenylisobuttersäure mit ½procentiger Chamäleonlösung (DELISLE, *A.* 260, 260). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 120—121°. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$, schwer in Aether. $K.\bar{A}$. Lange, glänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. $Ba.\bar{A}_2$. Amorph.

γ-Dithiophenylvaleriansäure $C_{17}H_{18}S_2O_2 = (C_6H_5S)_2.C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge aus Lävulinsäure und Thiophenol (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1795). — Glänzende Prismen (aus Aether + $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 68—69°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Ligroïn. Wird von Alkalien schwer angegriffen. Wird durch Erwärmen mit konc. HCl leicht gespalten in Thiophenol und Lävulinsäure. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag.

Thiophenylacetessigsäureäthylester (**Phenylsulfacetessigester**) $C_{12}H_{14}SO_3 = CH_3.CO.CH(S.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Thiophenolnatrium und Chloracetessigester (DELISLE, SCHWALM, *B.* 25, 2982). — Oel. Zersetzt sich schon bei 60—70°.

β-Thiophenollävulinsäureäthylester $C_{13}H_{16}SO_3 = C_6H_5S.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Bromlävulinsäureäthylester und gekühltem Thiophenolnatrium (DELISLE, *B.* 22, 309). — Flüssig. Siedep.: 196—197° bei 15 mm.

α-Aethyl-β-Dithiophenylbuttersäureäthylester $C_{20}H_{24}S_2O_2 = CH_3.C(C_6H_5S)_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in ein Gemisch aus Thiophenol und Aethylacetessigsäureäthylester (AUTENRIETH, *A.* 259, 371). — Grofse, glasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

α-Aethyl-β-Diphenylsulfonbuttersäureäthylester $C_{20}H_{24}S_2O_6 = CH_3.C(C_6H_5.SO_2)_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von α-Aethyl-β-Dithiophenylbuttersäureäthylester in Benzol mit $KMnO_4$, in saurer Lösung (AUTENRIETH, *A.* 259, 372). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylmerkaptursäure $C_{11}H_{13}NSO_3 = CH_3.CO.NH.C(SC_6H_5)(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Bromphenylmerkaptursäure (s. S. 793) mit Natriumamalgam (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 335). — Glänzende Tetraëder. Schmelzp.: 142—143°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol. Ist in alkoholischer Lösung linksdrehend und in alkalischer Lösung rechtsdrehend (BAUMANN, *B.* 15, 1732). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sehr leicht in Essigsäure und Phenylcysteïn. Wird von $KMnO_4$ zu Acetaminophenylsulfonpropionsäure $C_{11}H_{13}SNO_5$ (s. u.) oxydirt. Starke Säure. — $Ba(C_{11}H_{12}NSO_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt.

α-Acetaminophenylsulfonpropionsäure $C_{11}H_{13}SNO_5 = CH_3.CO.NH.C(SO_2.C_6H_5)(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylmerkaptursäure mit alkalischer Chamäleonlösung (KÖNIG, *H.* 16, 536). Aus α-Acetamino-p-Bromphenylsulfonpropionsäure (S. 794) mit Natriumamalgam (K.). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. — $Ba.\bar{A}_2$ +

$^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ā. Kleine Nadeln.

Phenylcysteïn $C_9H_{11}NSO_2 = \frac{C_6H_5.S}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{NH_2}{CO_2H}$. *B.* Beim Kochen von Phenylmerkaptursäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 337). $C_{11}H_{13}NSO_3 + H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_9H_{11}NSO_2$. — Blättchen (aus Ammoniak); verlängerte sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 160°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Natronlauge wird Thiophenol gebildet. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und Ammoniak.

Aethylidendiphenylsulfon $C_{14}H_{14}S_2O_4 = CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation der Verbindung $CH_3.CH(S.C_6H_5)_2$ oder von $CH_3.C(S.C_6H_5)_2.CO_2H$ durch $KMnO_4$ (BAUMANN, *B.* 19, 2815). — *D.* Man löst 4 g Dithiophenylpropionsäure $CH_3.C(S.C_6H_5)_2.CO_2H$ in 1 l Wasser und (1 Mol.) KOH, giebt allmählich 600 ccm Chamäleonlösung (von 1%) hinzu und leitet fortwährend CO_2 hindurch. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht. — Stark glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101 bis 102°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Eisessig. Wird von alkoholischem Kali, selbst bei 140°, nicht verändert.

Tetrathiophenylglyoxal $C_{26}H_{22}S_4 = (C_6H_5.S)_2.CH.CH.(S.C_6H_5)_2$. *B.* Man vermischt eine Lösung von (1 Thl.) Thiophenol in (10 Thln.) alkoholischer Salzsäure mit einem geringen Ueberschuss von Glyoxalnatriumdisulfit und erwärmt kurze Zeit (STUFFER, *B.* 23, 3243). — Krystallpulver (aus $CHCl_3$ + Alkohol. Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Benzol. Löst sich in ca. 80 Thln. siedenden Alkohols. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung vollständig verbrannt.

Dithiophenyldimethylmethan $(C_6H_5S)_2.C(CH_3)_2$. *B.* Aus $C_6H_5.SH$, Aceton und HCl, in der Kälte (BAUMANN, *B.* 19, 2804). — Grofse, wasserklare Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas weniger in Ligroïn. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 100°.

Diphenylsulfondimethylmethan $C_{15}H_{16}S_2O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2.C(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $(C_6H_5S)_2.C(CH_3)_2$ (s. o.) mit $KMnO_4$ und etwas H_2SO_4 (BAUMANN, *B.* 19, 2810). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Acetonylphenylsulfid (Thiophenylaceton, Acetonylthiophenyläther) $C_9H_{10}SO = C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von 42 g Monochloraceton auf gekühltes Thiophenolnatrium (dargestellt aus 50 g Thiophenol, 10,4 g Natrium und 100 ccm Aether) (DELISLE, *A.* 260, 252). Beim Versetzen einer gekühlten, alkoholischen Lösung von Thiophenolnatrium mit Monochloracetal (AUTENRIETH, *B.* 24, 164). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 34—35°; Siedep.: 143—145° bei 15 mm (D.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 268—269°. Spec. Gew. = 1,2444 bei 4°. Sehr leicht löslich in Aether, schwieriger in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu dem Phenylsulfonaceton $C_9H_{10}SO_3$ oxydirt. Wird von Natriumamalgam in Thiophenol und Aceton (resp. Isopropylalkohol) zerlegt. Auch beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Thiophenol abgespalten. Brom liefert ein öliges **Monobromderivat** C_9H_9BrSO. Verbindet sich mit Blausäure. — $C_9H_{10}SO + NaHSO_3$. Mikroskopische Blättchen. — $C_9H_{10}SO + KHSO_3$. Scheidet sich, bei Gegenwart von Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in glänzenden Blättchen ab. Wird, durch Erwärmen mit Wasser, in seine Komponenten zerlegt.

Phenylsulfonaceton $C_9H_{10}SO_3 = CH_3.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium mit Chloraceton (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] 36, 403). $C_6H_5.SO_2.Na + CH_3.CO.CH_2Cl = C_9H_{10}SO_3 + NaCl$. Beim Schütteln einer Lösung von Acetonylphenylsulfid $CH_3.CO.CH_2.S.C_6H_5$ in CS_2 mit Chamäleonlösung (DELISLE, *A.* 260, 262). — Kleine, perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 57°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol. Verbindet sich mit NH_3, NH_3O und mit Phenylhydrazin, aber nicht mit Blausäure. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ entstehen Benzolsulfonsäure, CO_2 und Essigsäure. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Isopropylalkohol und Benzolsulfinsäure. Mit Zn und HCl entstehen Thiophenol und Isopropylalkohol. Liefert mit Brom die Verbindungen $CH_2Br.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$ und $CHBr_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$. Beim Erhitzen mit Kali erfolgt Spaltung in Essigsäure und Methylphenylsulfon. Bildet mit $NaHSO_3$ ein unbeständiges Additionsprodukt.

Phenylsulfonacetonphenylmerkaptol $C_{21}H_{20}S_3O_2 = (C_6H_5S)_2.C(CH_3).CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung von Phenolsulfonaceton

in (etwas über 1 Mol.) Thiophenol (R. und W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 409). — Glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 103—104°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol. $KMnO_4$ erzeugt, in saurer Lösung, Benzolsulfonsäure und wenig Thiophenyldiphenylsulfonpropan $C_{21}H_{20}S_3O_4$. Warme Kalilauge spaltet in Methylphenylsulfon, Thiophenol und Essigsäure (Otto, Rössing, *B.* 24, 237). Wird von Zn (+ verd. H_2SO_4) nicht angegriffen.

Thiophenyldiphenylsulfonpropan $C_{21}H_{20}S_3O_4 = C_6H_5.S.C(CH_3)(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Man schüttelt Phenylsulfonacetonphenylmerkaptol $C_{21}H_{20}S_3O_2$ mit einer dreiprocentigen, stets sauer gehaltenen Lösung von $KMnO_4$ in Gegenwart von Benzol (R. Otto, Rössing, *B.* 24, 234). Man leitet in ein Gemisch aus (1 Mol.) Thiophenylaceton und (2 Mol.) Thiophenol, unter Eiskühlung, einen langsamen Strom von HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Man giefst nach einigen Stunden in Wasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab, löst ihn in wenig Benzol und schüttelt die Lösung mit Chamäleon und verd. H_2SO_4 (Autenrieth, *B.* 24, 1516). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156 bis 157° (A.); 148—149° (O., R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$. Wird von $KMnO_4$ zu Benzolsulfonsäure oxydirt. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Methylphenylsulfon, Benzolsulfinsäure und Thiophenol.

Phenylsulfonacetonamin $C_9H_{11}NSO_2 = CH_3.C(NH).CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Phenylsulfonaceton mit konc. alkoholischem NH_3 (R. und W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 407). — Tafeln (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 110—111°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch kalte, verd. Salzsäure in NH_3 und Phenylsulfonaceton zerlegt.

Phenylsulfonacetoxim $C_9H_{11}NSO_3 = CH_3.C(N.OH).CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Phenylsulfonaceton und salzsaurem Hydroxylamin und Zusatz der äquivalenten Menge Soda (R. und W. Otto). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 147—148°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Weingeist, schwerer in Aether und Benzol.

Phenylsulfonbromaceton $C_9H_9BrSO_3 = CH_2Br.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Benzollösung von Phenylsulfonaceton (R. u. W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 413). — Haarfeine, seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol. Liefert, mit benzolsulfinsaurem Natrium, Diphenylsulfonaceton.

Phenylsulfondibromaceton $C_9H_8Br_2SO_3 = CHBr_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Stehen einer mit (2 Mol.) Brom versetzten Benzollösung von Phenylsulfonaceton, in der Kälte (R. u. W. Otto). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Schwerer löslich als das Monobromderivat. Wird von benzolsulfinsaurem Natrium zu dem Monobromderivat reducirt. $C_9H_8Br_2SO_3 + C_6H_5.SO_2Na + H_2O = NaBr + C_9H_9BrSO_3 + C_6H_5.SO_3H$.

Diphenylsulfonaceton $C_{15}H_{14}S_2O_5 = CO(CH_2.SO_2C_6H_5)_2$. *B.* Aus den Bromderivaten $CHBr.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$ oder $CHBr_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_6$ und benzolsulfinsaurem Natrium (R. und W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 417). $CHBr_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5 + 2C_6H_5.SO_2Na + H_2O = C_{15}H_{14}S_2O_5 + C_6H_5.SO_3Na + NaBr + HBr$. Entsteht, neben $C_6H_5.SO_3.Na$ und Na_2SO_4, aus s-Tetrachloracetonhydrat und benzolsulfinsaurem Natrium (Otto, *B.* 22, 1967; Otto, Tröger, *B.* 25, 3423). Durch Oxydation einer Lösung von s-Dithiophenylaceton $CO(CH_2.S.C_6H_5)_2$ (dargestellt aus 1 Mol. Dichloraceton und 2 Mol. Thiophenolnatrium in alkoholischer Lösung) mit $KMnO_4$ (und etwas H_2SO_4) (O., T., *B.* 25, 3424). — *D.* Man erhitzt die alkoholische von Lösung $CH_2Br.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$ und $C_6H_5.SO_2Na$ eine Stunde lang auf dem Wasserbade und krystallisirt den gebildeten Niederschlag erst aus Aceton und dann aus Alkohol (oder Benzol) um. — Glasglänzende Tafeln. Schmelzp.: 149°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in $CHCl_3$, reichlich in Aceton. Wird durch Erhitzen mit Kalilauge zerlegt in Methylphenylsulfon und Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. Beim Erhitzen mit konc. alkoholischem NH_3 auf 90°, im Rohr, entsteht eine bei 136° schmelzende Verbindung $NH:C(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$ (?).

Verbindung mit Thiophenol $C_{27}H_{24}S_4O_4 = (C_6H_5.S)_2.C(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem HCl durch eine, auf 110° erwärmte und mit etwas $ZnCl_2$ versetzte, Lösung von Diphenylsulfonaceton in Thiophenol (R. und W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 422). — Mikroskopische, glasglänzende Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 190—191°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leicht in $CHCl_3$.

Diphenylsulfonacetoxim $C_{15}H_{15}NS_2O_5 = OH.N:C(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylsulfonaceton, $NH_3O.HCl$ und Soda (R. und W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 420). — Breite, perlmutterglänzende Tafeln (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 136—137°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Phenylsulfonsulfonal $C_{13}H_{20}S_3O_6 = C_6H_5.SO_2.CH_2.C(CH_3)(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man leitet Salzsäuregas in ein Gemisch aus Thiophenylaceton und Aethylmerkaptan und oxydirt das ölige Reaktionsprodukt mit Chamäleonlösung (AUTENRIETH, *B.* 24, 169). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Kochende Kalilauge spaltet die drei Sulfongruppen ab.

Thiophenylacetonphenylmerkaptol $C_{21}H_{21}S_3 = C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(SC_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Thiophenylaceton und Thiophenol (AUTENRIETH, *B.* 24, 170). — Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 54—55°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenylrhodanid $C_7H_5NS = C_6H_5.S.CN$. *B.* Aus Rhodanwasserstoffsäure und schwefelsaurem Diazobenzol (BILLETER, *B.* 7, 1753). Beim Einleiten von Chlorcyan in, mit Alkohol angerührtes, Thiophenolblei (BILLETER). — *D.* Man versetzt (31 g) Anilin, gelöst in (100 g) Vitriolöl und (200 g) Wasser, mit der Lösung von (23 g) $NaNO_2$ und fügt dann Kupferrhodanür (dargestellt aus 80 g Kupfervitriol, 150 g Eisenvitriol und 35 g Rhodankalium) hinzu. Man rührt häufig um und destillirt, nach drei Stunden, im Dampfstrom über (GATTERMANN, HAUSKNECHT, *B.* 23, 739). — Flüssig. Siedep.: 231° (kor.); spec. Gew. = 1,155 bei 17,5°. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 180—200°, in CO_2, NH_3 und Thiophenol. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entstehen sofort Rhodankalium und Thiophenol.

Triphenyltrithiocyanurat $(C_6H_5.SCN)_3$. *B.* Aus Thiophenolnatrium und Cyanurchlorid (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). — Glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 97°.

Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$. *B.* Aus dem Chlorid der Chlorbenzolsulfonsäure mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (OTTO, *A.* 143, 109). — Vierseitige, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53—54°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Benzol, Aether und heifsem Alkohol. — $Pb(C_6H_4Cl.S)_2$. Citronengelber Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol.

p-Chlorphenylmerkaptursäure $C_{11}H_{12}ClNSO_3 = CH_3.CO.NH.C(S.C_6H_4Cl)(CH_3).CO_2H$. *B.* Tritt im Harn von Hunden auf, die man mit Chlorbenzol gefüttert hat (JAFFÉ, *B.* 12, 1096). Der Harn von mit Chlorbenzol (Brombenzol, Jodbenzol) gefütterten Hunden hält eine stark linksdrehende, sehr unbeständige Substanz, welche durch Säuren sofort zerlegt wird unter Bildung von Chlor- (resp. Brom-, Jod-) Phenylmerkaptursäure und einer anderen, leicht löslichen, einbasischen Säure (BAUMANN, *H.* 8, 191). — *D.* Wie bei Bromphenylmerkaptursäure. — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol); dünne, wasserhelle, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 153—154°. In Wasser leichter löslich als Bromphenylmerkaptursäure. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit $KMnO_4$ die Säure $C_{11}H_{12}ClNSO_5$. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, **Chlorphenylcysteïn** $C_9H_{10}ClNSO_2$, das bei 182—184° schmilzt und in Nadeln oder dünnen Blättchen krystallisirt.

α-Amino-p-Chlorphenylsulfonpropionsäure $C_9H_{10}ClSNO_4 = NH_2.C(SO_2.C_6H_4Cl)(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 6 g α-Acetamino-p-Chlorphenylsulfonpropionsäure (s. u.) mit 38 ccm Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. H_2O) (KÖNIG, *H.* 16, 538). Man verdünnt mit dem dreifachen Vol. Wasser, neutralisirt nahezu mit NH_3 und übersättigt dann mit kohlensaurem Ammoniak. — Kleine Prismen oder perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 156°. Löslich in 1400 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in Alkohol u. s. w. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer Niederschlag.

α-Acetamino-p-Chlorphenylsulfonpropionsäure $C_{11}H_{12}ClNSO_5 = CH_3.CO.NH.C(SO_2.C_6H_4Cl)(CH_3).CO_2H$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g p-Chlorphenylmerkaptursäure in 39 ccm Normalkalilauge und 2 l Wasser allmählich mit 8 g $KMnO_4$, gelöst in 160 g H_2O (KÖNIG, *H.* 16, 527). Man neutralisirt die filtrirte Lösung genau mit verd. H_2SO_4, dampft bis zur Krystallisation ein und fällt, durch Alkohol, K_2SO_4 aus. — Lange, dünne Prismen oder Blättchen. Schmilzt bei 177° unter Zersetzung. Löslich in 700 Thln. kalten und in 45 Thln. heifsen Wassers. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine blaue Färbung. Wird durch kurzes Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in Essigsäure und Acetaminophenylsulfonpropionsäure gespalten. Beim Kochen mit verd. Kalilauge erfolgt Zerlegung in NH_3, Essigsäure, Brenztraubensäure und p-Chlorbenzolsulfinsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallmehl. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus Nädelchen bestehend.

Aethylester $C_{13}H_{16}ClNSO_5 = C_{11}H_{11}ClNSO_5.C_2H_5$. Kleine, prismatische Nadeln. Schmilzt bei 165° unter Zersetzung (KÖNIG). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Uramido-p-Chlorphenylsulfonpropionsäure $C_{10}H_{11}ClN_2SO_5 = NH_2.CO.NH.C(SO_2.C_6H_4Cl)(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g α-Amino-p-Chlorphenylsulfonpropionsäure mit 4 g KCNO und 20 ccm Wasser (KÖNIG, *H.* 16, 542). — Prismatische Nädelchen (aus

heifsem Wasser). Schmilzt, bei 173—174°, unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Kaum löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heifsem.

p-Chlorphenylsulfonoxypropionsäure $C_9H_9ClSO_5 = OH.C(SO_2.C_6H_4Cl).(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 0,8 g $NaNO_2$, gelöst in 20 ccm Wasser, in eine warme Lösung von 2 g α-Amino-p-Chlorphenylsulfonpropionsäure in 200 ccm Wasser und 20 ccm Normalschwefelsäure (König, *H.* 16, 549). Man schüttelt mit Aether aus. — Krystallisirt schwer in kleinen Prismen. Schmilzt bei 155—156° unter Zersetzung. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht eine bei 153° schmelzende Säure $C_{18}H_{16}Cl_2S_2O_9 = [(C_6H_4Cl.SO_2).C(CH_3)(CO_2H)-]_2O$.

p-Bromthiophenol p-$C_6H_4Br.SH$. *B.* Aus dem Chlorid der p-Brombenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (Hübner, Alsberg, *A.* 156, 327). Beim Kochen von Bromphenylmerkaptursäure oder Bromphenylcysteïn mit Natronlauge (Baumann, Preusse, *H.* 5, 319). — Naphtalinähnliche Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°; Siedep.: 230—231°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether und $CHCl_3$. Oxydirt sich leicht an der Luft. Die Lösung in Vitriolöl wird bei 120—125° grün und darüber hinaus indigblau; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung sofort. Bei anhaltendem Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht Thiophenol. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Bleizucker einen gelben, amorphen Niederschlag. Liefert, mit Chloral, ein bei 72° schmelzendes Additionsprodukt (B., *B.* 18, 887).

Acetonbromphenylmerkaptol $C_{15}H_{14}Br_2S_2 = (CH_3)_2.C(S.C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Aceton und p-Bromthiophenol (Baumann, *B.* 18, 888). Man wäscht das Produkt mit Natron und krystallisirt es aus Aether um. — Zolllange, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 89—90°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Bromphenylthiolglykolsäure $C_8H_7BrSO_2 = C_6H_4Br.S.CH_2.CO_2H$. *D.* Man versetzt eine ätherische Lösung von phenylthiolglykolsaurem Aethylester mit (2 Atomen) Brom, gelöst in CS_2. Der Aether und CS_2 werden abdestillirt und der Rückstand durch alkoholisches Kali verseift (Claësson, *Bl.* 23, 444). — Wenig lösliche Nadeln. Schmelzp.: 112°.

p-Bromphenyl-α-Oxypropionsäure $C_9H_9BrSO_3 = C_6H_4Br.S.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und p-Bromthiophenol (Baumann, *B.* 18, 263). — Krystalle. Schmelzp.: 114,5°. Fast unlöslich in Benzol.

p-Bromphenylmerkaptursäure $C_{11}H_{12}BrNSO_3 = CH_3.CO.NH.C(S.C_6H_4Br)(CH_3).CO_2H$. *B.* Im Harn von Hunden, welche mit Brombenzol gefüttert wurden (Baumann, Preusse, *H.* 5, 309; Jaffé, *B.* 12, 1092). Beim Behandeln von Bromphenylcysteïn, gelöst in der 10fachen Menge Benzols, mit Essigsäureanhydrid (Baumann, *B.* 18, 261). — *D.* Die Säure findet sich im Harn in Form einer komplicirten Verbindung. Frischer Harn enthält nur wenig freie Bromphenylmerkaptursäure. Säuert man den Harn mit HCl stark an, so wird, nach einiger Zeit, die Hauptmenge dieser Säure gefällt (Baumann, Preusse). Der Harn wird mit $^1/_{20}$ Vol. Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat mit $^1/_{10}$ Vol. koncentrirter Salzsäure versetzt und der nach 8—10 Tagen ausgeschiedene Niederschlag zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Dann löst man die freie Säure in wenig Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser (B., P.). — Grofse, durchsichtige Prismen (aus Alkohol), die an der Luft allmählich undurchsichtig werden. Schmelzp.: 152—153°. Ist in alkoholischer Lösung linksdrehend und in alkalischer Lösung rechtsdrehend (Baumann, *B.* 15, 1732). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether; löslich in 70 Thln. kochenden Wassers (B., P.). In koncentrirter, warmer Salzsäure leichter löslich als in Wasser und daraus unverändert auskrystallisirend. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erhitzen blau; die Färbung verschwindet sofort auf Zusatz von Wasser oder Alkohol (Reaktion des p-Bromthiophenols). Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3, Essigsäure, p-Bromthiophenol und Brenztraubensäure (Baumann, *B.* 18, 259). Mit $KMnO_4$ entsteht die Säure $C_{11}H_{12}BrNSO_5$. Beim Kochen mit starker Salzsäure oder besser mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in Essigsäure und Bromphenylcysteïn $C_9H_{10}BrNSO_2$ ein. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen Bromphenylcysteïn und harzige Nebenprodukte. — Einbasische Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich.

Salze: Baumann, Preusse. — $NH_4.C_{11}H_{11}BrSNO_3$. Prismen, löslich in 34—35 Thln. kalten Wassers. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln; löslich in 50 Thln. kaltem und in 15 Thln. heifsem Wasser.

α-Amino-p-Bromphenylsulfonpropionsäure $C_9H_{11}BrNSO_4 = NH_2.C(SO_2.C_6H_4Br)(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen des entsprechenden Acetylderivates $C_{11}H_{12}BrNSO_5$ (s. S. 794) mit verd. H_2SO_4 (König, *H.* 16, 540). — Schmelzp.: 163—164°.

α-**Acetamino-p-Bromphenylsulfonpropionsäure** $C_{11}H_{12}BrNSO_5 = CH_3.CO.NH.C(SO_2.C_6H_4Br)(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Bromphenylmerkaptursäure mit alkalischer Chamäleonlösung (König, *H.* 16, 533). — Prismatische Säulen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—171°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Kaum löslich in Aether, $CHCl_3$ oder Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Nädelchen.

Bromphenylcysteïn $C_9H_{10}BrNSO_2 = \frac{C_6H_4Br.S}{CO_2H}\!\!>\!C\!<\!\frac{NH_2}{CH_3}$. *B.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Kochen von Bromphenylmerkaptursäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) oder koncentrirter Salzsäure (Baumann, Preusse, *H.* 5, 315). — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird beim Kochen mit Alkalien langsam zersetzt unter Bildung von p-Bromthiophenol und NH_3. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge (von 5—6%), in NH_3, Bromthiophenol und Brenztraubensäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Bromphenylcysteïn entstehen NH_3, HBr, Thiophenol und Gährungmilchsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, glatt in H_2O und Bromphenylcystoïn. Lässt man aber Essigsäureanhydrid, in Gegenwart von viel Benzol, einwirken, so entsteht Bromphenylmerkaptursäure. Verbindet sich mit Kaliumcyanat zum Kaliumsalz einer Uramidosäure $C_{10}H_{11}BrN_2SO_3$. Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. Das salzsaure und schwefelsaure Salz verlieren, beim Waschen mit Wasser, alle Säure. Verbindet sich auch mit Basen. Löst sich leicht in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch CO_2 gefällt. — $Cu(C_9H_9BrNSO_2)_2$. Blauer, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_{10}BrNSO_2.HCl$. Lange, dicke Nadeln oder Säulen. Wird durch Wasser völlig zerlegt.

Bromphenylcystoïn $C_9H_8BrNSO = \frac{C_6H_4Br.S}{CH_3}\!\!>\!C\!<\!\frac{NH}{CO}$. *B.* Beim Erhitzen von Bromphenylmerkaptursäure oder Bromphenylcysteïn mit Essigsäureanhydrid auf 140° (Baumann, Preusse). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3, Bromthiophenol und Brenztraubensäure.

α-**Acetamino-p-Jodphenylsulfonpropionsäure** $C_{11}H_{12}JSO_5 = CH_3.CO.NH.C(SO_2.C_6H_4J)(CH_3).CO_2H$. *B.* Wie die entsprechende Chlorverbindung (s. o.) (König, *H.* 16, 534). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 169—170° unter Zersetzung.

p-Nitrothiophenol $C_6H_5NSO_2 = C_6H_4(NO_2).SH$. *B.* Man kocht einige Minuten lang p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Kaliumsulfid, fällt durch Wasser unverändertes Chlornitrobenzol und Dinitrodiphenyldisulfid und dann durch HCl Nitrothiophenol. Letzteres wird durch Lösen in wässeriger Natronlauge und Fällen mit HCl gereinigt (Willgerodt, *B.* 18, 331). Durch Reduktion von p-Dinitrophenyldisulfid $(C_6H_4.NO_2)_2S_2$ mit Zinkstaub und Eisessig (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 200). — Krystalle (aus Aether oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 77°. Reichlich löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Aceton, wenig in heifsem Eisessig oder Ligroïn.

2,4-Dinitrothiophenol $C_6H_4N_2O_4S = C_6H_3(NO_2)_2.SH$. *B.* Beim Eintragen von (je 1,5 g) Chlor-2,4-Dinitrobenzol, gelöst in Alkohol, in (je 40 ccm) einer Lösung von KHS (dargestellt durch Lösen von 5 g KOH in wenig Wasser, Zusatz von Alkohol von 90% bis zu 200 ccm und Uebersättigen der Lösung mit H_2S) (Willgerodt, *Privatmitth.*). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt mit HCl und reinigt das gefällte Dinitrothiophenol durch Lösen in Natron und Fällen mit HCl. — Nadeln. Schmelzp.: 131°. Aeufserst löslich in Alkohol, wenig in Wasser. Oxydirt sich, im gelösten Zustande, leicht an der Luft zu Tetranitrodiphenyldisulfid.

Ein ***isomeres (?) Dinitrothiophenol*** entsteht bei gelindem Erwärmen von 2,4-Dinitrophenylrhodanid mit Vitriolöl (Austen, Smith, *Am.* 8, 90). $C_6H_3(NO_2)_2.SCN + 2H_2O = C_6H_3(NO_2)_2.SH + CO_2 + NH_3$. Man fällt die Lösung mit Wasser. — Hellgelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wenig löslich in Nitrobenzol, leicht in warmer koncentrirter Salpetersäure.

Methyläther $C_7H_7N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dinitrothiophenol (Schmelzp.: 131°) mit alkoholischem Kali und CH_3J (Willgerodt, *B.* 18, 330). — Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 126°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Alkohol, Eisessig und Ligroïn.

Aethyläther $C_8H_9N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.C_2H_5$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 113° (Willgerodt, *B.* 18, 330).

Isopropyläther $C_9H_{11}N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.CH(CH_3)_2$. Ziemlich dicke, gelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93—94° (WILLGERODT, *B.* 18, 330).

Isobutyläther $C_{10}H_{13}N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.CH_2.CH(CH_3)_2$. Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72° (WILLGERODT, *B.* 18, 331).

2,4-Dinitrophenylrhodanid $C_7H_3N_3SO_4 = C_6H_3(NO_2)_2.SCN$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Brom-2,4-Dinitrobenzol mit KSCN und Holzgeist (AUSTEN, SMITH, *Am.* 8, 90). — Kleine, gelbe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139°. Mäſsig löslich in kochendem $CHCl_3$. Schwer reducirbar. Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, Tetradinitrodiphenylsulfid (Schmelzp.: 245°). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Dinitrothiophenol (Schmelzpunkt: 195°).

2,4,6-Trinitrothiophenol (**Thiopikrinsäure**) $C_6H_3N_3SO_6 = C_6H_2(NO_2)_3.SH$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (1 g) K_2S in 20—25 ccm Alkohol (von 90%), allmählich und unter Abkühlen, mit der Lösung von (1 g) Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ in Alkohol (von 90%), lässt einige Zeit stehen und zerlegt das ausgeschiedene Kaliumsalz durch HCl (WILLGERODT, *Privatmitth.*). — Sehr kleine, gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 114° und explodirt bei 115° sehr heftig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. — K.Ā. Rothbraune Nadeln. Explodirt heftig bei 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlornitrothiophenol $C_6H_4ClNSO_2 = C_6H_3Cl(NO_2).SH$. a. ***6-Nitro-3-Chlorthiophenol.*** *B.* Aus Chlor-2,5-Dinitrobenzol und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 82). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure von 90%). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, schwer in Essigsäure (von 90%), sehr schwer in Alkohol. Fast unlöslich in CS_2.

b. ***2-Nitro-4-Chlorthiophenol.*** *B.* Aus 1,4-Dichlornitrobenzol und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 79). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212 bis 213°. Schwer löslich in Alkohol, CS_2, Ligroïn.

Uebergieſst man dieses Chlornitrothiophenol mit Alkohol und Ammoniak und leitet H_2S ein, so entsteht ein Körper $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3 = (SH.C_6H_3Cl.N)_2S$, den man, durch Waschen mit CS_2, vom beigemengten Schwefel befreit und dann aus Eisessig umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW). — Der Körper bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 147° und löst sich ziemlich leicht in Essigsäure (von 90%), schwer in Alkohol und gar nicht in CS_2. Er verbindet sich mit 2 Mol. Salzsäure. — Erhitzt man den Körper $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3$ mit mäſsig starker Salpetersäure, so tritt eine lebhafte Oxydation und Bildung von Schwefelsäure ein. Bei der Destillation des Produktes mit Wasser verflüchtigen sich Nadeln $C_6H_3ClN_2S = C_6H_3Cl\langle{N \atop S}\rangle N$. Diese Nadeln schmelzen bei 103,5° und lösen sich leicht in Ligroïn, CS_2, Alkohol, Benzol (BEILSTEIN, KURBATOW).

Aminothiophenol $C_6H_7NS = NH_2.C_6H_4.SH$. a. ***2-Aminothiophenol.*** *B.* Aus dem Chlorid der o-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 13, 20). Beim Kochen von Benzanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ mit Schwefel entsteht das Anhydroderivat $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_5$, welches, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Aminophenol zerfällt (HOFMANN, *B.* 12, 2363; 13, 1230). — *D.* Man schmilzt 10—15 Minuten lang 50 g Benzenyl-o-Aminothiophenol mit 200 g (angefeuchtetem) Kali, löst die Schmelze in siedendem Wasser, neutralisirt die Lösung nahezu mit HCl und fällt die stark verdünnte, filtrirte Lösung mit $K_2Cr_2O_7$, bis der Niederschlag sehr dunkel zu werden beginnt. Dem Niederschlage entzieht man, durch Auskochen mit Alkohol, das Disulfid $S(C_6H_4.NH_2)_2$ und reducirt dieses durch Sn und HCl (HOFMANN, *B.* 20, 2260; vgl. JACOBSON, *B.* 21, 3105). — Nadeln. Schmelzp.: 26°; Siedep.: 234°. Zerfällt, beim Erhitzen mit HJ, in Anilin und H_2S. Geht durch Oxydationsmittel ($FeCl_3$ ...) leicht in das Disulfid $[S(C_6H_4.NH_2)]_2$ über. Beim Behandeln mit Säurechloriden entstehen Anhydrobasen: $NH_2.C_6H_4.SH + C_7H_5O.Cl = NH(C_7H_5O).C_6H_4SH + HCl = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_5 + H_2O + HCl$; ebenso beim Kochen mit Säuren: $[NH_2.C_6H_4.SH + CHO.OH = 2H_2O + C_6H_4(NS).CH]$ und beim Erhitzen mit Aldehyden oder Nitrilen. Beim Kochen mit CS_2 entsteht Aminophenylmerkaptomethylmerkaptan $C_7H_5NS_2$ (S. 797); beim Kochen mit Phenylsenföl das Anilid $C_6H_4(NS)C.NH.C_6H_5$ (S. 797). Absorbirt Cyan unter Bildung von Oxalaminothiophenol $C_{14}H_8N_2S_2$ (S. 798) und des Amidins $C_8H_7N_3S$. Salpetrige Säure erzeugt das Diazoderivat $C_6H_4N_2S$.

Methyläther $C_7H_9NS = NH_2.C_6H_4.SCH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus o-Aminothiophenol und CH_3J; man zerlegt es durch Kali (HOFMANN, *B.* 20, 1793). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 234°. Unlöslich in Alkalien; bildet mit Säuren beständige

Salze. Beim Kochen mit CS_2 (und etwas festem KOH) entsteht der Thioharnstoff $CS(NH.C_6H_4.SCH_3)_2$. — $C_7H_9NS.HCl$. Nicht ganz leicht lösliche Nadeln.

Methenylaminothiophenol $C_7H_5NS = C_6H_4\langle {N \atop S} \rangle CH$. *B.* Beim Kochen von o-Aminothiophenol mit Ameisensäure, am Kühler. Beim Behandeln von salzsaurem Aminothiophenol mit Cyankalium. $C_6H_4(NH_2).SH + HCN = C_7H_5NS + NH_3$. Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Formanilid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 13, 1224). Entsteht, neben einem Körper $C_8H_7NS_2$, Anilin und Methylanilin, bei 12stündigem, gelindem Sieden von 500 g Dimethylanilin mit 600—700 g Schwefel (MÖHLAU, KROHN, *B.* 21, 60). $C_6H_5.N(CH_3)_2 + S_6 = C_7H_5NS + CS_2 + 3H_2S$. Beim Kochen der Verbindung $C_8H_7NS_2$ (s. u.) mit Schwefel (M., KR.). $C_8H_7NS_2 + S_2 = C_7H_5NS + CS_2 + H_2S$. — *D.* Man behandelt das Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ (s. u.) mit Zinn und koncentrirter Salzsäure oder besser, man erhitzt das Chlorid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einige Stunden auf 100°, im Rohr. — Flüssig. Siedep.: 230°. Schwerer als Wasser. Kaum löslich in Wasser; leicht löslich in CS_2 und Alkohol. Reagirt neutral. Wird von pulverigem Kupfer bei 250° nicht angegriffen. Geht, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 160°, in das Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ über. Verbindet sich direkt mit Brom — $(C_7H_5NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, rhombische Tafeln oder Nadeln. — $C_7H_5NS.HCl.AuCl_3$. — $(C_7H_5NS)_2.H_4Fe(CN)_6$. Krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Alkohol; löst sich schwer und nicht unzersetzt in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Blättchen (M., KR.).

Jodmethylat $C_7H_5NS.CH_3J$. *D.* Aus C_7H_5NS und CH_3J bei 100° (H.). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Wasser.

Verbindung $C_8H_7NS_2 = C_6H_4\langle {N.CH_2 \atop S.CH} \rangle S$. *B.* Entsteht, neben Methenylaminophenol u. s. w., bei 12stündigem Kochen von 500 g Dimethylanilin mit 600—700 g Schwefel (MÖHLAU, KROHN, *B.* 21, 64). $C_6H_5.N(CH_3)_2 + S_4 = C_8H_7NS_2 + 2H_2S$. Man destillirt das Produkt und versetzt das Destillat mit dem gleichen Volumen HCl (spec. Gew. = 1,2) und dann mit dem doppelten Volumen Wasser. Man lässt erkalten, filtrirt und krystallisirt das Abfiltrirte aus Alkohol um. — Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Siedet oberhalb 360°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Aether und CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Schwefel, in CS_2, H_2S und Methenylaminothiophenol. Sehr beständig gegen HCl, HJ und nascirenden Wasserstoff. Wird von verd. HNO_3 leicht oxydirt zu der Verbindung C_8H_7NS (s. u.).

Verbindung $C_8H_7NS = C_6H_4\langle {N.CH_2 \atop S.CH} \rangle$ (?). *B.* Das Nitrat entsteht beim Erwärmen von 5 g der Verbindung $C_8H_7NS_2$ (s. o.) mit 15 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 10 g Wasser auf höchstens 30° (MÖHLAU, KROHN, *B.* 21, 65). — Sehr unbeständige Base. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Tafeln (aus fester Salzsäure). — Das Nitrat krystallisirt in Nadeln.

Chlorid $C_7H_4NSCl = C_6H_4(NS).CCl$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl und PCl_5 auf 160° (HOFMANN, *B.* 12, 1127). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +24° (H., *B.* 13, 9). Erstarrt, nach dem Verflüssigen, nur sehr langsam. Siedep.: 248°. Leicht löslich in Alkohol, daraus durch Wasser fällbar. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in o-Aminothiophenol, CO_2 und HCl. — $C_7H_4NSCl.HCl$. Krystalle, wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ oder Benzol. Giebt an Wasser und an Alkohol Salzsäure ab. Auch das Platindoppelsalz wird von Wasser zersetzt. Mit NaSH entsteht der Körper $C_6H_4(NS).C.SH$ (s. S. 797.).

Oxymethenylaminothiophenol, Carbamidothiophenol (**Oxyphenylsenföl**) $C_7H_5NSO = C_6H_4\langle {N \atop S} \rangle C.OH$. *B.* Beim Kochen des Chlorids $C_6H_4(NS)CCl$ (s. o.) mit Alkohol (HOFMANN, *B.* 12, 1128). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in festen Alkalien und in sehr viel Ammoniak.

Isomer mit dem Oxyphenylsenföl S. 710.

Aethyläther $C_9H_9NSO = C_6H_4(NS)C.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid C_7H_4NSCl (s. o.) und Natriumäthylat (HOFMANN, *B.* 13, 10). Beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge (JACOBSON, *B.* 19, 1811). $N(C_6H_5).C(SH).OC_2H_5 + O = C_9H_9NSO + H_2O$. — Krystalle. Schmelzp.: 25°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Riecht angenehm ätherisch. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Alkohol und Oxymethenylaminothiophenol. Koncentrirtes, wässeriges NH_3 spaltet bei

120° Aminothiophenol ab. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $(C_9H_9NSO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen.

Acetat $C_9H_7NSO_2 = C_6H_4(NS).C(C_2H_3O_2)$. *B.* Durch Kochen von Oxymethenylaminothiophenol mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 60°. Indifferent.

Amid $C_7H_6N_2S = C_6H_4(NS).C.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid C_7H_4NSCl (s. S. 796) und alkoholischem Ammoniak bei 160° (HOFMANN, *B.* 12, 1129). — Blättchen. Schmelzp.: 129° (H., *B.* 13, 11); 132° (FROMM, *A.* 275, 47). Destillirt unzersetzt. Sehr beständig. Wird, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, nicht angegriffen. Schwache Base; löst sich nur in koncentrirter Salzsäure. Das Platin- und Golddoppelsalz werden nicht durch Wasser zerlegt. — $(C_7H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilid (Carbanilaminothiophenol) $C_{13}H_{10}N_2S = C_6H_4(NS).C.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Anilin (HOFMANN, *B* 12, 1130). Beim Kochen von 2-Aminothiophenol mit Phenylsenföl (HOFMANN, *B.* 20, 1796). $NH_2.C_6H_4SH + C_6H_5.N.CS = C_{13}H_{10}N_2S + H_2S$. Bei dreistündigem Erhitzen auf 260—270° von (1 Mol.) Azobenzol mit (2 Mol.) Phenylsenföl (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1410). Zur Reinigung stellt man das Pikrat dar. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 159° (H., *B.* 13, 12). Destillirt unzersetzt. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert. — $(C_{13}H_{10}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{13}H_{10}N_2S.HCl.AuCl_3$. Braunrothe Nadeln. — **Pikrat** $C_{13}H_{10}N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 222°. Löslich in absolutem Alkohol.

Acetylderivat $C_{15}H_{12}N_2SO = C_{13}H_9N_2S.C_2H_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167° (JACOBSON, FRANKENBACHER).

Nitromethenylaminothiophenolchlorid $C_7H_3ClN_2SO_2 = C_6H_3(NO_2)(NS).CCl$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Chlorids $C_6H_4(NS)CCl$ in koncentrirter Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure (HOFMANN, *B.* 13, 10). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 192°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Nitromethenylaminothiophenolanilid $C_{13}H_9N_3SO_2 = C_6H_3(NO_2)(NS).C.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Nitrochlorid $C_7H_3ClN_2SO_2$ und Anilin (HOFMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 247°.

Aethenylaminothiophenol $C_8H_7NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus o-Aminothiophenol und Acetylchlorid bei 250° (HOFMANN, *B.* 13, 21). Beim Kochen von Aminothiophenol mit Acetaldehyd oder beim Erhitzen des Aminothiophenols mit Acetonitril auf 180° (HOFMANN, *B.* 13, 1236). $C_6H_7NS + CH_3.CN = C_8H_7NS + NH_3$. Beim Behandeln von Thioacetanilid mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 19, 1072). — Flüssig. Siedep.: 238°. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Prismen.

Cyanin $C_{25}H_{31}N_2S_2J$ (?). *B.* Beim Kochen der wässerigen Lösung eines Gemisches der Jodisoamylate von Methenylaminothiophenol und Aethenylaminothiophenol mit NH_3 (HOFMANN, *B.* 20, 2264). — Violettrothe Krystalle mit grünem Metallglanze. Unlöslich in Wasser, nicht sehr leicht löslich in siedendem Alkohol mit tief carmoisinrother Farbe; Säuren machen die Lösung farblos.

Diacetaminothiophenol $C_{10}H_{11}NSO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.S.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von o-Diaminophenyldisulfid $[NH_2.C_6H_4.S-]_2$ mit Essigsäureanhydrid (JACOBSON, *B.* 20, 1902). — Kleine Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, unter Bildung von Aminothiophenol.

Propenylaminothiophenol $C_9H_9NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_2H_5$. *B.* Aus o-Aminothiophenol und Propionylchlorid bei 150° (HOFMANN, *B.* 13, 21). — Flüssig. Siedep.: 252°. — $(C_9H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse Prismen.

Pentenylaminothiophenol $C_{11}H_{13}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Aminothiophenol und Isovalerylchlorid (HOFMANN). — Flüssig. Schwer löslich in koncentrirten Säuren. — $(C_{11}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

o-Thiocarbamidothiophenol (Aminophenylmerkaptomethylmerkaptan) $C_7H_5NS_2 = C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C.SH$. *B.* Bei 12—15stündigem Kochen von o-Aminothiophenol mit CS_2 (HOFMANN, *B.* 20, 1789). $NH_2.C_6H_4.SH + CS_2 = C_7H_5NS_2 + H_2S$. Aus dem Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ (s. S. 796) und NaSH (HOFMANN). Aus o-Aminothiophenol und $CSCl_2$ (SEIDEL, *J. pr.* [2] 42, 447). Bei fünfstündigem Erhitzen auf 260—270° von 1 Thl. Azobenzol mit $2^1/_2$ Thln. CS_2 (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1403). Bei dreistündigem Erhitzen auf 250—260° von 4 Thln. Phenylsenföl mit (1 Thl.) Schwefel (J., FR.). — Glänzende Nadeln

(aus verdünntem Alkohol); Blättchen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 179° (H.); 174° (J., Fr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht in Alkalien. Schmeckt sehr bitter. Wird von $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig in das Sulfid $C_{14}H_8N_2S_4$ umgewandelt. — $C_7H_5NS_2.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (J., Fr.).

Methyläther $C_8H_7NS_2 = C_6H_4(NS).C.SCH_3$. *B.* Beim Kochen des Merkaptans $C_7H_5NS_2$ mit CH_3J entsteht das Hydrojodid $C_7H_7NS_2.CH_3.HJ$, das an Wasser allen Jodwasserstoff abgiebt (Hofmann, *B.* 20, 1791). — Kurze Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 52°. Löst sich in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. — $(C_8H_7NS_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Glänzende Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt.

Disulfid $C_{14}H_8N_2S_4 = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CS.S.C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Merkaptans $C_7H_5NS_2$ (s. o.) mit einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ (Hofmann, *B.* 20, 1791). — Silberglänzende Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 180° (H.); 186° (Jacobson, Frankenbacher, *B.* 24, 1404). Unlöslich in Alkohol und Alkalien. Beim Aufkochen mit alkoholischem Kali entsteht Thiocarbamidothiophenol $C_7H_5NS_2$.

Senföl $C_8H_7NS_2 = CH_3.S.C_6H_4.N.CS$. *B.* Bei der Destillation von Thioanisidindithioanisylthioharnstoff (s. u.) (Hofmann, *B.* 20, 1795). $CS(NH.C_6H_4.S.CH_3)_2 = C_8H_7NS_2 + NH_2.C_6H_4.SCH_3$. — Flüssig. Siedep.: 270°.

Thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S_2 = NH_2.CS.NH.C_6H_4.SCH_3$. *B.* Aus $CH_3S.C_6H_4.N.CS$ und NH_3 (Hofmann, *B.* 20, 1795). — Prismen. Schmelzp.: 168°.

Thioanisidindithioanisylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S_3 = CS(NH.C_6H_4.S.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von o-Aminothiophenolmethyläther mit CS_2 und etwas festem KOH (Hofmann, *B.* 20, 1794). Man wäscht das Produkt mit warmem Alkohol. — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Aeufserst schwierig löslich in Alkohol. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, bei der Destillation, in Aminothiophenolmethyläther und das Senföl $CH_3S.C_6H_4.N.CS$.

Oxäthenylaminothiophenol $C_8H_7NSO = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.CH_2.OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Aminothiophenol mit Chloressigsäure (Hofmann, *B.* 13, 1234). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in H_2O, HCl und NH_3; leicht löslich in Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar.

Oxalaminothiophenol $C_{14}H_8N_2S_2 = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von 2-Aminothiophenol und Oxalsäure mit etwas PCl_3; beim Erhitzen von Aminothiophenol mit Oxalester auf 250°; bei längerem Kochen von (5 Thln.) Acetanilid mit (3 Thln.) Schwefel; beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Aminothiophenol. $2C_6H_7NS + 2CN = C_{14}H_8N_2S_2 + 2NH_3$. Beim Erhitzen von Methenylaminothiophenol mit Phenylchlorsenföl (aus Phenylsenföl und PCl_5). $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CH + C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.Cl = C_{14}H_8N_2S_2 + HCl$. Beim Erhitzen von Methenylaminothiophenol mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf 150°; beim Erhitzen von Phenylchlorsenföl mit Zink (Hofmann, *B.* 13, 1229). $2C_7H_4ClNS + Zn = C_{14}H_8N_2S_2 + ZnCl_2$. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Amidins $C_8H_7N_3S$ (s. u.) mit o-Aminothiophenol (Hofmann, *B.* 20, 2256). $C_8H_7N_3S + NH_2.C_6H_4.SH = C_{14}H_{18}N_2S_2 + 2NH_3$. Bei 50-60stündigem Kochen eines Gemenges aus Anilin, Glycerin und Schwefel; aus Aethylanilin und Schwefel bei 200 bis 300° (Lang, *B.* 25, 1902). — Glänzende Blätter. Schmelzp.: 304° (L.). Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Etwas löslich in siedendem Toluol und daraus in mikroskopischen Prismen krystallisirend. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter. Löslich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 200°, glatt in Oxalsäure und 2-Aminothiophenol. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor entstehen Anilin, H_2S und Aethenylaminothiophenol.

Amidin $C_8H_7N_3S = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C\langle{NH_2 \atop NH}$. *B.* Beim Auflösen von o-Aminothiophenol in einer überschüssigen alkoholischen Lösung von Cyan (Hofmann, *B.* 20, 2252). $C_6H_7NS + 2CN = C_8H_7N_3S$. — Nadeln (aus Alkohol); Blättchen (aus Benzol). Schmilzt, unter Gasentwickelung, bei 150°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, die Phenylderivate $C_8H_6N_3S(C_6H_5)$ und $C_8H_5N_3S(C_6H_5)_2$. Beim Erwärmen mit o-Aminothiophenol entsteht Oxalaminothiophenol. $C_8H_7N_3S + NH_2.C_6H_4.SH = C_{14}H_8N_2S_2 + 2NH_3$. Geht, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in die Säure $C_8H_5NSO_2$ über. — Schwache Base. — $C_8H_7N_3S.2HCl.PtCl_4$ (bei 110°). Nadeln. — $C_8H_7N_3S.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Feine, schwer lösliche Nadeln.

Phenylderivat $C_{14}H_{11}N_3S = C_6H_4<{N \atop S}>C.C<{NH.C_6H_5 \atop NH}$. *B.* Beim Erwärmen des Amidins $C_8H_7N_3S$ mit Anilin (HOFMANN, *B.* 20, 2254). $C_8H_7N_3S + C_6H_5.NH_2 = C_{14}H_{11}N_3S + NH_3$. Man verjagt das überschüssige Anilin durch Einleiten von Wasserdampf. Auf der wässerigen Lösung schwimmt dann das geschmolzene Diphenylderivat, während aus der wässerigen Lösung das Monophenylderivat auskrystallisirt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{11}N_3S.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}N_3S.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Rhombische Blättchen.

Diphenylderivat $C_{20}H_{15}N_3S = C_6H_4<{N \atop S}>C.C<{NH.C_6H_5 \atop N.C_6H_5}$. *B.* Siehe das Monophenylderivat (HOFMANN, *B.* 20, 2255). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 129°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{20}H_{15}N_3S.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Dunkelgelbe Blättchen. — $C_{20}H_{15}N_3S.2HCl.2AuCl_3$ (bei 100°). Goldgelbe, haarförmig gekrümmte Nadeln.

Säure $C_8H_5NSO_2 = C_6H_4<{N \atop S}>C.CO_2H$. *B.* Bei 12stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung des Amidins $C_8H_7N_3S$ mit alkoholischem Kali (HOFMANN, *B.* 20, 2257). $C_8H_7N_3S + KHO + H_2O = C_8H_4NSO_2.K + 2NH_3$. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 108°, dabei in CO_2 und Methenylaminothiophenol zerfallend. Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Kochen mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser.

Tetronaminothiophenol $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4<{N \atop S}>C.CH_2.CH_2.C<{N \atop S}>C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Aminothiophenol mit Succinamid; entsteht aber nicht aus Aminothiophenol und Bernsteinsäureanhydrid oder Succinylchlorid (HOFMANN, *B.* 13, 1231). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Aminothiophenol. Wird von HJ (und Phosphor) äufserst schwer angegriffen. — Das Hydrochlorid bildet gelbe Nadeln, welche von Wasser sofort zerlegt werden. — $C_{16}H_{12}N_2S_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe, etwas lösliche Nadeln.

b. ***3-Aminothiophenol.*** *B.* Aus m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (GLUTZ. SCHRANK, *J. pr.* [2] 2, 224). Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von m-Dinitrophenyldisulfid $(C_6H_4.NO_2)_2S_2$ mit Natriumamalgam (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 199). — Oelig. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ein amorpher, orangerother Körper $C_6H_4(OH)(SH)$. — $C_6H_7NS.HCl$. Krystallwarzen. Schmelzp.: 232° (BIEDERMANN, *B.* 8, 1675). Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Platinchlorid einen gelben, pulverigen Niederschlag $(C_6H_6NS.HCl)_2.Pt.PtCl_4$ (?) (B.). — $Pb(C_6H_6NS)_2$. Gelb (B.).

c. ***4-Aminothiophenol.*** **Dimethyl-p-Aminothiophenol** $C_8H_{11}NS = N(CH_3)_2.C_6H_4.SH$. *B.* Beim Behandeln von Dithiodimethylanilin $[N(CH_3)_2.C_6H_4.S-]_2$ mit Zinn und HCl (MERZ, WEITH, *B.* 19, 1575). — Schmelzp.: 28,5°; siedet, unter Zersetzung, bei 259—260° (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 208). Oxydirt sich an der Luft schnell zu Dithiodimethylanilin. — $Pb(C_8H_{10}NS)_2$. Blutkuchenartige Masse, die sich bei längerem Stehen in mennigfarbene Blättchen umwandelt.

p-Aminophenylxanthogensäureäthylester $C_9H_{11}NS_2O = C_2H_5O.CS.SC_6H_4.NH_2$. *B.* Man giefst eine Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid in eine warme Lösung von xanthogensaurem Kalium, löst das abgeschiedene Oel in alkoholischem Ammoniak und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 200). Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Azobenzolxanthogensäureäthylester in alkoholischem Ammoniak (L.). — Wachsartige, braune Masse. — $(C_9H_{11}NS_2O)_2.H_2SO_4$. Gelbbrauner Niederschlag.

Dimethyl-p-Aminophenylxanthogenessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}NS_2O = C_2H_5O.CS.SC_6H_4.N(CH_3)_2$. Man giefst eine Lösung von Dimethyl-p-Aminodiazobenzolchlorid in eine auf 70° erwärmte Lösung von xanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 206). Das abgeschiedene Oel löst man in verdünnter Schwefelsäure. Aether entzieht der sauren Lösung nur den Aethylester. — Grofse, hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 54,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Alkoholisches Kali und ebenso Anilin erzeugen Tetramethyldiaminophenyldisulfid. Bildet mit Säuren Salze.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}NS_2O_2 = C_2H_5O.CS.SC_6H_4.NH.C_2H_3O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von Acetylaminodiazobenzolchlorid (erhalten aus Acetyl-p-Phenylendiamin) in eine verdünnte, auf 60—70° erwärmte Lösung von xanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 202). Man reinigt das Produkt durch Waschen mit koncentrirter Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzol. — Feine

Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Unverändert löslich in kaltem Vitriolöl. Bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kalium entsteht p-Acetaminophenyldisulfid.

Diaminothiophenol $C_6H_8N_2S = (NH_2)_2.C_6H_3.SH$. a. ***2,4-Diaminoderivat.*** **2,4-Diaminophenylrhodanid** $C_7H_7N_3S + H_2O = C_6H_3(NH_2)_2.SCN + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dinitrophenylrhodanid (S. 795) mit Sn und HCl (AUSTEN, *Am.* 11, 82). — Lange, graue Nadeln. — $C_7H_7N_3S.2HCl.SnCl_2$. Nadeln.

b. ***2,5-Diaminoderivat.*** *B.* Beim Erwärmen von p-Phenylendiaminthiosulfonsäure mit Zinkstaub und koncentrirter HCl (BERNTHSEN, *A.* 251, 64). $(NH_2)_2.C_6H_3.S.SO_3H + H_2 = C_6H_8N_2S + H_2O + SO_2$. Durch Natriumacetat wird aus der Lösung das Zinksalz gefällt. Bei der Reduktion von 5-Nitro-2-Aminothiophenol (MYLIUS, *A.* 277, 244). — $Zn(C_6H_7N_2S)_2$. Pulveriger Niederschlag, der sich, in feuchtem Zustande, an der Luft bald hellblau färbt. Löslich in starker Essigsäure, sehr leicht in verdünnter HCl. In der sehr verdünnten, schwach salzsauren Lösung bewirkt $FeCl_3$ eine violettblaue Färbung, resp. Fällung. Versetzt man die Lösung in möglichst wenig HCl mit etwas salzsaurem Dimethylanilin, Natriumacetat und einem Oxydationsmittel, so entsteht eine Grünfärbung, die beim Kochen in Blau umschlägt.

2,5-Phenylendiaminthiosulfonsäure $C_6H_8N_2S_2O_3 = (NH_2)_2.C_6H_3.S.SO_3H$. *B.* Man trägt 58 g gepulvertes Aluminiumsulfat in die Lösung von 20 g salzsaurem p-Phenylendiamin in 120 ccm Wasser ein, fügt dazu 44,4 g unterschwefligsaures Natron (gelöst in 120 ccm Wasser) und dann allmählich 11 g $K_2Cr_2O_7$ (gelöst in 120 ccm Wasser) (BERNTHSEN, *A.* 251, 63). Man rührt um und filtrirt rasch. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht in heifsem Wasser. Die Salze sind sehr unbeständig.

2-Amino-5-Dimethylanilinmerkaptan $C_8H_{12}N_2S = N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH$. *B.* Beim Behandeln von Methylenroth $C_8H_9N_2S_2Cl$ mit Zinkstaub und verdünnter HCl (BERNTHSEN, *A.* 251, 23). $C_8H_9N_2S_2Cl + H_6 = C_8H_{12}N_2S.HCl + H_2S$. Beim Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von Aminodimethylanilinthiosulfonsäure $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$ in Natronlauge (BERNTHSEN). Aus Aminodimethylanilinmerkaptandisulfid $[N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2)S-]_2$ mit Zinkstaub und HCl (B.). — Gelbliches Oel, leicht löslich in Aether und Benzol. Unbeständig. Oxydirt sich an der Luft zu dem Disulfid $(C_8H_{11}N_2S)_2$. Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung des Zinksalzes mit etwas H_2S und dann tropfenweise und unter Umschütteln mit verdünnter $FeCl_3$, so tritt zunächst eine bläuliche, dann aber eine feurigrothe Färbung ein (Bildung von Methylenroth). Liefert mit salpetriger Säure Diazothiodimethylanilin $N(CH_3)_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle N$. In Gegenwart von Dimethylanilin erzeugen Oxydationsmittel Sulfidgrün $C_{16}H_{19}N_3S$ (s. S. 801). Beim Stehen einer Lösung des Zinksalzes in überschüssiger, wässeriger, schwefliger Säure entsteht Aminodimethylanilinthiosulfonsäure $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$. — $Zn(C_8H_{11}N_2S)_2$. Pulveriger Niederschlag. Leicht löslich in HCl und in starker Essigsäure.

Aethenylaminodimethylanilinmerkaptan $C_{10}H_{12}N_2S = N(CH_3)_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen des Zinksalzes des Aminodimethylanilinmerkaptans mit Acetylchlorid (+ Benzol) auf 100° (BERNTHSEN, *A.* 251, 29). — Oel. — $C_{10}H_{12}N_2S.HCl$. Nadeln oder kleine Prismen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aminodimethylanilinthiosulfonsäure $C_8H_{12}N_2S_2O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$. *B.* In eine Lösung von 10 g neutralem schwefelsauren p-Aminomethylanilin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$ in 100 ccm H_2O tröpfelt man allmählich ein Gemisch aus 5,5 g $K_2Cr_2O_7$ (gelöst in Wasser) und 4,5 g Essigsäure. Der entstandene Krystallbrei wird mit der koncentrirten Lösung von 22 g unterschwefligsaurem Natrium und 27 g Aluminiumsulfat vermischt (BERNTHSEN, *A.* 251, 50). $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2 + O + H_2S_2O_3 = C_8H_{12}N_2S_2O_3 + H_2O$. Beim Versetzen einer Lösung des Zinksalzes des Aminodimethylanilinmerkaptans $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH$ in Salzsäure mit Na_2SO_3 und dann mit $K_2Cr_2O_7$ (B.). Beim Stehen von Aminodimethylanilinmerkaptandisulfid $[N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2)S-]_2$ mit koncentrirter, wässeriger, schwefliger Säure (B.). Beim Versetzen einer sehr verdünnten Lösung von Methylenroth mit Alkalien (B.). $C_8H_9N_2S_2Cl + 2H_2O + O = C_8H_{12}N_2S_2O_3 + HCl$. — Tafeln oder Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 193—204°. Löslich in 270 Thln. kalten und in 25—30 Thln. heifsen Wassers, schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien. Die wässerige Lösung färbt sich bald blau. Die sehr verdünnte, wässerige Lösung wird durch eine Spur Jod, Eisenchlorid oder $K_2Cr_2O_7$ purpurroth gefärbt. Beim Erwärmen mit Alkalien oder beim Kochen mit HCl entstehen SO_2, H_2SO_4 und Aminodimethylanilinmerkaptandisulfid $[N(CH_3)_2C_6H_3(NH_2).S-]_2$. Durch Zn + HCl erfolgt glattes Zerfallen in H_2S,

Schwefel und Aminodimethylanilinmerkaptan. In Gegenwart von Dimethylanilin erzeugen Oxydationsmittel Sulfonsäuregrün $C_{16}H_{19}N_3S_2O_3$. — $C_8H_{12}N_2S_2O_3.HCl$. Feine Prismen. Leicht, aber nicht unzersetzt, löslich in Wasser.

Dimethylindaminthiosulfonat $C_{14}H_{15}N_3S_2O_3 = N\begin{cases}C_6H_3.N(CH_3)_2 \\ \quad\quad S.SO_3 \\ C_6H_4.NH_2\end{cases}$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Aminodimethylanilinthiosulfonsäure und salzsaurem Anilin (BERNTHSEN, *A.* 251, 89). — Grün. Unlöslich in Wasser.

Tetramethylindaminsulfid (Sulfidgrün) $C_{16}H_{19}N_3S = N\begin{cases}C_6H_3.N(CH_3)_2 \\ \quad\quad S \\ C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$. *B.* Das Salz $2C_{16}H_{19}N_3S.HCl + ZnCl_2$ entsteht, wenn man 100 g des Zinksalzes des p-Aminodimethylanilinmerkaptans und (1 Mol.) Dimethylanilin in 160 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,18) und 4 l Wasser löst, Natriumacetat, sowie 100 g $ZnCl_2$ und dann langsam 100 g $K_2Cr_2O_7$ (gelöst in 1200 ccm Wasser) hinzufügt (BERNTHSEN, *A.* 251, 73). — *D.* Das Salz bildet ein dunkel-blaugrünes, rothglänzendes Pulver. Leicht löslich in kaltem Wasser, die Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt und gefällt. Absorptionsspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2067. Geht, beim Erwärmen, rasch in Methylenblau über. Bei 1—2stündigem Kochen mit $ZnCl_2$ entsteht fast nur Leukomethylenblau $[C_{16}H_{19}N_3S—]_2$. Bei der Reduktion entsteht eine Leukobase. Färbt mit Tannin gebeizte Zeuge grün.

Tetramethylindaminthiosulfonat (Sulfonsäuregrün) $C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + {}^1/_2 H_2O = N\begin{cases}C_6H_3.N(CH_3)_2 \\ \quad\quad S.SO_3 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in ein neutrales Gemisch von p-Aminodimethylanilinthiosulfonsäure und salzsaurem Dimethylanilin (BERNTHSEN, *A.* 251, 69). $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H + C_6H_5.N(CH_3)_2 + O = C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + 2H_2O$. — Grüne, messingglänzende Nadeln (aus warmem Wasser). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in H_2SO_4 und Leukomethylenblau $C_{16}H_{19}N_3S$.

2,5-Tetramethylphenylendiaminmerkaptan $C_{10}H_{16}N_2S = [N(CH_3)_2]_2.C_6H_3.SH$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Thiosulfonsäure $[N(CH_3)_2]_2.C_6H_3.S.SO_3H$ (s. u.) mit Zinkstaub und HCl (BERNTHSEN, *A.* 251, 61). Durch Natriumacetat wird, aus der Lösung, das Zinksalz gefällt. — $Zn(C_{10}H_{15}N_2S)_2$. Leicht löslich in Mineralsäuren.

2,5-Tetramethylphenylendiaminthiosulfonsäure $C_{10}H_{16}N_2S_2O_3 = [N(CH_3)_2]_2.C_6H_3.S.SO_3H$. *B.* Man löst 27 g 2,5-Tetramethylphenylendiamin in 1,56 ccm Salzsäure (mit 33% HCl), giebt 10 g Aluminiumsulfat, 6,6 g unterschwefligsaures Natron (gelöst in 36 ccm Wasser) und dann 25 ccm einer (6,67 procentigen) Lösung von $K_2Cr_2O_7$ hinzu (BERNTHSEN, *A.* 251, 60). Man filtrirt und zieht den, nach einiger Zeit entstehenden, Niederschlag mit Alkohol aus. — Blättchen. Schmilzt gegen 179°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ (und etwas Natriumacetat) violett gefärbt.

2,5-Aminodiäthylanilinthiosulfonsäure $C_{10}H_{16}N_2S_2O_3 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$. *B.* Man übergiefst 12 g des 2,5-Aminodiäthylanilinsalzes $NH_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$ mit 90 ccm Wasser giebt 25 g Thonerdesulfat und die koncentrirte Lösung von 20 g unterschwefligsaurem Natron hinzu und dann die koncentrirte Lösung von 3 g $K_2Cr_2O_7$ (BERNTHSEN, *A.* 251, 54). Die gefällte Säure reinigt man durch Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure. — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 228—230°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die verdünnte wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ purpurroth gefärbt.

p-Amino-5-Diäthylanilinmerkaptan $C_{10}H_{16}N_2S = N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).SH$. *B.* Beim Behandeln von Aminodiäthylanilinthiosulfonsäure $N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$ mit Zinkstaub und HCl (BERNTHSEN, *A.* 251, 55). Durch Natriumacetat fällt man das Zinksalz aus. — $Zn(C_{10}H_{15}N_2S)_2$. Pulver.

Dimethyldiäthylindaminsulfid $C_{18}H_{23}N_3S = N\begin{cases}C_6H_3.N(C_2H_5)_2 \\ \quad\quad S \\ C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} = N\begin{cases}C_6H_3.N(CH_3)_2 \\ \quad\quad S \\ C_6H_4.N(C_2H_5)_2\end{cases}$. *B.* Das Salz $2C_{18}H_{23}N_3S.HCl + ZnCl_2 + 3H_2O$ entsteht durch Vermischen einer Lösung

des Chlorzinkdoppelsalzes des p-Aminodiäthylanilinmerkaptans $N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).SH$ mit salzsaurem Dimethylanilin, Natriumacetat, $K_2Cr_2O_7$, $ZnCl_2$ (und NaCl) (BERNTHSEN, *A.* 251, 84). Aus p-Aminodimethylanilinmerkaptan, Diäthylanilin und $K_2Cr_2O_7$ (BERNTHSEN). — Dunkelgrünes Pulver.

Dimethyldiäthylindaminthiosulfonat $C_{18}H_{23}N_3S_2O_3 = N\langle {C_6H_3.N(C_2H_5)_2 \atop C_6H_4.N(CH_3)_2} \rangle S.SO_3$

$= N\langle {C_6H_3.N(CH_3)_2 \atop C_6H_4.N(C_2H_5)_2} \rangle S.SO_3$. *B.* Aus p-Aminodiäthylanilinthiosulfonsäure, salzsaurem Dimethylanilin, Natriumacetat und $K_2Cr_2O_7$ (BERNTHSEN, *A.* 251, 83). Aus p-Aminodimethylanilinthiosulfonsäure, Diäthylanilin, $K_2Cr_2O_7$ u. s. w. (BERNTHSEN). — Bronzeglänzende Nädelchen.

5-Amino-2-Carbamidothiophenol $C_7H_6N_2SO = NH_2.C_6H_3\langle {N \atop S} \rangle C.OH$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g 5-Nitro-2-Carbamidothiophenol mit 40 g $SnCl_2$, gelöst in 100 g konc. HCl (KWAYSSER, *A.* 277, 249). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 222—223°. Schwer löslich in Aether und Benzol. — Pikrat $C_7H_6N_2SO.C_6H_3N_3O_7$. Goldgrüne, glänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 242°.

5-Cyan-2-Carbamidothiophenol $C_8H_4N_2SO = CN.C_6H_3\langle {N \atop S} \rangle C.OH$. *B.* Die konc. wässerige Lösung von 5 g salzsaurem 5-Amino-2-Carbamidothiophenol in 11 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,07) versetzt man bei 0° mit der Lösung von 2,15 g $NaNO_2$ und gießt die erhaltene klare Lösung, innerhalb 2—3 Minuten, in ein auf 90—95° gehaltenes Gemisch aus 10 g Kupfervitriol, 50—60 ccm H_2O und 11,2 g KCN (KWAYSSER, *A.* 277, 251). Man lässt über Nacht stehen, krystallisirt dann den abfiltrirten Niederschlag aus Alkohol um, löst hierauf die Krystalle in warmer verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung durch H_2S. — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt oberhalb 250°. Schwer löslich.

4-Chlor-3-Aminothiophenol $C_6H_6ClNS = C_6H_3Cl(NH_2).SH$. *B.* Aus dem Chlorid der Chlor-2-Nitrobenzolsulfonsäure (4) mit Zinn und Salzsäure (ALLERT, *B.* 14, 1435). — Schmelzp.: 130°. — $C_6H_6ClNS.HCl$. Fleischfarbene Nadeln, die bei 100° alle Salzsäure verlieren.

5-Nitro-2-Aminothiophenol $C_6H_6N_2O_2S = C_6H_3(NO_2)(NH_2).SH$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 160—170° von je 2 g Nitrocarbamidothiophenol mit 25 ccm wässerigem NH_3 (spec. Gew. = 0,95) (KWAYSSER, *A.* 277, 242). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°.

Methenylnitroaminothiophenol $C_7H_4N_2O_2S = C_6H_3(NO_2)\langle {N \atop S} \rangle CH$. *B.* Bei kurzem Kochen von Nitroaminothiophenol mit Ameisensäure (KWAYSSER). — Blättchen. Schmelzpunkt: 176—177°.

Nitrocarbaminothiophenol $C_7H_4N_2O_3S = C_6H_3(NO_2)\langle {N \atop S} \rangle C.OH$. *B.* Man tröpfelt 7,5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), unter zeitweiliger Kühlung, in ein Gemisch aus 10 g 1,2-Carbamidothiophenol und 20 g Eisessig, lässt über Nacht stehen und fällt dann mit Wasser (KWAYSSER, *A.* 277, 240). — Nadeln. Schmelzp.: 252°. Schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Na.C_7H_3N_2O_3S$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther $C_9H_8N_2O_3S = C_7H_3N_2O_3S.C_2H_5$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 205° (KWAYSSER). Schwer löslich in Aether.

Phenylsulfid $C_{12}H_{10}S = (C_6H_5)_2S$. *B.* Bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (STENHOUSE, *A.* 140, 288) mit P_2S_5 (SPRING, KRAFFT, *B.* 7, 385). Aus Phenol und P_2S_5 (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194). Bei der Destillation von Thiophenolblei (KEKULÉ). $(C_6H_5S)_2Pb = (C_6H_5)_2S + PbS$. Aus Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$ und Aethylnitrit (KRAFFT, *B.* 7, 385). Man versetzt eine saure, durch Eis gekühlte, Diazobenzollösung mit Schwefelammonium, lässt stehen, bis der anfangs gebildete Niederschlag sich in ein Oel umgewandelt hat, kocht dieses einige Stunden am Kühler und destillirt es dann (GRAEBE, MANN, *B.* 15, 1683). In die 60—70° warme Lösung von Thiophenolnatrium tröpfelt man Diazobenzolchloridlösung ein (ZIEGLER, *B.* 23, 241). Man erhitzt 1 Mol. Sulfobenzid mit 1 Atom Schwefel und destillirt von Zeit zu Zeit das gebildete Phenylsulfid ab (KRAFFT,

VORSTER, *B.* 26, 2815). Man erhitzt 12 Thle. Quecksilberphenyl mit 2,5 Thln. Schwefel auf 225° (KRAFFT, LYONS, *B.* 27, 1771). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 292 bis 294°; 157° bei 16,5 mm; spec. Gew. = 1,1300 bei 0°; 1,1175 bei 15,2° (KR., V.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, in allen Verhältnissen mit Aether, CS_2, Benzol mischbar. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch $AgNO_3$, $HgCl_2$; mit $PtCl_4$ entsteht ein schwacher Niederschlag. Wird von Oxydationsmitteln (starker Salpetersäure) in Sulfobenzid übergeführt. Leitet man Phenylsulfid durch eine glühende Röhre, so entsteht Diphenylensulfid $(C_6H_4)_2S$, neben Wasserstoff, H_2S, Benzol und einem oberhalb 330° siedenden Körper $C_{18}H_{12}S$ (?), der (aus Eisessig) in Nadeln krystallisirt und bei 197° schmilzt (GRAEBE, *A.* 174, 186).

Chlorphenylsulfid $C_{12}H_9ClS = C_6H_4Cl.S.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylsulfoxyd $(C_6H_5)_2SO$ und PCl_5 (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 24, 763). — Oel. Siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 305—310°.

p-Dichlorphenylsulfid $C_{12}H_8Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2S$. *B.* Beim Chloriren von Phenylsulfid. Aus Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$ durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (KRAFFT, *B.* 7, 1165). — Schmelzp.: 88—89°.

p-Dibromphenylsulfid $C_{12}H_8Br_2S = (C_6H_4Br)_2S$. *B.* Aus Phenylsulfid und Brom. Aus Thioanilin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (KRAFFT). Aus p-Bromdiazobenzol und H_2S (TASSINARI, *G.* 22 [1] 506). — Blättchen. Schmelzp.: 109—110°.

p-Dijodphenylsulfid $C_{12}H_8J_2S = (C_6H_4J)_2S$. *B.* Aus Phenylsulfid mit Jod und Jodsäure. Aus Thioanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KRAFFT). — Schmelzp.: 138—139°.

Tetranitrophenylsulfid $C_{12}H_6N_4SO_8 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S$. a. ***2,4-Tetranitrophenylsulfid.*** *B.* Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol und alkoholischem KHS oder Schwefelammonium (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 77), wobei das Chlordinitrobenzol im Ueberschuss bleiben muss (WILLGERODT, *Privatmitth.*). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 193°. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, CS_2; schwer löslich in Eisessig, leicht in koncentrirter Salpetersäure. Geht, bei der Oxydation, in Tetranitrosulfonbenzid über.

b. Ein ***isomeres (?) Tetranitrophenylsulfid*** entsteht beim Erhitzen von Bromdinitrobenzol (Schmelzp.: 87°, aus o-Dibrombenzol bereitet) mit Rhodanammonium und wässerigem Alkohol bei 160° (AUSTEN, *B.* 8, 1184).

c. ***2,4-Tetranitrophenylsulfid (?).*** *B.* Beim Erwärmen von Brom-2,4-Dinitrophenylrhodanid mit einem Gemisch aus rauch. HNO_3 und Vitriolöl (AUSTEN, SMITH, *Am.* 8, 91). — Hellgelbe, dicke, durchsichtige Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°.

Pentanitrophenylsulfid (2,4-Dinitrophenylpikrylsulfid) $C_{12}H_5N_5SO_{10} = C_6H_3(NO_2)_2.S.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Eintragen von 1,8 g Chlor-2,4-Dinitrobenzol in 10 ccm einer alkoholischen Lösung von K_2S (enthaltend 1 g K_2S) und dann von 2,2 g Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ (WILLGERODT, *Privatmitth.*). — Grofse, dicke, gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 217°. Löslich in Eisessig, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroïn.

Hexanitrophenylsulfid (Pikrylsulfid) $C_{12}H_4N_6SO_{12} = [C_6H_2(NO_2)_3]_2S$. *B.* Aus Pikrylchlorid und alkoholischem Kaliumsulfid (WILLGERODT). Man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisirt ihn aus Eisessig um. — Goldgelbe, längliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn, äufserst leicht in Aceton.

4-Dichlor-2-Dinitrophenylsulfid $C_{12}H_6Cl_2N_2O_4 = (C_6H_3Cl.NO_2)_2S$. *B.* Aus 1,4-Dichlornitrobenzol und alkoholischem KS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 79). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig von 90%). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

p-Diaminophenylsulfid (Thioanilin) $C_{12}H_{12}N_2S = (NH_2.C_6H_4)_2S$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel (MERZ, WEITH, *B.* 4, 384). $2C_6H_5.NH_2 + S_2 = (C_6H_4.NH_2)_2S + H_2S$. Aus Phenylsulfid durch Nitriren und Reduktion des gebildeten Dinitrophenylsulfids $(C_6H_4.NO_2)_2S$ (KRAFFT, *B.* 7, 384). Bei der Einwirkung von Chlorschwefel oder Bromschwefel auf Anilin entsteht nur wenig Thioanilin (SCHMIDT, *B.* 11, 1168). — *D.* Man erhitzt (50 g) Anilin mit (17 g) Schwefel auf 150—160° und fügt allmählich überschüssige Bleiglätte hinzu. Das Produkt wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand, zur Entfernung des Anilins, mit Wasser destillirt und dann mit verd. HCl ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit viel Wasser übergossen. Aus der wässerigen Lösung entfernt man, durch wenig Alkali, ein Harz, dann fällt man das Thioanilin durch Natron völlig aus, löst es in Aetheralkohol und schlägt durch verd. H_2SO_4 Thioanilinsulfat nieder (MERZ, WEITH). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Geruchlos. Schmelzp.: 105°. Zerfällt bei der Destillation in Anilin, Schwefel u. s. w. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, leicht in Weingeist, Aether und heifsem Benzol. Wird von konc. HCl

und alkoholischem Kali bei 200° nicht angegriffen. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Salpetersäure wirkt beim Erwärmen sehr heftig ein und erzeugt Schwefelsäure und Pikrinsäure. Mit Aethylnitrit entsteht Phenylsulfid. — Zweisäurige Base. Die Salze reagiren sauer. Erwärmt man ihre Lösung mit Eisenchlorid, so tritt sehr rasch eine intensiv blaue bis blauviolette Färbung ein. Beim Erwärmen von Thioanilin mit konc. H_2SO_4 färbt sich die Lösung blau, dann violett. Gieſst man die blaue Lösung in Wasser, so nimmt sie eine rothe Farbe an (empfindliche Reaktionen, M., W.).

Salze: MERZ, WEITH. — $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Aether, Weingeist, kalter konc. Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_2S.HCl + 2H_2O$. — $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, blättrig-krystallinische Fällung. — $C_{12}H_{12}N_2S$ $H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln oder Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol. — $(C_{12}H_{12}N_2S)_2.H_2SO_4 + H_2O$. — Oxalat $C_{12}H_{12}N_2S.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln, wenig löslich in heiſsem Wasser.

Dimethylthioanilin, Thiodimethyldianilin $C_{14}H_{16}N_2S = S(C_6H_4.NH.CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Thionyldimethyldianilin mit Natrium (und Alkohol) (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 3021). — Lange, gelbe Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dinitrosoderivat $C_{14}H_{14}N_4SO_2 = S[C_6H_4.N(NO)CH_3]_2$. Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 133° (MICHAELIS, GODCHAUX). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Thiodimethylanilin, Tetramethylthioanilin $C_{16}H_{20}N_2S = S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das rhodanwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht, neben CS_2, H_2S und NH_3, beim Erwärmen von 2 Thln. Persulfocyansäure mit 3 Thln. Dimethylanilin (TURSINI, *B.* 17, 586). Entsteht, neben p-Dimethylanilinsulfonsäurechlorid, beim Eintröpfeln von 10 g $SOCl_2$, gelöst in 15 ccm absol. Aether, in die Lösung von 30 g Dimethylanilin, gelöst in 50 ccm absol. Aether (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 554). Im Aether gelöst bleibt das Sulfonsäurechlorid. Die ausgeschiedene feste Masse destillirt man mit Natronlauge, um Dimethylanilin zu entfernen. Beim Erhitzen von Thionylanilin mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf 70° (MICHAELIS, *A.* 274, 214). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, leicht in Säuren. Bleibt beim Schmelzen mit Kali unverändert. Konc. HCl wirkt bei 300° nicht ein. — Die Salze sind sehr unbeständig. — $C_{16}H_{20}N_2S.2HCl$. Schmelzp.: 176° (MICHAELIS, GODCHAUX) Aeuſserst löslich in Wasser. — $C_{16}H_{20}N_2S.2HCl.PtCl_4$. Gelbbrauner Niederschlag (M., G.). — $C_{16}H_{20}N_2S.H_4Fe(CN)_6 + 6H_2O$. Pulveriger Niederschlag (M., G.). — Rhodanid $C_{16}H_{20}N_2S.CNSH$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Aether. — Pikrat $C_{16}H_{20}N_2S.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schmelzp.: 142°. Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Derselbe **Körper** (?) — **Thiodimethylanilin** — entsteht beim Vermischen von 1 Thl. SCl_2 und 3 Thln. Dimethylanilin, beide gelöst in dem 9fachen Volumen Ligroïn (HOLZMANN, *B.* 20, 1641). Der gebildete Niederschlag wird in verd. HCl gelöst, die Lösung mit überschüssiger Natronlauge destillirt und der nicht flüchtige Rückstand, nach dem Waschen mit kaltem Weingeist, aus heiſsem Weingeist umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 123,5°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht in verd. HCl. Wird von ammoniakalischer Silberlösung in Oxydimethylanilin umgewandelt. Beim Erhitzen mit Kupferpulver wird Diphenylamin gebildet. — $C_{16}H_{20}N_2S.2HCl.PtCl_4 + 3$ oder $4H_2O$. Flocken. — Pikrat $C_{16}H_{20}N_2S.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbes, amorphes Pulver. Schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Thiodiäthylanilin $C_{20}H_{28}N_2S = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.S.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von (4 Mol.) Diäthylanilin, gelöst in Ligroïn, mit einer Lösung von (1 Mol.) SCl_2 in Ligroïn (HOLZMANN, *B.* 21, 2059). Man löst den gebildeten Niederschlag in Salzsäure, fällt durch Alkali und kocht den Niederschlag anhaltend mit viel Wasser. Entsteht, neben Diäthylanilinsulfonsäure, beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Diäthylanilin, mit einer ätherischen Lösung von $SOCl_2$ (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 556). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 79,5—80° (H.); 83° (M., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{20}H_{28}N_2S.2HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 94° (M., G.). — $C_{20}H_{28}N_2S.2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelber, flockiger Niederschlag. — $C_{20}H_{26}N_2S.H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 83° (M., G.). — Pikrat $C_{20}H_{28}N_2S.2C_6H_3N_3O_7$. Schwefelgelbe, feine Nädelchen (aus heiſsem Alkohol). Schmelzp.: 175° (H.); 177° (M., G.). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Thionylthioanilin $C_{12}H_8N_2S_3O_2 = S(C_6H_4.N.SO)_2$. *B.* Man kocht 4 Stunden lang 5 g Thioanilin mit 15 g Benzol und (etwas über 1 Mol.) $SOCl_2$ (RUHL, *A.* 270, 149). — Rothgelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 110°.

Diacetylthioanilin $C_{16}H_{16}N_2O_2S = S(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Thioanilin mit Eisessig (MERZ, WEITH, *B.* 4, 390). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213,5—215°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Wasser.

Thiosulfocarbanilid. *B.* Beim Kochen von Thioanilin mit Alkohol und CS_2 entweicht H_2S, und es scheidet sich ein mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löst und wahrscheinlich aus einem Gemenge von $CS(NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH_2)_2$ und $CS(NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH)_2.CS$ besteht (MERZ, WEITH, *B.* 4, 390).

Thionyldimethyldianilin $C_{14}H_{16}N_2SO = SO(C_6H_4.NH.CH_3)_2$. *B.* Man trägt in eine gut gekühlte Lösung von (10 g) Methylanilin in (250 ccm) Aether abwechselnd in kleinen Portionen (12—15 g) $AlCl_3$ und eine Lösung von (5,5 g) Thionylchlorid in Aether ein (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 3020). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Wird von Natrium (und Alkohol) zu Thiodimethyldianilin reducirt.

Dinitrosoderivat $C_{14}H_{14}N_4SO_3 = SO[C_6H_4.N(CH_3).NO]_2$. Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 171° (MICHAELIS, GODCHAUX). Unlöslich in kaltem Alkohol.

Hexamethyltriaminophenylsulfinol $C_{24}H_{31}N_3SO + 7H_2O = [C_6H_4N(CH_3)_2]_3S.OH + 7H_2O$. *B.* Die Verbindung $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2S.O.Hg.C_6H_4.N(CH_3)_2$ entsteht bei allmählichem Versetzen einer lauwarmen Lösung von (10 g) Quecksilberdimethylanilin $Hg[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ in (200—250 ccm) Benzol mit (1,5—2 g) $SOCl_2$ (gelöst in [30 ccm] Benzol) (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 24, 758). Man kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit mäfsig konc. Salzsäure, leitet in die kalte Lösung H_2S ein und filtrirt. Das Filtrat vom HgS fällt man mit Natron. Hierdurch wird das Chlorid gefällt, welches man, durch Kochen mit Wasser, von Dimethylamin befreit und dann durch Ag_2O zerlegt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 80—90° und im wasserfreien Zustande bei 200°. Leicht löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. — $C_{24}H_{30}N_3S.Cl + 6H_2O$. Lange, dicke, gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 98°. Wird bei 120°, unter Wasserverlust fest und schmilzt dann bei 150°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Ligroïn, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Reduktionsmittel (z. B. Natrium und Alkohol) spalten in Thiodimethylanilin und Dimethylanilin. — $C_{24}H_{30}N_3SCl.HgCl_2$. Niederschlag. Schmelzp.: 220°. — $(C_{24}H_{30}N_3SCl)_2.PtCl_4$. Flockiger, gelbbrauner Niederschlag. Schmilzt, unter Verkohlung, gegen 190°. — $C_{24}H_{30}N_3S.Br$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. — $C_{24}H_{30}N_3S.J$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 242°. Schwer löslich in heifsem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_{24}H_{30}N_3SCl.C_6H_3N_3O_7$. Röthlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Thiosulfanilin $C_{24}H_{22}N_4S_3 = S[C_6H_3(NH_2).S.C_6H_4.NH_2]_2$. *B.* Harziges Nebenprodukt bei der Bildung von Thioanilin durch Kochen von Anilin mit Schwefel (MERZ, WEITH, *B.* 4, 391). — Helle Flocken. Schmilzt gegen 100°. Löslich in Alkohol und in koncentrirter Salzsäure, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Thiophenylhydrazin $C_{12}H_{14}N_4S = S(C_6H_4.NH.NH_2)_2$. *B.* Aus Thioanilin durch Diazotiren, Behandeln mit Na_2SO_3 u. s. w. (wie bei Phenylhydrazin aus Anilin) (RUHL, *B.* 23, 3482). — Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

Thiodiphenylamin $C_{12}H_9NS = S{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}NH$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von je 1500 g Diphenylamin mit 570—600 g Schwefel (BERNTHSEN, *A.* 230, 77). $NH(C_6H_5)_2 + S_2 = NH(C_6H_4)_2S + H_2S$. Sobald die Entwickelung von H_2S fast aufhört, destillirt man das Rohprodukt, fraktionnirt das Destillat und krystallisirt es aus Alkohol um. Oder man löst das Destillat in (18 Thln.) Aether und fällt, durch Einleiten von Salzsäuregas, beigemengtes Diphenylamin. Entsteht auch aus Diphenylamin und Chlorschwefel; beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit $Na_2S_2O_3$; aus Diphenylamin und Sb_2S_5 (B.). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von 2-Aminothiophenol mit Brenzkatechin auf 220—240° (BERNTHSEN, *B.* 19, 3255). $NH_2.C_6H_4.SH + C_6H_4(OH)_2 = C_{12}H_9NS + 2H_2O$. — Gelbliche, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°; Siedep.: 371°. Siedep.: 290° bei 40 mm. Sublimirt leicht in Blättchen. Mäfsig löslich in kaltem Aether, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und sehr wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; ebenso die eisessigsaure Lösung durch HNO_2. Liefert mit rauchender Salpetersäure Mononitro- und dann α- und β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Diphenylamin gebildet. Zerfällt, beim

Kochen in Kupferpulver, in CuS und Carbazol $C_{12}H_9N$. Liefert, beim Erwärmen mit Schwefelsäure, Thionol $C_{12}H_7NSO_2$ (S. 812). Wird von $Zn + H_2SO_4$ nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Benzoësäure und $ZnCl_2$ wird Phenylakridin gebildet. Thiodiphenylamin verbindet sich weder mit Basen, noch mit Säuren. — Charakteristische Reaktion auf Thiodiphenylamin. Man übergiefst wenig Thiodiphenylamin mit einigen Tropfen Eisessig und dann mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, fügt zur Lösung etwas Wasser und kocht mit salzsaurer Zinnchlorürlösung. Die farblose Lösung befreit man durch Zink von Zinn und giefst dann Eisenchlorid hinzu. Es entsteht ein rothvioletter Niederschlag, der sich, beim Verdünnen, mit rothvioletter Farbe löst (B., *B.* 16, 2898; vgl. *A.* 230, 84).

Methylthiodiphenylamin $C_{13}H_{11}NS = S(C_6H_4)_2.N(CH_3)$. a. *α-Derivat.* *B.* Aus 15 g Thiodiphenylamin, 5 ccm Methyljodid und 15 ccm Holzgeist bei 100° (BERNTHSEN, *A.* 230, 88). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,3°. Destillirt fast unzersetzt bei 360—365°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig; mäfsig in Aether, leicht in Benzol. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe. Giebt mit $KMnO_4$ das Sulfon $C_{13}H_{11}NSO_2$ und mit rauchender HNO_3 das Sulfoxyd $C_{13}H_9(NO_2)_2SO$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlichgelb gefärbt. Liefert, beim Erhitzen mit Kupferpulver, Carbazol (HOLZMANN, *B.* 21, 2069). Reaktion auf Methylthiodiphenylamin: B., *A.* 230, 90.

b. *β-Derivat.* *B.* Beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von (10 g) Methyldiphenylamin in (90 ccm) Ligroïn mit (2 g) SCl_2, gelöst in (18 ccm) Ligroïn (HOLZMANN, *B.* 21, 2065). — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 78—79°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether, ziemlich leicht in warmem Benzol. Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht Methyldiphenylamin.

Aethylthiodiphenylamin $C_{14}H_{13}NS = S(C_6H_4)_2.N(C_2H_5)$. Lange, dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (B., *A.* 230, 94). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach gelbbraun gefärbt.

Acetylthiodiphenylamin $C_{14}H_{11}NSO = S(C_6H_4)_2.N(C_2H_3O)$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Thiodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, *A.* 230, 95). — Dünne, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—197,5°. Wenig löslich in heifsem Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol.

Thiodiphenylurethan $C_{15}H_{13}NSO_2 = S(C_6H_4)_2.N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von je 5 g Thiodiphenylamin mit 3 g $ClCO_2.C_2H_5$ (und dem gleichen Vol. Aether) auf 120° (FRÄNKEL, *B.* 18, 1845). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn.

Thiodiphenylcarbamidsäurephenylester $C_{19}H_{13}NSO_2 = S(C_6H_4)_2N.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Thiodiphenylcarbamidchlorid und Phenolnatrium (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2908). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. 1 Thl. löst sich bei 16° in 410 Thln. Alkohol von 96% oder in 50,6 Thln. Benzol. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Aether.

Thiodiphenylcarbamidchlorid $C_{13}H_8NClSO = S(C_6H_4)_2.N.COCl$. *B.* Aus Thiodiphenylamin und $COCl_2$, gelöst in Toluol, bei 100° (FRÄNKEL, *B.* 18, 1846; PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2905). — Glänzende, monokline (SCHALL, *B.* 24, 2907) Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167,5° (FR.); 171—172° (P.). 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 219 Thln. Alkohol von 96° oder in 34 Thln. Benzol (P.). Sehr wenig löslich in Aether, leicht in Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin auf 180°, Thiodiphenyl und Carbanilid.

a-Thiodiphenylharnstoff $C_{13}H_{10}N_2SO = S(C_6H_4)_2N.CO.NH_2$. *B.* Aus Thiodiphenylcarbamidchlorid und alkoholischem NH_3 (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2908). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—202°. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 331,5 Thln. Alkohol von 96% und in 48,4 Thln. Benzol. Ziemlich leicht löslich in siedendem Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 150° entstehen Thiodiphenylamin und Harnstoff. Zerfällt bei der Destillation in Cyansäure und Thiodiphenylamin.

Thiotriphenylharnstoff $C_{19}H_{14}N_2SO = S(C_6H_4)_2N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Thiodiphenylcarbamidchlorid und Anilin, gelöst in Benzol (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2910). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 387 Thln. Alkohol von 96% und in 26,7 Thln. Benzol. Beim Kochen mit Anilin entstehen ab-Diphenylharnstoff und Thiodiphenylamin.

Thiotetraphenylharnstoff $C_{25}H_{18}N_2SO = (C_6H_5)_2N.CO.N(C_6H_4)_2S$. *B.* Aus Thiodiphenylcarbamidchlorid und Diphenylamin bei 220—240° (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2913). — Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aether und kaltem Benzol.

Dithiotetraphenylharnstoff $C_{25}H_{16}N_2S_2O = CO(N.C_{12}H_8S)_2$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen von 8 g Thiodiphenylamin oder Thiodiphenylharnstoff (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2911) mit 10 g Thiodiphenylcarbamidchlorid und 12 g Benzol auf 200° (FRÄNKEL, *B.* 18, 1848). — Blättchen (aus Eisessig). Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 223 bis 225° (F.); 231° (P.). 1 Thl. löst sich bei 17° in 2300 Thln. Alkohol von 96% und in 24 Thln. Benzol (P.). Sehr wenig löslich in Aether, mäfsig leicht in heifsem Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich unzersetzt in heifser, rauchender Salpetersäure.

Thiotriphenyl-β-Naphtylharnstoff $C_{29}H_{20}N_2SO = S(C_6H_4)_2.N.CO.N(C_6H_5).C_{10}H_7$. *B.* Aus Thiodiphenylcarbamidchlorid und Phenyl-β-Naphtylamin bei 240—260° (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2914). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 190,7 Thln. Alkohol von 96% und in 29,5 Thln. Benzol. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Eisessig.

Thiodiphenyldi-β-Naphtylharnstoff $C_{33}H_{22}N_2SO = N(C_{10}H_7)_2.CO.N(C_6H_4)_2.S$. *B.* Aus Thiodiphenylcarbamidchlorid und β-Dinaphtylamin bei 240—260° (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2914). — Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 225°. 1 Thl. löst sich bei 16° in 801 Thln. Alkohol von 96% und in 181 Thln. Benzol. Schwer löslich in Aether, leicht in Eisessig.

Aminothiodiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2S = NH\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$. *B.* Beim Behandeln von Nitrodiphenylaminsulfoxyd mit Zinn und Salzsäure (BERNTHSEN, *A.* 230, 101). Entsteht auch beim Erhitzen von p-Aminodiphenylamin mit Schwefel (B., *A.* 230, 106). $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2 + 2S = C_{12}H_{10}N_2S + H_2S$. — *D.* Man übergiefst 20 g Thiodiphenylamin allmählich mit einem Gemisch aus 80 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 80 ccm Wasser, fällt dann mit Wasser und erwärmt den gewaschenen Niederschlag mit 50 ccm Zinnchlorürlösung (von 30%), 150 ccm koncentrirter Salzsäure, 100 ccm H_2O und 60 g Zinn. Nach beendeter Reduktion giebt man direkt 50 g Zink hinzu, lässt erkalten und filtrirt. Der Niederschlag wird in verd. HCl gelöst, die Lösung durch wenig $SnCl_2$ und Zink entfärbt und im verschlossenen Kolben stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle löst man in wenig heifsem Wasser, giebt koncentrirte Salzsäure und $ZnCl_2$ hinzu, übersättigt das beim Erkalten auskrystallisirende Doppelsalz mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Siedet theilweise unzersetzt. Leicht oxydirbar. Wird von Eisenchlorid zu Iminothiodiphenylamin $C_{12}H_8N_2S$ oxydirt. — $C_{12}H_{10}N_2S.HCl$. Kleine, fettglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Diaminothiodiphenylamin $C_{12}H_{11}N_3S = NH\langle{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$. a. ***α-(p)-Derivat (Leukothionin).*** *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Thionin $C_{12}H_9N_3S.HCl$ (S. 809) mit Schwefelammonium (BERNTHSEN, *A.* 230, 113). Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. Beim Behandeln von α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd $NH(C_6H_3.NO_2)_2SO$ mit Zinn und Salzsäure (B., *A.* 230, 123). Beim Erhitzen von p-Diaminodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ mit Schwefel (B., *A.* 230, 126). — Krystallaggregate. Oxydirt sich, im feuchten Zustande, äufserst rasch zu Thionin. Liefert mit Methyljodid, bei 110°, die Verbindung $C_{12}H_6N_3S(CH_3)_5.(CH_3J)_2$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint ein Triacetylderivat zu entstehen. — Das Sulfat ist selbst in heifsem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Beim Behandeln von β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd (S. 808) mit Sn und HCl (BERNTHSEN, *A.* 230, 134). — Wird von $FeCl_3$ zu Isothionin oxydirt.

Methyldiaminothiodiphenylamin $C_{13}H_{13}N_3S = N(CH_3)\langle{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$. *B.* Beim Behandeln von Methyldinitrothiodiphenylamin mit Sn + HCl (BERNTHSEN, *A.* 230, 130). — Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Leicht oxydirbar. Die verdünnte Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; der entstandene Farbstoff ist aber sehr veränderlich. — $C_{13}H_{13}N_3S.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Salzsäure.

α-(p)-Tetramethyldiaminothiodiphenylamin (**Leukomethylenblau**) $C_{16}H_{19}N_3S = NH\langle{C_6H_3.N(CH_3)_2 \atop C_6H_3.N(CH_3)_2}\rangle S$. *B.* Beim Behandeln von Methylenblau $C_{16}H_{18}N_3S.Cl$ mit einer alkalischen Lösung von $Na_2S_2O_4$ (BERNTHSEN, *A.* 230, 147). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus und destillirt die Aetherlösung in Kohlensäurestrom. Beim Kochen von Tetramethylindaminthiosulfonat (S. 801) mit Wasser (BERNTHSEN, *A.* 251, 79). $C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + H_2O = C_{16}H_{19}N_3S + H_2SO_4$. — Breite, atlasglänzende Nadeln (aus Aether). Oxydirt sich, im feuchten Zustande, ungemein leicht an der Luft zu Methylenblau. Wenig lös-

lich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. — $C_{16}H_{19}N_3S.2HCl.ZnCl_2$. Prismen (Möhlau, *B.* 16, 2728; 17, 102).

Jodmethylat $C_{19}H_{27}N_3SJ_2 = N(CH_3)\langle\begin{smallmatrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{smallmatrix}\rangle S\begin{smallmatrix}N(CH_3)_3J\\N(CH_3)_3J\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Leukomethylenblau, Methyljodid und Holzgeist bei 110° (Bernthsen, *A.* 230, 151). Aus α-Diaminothiodiphenylamin oder Thionin mit CH_3J und Holzgeist bei 110° (Bernthsen, *A.* 230, 114). — Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch warme Natronlauge nicht zersetzt. Giebt mit Eisenchlorid keinen Farbstoff.

Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, ist amorph, bräunlich, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie zerfällt bei der trockenen Destillation in Holzgeist und Pentamethylleukothionin (?).

Nitrodiphenylaminsulfoxyd $C_{12}H_8N_2SO_3 = NH\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_3(NO_2)\end{smallmatrix}\rangle SO$. *B.* Beim Behandeln von Thiodiphenylamin mit Salpetersäure (Bernthsen, Fränckel, *B.* 17, 2858). — Liefert mit Sn + HCl Aminothiodiphenylamin.

Dinitrodiphenylaminsulfoxyd $C_{12}H_7N_3SO_5 = NH\langle\begin{smallmatrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)\end{smallmatrix}\rangle SO$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Thiodiphenylamin in 20 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,44) bei 0° entstehen zwei Verbindungen $C_{12}H_7N_3SO_5$. Bleibt das Gemenge bei Nacht stehen, so krystallisirt das α-Derivat aus, während das β-Derivat gelöst bleibt (Bernthsen, *A.* 230, 116).

a. ***α-(p)-Derivat.*** *D.* Siehe oben. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit verdünnter HNO_3, dann mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und aus heifsem Anilin umkrystallisirt. — Gelbrothe Nädelchen oder kleine Prismen (aus Anilin). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig. Schwer löslich in siedendem Anilin. Löslich mit blutrother Farbe in Alkalien, selbst in NH_3 und daraus durch CO_2 fällbar. Wird durch Sn + HCl zu α-Diaminothiodiphenylamin reducirt.

Acetylderivat $C_{14}H_9N_3SO_6 = C_2H_3O.N(C_6H_3.NO_2)_2.SO$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Acetylthiodiphenylamin in $7^1/_2$ Thln. eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und Eisessig bei höchstens +4° (Bernthsen, *A.* 230, 122). — Hellgelbe, feine Nädelchen. Löst sich schon in ganz verdünnter Kalilauge. Wird durch Sn + HCl zu α-Diaminothiodiphenylamin reducirt.

b. ***β-Derivat.*** *D.* Siehe das α-Derivat. Man fällt die saure Mutterlauge vom α-Derivat mit Wasser und digerirt den Niederschlag mit Alkohol (Bernthsen, *A.* 230, 133). — Citronengelbes Pulver. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aether u. s. w. Leicht löslich in rauchender Salpetersäure, ziemlich leicht in Anilin. Löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe. Wird von Sn + HCl zu β-Diaminothiodiphenylamin reducirt.

Methyldinitrodiphenylaminsulfoxyd $C_{13}H_9N_3SO_5 = N(CH_3)\langle\begin{smallmatrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)\end{smallmatrix}\rangle SO$. *B.* Beim Eintragen von 4,7 g Methylthiodiphenylamin in 20 g rauchende Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (Bernthsen, *A.* 230, 128). — Kleine Nadeln. Unlöslich in verd. Alkalien. Wird von Sn + HCl zu Methyldiaminothiodiphenylamin reducirt.

Methyldiphenylaminsulfon $C_{13}H_{11}NSO_2 = CH_3.N\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}\rangle SO_2$. *B.* Man tröpfelt langsam die Lösung von 8 g $KMnO_4$ in 240 g H_2O in ein kochendes Gemisch von 6 g Methylthiodiphenylamin und 120 g H_2O, so dass die Flüssigkeit nie nennenswerth roth erscheint, lässt dann erkalten, filtrirt und kocht das Ungelöste wiederholt mit $^1/_4$—$^1/_2$ l Alkohol aus (Bernthsen, *A.* 230, 92). — Kleine Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in kochendem Vitriolöl mit königsblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser violettbraun wird. Indifferent.

Iminothiodiphenylimid $C_{12}H_8N_2S = N\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_3\end{smallmatrix}\rangle S\,NH$. *B.* Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von Aminothiodiphenylamin mit Eisenchlorid (Bernthsen, *A.* 230, 103). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in rostbraunen, kleinen Nadeln gefällt. Etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol mit gelbrother bis braunrother Farbe, weniger in Aether. Wird von alkoholischem Schwefelammonium in Aminothiodiphenylamin zurückverwandelt. — Die Salze färben Seide violettroth. — $C_{12}H_8N_2S.HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{12}H_8N_2S.HCl)_2.ZnCl_2$. Lange, schwarzbraun-violette Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol.

Phenylenviolett $C_{12}H_9N_3S$. a. ***Thionin*** (LAUTH'sches Violett, ***Amiminothiodiphenylimin***) $S\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle N{NH_2 \atop NH}$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei successivem Behandeln einer Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin mit H_2S und $FeCl_3$ (LAUTH, *B.* 9, 1035). o- und m-Phenylendiamin geben, unter diesen Umständen, keinen Farbstoff (KOCH, *B.* 12, 2069). $2C_6H_8N_2 + H_2S + 3O = C_{12}H_9N_3S + NH_3 + 3H_2O$. Beim Behandeln von α-(p)-Diaminothiodiphenylamin $NH\langle{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$ mit $FeCl_3$ (BERNTHSEN, *A.* 230, 123). — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch NH_3 abgeschieden, bildet kleine, braunschwarze Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Ziemlich schwer löslich in Alkohol; die Lösung ist violett bis violettroth und fluorescirt rothbraun. Etwas löslich in Aether, sehr wenig in kaltem Benzol, ziemlich löslich in $CHCl_3$ (BERNTHSEN, *A.* 230, 112). Die Lösung in Vitriolöl ist grün; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung blau und dann violett. Die Lösung in wenig HCl wird durch konc HCl blau. Wird durch Reduktionsmittel in farbloses Leukothionin $C_{12}H_{11}N_3S$ umgewandelt. Bei der Einwirkung von Alkalien entsteht erst Thionolin $C_{12}H_8N_2SO$ und dann Thionol $C_{12}H_7NSO_2$.

Salze: KOCH, *B.* 12, 2070. — $C_{12}H_9N_3S.HCl + 2H_2O$. Grüne, kantharidenglänzende, kleine Nadeln oder dünne Prismen. Wird aus der wässerigen Lösung, durch koncentrirte Salzsäure, fast völlig ausgefällt, löst sich aber in überschüssiger, koncentrirter Salzsäure mit dunkelblauer Farbe. Absorptionsspektrum: BERNTHSEN, *A.* 230, 111; ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2066. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe und rothbrauner Fluorescenz. — $(C_{12}H_9N_3S.HCl)_2.ZnCl_2 + H_2O$. — $(C_{12}H_9N_3S.HCl)_2.HgCl_2$. — $C_{12}H_9N_3S.HNO_3 + 2H_2O$. — $(C_{12}H_9N_3S)_2.H_2SO_4 + H_2O$. — $(C_{12}H_9N_3S)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$.

Acetylderivat $C_{14}H_{11}N_3SO = C_{12}H_8N_3S.C_2H_3O$. *B.* Aus Thionin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KOCH, *B.* 12, 2071). — Krystallinische, farblose Masse.

b. ***Isothionin*** (***β-Violett***). *B.* Beim Behandeln von β-Diaminothiodiphenylamin $NH\langle{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$ mit Eisenchlorid (BERNTHSEN, *A.* 230, 135). — Dunkel graubraunes, glitzerndes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, kaum in kaltem Ligroïn, wenig in kaltem $CHCl_3$, leicht in Alkohol. Die Lösung in wenig Salzsäure wird durch koncentrirte Salzsäure nicht blau, sondern bleibt violettroth. Die Lösung in Vitriolöl ist grün. Zweisäurige Base. — $C_{12}H_9N_3S.2HCl$. Kleine, dunkle Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Dimethylthionin $C_{14}H_{13}N_3S$. a. ***Symmetrisches*** $N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{NH.CH_3 \atop N.CH_3}$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Behandeln einer salzsauren Lösung von p-Methylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH(CH_3)$ mit H_2S und Eisenchlorid (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 931). Man fällt die Lösung mit $ZnCl_2$ und NaCl. — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch NaOH gefällt, ist ein Krystallpulver, das sich schwer in Aether und Alkohol löst. Die ätherische Lösung ist rothgelb; die alkoholische Lösung ist tiefblau und fluorescirt stark roth. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, allmählich in Methylamin und Methylthionolin $C_{13}H_{10}N_2SO$. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser mit blauer Farbe und brauner Fluorescenz. Absorptionspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2066. — $C_{14}H_{14}N_3SJ$. Wird aus dem Hydrochlorid, durch KJ, dargestellt. Dunkelblaues, undeutlich krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser, gar nicht in KJ. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Färbt Seide blau.

b. ***Unsymmetrisches*** $N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{N(CH_3)_2 \atop NH}$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemenges des Chlorzinkdoppelsalzes des Aminodimethylanilinmerkaptans $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH$ und Anilin (BERNTHSEN, *A.* 251, 91). — $C_{14}H_{13}N_3S.HJ$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser).

Methylenblau (**Tetramethylthioninchlorid**) $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O$ $= N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2.Cl} + 3H_2O$. *B.* Beim Behandeln von p-Dimethylphenylendiamin, in saurer Lösung, mit H_2S und dann mit Eisenchlorid (KOCH, *B.* 12, 593; BERNTHSEN, *A.* 230, 137).

$$\text{I. } NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2.2HCl + 2FeCl_3 = C_6H_4\langle{NH \atop N(CH_3)_2Cl} + 2FeCl_2 + 3HCl.$$

$$\text{II. } 2C_6H_4\langle{NH \atop N(CH_3)_2Cl} + H_2S = NH\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}.HCl + NH_4Cl \text{ und}$$

$$NH\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}.HCl + 2FeCl_3 = C_{16}H_{18}N_3SCl + 2HCl + 2FeCl_2.$$

Beim Behandeln der Base $C_{16}H_{19}N_3$ (Schmelzp.: 215°), von Tetramethyldiaminodiphenylamin oder von Dimethylphenylengrün mit H_2S und Eisenchlorid (Möhlau, *B.* 16, 2729; vgl. dagegen Nietzki, *B.* 17, 224). Der gebildete Farbstoff wird durch NaCl + $ZnCl_2$ ausgefällt. Beim Erwärmen einer verdünnten, wässerigen Lösung des Chlorzinkdoppelsalzes des p-Tetramethylindaminsulfids (S. 801) auf 60—80° (Bernthsen, *A.* 251, 79). $2C_{16}H_{19}N_3S.HCl = C_{16}H_{18}N_3SCl + C_{16}H_{21}N_3S$ (Leukogrün) + HCl. — Dunkelblaue, mikroskopische Blättchen. Verliert bei 100° $2H_2O$, bei 130° $2^1/_2H_2O$ und bei 150° $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch H_2S oder $Na_2S_2O_3$ entfärbt; schwache Oxydationsmittel stellen die Färbung wieder her. Wird von $Na_2.S_2O_4$ zu Leukomethylenblau $C_{16}H_{19}N_3S$ (S. 807) reducirt. Die stark verdünnte, wässerige Lösung behält ihre blaue Farbe auch nach dem Zusatz von NH_3 (charakteristisch). Wird von rauchender Salzsäure bei 260° zerstört unter Bildung von H_2S. Bei längerem Kochen mit verdünnter HNO_3 entsteht H_2SO_4. Kalilauge bewirkt Zersetzung unter Bildung von Methylenviolett, Methylenazur, Leukomethylenblau, Dimethylamin u. s. w. Bei tagelangem Behandeln mit Kali entsteht Thionol $C_{12}H_7NSO_2$ (S. 812). Giebt mit $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $K_2Cr_2O_7$ Niederschläge. Absorptionsspektrum des Methylenblaues: *B.* *A.* 230, 144. — $2C_{16}H_{18}N_3SCl + ZnCl_2 + H_2O$. Kupferglänzende Nadeln oder Prismen (B., *A.* 251, 81). — $C_{16}H_{18}N_3S.J$. Voluminöser Niederschlag. Krystallisirt, aus viel heifsem Wasser, in dunkel bronzeglänzenden Nadeln (B.).

Die freie Base, aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschieden, ist dunkelblau, amorph, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Sehr unbeständig.

Dichlormethylenblaujodid $C_{16}H_{16}Cl_2NS_3.J$. *B.* Beim Behandeln der verdünnten salzsauren Lösung des Dimethyl-2,5-Dichlor-p-Phenylendiamins $N(CH_3)_2.C_6H_2Cl_2.NH_2$ (erhalten aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und HCl bei 100°) mit H_2S und Eisenchlorid und dann mit KJ (Möhlau, *B.* 19, 2012). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Wasser).

Methylenroth $C_8H_9N_2S_2Cl = ClN(CH_3)_2.C_6H_3\langle{N \atop S}\rangle S$. *B.* Entsteht, neben Methylenblau, beim Behandeln von p-Dimethylaminoanilin mit Eisenchlorid und H_2S (Koch, *B.* 12, 593; Bernthsen, *A.* 230, 165; 251, 19). Die Mutterlauge von der Darstellung des Methylenblaues wird mit roher Carbolsäure geschüttelt und die Carbolsäure mit Aetheralkohol ausgezogen. Hierdurch erhält man das Hydrochlorid des Methylenroths. — Das Chlorid $C_8H_9N_2S_2Cl$ krystallisirt (aus Alkohol) in kleinen, grünen, glänzenden Prismen, die sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether lösen. Die wässerige oder alkoholische Lösung ist purpurfarben. Wird von kochender Salzsäure nicht verändert. Kleine Mengen Natron bewirken Spaltung in NaCl, Na_2SO_3 und das Merkaptan $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH$, das aber, an der Luft, sich rasch zu dem Disulfid $[N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S—]_2$ oxydirt. Auch H_2S bewirkt die Bildung dieses Merkaptans. Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung von Methylenroth mit NH_3 (oder NaOH) bis zur Entfärbung, so entsteht die Thiosulfonsäure $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$. Mit Zn + HCl wird H_2S abgespalten. — $(C_8H_9N_2SCl)_2.ZnCl_2 + H_2O$ (Koch).

Methylenviolett (Dimethylthionolin) $C_{14}H_{12}N_2SO = N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{N(CH_3)_2 \atop O}$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Methylenblau mit Alkalien (Bernthsen, *A.* 230, 171). $C_{16}H_{18}N_3SCl + H_2O = C_{14}H_{12}N_2SO + NH(CH_3)_2 + HCl$. Bei der Oxydation eines Gemisches aus p-Aminodimethylanilinmerkaptan $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH$ und Phenol durch $K_2Cr_2O_7$ (Bernthsen, *A.* 251, 97). — *D.* Man kocht Methylenblau mit viel Wasser und Silberoxyd 1—$1^1/_2$ Tage lang, lässt erkalten und entzieht dem Niederschlage, durch Alkohol, das Methylenviolett. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in Alkohol ist violett und fluorescirt rothbraun. Sehr wenig löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Anilin. Löst sich in Vitriolöl mit violettblauer Farbe. Absorptionsspektrum: B., *A.* 230, 174; Althausse, Krüss, *B.* 22, 2067. — $C_{14}H_{12}N_2SO.HCl$. Lange, schwarze, grünlich glänzende Nadeln. Fast unlöslich in kalter, verdünnter Salzsäure. Färbt Seide und Baumwolle violett.

Methylenazur $C_{16}H_{18}N_3SO_2J = N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle SO_2{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2J}$. *B.* Entsteht, neben Methylenviolett u. s. w., bei längerem Kochen von Methylenblau, mit Ag_2O und viel Wasser (Bernthsen, *A.* 230, 175). — *D.* Das wässerige Filtrat vom Methylenviolett wird mit einer alkalischen Zinnchlorürlösung und Alkohol versetzt und die (bei Luftabschluss) ausgeschiedenen Krystalle von Leukomethylenazur in verdünnter HCl gelöst, mit (nicht überschüssigem) Eisenchlorid versetzt und mit NaCl ausgefällt. Den Niederschlag löst

man in salzsäurehaltigem Wasser und fällt mit KJ das Jodid. — Das **Jodid** $C_{16}H_{18}N_3SO_2J$ krystallisirt (aus Wasser) in feinen, grünglänzenden, dünnen Nadeln. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch KJ völlig gefällt. Die violette Farbe der wässerigen Lösung wird durch Alkalien sofort zerstört, unter Abscheidung der freien Base. Beim Kochen mit Natron entweicht Dimethylamin. Wird durch $(NH_4)_2S$ u. s. w. leicht reducirt. — $C_{16}H_{18}N_3SO_2Cl$. Dunkle Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt Seide wie Methylenblau. Absorptionsspektrum: B., *A.* 230, 181.

Diäthylthionin $C_{16}H_{17}N_3S = N\langle{}^{C_6H_3}_{C_6H_3}\rangle S{}^{NH.C_2H_5}_{N.C_2H_5}$. *B.* Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von p-Aethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$ mit H_2S und Eisenchlorid (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 933). — Verhält sich ganz wie Dimethylthionin. — $C_{16}H_{18}N_3SJ$. Absorptionsspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2066.

Dimethyldiäthylthioninchlorid $C_{18}H_{22}N_3SCl = N\langle{}^{C_6H_3}_{C_6H_3}\rangle S{}^{N(C_2H_5)_2}_{N(CH_3)_2Cl}$. *B.* Beim Erwärmen einer verdünnten, wässerigen Lösung des Chlorzinkdoppelsalzes des Dimethyldiäthylindaminsulfids $C_{18}H_{23}N_3S$ (S. 801) (BERNTHSEN, *A.* 251, 86). — Kupferglänzende Masse. Absorptionsspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2067. — $C_{18}H_{22}N_3SJ$. Kleine, grüne Nadeln (aus heißem Wasser).

Tetraäthylthioninchlorid $C_{20}H_{26}N_3SCl = N\langle{}^{C_6H_3}_{C_6H_3}\rangle S{}^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2Cl}$. *B.* Beim Erwärmen des Chlorzinkdoppelsalzes des Tetraäthylindaminsulfids mit Wasser (BERNTHSEN, *A.* 251, 89). Absorptionsspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2067. — $2C_{20}H_{26}N_3SCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Kleine, broncegrüne Nadeln.

Dimethyl-o-Toluthionin $C_{15}H_{15}N_3S = N\langle{}^{C_6H_3}_{C_6H_2(CH_3)}\rangle S{}^{N(CH_3)_2}_{NH}$. *B.* Beim Erwärmen von o-Dimethyltoluindaminthiosulfonat $C_{15}H_{12}N_3S_2O_3$ (erhalten durch Oxydation eines Gemisches aus Aminodimethylanilinthiosulfonsäure und o-Toluidin) oder von o-Dimethyltoluindaminsulfid $C_{15}H_{17}N_3S$ mit Wasser (BERNTHSEN, *A.* 251, 92). —$C_{15}H_{13}N_3S.HJ + {}^1/_2H_2O$. Kleine, dunkelgrüne Nadeln.

Oxythiodiphenylamin $C_{12}H_9NSO = NH\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3}\rangle S_{OH}$. *B.* Beim Schmelzen, in möglichst niedriger Temperatur, von 10 g p-Oxydiphenylamin mit 3,5 g Schwefel (BERNTHSEN, *B.* 230, 182). $C_6H_5.NH.C_6H_4.OH + S_2 = C_{12}H_9NSO + H_2S$. Man wäscht das Produkt mit HCl, nimmt das Ungelöste in Alkohol auf und fällt die Lösung mit Wasser. — Weißlich grünes Pulver, das sich bald dunkler grün und zuletzt braun färbt unter Bildung von Oxythiodiphenylimid. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Destillirt unter sehr starker Zersetzung.

Oxythiodiphenylimid $C_{12}H_7NSO = N\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3}\rangle S_{O}$. *B.* Bei der Oxydation von Oxythiodiphenylamin an der Luft, namentlich in Gegenwart von Alkalien, durch Eisenchlorid u. s. w. (BERNTHSEN, *A.* 230, 182). — Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, ungemein schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Anilin. Unlöslich in Alkalien. Löst sich mit blauschwarzer Farbe in Vitriolöl. Wird durch $SnCl_2$ oder $(NH_4)_2S$ in Oxythiodiphenylamin umgewandelt.

Thionolin $C_{12}H_8N_2SO = N\langle{}^{C_6H_3}_{C_6H_3}\rangle S{}^{NH_2}_{O}$. *B.* Beim Sättigen einer salzsauren Lösung von p-Aminophenol mit H_2S und darauf folgenden Zusatz von Eisenchlorid (BERNTHSEN, *A.* 230, 202). $2C_6H_4(NH_2).OH + H_2S + 6FeCl_3 = C_{12}H_8N_2SO + H_2O + 6HCl + 6FeCl_2$. Beim Kochen von 1 Thl. Thionin mit 500 Thln. Wasser (BERNTHSEN). $C_{12}H_9N_3S + H_2O = C_{12}H_8N_2SO + NH_3$. — Gelbbraune, schmale Blättchen oder flache Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). Absorptionsspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2067. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol mit purpurrother Farbe und braunrother Fluorescenz. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in NH_3 und Thionol. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen.

Methylthionolin $C_{13}H_{10}N_2SO = N\langle{}^{C_6H_3}_{C_6H_3}\rangle S{}^{NH.CH_3}_{O}$. *B.* Bei längerem Kochen von Dimethylthionin mit Wasser (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 933). $C_{14}H_{13}N_3S + H_2O = C_{13}H_{10}N_2SO + NH_2.CH_3$. Schwärzliches Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser oder

Alkohol. Die alkoholische Lösung ist blauviolett und fluorescirt roth. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 70%), in Methylamin und Thionol.

Dioxythiodiphenylamin (Leukothionol) $C_{12}H_9NSO_2 = NH\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{OH \atop OH}$. *B.* Beim Behandeln einer sehr verdünnten ammoniakalischen Lösung von Thionol mit Zinkstaub (BERNTHSEN, *A.* 230, 192). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Oxydirt sich äufserst leicht, namentlich in Gegenwart von Alkalien, zu Thionol.

Triacetylderivat $C_{18}H_{15}NSO_5 = C_2H_3O.N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{O.C_2H_3O \atop O.C_2H_3O}$. *B.* Durch Aufkochen von Leukothionol mit Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, *A.* 230, 194). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°.

Dioxythiodiphenylimid (Thionol) $C_{12}H_7NSO_2 = N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{OH \atop O}$. *B.* Bei 25stündigem Erwärmen von 50 g reinem Thiodiphenylamin $C_{12}H_9NS$ mit 200 g H_2O und 1 kg Vitriolöl auf 150—160° (BERNTHSEN, *A.* 230, 188). Man giefst das Produkt in Wasser, übersättigt mit Natron, digerirt einige Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt. Dem Filter setzt man so viel HCl hinzu, dass es etwa 5% freie Salzsäure enthält, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das auskrystallisirte Hydrochlorid löst man in verdünntem NH_3 und neutralisirt die Lösung mit Essigsäure. Entsteht, in kleiner Menge, bei tagelangem Kochen von Methylenblau mit Kalilauge (BERNTHSEN, *A.* 230, 196). $C_{16}H_{19}N_3SO + H_2O = C_{12}H_7NSO_2 + 2NH(CH_3)_2$. Beim Behandeln von Thionin (S. 809) mit Alkalien oder Schwefelsäure (B., *A.* 230, 197). $C_{12}H_9N_3S + 2H_2O = C_{12}H_7NSO_2 + 2NH_3$. — Braunrother Niederschlag, der, nach dem Trocknen, beim Reiben grünen Metallglanz annimmt. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Anilin (mit rothbrauner Farbe). Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, in koncentrirter Salzsäure und in Alkalien mit violetter Farbe. Wird durch Reduktionsmittel sehr leicht in Leukothionol umgewandelt; mit Essigsäureanhydrid entsteht sogar direkt Triacetylleukothionol. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — $BaO.C_{12}H_7NSO_2$ (bei 100°). Entsteht aus Thionol und $BaCO_3$. Krusten oder grünglänzende Blättchen. — $Ag_2O.C_{12}H_7NSO_2$ (bei 100°). Brauner, amorpher Niederschlag. — $(C_{12}H_7NSO_2)_2.H_2SO_4$. Feine, grüne Nadeln.

Dithiodiphenylamin $C_{12}H_9NS_2 = {S.C_6H_4 \atop S.C_6H_4}\rangle NH$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von (10 g) Diphenylamin in Ligroïn mit einer Lösung von (2,5 g) S_2Cl_2 in Ligroïn (HOLZMANN, *B.* 21, 2063). Man löst den erhaltenen Niederschlag in kochendem Benzol. — Feine Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 59—60°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Kupferpulver wird Diphenylamin abgespalten.

Phenylsulfidsulfonsäure $(SO_3H.C_6H_4)_2S$. *D.* Durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure (KRAFFT). — Die Salze krystallisiren gut.

Diphenylsulfoxyd (Thionylbenzol) $C_{12}H_{10}SO = (C_6H_5)_2SO$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in ein erhitztes Gemisch aus 100 g Benzol und 35 g Chloraluminium (COLBY, LOUGHLIN, *B.* 20, 195). Beim Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 70 g Benzol und 16 g $SOCl_2$ (C., L.). Man giefst das Produkt in Wasser, löst die gefällte Thonerde in NaOH und verjagt, aus der abgehobenen Benzolschicht, das Benzol. Der Rückstand wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 70,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird von $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, zu Sulfobenzid oxydirt. Natrium bewirkt Reduktion zu Phenylsulfid. PCl_5 erzeugt Chlorphenylsulfid.

Dinitrodiphenylsulfoxyd $C_{12}H_8N_2SO_5 = (C_6H_4.NO_2)_2SO$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Vermischen der Lösungen von (1 Mol.) Diphenylsulfoxyd und (2 Mol.) $NaNO_3$ in Vitriolöl und zweistündigem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade (COLBY, LOUGHLIN, *B.* 20, 198). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 116°. Sehr löslich in Aether, Benzol, Eisessig und CS_2.

Diphenylsulfon (Sulfobenzid) $C_{12}H_{10}SO_2 = (C_6H_5)_2SO_2$. *B.* Aus Benzol und SO_3 oder $H_2S_2O_7$ (MITSCHERLICH, *A.* 12, 208); aus Benzol und SO_3HCl (KNAPP, *Z.* 1869, 41). Bei der Oxydation von Phenylsulfid mit Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, *A.* 140, 290; KEKULÉ, *Z.* 1867, 195). Bei der Destillation von Benzolsulfonsäure (FREUND, *A.* 120, 81). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). Beim Erhitzen von Benzolsulfochlorid mit Quecksilberdiphenyl und Benzol auf 160° (OTTO, *B.* 18, 248). $Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5.SO_2Cl = (C_6H_5)_2SO_2 + C_6H_5.HgCl$.

— *D.* Aus Benzol und SO_3HCl (KNAPP). Man löst überschüssiges Benzol in rauchender Schwefelsäure (BERTHELOT, *B.* 9, 349). — Monokline Prismen (aus Benzol), Blättchen (aus Alkohol), feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 128—129° (FREUND, OTTO, *A.* 136, 160). Siedep.: 376,4° bei 722,1 mm von 0° (CRAFTS, *A. ch.* [5] 14 [1878]); 232,5° bei 18 mm (KRAFFT, VORSTER, *B.* 26, 2815). Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, ziemlich löslich in Benzol. Geht, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, in Benzolsulfonsäure über. PCl_5 wirkt bei 160—170° nach der Gleichung ein: $(C_6H_5)_2SO_2 + PCl_5 = C_6H_5Cl + C_6H_5.SO_2Cl + PCl_3$ (OTTO). Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erhitzen im Chlorstrome auf 130°. Bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte entsteht $C_6H_5Cl_7$ u. s. w. (OTTO, *A.* 141, 93). Wirkt Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Sulfobenzid ein, so entsteht gechlortes Sulfobenzid. Wird von einem Gemenge von Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen (OTTO, *A.* 145, 37). Destillirt unverändert über Zinkstaub. Bei der Reduktion mit Natrium (und Xylol) entstehen Benzolsulfinsäure und Biphenyl. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, SO_2, Phenol und Biphenyl, neben wenig Thiophenol und Phenylsulfid (OTTO, *B.* 19, 2425). Beim Erhitzen mit Schwefel entstehen Phenylsulfid und Phenyldisulfid; beim Erhitzen mit Selen entsteht Phenylselenid.

Chlorsulfobenzid $C_{12}H_9ClSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4Cl$. *B.* Aus C_6H_5Cl mit $C_6H_5.SO_2Cl$ und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2067). — Blättchen. Schmelzp.: 91,5° (O., *B.* 19, 2418). Siedep.: 388,6—389,4° bei 718,5 mm (CRAFTS). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dichlorsulfobenzid $C_{12}H_8Cl_2SO_2 = (C_6H_4Cl)_2SO_2$. a. ***o-Dichlorsulfobenzid.*** *B.* Aus o-Dichlorbenzol und SO_3 (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 10, 414). — Krystalle. Schmelzp.: 173—174°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Fast unlöslich in Alkohol.

b. ***m-Dichlorsulfobenzid*** ($C_6H_5.SO_2.C_6H_3Cl_2$?). *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf, mit Jod versetztes, Sulfobenzid (GRUBER, OTTO, *A.* 149, 180). — Dickliches, terpentinartiges Oel. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol.

c. ***p-Dichlorsulfobenzid.*** *B.* Entsteht, neben viel Chlorbenzolsulfonsäure, aus Chlorbenzol und SO_3HCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065). Aus C_6H_5Cl und SO_3 (OTTO, *A.* 145, 28). — Blättchen. Schmelzp.: 147° (B., O.); 140—141° (O.). Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 140—150°, in Chlorbenzolsulfonsäure über. Zerfällt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Benzol, Chlorbenzolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure.

p-Dibromsulfobenzid $C_{12}H_8Br_2SO_2 = (C_6H_4Br)_2SO_2$. *B.* Aus Brombenzol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321) oder SO_3 (NÖLTING, *B.* 8, 591). Lässt sich durch Behandeln eines Gemisches von C_6H_5Br und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Chloraluminium darstellen (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065 u. 2067). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 172° (B., O.). Siedet unzersetzt. In heifsem Alkohol schwer löslich.

Nitrosulfobenzid $C_{12}H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Erhitzen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* 100, 208). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 90—92°. Zersetzt sich bei 250° vollständig. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Dinitrosulfobenzid $C_{12}H_8N_2SO_6 = [C_6H_4(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Aus Sulfobenzid und Salpeterschwefelsäure; auch bei anhaltendem Kochen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* 100, 211). Aus Nitrobenzol und SO_3 (SCHMID, NÖLTING, *B.* 9, 79). Entsteht nicht beim Behandeln eines Gemenges von Nitrobenzol und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit $AlCl_3$ (BECKURTS, OTTO). — Sehr kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 197° (SCH., N.). Sehr wenig löslich in Alkohol (Unterschied von Nitrosulfobenzid). Leicht löslich in heifsem Eisessig, wenig in Aether.

2,4-Tetranitrosulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_{10} = [C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von 2,4-Tetranitrophenylsulfid $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) auf 120° im Rohr (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 78). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 240—241°. Fast unlöslich in Alkohol, CS_2, Benzol, sehr schwer löslich in Eisessig.

Aminosulfobenzid $C_{12}H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4(NH_2)$. *B.* Aus Nitrosulfobenzid und alkoholischem Schwefelammonium (GERICKE, *A.* 100, 209). — Mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. — $C_{12}H_{11}NSO_2.HCl$. Röthliche, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{11}NSO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichbrauner Niederschlag, löslich in kaltem Alkohol.

Acetylderivat $C_{14}H_{13}NO_3S = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Aminosulfobenzid und Acetylchlorid (HEFELMANN, *J.* 1885, 1590). — Nadeln oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 140°.

2,4-Diaminosulfobenzid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = [C_6H_4(NH_2)]_2SO_2$. *B.* Aus Dinitrosulfobenzid und alkoholischem Schwefelammonium (GERICKE). — Kleine, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 168° (SCHMID, NÖLTING, *B.* 9, 80). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht beim Erwärmen. — $C_{12}H_{12}N_2SO_2.2HCl$. Vierseitige, rhombische Prismen. — $C_{12}H_{12}N_2SO_2.2HCl.PtCl_4$. Braunrother Niederschlag.

Dimethylaminosulfobenzid $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Dimethylanilin (MICHLER, *B.* 10, 1742), neben einem blauen Farbstoff (HASSENCAMP, *B.* 12, 1275) und Tetramethyldiaminodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1791). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, mit Salzsäure bei 180°, in CH_3Cl, Anilin und Benzol. Wird von Zink und Schwefelsäure glatt in Dimethylanilin und Thiophenol gespalten. Giebt, mit rauchender Salpetersäure, Tetranitromethylanilin und Nitrobenzolsulfonsäuren.

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2SO_4 = SO_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 211° (HEFELMANN, *J.* 1885, 1590).

Diacetaminosulfobenzid $C_{16}H_{16}N_2SO_4 = SO_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von $C_2H_5O.SO_2.Cl$ auf Acetanilid (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 459). — Nadeln (aus Aether). Giebt, bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon.

Dianilinodinitrosulfobenzid $[NH(C_6H_5).C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$ s. Phenolsulfonsäure.

Oxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_3 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.OH$. *B.* Aus salzsaurem Aminosulfobenzid und KNO_2 (HEFELMANN, *J.* 1885, 1591). — Nadeln. Liefert mit Brom **Dibromoxysulfobenzid** $C_{12}H_8Br_2SO_3$, das bei 154° schmilzt.

Benzolsulfinsäureester $C_6H_5.SO_2.OC_6H_4.SO_2.C_6H_5$ s. S. 668.

Dioxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_4$. *B.* Aus Diaminosulfobenzid und HNO_2 (HEFELMANN, *J.* 1885, 1591). — Schmelzp.: 179°.

m-Sulfobenzidsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_5 + 2H_2O = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Bei 40stündigem Erhitzen von Sulfobenzid mit 1 Mol. SO_3HCl auf 150° (OTTO, *B.* 19, 2418; vgl. *B.* 11, 2075). Man giefst das Produkt in Wasser, verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade und neutralisirt den Rückstand mit $BaCO_3$. Aus der Lösung der Baryumsalze krystallisirt zunächst das Salz der Sulfobenzidsulfonsäure. — Faserig-krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu CO_2, Oxalsäure und H_2SO_4 oxydirt. Trockenes Chlor bewirkt Spaltung in SO_2Cl_2, C_6H_5Cl u. s. w. Wird von Zink und HCl nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali resultiren Phenol und SO_2. Liefert, mit Benzol und P_2O_5 bei 180°, das m-Sulfon $C_6H_4(SO_2.C_6H_5)_2$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine Warzen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 7^1/_2H_2O$. Grünliche, blumenkohlartige Gebilde. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_{14}H_{14}S_2O_5 = C_{12}H_9S_2O_5.C_2H_5$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 89° (OTTO). Leicht löslich in Weingeist, schwer in Aether.

Phenylester $C_{18}H_{14}S_2O_5 = C_{12}H_9S_2O_5.C_6H_5$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 106° (OTTO). Leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_9S_2O_4Cl = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_2Cl$. Nadeln oder Rhomben. Schmelzp.: 98—99° (OTTO, *B.* 19, 2420) Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{12}H_{11}NS_2O_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Kleine, fettglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 154° (OTTO).

Anilid $C_{18}H_{15}NS_2O_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_5)$. Warzen. Schmelzp.: 130—131° (OTTO). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Phenylen-m-Diphenyldisulfon $C_{18}H_{14}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen von 45 g Sulfobenzidsulfonsäure mit 22 g Benzol und 35 g P_2O_5 auf 160—190° (OTTO, *B.* 19, 2421). Aus m-Benzoldisulfochlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$, Benzol und P_2O_5 bei 160 bis 180° (OTTO). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 190—191°. Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in heifsem Alkohol oder Benzol, leicht in siedendem Eisessig. Wird von wässerigem Kali nicht verändert. Alkoholisches Kali bewirkt bei 170° Spaltung in Benzolsulfinsäure und Diphenylsulfonphenyläther $O(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2$.

Diphenylsulfonphenyläther $C_{24}H_{18}S_2O_5 = O(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylen-m-Diphenyldisulfon mit alkoholischem Kali auf 160—170° (OTTO, RÖSSING,

B. 20, 186). $2C_6H_4(SO_2.C_6H_5)_2 + 2KOH = O(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.SO_2K + H_2O$. — Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 69—70°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird, in saurer Lösung, nicht reducirt; beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam wird aber Benzol abgeschieden. Koncentrirtes, wässeriges NH_3 wirkt bei 100° nicht ein.

Sulfobenziddisulfonsäure $SO_2(C_6H_4.SO_3H)_2$ (?). *B.* Bei 24stündigem Erhitzen von 300 g Sulfobenzid mit 340 g SO_3HCl auf 150—160° (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3125). — Langfaserige, zerfliefsliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 auf 200° entsteht ein bei 192—193° schmelzender Körper $SO_2(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2$ (?). — $Na_2.C_{12}H_8S_3O_8 + 3H_2O$. Kleine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 6\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Warzen. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Reichlich löslich in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Blaugrüne Warzen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_8S_3O_6.Cl_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 175—176° (OTTO, RÖSSING). Unlöslich in Aether. Ziemlich leicht löslich in Benzol und in heifsem Alkohol.

Der **Diäthylester** schmilzt bei 81—82° und wird durch Kochen mit Alkohol rasch verseift.

Das **Amid** bildet Nadeln, die bei 242° schmelzen; — das in Blättchen krystallisirende **Anilid** schmilzt bei 212° (O., R.).

Phenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2 = (C_6H_5)_2S_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thiophenol mit Salpetersäure (VOGT, *A.* 119, 148) (spec. Gew. = 1,11—1,12) (OTTO, *A.* 143, 213). Aus Thiophenol und PCl_5 (V.). Beim Oxydiren von Thiophenol mit Chromsäuregemisch (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194). Eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Thiophenol oxydirt sich an der Luft rasch zu Phenyldisulfid. Phenyldisulfid entsteht ferner bei der Einwirkung von koncentrirtem H_2SO_4 auf Thiophenol (STENHOUSE, *A.* 149, 250) oder von $SO_3.HCl$ (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065). Bei der Destillation von Thiophenolquecksilber (OTTO, DREHER, *A.* 154, 178). $(C_6H_5S)_2Hg = (C_6H_5)_2S_2 + Hg$ (Thiophenolblei zerfällt in Phenylsulfid und PbS) Aus Natriumthiophenol und Jod (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 330). Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit 3 Mol. Thiophenol auf 110° (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1589). $C_6H_5.SO_2H + 3C_6H_5.SH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O$. Daraus erklärt sich, warum beim Behandeln von sulfinsauren Salzen mit Wasserstoff, in der Hitze, nur Disulfide entstehen, während bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfinsäuren zu Thiophenolen reducirt werden. Bei der Einwirkung von HJ auf Benzolsulfonsäurechlorid (CLEVE, *B.* 21, 1100). Beim Einleiten von SO_2 in eine siedende Lösung von Phenylhydrazin in Benzol (MICHAELIS, RUHL, *B.* 23, 475). Bei 3stündigem, gelindem Sieden von Phenylsulfid mit (1 At.) Schwefel (KRAFFT, VORSTER, *B.* 26, 2815). — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°; Siedep.: 310° (GRAEBE, *A.* 174, 189); 191—192° bei 15 mm (KR., V.). Zerfällt, bei längerem Kochen, in Schwefel und Phenylsulfid. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, CS_2, Benzol. Geht, durch Zink und verdünnte Schwefelsäure oder durch Zinkstaub oder durch HJ und rothen Phosphor, in Thiophenol über. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Benzolsulfonsäure oxydirt. Trockenes Chlor wirkt substituirend, mit feuchtem Chlor entsteht Benzolsulfonsäurechlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1637). Alkoholisches Kali erzeugt Thiophenol und Benzolsulfinsäure. $2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = 3C_6H_5.SK + C_6H_5.SO_2K + 2H_2O$. Beim Kochen mit alkoholischem K_2S entsteht Thiophenol. $(C_6H_5)_2S_2 + 2K_2S = 2C_6H_5.SK + K_2S_2$.

Bromid $(C_6H_5)_2S_2.Br_2$. Phenyldisulfid verbindet sich lebhaft mit Brom (WHEELER, *Z.* 1867, 436). — Blättchen. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

Dichlorphenyldisulfid $(C_6H_4Cl)_2S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) (OTTO, *A.* 143, 111). — Grofse, dünne, sechsseitige Tafeln. Geruchlos. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. Wird durch Zink und verdünnte H_2SO_4 zu Chlorthiophenol reducirt.

p-Dibromphenyldisulfid $(C_6H_4Br)_2S_2$. *B.* Beim Oxydiren von p-Bromthiophenol an der Luft (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 328). — Blättchen. Schmelzp.: 93,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verhält sich gegen Vitriolöl wie p-Bromthiophenol (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 320).

Dinitrophenyldisulfid $C_{12}H_8N_2S_2O_4 = [C_6H_4(NO_2)S]_2$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Beim Vermischen einer Benzollösung von o-Nitrobenzolsulfochlorid mit einer durch Eisessig verdünnten Jodwasserstoffsäure (CLEVE, *B.* 20, 1534). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 193°. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Indifferent. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

b. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Beim Vermischen einer eisessigsauren Lösung von m-Nitrobenzolsulfochlorid mit HJ (CLEVE, *B.* 20, 1534). Durch Oxydation von m-Nitrothiophenol (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 198). Aus m-Dinitrodiphenyldisulfin mit Jodwasserstoffsäure oder SO_2 (EKBOM, *B.* 24, 337). Entsteht, neben Nitrobenzolsulfinsäure, beim Kochen von m-Nitrophenyldisulfoxyd (s. u.) mit Natronlauge (LIMPRICHT, *A.* 278, 254). — Gelbliche, rhombische Krystalle oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether.

m-Dinitrophenyldisulfin $C_{12}H_8N_2S_2O_6 = C_6H_4(NO_2).SO.SO.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von (1 Mol.) m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit (1 Mol.) Jodwasserstoffsäure und Phosphor (EKBOM, *B.* 24, 337). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 124°. Wird von HJ oder von SO_2 zu m-Dinitrodiphenyldisulfid reducirt.

c. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Aus p-Chlornitrobenzol und alkoholischem Kaliumsulfid (WILLGERODT, *B.* 18, 333). Man diazotirt (2 g) p-Nitranilin und giefst die Lösung des erhaltenen Diazokörpers in eine warme Lösung von (2,3 g) xanthogensaurem Kalium. Das abgeschiedene Oel verseift man mit alkoholischem Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 199). — Kurze Prismen (aus Eisessig). Schmelz.p: 168—170° (L.). Liefert, mit Zinkstaub und Eisessig, p-Nitrothiophenol; mit Zink und Schwefelsäure entsteht p-Diaminophenyldisulfid.

2,4-Tetranitrophenyldisulfid $C_{12}H_6N_4S_2O_8 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S_2$. *B.* 2,4-Dinitrothiophenol $C_6H_3(NO_2)_2.SH$ oxydirt sich, in alkoholischer Lösung, leicht, an der Luft, zu Tetranitrophenyldisulfid. Es wird in derselben Weise oxydirt durch Chlor, Jod u. s. w. (WILLGERODT, *Privatmitth.*; vgl. *B.* 9, 978; 10, 1686). — Gelbe Nadeln. Explodirt gegen 280°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in heifsem Anilin. Ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt, löslich in Alkalisulfiden und Alkalisulfhydraten.

Diaminophenyldisulfid $C_{12}H_{12}N_2S_2 = (C_6H_4.NH_2)_2S_2$. a. ***o-Diaminophenyldisulfid.*** *B.* Bei der Oxydation von o-Aminothiophenol an der Luft oder rascher, in salzsaurer Lösung, mit $FeCl_3$ (HOFMANN, *B.* 12, 2363). — Blättchen. Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. H_2S, in die warme, salzsaure Lösung geleitet, scheidet Schwefel aus und bildet Aminothiophenol. CS_2 wirkt, bei höherer Temperatur, nach folgender Gleichung ein: $C_{12}H_{12}N_2S_2 + 2CS_2 = 2C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.SH$ (s. S. 797) $+ H_2S + S$ (HOFMANN, *B.* 20, 1793). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Diacetyl-o-Aminothiophenol. — Das salzsaure Salz bildet Blättchen und löst sich schwer in salzsäurehaltigem Wasser.

o-Dimethylaminophenyldisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2 = [NH(CH_3).C_6H_4.S—]_2$. *B.* Beim Schmelzen von Methylphenylthiocarbizin $C_8H_8N_2S$ mit Kali (HARRIES, LÖWENSTEIN, *B.* 27, 867). — Goldgelbe, vierseitige Tafeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***m-Diaminophenyldisulfid.*** *B.* Beim Digeriren von m-Dinitrophenyldisulfid mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* 278, 254). Man extrahirt das abgedampfte Filtrat mit Aether. — $C_{12}H_{12}N_2S_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Krystalle.

c. ***p-Diaminophenyldisulfid (Pseudodithioanilin).*** *B.* Beim Erhitzen von Acetanilid mit Chlorschwefel auf 100° entstehen Dithioacetanilid und Trithioacetanilid. Aus der Lösung des Produktes in Eisessig krystallisirt zunächst das schwerer lösliche Trithioacetanilid aus. Das Dithioacetanilid zerlegt man durch Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 (SCHMIDT, *B.* 11, 1171). — Lange, dünne, grünliche Nadeln (aus viel siedendem Wasser). Schmelzp.: 81—82° (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 205). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Benzol, CS_2, Ligroïn. — $C_{12}H_{12}N_2S_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln.

Dithiodimethylanilin (Tetramethyldiaminophenyldisulfid) $C_{16}H_{20}N_2S_2 = S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dimethylanilin und ClS (MERZ, WEITH, *B.* 19, 1571; vgl. HANNIMANN, *B.* 10, 403). Entsteht, neben ab-Diphenylthioharnstoff, beim Erhitzen von Dimethyl-p-Aminophenylxanthogensäureäthylester mit alkoholischem Kali oder besser mit Anilin (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 208). — *D.* Man giefst die Lösung von 1 Vol. (1 Mol.) Chlorschwefel in 8 Vol. Ligroïn allmählich in eine Lösung von (3 Mol.) Dimethylanilin in Ligroïn, löst den erhaltenen Niederschlag in HCl und kocht die Lösung mit Natronlauge, um Dimethylanilin zu entfernen. Der Rückstand wird mit etwas warmem Weingeist gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, gelbe, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in CS_2, schwerer in heifsem Benzol, Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von konc. HCl bei 190° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 230° entstehen CuS und Dimethylanilin. Geht, beim Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Eisenchlorid, über in Dioxydimethylanilin $O_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (s. Phenyläther S. 657). Wird durch Sn + HCl oder durch Natriumamalgam in das äufserst leicht oxydirbare Dimethylaminothiophenol $N(CH_3)_2.C_6H_4.SH$ reducirt. — $(C_{16}H_{20}N_2S_2)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger

Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von Dithiodimethylanilin in salzsäurehaltigem, wässerigem Weingeist mit $PtCl_4$.

Dithiodiäthylanilin $C_{20}H_{28}N_2S_2 = S_2[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim allmählichen Vermischen von 50 g Diäthylanilin und 20 g SCl, beide gelöst in dem 9 fachen Vol. Ligroïn, unter guter Kühlung (HOLZMANN, *B.* 20, 1637). — Kurze, glänzende Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 72°. Wenig löslich in warmem Aether, in kaltem Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in CS_2. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. Wird durch $AgNO_3$ in Dioxydiäthylanilin $O_2[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$ umgewandelt. — $C_{20}H_{28}N_2S_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Flocken. — Pikrat $C_{20}H_{28}N_2S_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbes, amorphes Pulver. Reichlich löslich in warmem Alkohol oder Benzol.

Dioxydiäthylanilin $C_{20}H_{28}N_2O_2 = O_2[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Digeriren einer alkoholischen Lösung von Dithiodiäthylanilin mit $AgNO_3$ und NH_3 (HOLZMANN, *B.* 20, 1640). — Kurze Nadeln oder Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 67°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Dithioacetanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2S_2 = (C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2S_2$. *B.* Siehe p-Diaminophenyldisulfid (SCHMIDT, *B.* 11, 1171). Bei anhaltendem Kochen von Monoacetyl-p-Aminophenylxanthogensäureäthylester mit alkoholischem Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 203). — Undeutliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215—217° (S.); 213—214° (L.). Löst sich nur in Eisessig und in siedendem Alkohol.

Dithioanilin (?) $C_{12}H_{10}N_2S_2 = (NH_2.C_6H_3)_2S_2$. *B.* Entsteht, neben wenig Aminothiophenol (Thioanilin), bei der Einwirkung von Bromschwefel auf eine Lösung von Anilin in Benzol (SCHMIDT, *B.* 11, 1169). — Harzig. Löst sich in koncentrirter Salzsäure.

Trithioacetanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2S_3 = S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Siehe p-Diaminophenyldisulfid (SCHMIDT, *B.* 11, 1170). — Kleine Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 213—214°. Löst sich nur in Alkohol und Eisessig. Das freie Trithioanilin scheint ein Harz zu sein.

p-Phenylendiaminmerkaptandisulfid $(C_6H_7N_2S)_2 = [(NH_2)_2.C_6H_3.S—]_2$. *B.* Bei der Oxydation des Zinksalzes des p-Phenylendiaminmerkaptans $(NH_2)_2.C_6H_3.SH$ durch Jodlösung u. s. w. (BERNTHSEN, *A.* 251, 67). — Gelbrothes Oel. — Pikrat $C_{12}H_{14}N_4S_2.2C_6H_3N_3O_7$. Hellgelb, krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-Amino-5-Dimethylanilinmerkaptandisulfid $(C_8H_{11}N_2S)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2)S-]_2$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Thiophenols $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH$ (BERNTHSEN, *A.* 251, 34). Beim Erwärmen der Aminodimethylanilinthiosulfonsäure $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$ mit Natronlauge (BERNTHSEN). Beim Versetzen von Methylenroth mit verdünnten Alkalien (BERNTHSEN). $ClN(CH_3)_2.C_6H_3\langle{N \atop S}\rangle S + 3NaOH = N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH + NaCl + Na_2SO_3$. — Dunkelgelbes Oel. Kaum löslich in Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Reduktionsmittel in Aminodimethylanilinmerkaptan $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH$ zurückverwandelt. Verbindet sich mit Dimethylanilin zu Sulfidgrün. Beim Stehen mit konc. wässeriger SO_2 entsteht Aminodimethylanilinthiosulfonsäure $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$. — Pikrat $C_{16}H_{22}N_4S_2.2C_6H_3N_3O_7$. Kleine, grüngelbe Nadeln (aus Wasser).

Aminodimethylanilinsupersulfid $C_{32}H_{40}N_8S_5 = C_8H_{10}N_2S_2 + 3C_8H_{10}N_2S$. *B.* Entsteht, neben dem Disulfid $(C_8H_{11}N_2S)_2$, beim Behandeln von Aminodimethylanilinthiosulfonsäure mit Schwefelammonium (BERNTHSEN, *A.* 251, 40). Aus der Lösung dieses rohen Disulfids in Benzol scheidet sich zunächst das Persulfid aus. — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in verdünnten Säuren, schwer in Ligroïn. Verliert leicht Schwefel, schon beim Kochen mit Wasser, und geht in das Disulfid $(C_8H_{11}N_2S)_2$ über. Die Lösung in HCl wird durch $FeCl_3$ purpurroth gefärbt (Bildung von Methylenroth, neben einem blauen Körper).

Aminodiäthylanilinmerkaptandisulfid $[C_{10}H_{15}N_2S—]_2 = [N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2)S—]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Aminodiäthylanilinthiosulfonsäure $N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$ in verd. NH_3 mit Schwefelammonium (BERNTHSEN, *A.* 251, 57). — Zähes Oel. — Pikrat $C_{20}H_{30}N_4S_2.2C_6H_3N_3O_7$. Grüne Nadeln (aus Wasser).

5-Nitro-2-Aminophenyldisulfid $C_{12}H_{10}N_4O_4S_2 = [C_6H_3(NO_2)(NH_2)]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 5-Nitro-2-Aminothiophenol in verd. HCl mit $FeCl_3$ (KWAYSSER, *A.* 277, 243). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236—237°.

Benzolthiolsulfonsäurephenylester (**Phenyldisulfoxyd, Oxyphenyldisulfid**) $C_{12}H_{10}S_2O_2 = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf 130° (OTTO, *A.* 145, 318). $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Dieselbe Reaktion erfolgt auch schon beim raschen Einkochen einer wässerigen Lösung von Benzolsulfinsäure und beim Behandeln des Natriumsalzes der Sulfinsäure mit koncentrirter

Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid. Eine kleine Menge der Verbindung wird auch bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf Thiophenol gebildet (Otto, Pauly, *B.* 9, 1640; 10, 2181). Entsteht, neben Phenylbenzolsulfazid, beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Phenylhydrazin und koncentrirter Salzsäure (Escales, *B.* 18, 893). — Lange, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Monokline Krystalle (Köbig, Fock, *B.* 15, 131). Schmelzp.: 45° (O., P.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, heifsem Benzol und Alkohol. Wird von Zink und Schwefelsäure in Thiophenol übergeführt. Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung entstehen Thiophenol und Benzolsulfinsäure (Otto, Rössing, *B.* 20, 2090). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid (Otto, Rössing, *B.* 19, 1236). $3C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + 2H_2O = 4C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. Chamäleonlösung oxydirt zu Benzolsulfonsäure (Otto, Pauly, *B.* 11, 2071). Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub tritt Bildung von Benzolsulfinsäure und Thiophenol ein. $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + 2Zn = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + (C_6H_5.S)_2Zn$. Das Umgekehrte dieser Reaktion — eine Synthese des thiolsulfonsauren Phenyls aus Benzolsulfinsäure und Thiophenol — ist bis jetzt nicht geglückt. Es setzen sich Benzolsulfonsäurechlorid und Thiophenolsalz um nach der Gleichung: $2C_6H_5.SO_2Cl + 2(C_6H_5S)_2Pb = PbCl_2 + (C_6H_5.SO_2)_2Pb + 2(C_6H_5)_2S_2$ (O., P., *B.* 10, 2183). Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Thiophenol und benzolthiosulfonsaurem Phenylester entstehen Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid (P., O., *B.* 10, 2184; 11, 2071). $(C_6H_5)_2S_2O_2 + C_6H_5.SH = C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. Mit Zinkthiophenol erfolgt diese Umsetzung, in alkoholischer Lösung, schon in der Kälte: $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + (C_6H_5S)_2Zn = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2(C_6H_5)_2S_2$.

Bromid $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2.Br_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Oxyphenyldisulfid mit Bromwasser (Otto, *A.* 145, 319; 149, 110). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Aether. Zerfällt, beim Auflösen in heifsem, koncentrirtem Ammoniak, in Benzolsulfonsäureamid und Phenyldisulfid. $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2Br_2 + 2NH_3 = 2C_6H_5.SO_2.NH_2 + (C_6H_5)_2S_2 + 2HBr$.

p-Chlorphenyldisulfoxyd $C_{12}H_8Cl_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.SO_2.S.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von p-Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.SO_2H$ mit Wasser auf 130° (Otto, *A.* 145, 323). — Kleine, vierseitige, rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 136—138°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heifsem Weingeist. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ reducirt.

m-Nitrophenyldisulfoxyd $C_{12}H_8N_2S_2O_6 = C_6H_4(NO_2).SO_2.S.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von m-Nitrobenzolsulfinsäure mit HCl (Limpricht, *A.* 278, 253). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Aether. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Nitrobenzolsulfinsäure und m-Dinitrophenyldisulfid.

m-Aminophenyldisulfoxyd $C_{12}H_{12}N_2S_2O_2 = [C_6H_4(NH_2)]_2S_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen von m-Aminobenzolsulfinsäure mit HCl (Limpricht, *A.* 278, 255). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). — $C_{12}H_{12}N_2S_2O_2.2HCl$. Nadeln. Verkohlt bei 200°, ohne zu schmelzen. — $C_{12}H_{12}N_2S_2O_2.2HBr$. Kleine Prismen.

Phenyltetrasulfid $C_{12}H_{10}S_4 = (C_6H_5)_2S_4$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine erwärmte Lösung von 1 Thl. Benzolsulfinsäure in 4—5 Thln. Alkohol (Otto, *J. pr.* [2] 37, 208). $2C_6H_5.SO_2H + 3H_2S = C_{12}H_{10}S_4 + S + 4H_2O$. Ist alle Sulfinsäure zersetzt, so hebt man das gebildete Oel ab, löst es in kaltem Aether und verdunstet die filtrirte Lösung. Entsteht auch beim Vermischen der Lösung von Thiophenol und Chlorschwefel in CS_2 (Otto). $2C_6H_5.SH + 2ClS = C_{12}H_{10}S_4 + 2HCl$. — Dickes, gelbes Oel. Riecht unangenehm. Spec. Gew. = 1,297 bei 14,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Wird durch farbloses Schwefelammonium oder konc. wässerige Kalilauge zunächst in Phenyldisulfid umgewandelt, ebenso wirken KCN, Hg oder Ag. Zerfällt, bei der Destillation wesentlich, in Schwefel und Phenylsulfid.

Phenylhexasulfid $C_{12}H_{10}S_6 = (C_6H_5)_2S_6$. *B.* Bei 4tägigem Erhitzen auf 100—125° von (5 g) Benzol mit (10 g) SCl_2 und (1 g) Jod (Onufrowicz, *B.* 23, 3370). — Amorphe gelbe Masse. Sehr schwer löslich in siedendem Xylol, unlöslich in Alkohol u. s. w.

Phenselenol $C_6H_6Se = C_6H_5.SeH$. *B.* Man trägt 4,5 g Natrium in die (nicht gekühlte) Lösung von 6 g Phenyldiselenid in Alkohol ein (Krafft, Lyons, *B.* 27, 1763). — Flüssig. Siedep.: 183°; spec. Gew. = 1,5057 bei 0°; 1,4865 bei 15°. Oxydirt sich, an der Luft, zu Diphenyldiselenid.

Phenylselenid $C_{12}H_{10}Se = (C_6H_5)_2Se$. *B.* Man erhitzt 43,6 g Sulfobenzid mit 15,8 g Selen so stark, dass SO_2 entweicht und destillirt dann bei einer nicht über 320° gehenden Temperatur. Das Destillat wird im Vakuum rektificirt (Krafft, Lyons, *B.* 27, 1761; Krafft, Vorster, *B.* 26, 2817; Chabrié, *A. ch.* [6] 20, 223). — Oel. Siedep.: 301—302°; 167° bei 16,5 mm; 199° bei 55 mm; 126° bei 227 mm (Kr., L.). Spec. Gew. = 1,3712 bei 0°;

1,3561 bei 15,2°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Brom erzeugt ein Dibromid. Chromsäuregemisch oxydirt zu Phenylselenoxyd $(C_6H_5)_2.SeO$.

Phenylselenidchlorid $C_{12}H_{10}Cl_2Se = (C_6H_5)_2SeCl_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Phenylselenoxyd mit überschüssiger HCl (Krafft, Vorster, *B.* 26, 2820). — Glänzende Prismen. Schmilzt, mäfsig rasch erhitzt, bei 179—180°.

Phenylseleniddibromid $C_{12}H_{10}Br_2Se = (C_6H_5)_2SeBr_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine kalte, alkoholische Lösung von Phenylselenid (Krafft, Vorster, *B.* 26, 2818). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 140°. Natronlauge (und auch schon heifses Wasser u. s. w.) erzeugt Phenylselenoxyd.

Phenylselenoxyd $C_{12}H_{10}SeO = (C_6H_5)_2.SeO$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von Phenylseleniddibromid mit kalter Natronlauge (von 15%) (Krafft, Vorster, *B.* 26, 2819). Zuletzt erwärmt man gelinde. — Schmilzt, nach dem Trocknen, bei 113—114°. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Phenylselenid und Sauerstoff. Ueberschüssige HCl erzeugt Phenylseleniddichlorid.

Dichlordiphenylselenid $C_{12}H_8Cl_2Se = (C_6H_4Cl)_2Se$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylselenidchlorid. im Rohr, auf 180° (Krafft, Lyons, *B.* 27, 1764). — Glänzende Blättchen (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 95—96°.

Dibromdiphenylselenid $C_{12}H_8Br_2Se = (C_6H_4Br)_2Se$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115,5° (Krafft, Lyons; Chabrié, *A. ch.* [6] 20, 234).

Verbindung $C_{12}H_9ClSeO = OH.C_6H_4.Se.C_6H_4Cl$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von Phenylselenid mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas HCl (Chabrié, *A. ch.* [6] 20, 242). — Krystalle. Schmelzp.: 145°. Unzersetzt löslich in Kalilauge. Wird von kalter Salpetersäure nicht angegriffen.

Diphenylselenin $C_{12}H_{10}SeO = (C_6H_5)_2SeO$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 45 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 200 g Benzol und 54 g $SeOCl_2$ (Chabrié, *A. ch.* [6] 20, 253). — Gelbes Oel. Siedep.: 230° bei 65 mm; spec. Gew. = 1,48 bei 19,6°. Liefert mit H_2O_2 (+ HCl) das Dichlorderivat $C_{12}H_8Cl_2SeO$.

Chlordiphenylselenin $C_{12}H_9ClSeO = C_6H_5SeO.C_6H_4Cl$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 22 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 27 g Benzol und 27 g $SeOCl_2$ (Chabrié, *A. ch.* [6] 20, 250). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 94°; Siedep.: 230° bei 100 mm.

Dichlordiphenylselenin $C_{12}H_8Cl_2SeO = (C_6H_4Cl)_2SeO$. *B.* Bei längerem Durchleiten von Luft durch ein Gemisch von Diphenylselenin, H_2O_2 und HCl (Chabrié, *A. ch.* [6] 20, 262). — Krystalle. Schmelzp.: 159°.

Dibromdiphenylselenin $C_{12}H_8Br_2SeO = (C_6H_4Br)_2SeO$. *B.* Aus Diphenylselenin und Bromwasser (Chabrié, *A. ch.* [6] 20, 260). — Prismen. Schmelzp.: 120°.

Selentetramethyldianilin $C_{16}H_{20}N_2Se = Se[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von (10 g) Dimethylanilin in (100 ccm) Aether mit einer Lösung von (50 g) $SeOCl_2$ in (30 ccm) Aether (Godchaux, *B.* 24, 765). Man löst den abfiltrirten Niederschlag in Salzsäure und fällt die Lösung durch Natron. Das mitgefällte Dimethylanilin entfernt man durch Destillation mit Wasser. — Gelbliche Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. — $C_{16}H_{20}N_2Se.H_2SO_4$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 55°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{16}H_{20}N_2Se.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°.

Selentetraäthyldianilin $C_{20}H_{28}N_2Se = Se[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von (10 g) Diäthylanilin, gelöst in Aether, mit (2 g) SeO_2Cl_2 (Godchaux, *B.* 24, 766). — Asbestähnliche Nädelchen. Schmelzp.: 83°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether. — $C_{20}H_{28}N_2Se.2HCl$. Schmelzp.: 73°. — Pikrat $C_{20}H_{28}N_2Se.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Blättchen oder Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Diphenyldiselenid $(C_6H_5.Se)_2$. *B.* Man erwärmt 2 Tage lang 30 g Phenylselenid mit 10 g Selen zum deutlichen Aufwallen und fraktionnirt dann im Vakuum (Krafft, Lyons, *B.* 27, 1762; vgl. Chabrié, *A. ch.* [6] 20, 228). — Grofse, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63,5°. Siedet nicht unzersetzt bei 202—203° bei 11 mm. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Selen und Phenylselenid.

Phenyltellurid $C_{12}H_{10}Te = (C_6H_5)_2Te$. *B.* Beim Erhitzen (im mit CO_2 gefüllten Rohre) von Quecksilberphenyl mit Tellur auf 230° (Krafft, Lyons, *B.* 27, 1769). — Flüssig. Siedep.: 182—183° bei 16,5 mm. Siedet an der Luft, unter Zersetzung, bei 312—320°; spec. Gew. = 1,5741 bei 0°; 1,5558 bei 15,2°.

Bromid $C_{12}H_{10}Te$. Kleine gelbe, glänzende Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 203,5° (Kr., L.). Liefert, beim Erwärmen mit verd. Natronlauge, das Oxyd $C_{12}H_{10}Te.O$ (Nadeln [aus Xylol]; schmilzt oberhalb 185°, unter Zersetzung).

2. Thiokresole, Methylphenthiol $C_7H_8S = CH_3.C_6H_4.SH$.

1. *Thio-2-Kresol.* *B.* Aus dem Chlorid der 4-Brom-2-Toluolsulfonsäure wird, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, 4-Brom-o-Thiokresol dargestellt und Letzteres sechs Wochen lang, in kalter, alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam behandelt (Hübner, Post, *A.* 169, 30). — Blätter. Schmelzp.: 15°; Siedep.: 188° (H., P.). Siedep.: 193° (Vallin, *B.* 19, 2953). — $(C_7H_7S)_2Hg$. Seideglänzende Nadeln (Purgotti, *G.* 20, 30). — $(C_7H_7S)_2Pb$. Ziegelrother Niederschlag.

Aethyläther $C_9H_{12}S = C_7H_7S.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 120° (Purgotti, *G.* 20, 30).

Phenyläther $C_{13}H_{12}S = C_7H_7.S.C_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 304,5° bei 724 mm (Graebe, Schultess, *A.* 263, 14). Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht o-Diphenylenmethansulfid $C_{13}H_{10}S$.

Aethylxanthogensäure-o-Tolylester $C_{10}H_{12}S_2O = C_2H_5O.CS.SC_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Diazo-o-Toluolchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 188). — Röthlichgelbes Oel.

Tolylrhodanid $C_8H_7NS = CH_3.C_6H_4.S.CN$. *B.* Aus o-Diazotoluolchlorid und Kaliumkupferrhodanür (Thurnauer, *B.* 23, 771). — Gelbrothes Oel. Siedep.: 243—246° bei 765,5 mm.

4-Amino-2-Thiokresol $C_7H_9NS = NH_2.C_6H_3(CH_3).SH$. *B.* Aus dem Chlorid der 4-Nitro-2-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (Hess, *B.* 14, 488). — Schmelzp.: 42°. Oxydirt sich langsam an der Luft, schneller beim Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure, zu Aminotolyldisulfid. — $C_7H_9NS.HCl$. Prismen oder sechsseitige Tafeln.

Acetat $C_9H_{11}NSO = NH(C_2H_3O).C_7H_6.SH$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 195° (Hess).

o-Tolylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3.C_6H_4)_2S$. *B.* Entsteht, neben Thiokresol, aus o-Diazotoluolchlorid und Na_2S (Purgotti, *G.* 20, 30). — Flüssig. Siedep.: 285°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Jodäthylat $C_{15}H_{17}SJ = (CH_3.C_6H_4)_2S.C_2H_5J$. Sehr unbeständige Nadeln (aus Benzol) (Purgotti).

o-Tolylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.SO_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135° (Purgotti, *G.* 20, 31).

Dehydrothio-o-Toluidin $C_{14}H_{12}N_2S = CH_3.C_6H_3\langle{S \atop N}\rangle CH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Wie die entsprechende p-Verbindung (S. 821) (Gattermann, *B.* 22, 425). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Nimmt 1 Mol. Brom auf.

Dibromdehydrothio-o-Toluidin $C_{14}H_{12}Br_2N_2S$. *B.* Aus Dehydro-o-Toluidin und Brom (Gattermann, *B.* 22, 426). — Wird, durch Kochen mit Kali, nicht zersetzt.

2. *Thio-3-Kresol.* *B.* Aus m-Toluolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (Hübner, Post, *A.* 169, 51). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 195—205° (Vallin, *B.* 19, 2953).

Aethylxanthogensäure-m-Tolylester $C_{10}H_{12}S_2O = C_2H_5O.CS.SC_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Diazo-m-Toluolchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 189). — Oel.

6-Brom-3-Thiokresol $CH_3.C_6H_3Br.SH$. *B.* Aus dem Chlorid der 6-Brom-3-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (Hübner, Post, *A.* 169, 41). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol..

4-Amino-3-Thiokresol $C_7H_9NS = CH_3.C_6H_3(NH_2).SH$. *B.* Aus dem Chlorid der 4-Toluidin-3-Sulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (Hess, *B.* 14, 492). — Dickflüssiges Oel. Oxydirt sich langsam an der Luft. Liefert, beim Kochen mit organischen Säuren, Anhydrobasen. — $C_7H_9NS.HCl$. Nadeln.

Methenylaminothiokresol $C_8H_7NS = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop S}\rangle CH$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-3-Thiokresol mit Ameisensäure (Hess, *B.* 14, 492). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 15°. Siedep.: 255°. Bildet mit Säuren Salze, die aber beim Eindampfen zerfallen. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Aethenylaminokresol $C_9H_9NS = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop S}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3-Thiokresol und Essigsäureanhydrid (Hess). Beim Behandeln von Thiacet-p-Toluid $C_7H_6.NH.CS.CH_3$ mit rothem Blutlaugensalz und Natron (Jacobson, Ney, *B.* 22, 907). — Flüssig. Siedep.: 265° (kor.). — $(C_9H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$ (H.). — $C_9H_9NS.HCl.AuCl_3$. Niederschlag, aus mikroskopischen Spieſsen bestehend; zersetzt sich gegen 165° (J., N.).

4-Diaminotolylsulfid (3) (Thiotoluidin) $C_{14}H_{16}N_2S = [NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel auf 140°, unter Zusatz von Bleiglätte (MERZ, WEITH, *B.* 4, 393). — Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 103°. Wenig löslich in heißsem Wasser, leicht in Aether. Ziemlich leicht in Weingeist. Liefert, mit Aethylnitrit, o-Tolylsulfid (PURGOTTI, *G.* 20, 32).

Salze: TRUHLAR, *B.* 20, 666. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl$. Lange Prismen. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl.PtCl_4$. — $C_{14}H_{16}N_2.2HBr$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißsem Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HJ$. Flache Nadeln. — $C_{14}H_{16}N_2S.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt (aus Alkohol) wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch kochendes Wasser, unter Abscheidung von Thiotoluidin, gröſstentheils zersetzt. — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2S.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Kaum löslich in kaltem Wasser und Aether, ziemlich leicht in heißsem Benzol, leicht in kaltem Alkohol und in heißsem Wasser.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2SO_2 = [NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3)]_2S$. *B.* Aus Thiotoluidin und Essigsäureanhydrid (TRUHLAR, *B.* 20, 667) — Atlasglänzende Nädelchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 211°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, spärlich in Aether.

Thiotolylurethan $C_{20}H_{24}N_2SO_4 = [NH(CO_2.C_2H_5).C_6H_3.CH_3]_2S$. *B.* Beim Eintragen von Chlorameisensäureäthyler in eine Benzollösung von p-Thiotoluidin (TRUHLAR, *B.* 20, 668). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Thiotolyldiharnstoff $C_{16}H_{18}N_4SO_2 = [NH_2.CO.NH.C_6H_3(CH_3)]_2.S$. *B.* Aus salzsaurem Thiotoluidin und Kaliumcyanat (TRUHLAR, *B.* 20, 669). — Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in seideglänzenden Nadeln, die bei 150—151° schmelzen. Bei 100—110° entweicht nur $^1/_4$ des Benzols. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether und in verdünnten Säuren.

Dithiotolylharnstoff $C_{30}H_{28}N_4S_2O_2 = CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\diagdown \\ \diagdown NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\diagup\end{matrix}CO$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Thiotoluidin (TRUHLAR, *B.* 20, 671). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Etwas löslich in Alkohol, wenig in Aether, kaum in Benzol.

Thiotolyldithioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S_3 = [NH_2.CS.NH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *B.* Beim Abdampfen von salzsaurem Thiotoluidin mit $NH_4S.CN$ (TRUHLAR, *B.* 20, 669). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in Aether und in verdünnten Säuren, leicht in heißsem Benzol und Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Thiotolyldiphenylthioharnstoff $C_{28}H_{26}N_4S_3 = [NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *B.* Aus Thiotoluidin und Phenylsenföl (TRUHLAR, *B.* 20, 670). — Prismatische Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol, verdünnten Säuren und Benzol, sehr leicht in Aether. Bei der Destillation wird ab-Diphenylthioharnstoff gebildet.

Dithiotolyldithioharnstoff $C_{30}H_{28}N_4S_4 = CS\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\diagdown \\ \diagdown NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\diagup\end{matrix}CS$. *B.* Beim Kochen von Thiotoluidin mit CS_2 und Alkohol (TRUHLAR, *B.* 20, 672). — Pulver. Schmelzp.: 228—231°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Dithiotolyldiguanidin $C_{30}H_{30}N_6S_2 = NH:C\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\diagdown \\ \diagdown NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\diagup\end{matrix}C:NH$. *B.* Bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Dithiotolyldithioharnstoff mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 und HgO (TRUHLAR, *B.* 20, 673). Man fällt die filtrirte Lösung durch Wasser und NaCl. — Amorphes Pulver. Schmilzt bei 194—196° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol und in heißsem Alkohol, schwerer in Aether. — $C_{30}H_{30}N_6S_2.2HCl.PtCl_4$. Braunes, amorphes Pulver. Etwas löslich in Alkohol.

Dithiotolyldiphenylguanidin $C_{42}H_{38}N_6S_2 = N(C_6H_5):C[NH.C_6H_3(CH_3)S.C_6H_3(CH_3).NH]_2C:N.C_6H_5$. *B.* Aus Dithiotolyldithioharnstoff mit überschüssigem Anilin und HgO (TRUHLAR, *B.* 20, 674). — Harzig. Schmelzp.: 118—119°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Thiotolyldiphenylguanidin $C_{28}H_{28}N_6S = [NH(C_6H_5).C(NH).NH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *B.* Beim Erhitzen von Thiotolyldiphenylthioharnstoff mit alkoholischem NH_3 und HgO (TRUHLAR, *B.* 20, 675). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{28}H_{28}N_6S.2HCl.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Thiotolyltetraphenyldiguanidin $C_{40}H_{36}N_6S = [NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).NH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thiotolyldiphenylthioharnstoff mit Anilin und HgO (TRUHLAR, *B.* 20, 675). — Graues, amorphes Pulver. Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dehydrothiotoluidin $C_{14}H_{12}N_2S = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop S}\rangle CH.C_6H_3.NH_2$ (?). *B.* Man erhitzt (100 g) p-Toluidin mit (60 g) Schwefel 18 Stunden auf 180—190°, dann noch 6 Stunden auf 200—220° (JACOBSON, *B.* 22, 333; GATTERMANN, *B.* 22, 424; 25, 1084). $2C_7H_9N + 2S_2 = C_{14}H_{12}N_2S + 3H_2S$. Man zieht die Schmelze mit wenig verdünnter Salzsäure aus, fällt die salzsaure Lösung mit Natron, destillirt die freie Base über und krystallisirt das Destillat aus Fuselöl um (GREEN, *B.* 22, 969). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Siedep.: 434° (GR.). Löst sich in 20000 Thln. siedenden Wassers; sehr leicht löslich in Essigsäure, ziemlich in heifsem Fuselöl, schwer löslich in kaltem Alkohol, mäfsig in Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt violettblau. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht p-Toluidin. Salpetrige Säure erzeugt das Phenol $C_{14}H_{10}NS.OH$ (s. u.). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die siedende Lösung in absol. Alkohol entsteht Benzenyl-3,4-Aminothiokresol $C_{14}H_{11}NS$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 4-Aminothiokresol (3) und Aminobenzoësäure (PFITZINGER, GATTERMANN, *B.* 22, 1066).

Dimethylderivat $C_{16}H_{16}N_2S = C_{14}H_{10}N_2S(CH_3)_2$. *B.* Aus Dehydrothiotoluidin und CH_3J oder aus dessen Hydrochlorid mit $CH_3.OH$ (GREEN, *Soc.* 55, 230). — Gelbliche Platten. Schmelzp.: 196—197°.

Dehydrothiotoluidintrimethylammoniumjodid $C_{14}H_{10}N_2S(CH_3)_2.CH_3J$. *B.* Beim Erhitzen von Dehydrothiotoluidin mit CH_3J und $CH_3.OH$ auf 150—200° (GREEN). — Glänzendes, gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. Färbt gebeizte Baumwolle gelb. Liefert mit Natron die freie Base $C_{14}H_{10}N_2S(CH_3)_2.CH_3OH$, welche schon bei 80—90° in das Dimethylderivat übergeht. — $C_{14}H_{10}N_2S(CH_3)_2.CH_3Cl$. — $[C_{14}H_{10}N_2S.(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 231—234° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{16}H_{14}N_2SO = C_{14}H_{11}N_2S.C_2H_3O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 225° (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 582). Schmelzp.: 227° (GREEN, *B.* 22, 970). Schwer löslich in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

Dehydrothiotoluidinsulfonsäure $C_{14}H_{12}N_2S_2O_3 + 1$ oder $2H_2O = C_{14}H_{11}N_2S.SO_3H + 1$ oder $2H_2O$. Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Dehydrothiotoluidin in (5 Thln.) Vitriolöl mit rauchender Schwefelsäure (mit 70% SO_3) (GREEN, *B.* 22, 971). — Krystallisirt, mit $1H_2O$, in gelben Nadeln oder, mit $2H_2O$, in orangefarbenen Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Kleine Plättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenol $C_{14}H_{11}NSO = C_{14}H_{10}NS.OH$. *B.* Aus Dehydrothiotoluidin und salpetriger Säure (JACOBSON, *B.* 22, 334). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 255—256°. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Die Lösung in Alkalien fluorescirt blau.

Acetat $C_{16}H_{13}NSO_2 = C_{14}H_{10}NS(O.C_2H_3O)$. Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132° (JACOBSON). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol und in Eisessig.

m-Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3.C_6H_4)_2S_2$. *B.* Aus 3-Thiokresol und verdünnter Salpetersäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 51). — Bleibt bei —22° flüssig. Siedet unter Zersetzung.

o-Dibromtolyldisulfid $(CH_3.C_6H_3Br)_2S_2$. *B.* Aus 6-Brom-3-Thiokresol und verd. HNO_3 (POST, HÜBNER, *A.* 169, 42). — Lange Nadeln (aus einem Gemisch von Alkohol und Xylol). Schmelzp.: 76—78°. In Alkohol wenig löslich.

Diaminotolyldisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2 = [CH_3.C_6H_3(NH_2)]_2S_2$. *B.* Beim Einleiten von Luft in eine ammoniakalische Lösung von Aminothiokresol (JACOBSON, NEY, *B.* 22, 903). — Schwach grünlichgelb gefärbte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2 = C_{14}H_{12}S_2(NH.C_2H_3O)_2$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204—206° (JACOBSON, NEY, *B.* 22, 908). Schwer löslich in Alkohol.

3. ***Thio-4-Kresol.*** *B.* Aus dem Chlorid der 4-Toluolsulfonsäure mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (JAWORSKY, *Z.* 1865, 222). — Grofse Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 43°. Siedep.: 194° (VALLIN, *B.* 19, 2953); 190,2—191,7° (CRAFTS, *B.* 19, 3130). Löst sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol. Löst sich, beim Erwärmen, in konc. H_2SO_4 mit blauer Farbe (Unterschied vom isomeren Benzylmerkaptan) (MÄRCKER, *A.* 136, 79). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) zu Toluoldisulfoxyd $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$ (S. 826) und Toluolsulfonsäure, resp. Nitrotoluolsulfonsäure oxydirt. — $Hg(C_7H_7S)_2$. Blätter. — $C_7H_7S.HgCl$. Blättchen (MÄRKER).

2-Aminothiokresol $C_7H_9NS = NH_2.C_6H_3.(CH_3).SH$. *B.* Aus dem Chlorid der 2-Nitro-4-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HESS, *B.* 14, 490). — Zähflüssiges Oel. — $C_7H_9.NS.HCl$. Kurze Nadeln.

Acetat $C_9H_{11}NSO = NH(C_2H_3O).C_7H_6.SH$. Schmelzp.: 240° (HESS).

Methyltolylsulfon $C_8H_{10}SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylsulfonessigsäure $CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.CO_2H$ mit koncentrirter Kalilauge (OTTO, *B.* 18, 161). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Methyljodid (OTTO). — Kleine, glänzende, monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 511) Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 86 bis 87°. Reichlich löslich in siedendem Wasser und noch leichter in Alkohol.

Chlormethyltolylsulfon $C_8H_9ClSO_2 = CH_2Cl.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit dichloressigsaurem Natrium oder mit CH_2Cl_2 (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 528). — Trimetrische (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 528), glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 81°.

Dichlormethyltolylsulfon $C_8H_7Cl_2SO_2 = CHCl_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von p-Tolylsulfonessigsäure (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 544). — Trimetrische (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 544) Krystalle. Schmelzp.: 114°.

Brommethyltolylsulfon $C_8H_9BrSO_2 = CH_2Br.SO_2.C_7H_7$. *B.* Aus p-Tolylsulfonessigsäure und Brom (OTTO). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und CH_2Br_2 (OTTO). — Monokline (GROTH, *J. pr.* [2] 40, 545) Nadeln. Schmelzp.: 90—92°.

Dibrommethyltolylsulfon $C_8H_8Br_2SO_2 = CHBr_2.SO_2.C_7H_7$. *B.* Wie das Monobromderivat (OTTO). — Glasglänzende, monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 546) Prismen. Schmelzp.: 116—117°. In Alkohol viel weniger löslich als das Monobromderivat.

Jodmethyltolylsulfon $C_8H_9JSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2J$. *B.* Aus p-tolylsulfinsaurem Natrium, Alkohol und CH_2J_2 (OTTO, *B.* 21, 655). — Kleine, monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 512) Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Reichlich löslich in heifsem Alkohol. Wird durch Erhitzen mit p-tolylsulfinsaurem Natrium und Alkohol auf 200° in Methyltolylsulfon umgewandelt.

Thiokresoläthyläther (Aethyltolylsulfid) $C_9H_{12}S = C_2H_5.S.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus $(C_7H_7.S)_2Zn$ und Aethylbromid (OTTO, *B.* 13, 1277). — Flüssig. Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 1,0016 bei 17,5°.

Aethyl-p-Tolylsulfon $C_9H_{12}SO_2 = C_7H_7.SO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Alkohol und C_2H_5J; durch Oxydation von Aethyl-p-Tolylsulfid mit $KMnO_4$ (OTTO, *B.* 13, 1276). Beim Erwärmen von α-p-Tolylsulfonpropionsäure $C_7H_7.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit koncentrirter Kalilauge (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 555). — Trimetrische (FOCK, *J.* 1882, 1011) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in warmem Alkohol.

p-Tolylsulfonäthylchlorid $C_9H_{11}ClSO_2 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylsulfonäthylalkohol (s. u.) mit PCl_5 (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 357). — Glänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Chloräthyltolylsulfon $CH_3.CHCl.SO_2.C_7H_7$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, aus p-tolylsulfinsaurem Natrium, Aethylidenchlorid und Alkohol bei 150° (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 515); aus α-dichlorpropionsaurem Natrium und tolylsulfinsaurem Natrium (OTTO). — Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von α-tolylsulfonpropionsaurem Natrium (OTTO). — Trimetrische (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 534) Tafeln. Schmelzp.: 84°.

Jodäthyltolylsulfon $C_9H_{11}JSO_2 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH_2J$. *B.* Aus p-Tolylsulfonäthylalkohol (s. u.) und koncentrirter Jodwasserstoffsäure bei 160° (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 357). — Kleine, glasglänzende Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 99,5—100,5°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol und Benzol.

Ditolylsulfonäthylamin $C_{18}H_{23}NS_2O_4 = NH(C_2H_4.SO_2.C_7H_7)_2$. *B.* Durch 30stündiges Erhitzen von 20 g Aethylenditolylsulfon mit 150 ccm wässerigem Ammoniak (von 10%) (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 359). — $C_{18}H_{23}NS_2O_4.HCl$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 200—201° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. — $C_{18}H_{23}NS_2O_4.HCl.AuCl_3$. Lange, dunkelgelbe Nadeln.

p-Tolylsulfonäthylalkohol $C_9H_{12}SO_3 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 2-Chloräthylalkohol und Weingeist auf 150°; beim allmählichen Eintragen von 18 ccm Kalilauge (von 33%) in ein heifs gehaltenes Gemisch aus 20 g Aethylenditolylsulfon und 150 ccm Wasser und 15stündigen Erhitzen des Gemisches (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 355). — Lange, bitter schmeckende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 54—55°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol.

Ditolylsulfonäthyläther $C_{18}H_{22}S_2O_5 = (CH_3.C_6H_4.SO_2.C_2H_4)_2O$. *B.* Entsteht, neben p-Tolylsulfonäthylalkohol, beim Behandeln von Aethylenditolylsulfon mit koncentrirter Kalilauge (OTTO, TRÖGER, *B.* 26, 944).

Polymerer Ditolylsulfonäthyläther $(C_{18}H_{22}S_2O_5)_X$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen im Dampfbade von 40 g p-Toluolsulfinsäureäthylenester mit der Lösung von 80 g KOH in

40 ccm Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 358). Man verdünnt das Produkt mit Wasser und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylenditolylsulfon $C_{16}H_{18}S_2O_4 = (C_7H_7.SO_2)_2.C_2H_4$. *B.* Beim Kochen von 20 Thln. p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 11 Thln. Aethylenbromid und Alkohol (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 354). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und α-dichlorpropionsaurem Natrium (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 534). — Feine, glasglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 200—201°. Wird von Zn + HCl nicht verändert. Natriumamalgam bewirkt Spaltung in Aethylalkohol und Toluolsulfinsäure, resp. Thiokresol. Verdünnte Kalilauge spaltet in Tolylsulfonäthylalkohol und Toluolsulfinsäure, während mit koncentrirter Kalilauge der Aether $(C_7H_7.SO_2.C_2H_4)_2O$ entsteht. Ammoniak liefert den Aminoester $(C_7H_7.SO_2.C_2H_4)_2NH$. Anilin wirkt bei 160° nicht ein. Alkoholisches Cyankalium erzeugt Aethylencyanid und Toluolsulfinsäure.

Aethylenphenyl-p-Tolylsulfon $C_{15}H_{16}S_2O_4 = C_6H_5.SO_2.C_2H_4.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Benzolsulfinsäurechloräthylester (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 199). — Kleine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol.

Trimethylenditolylsulfon $CH_2(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125° (OTTO, *B.* 24, 1834). Wird von alkoholischem Kali bei 120° zerlegt in p-Tolylsulfinsäure und das Oxyd $C_{20}H_{26}S_2O_5 = (C_7H_7SO_2.C_3H_6)_2O$ (Blättchen. Schmelzp.: 79—80°).

Phenyltolylsulfon $C_{13}H_{12}SO_2$ = p-$C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5, oder aus p-Toluolsulfonsäure, Benzol und P_2O_5 (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 116). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2068). Aus p-Toluolsulfochlorid, Quecksilberdiphenyl und Benzol bei 120° (OTTO, *B.* 18, 249). — Rhomboëdrische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 1,62 Thle. (B., O.). Geht, durch Oxydationsmittel, in p-Sulfobenzidcarbonsäure $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$ über.

m-Nitrophenyl-p (?)-Tolylsulfon $C_{13}H_{11}NSO_4 = C_6H_4(NO_2).SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben m-Nitrobenzolsulfinsäure, beim Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit Toluol, $AlCl_3$ und CS_2 (LIMPRICHT, *A.* 278, 257). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Schwer löslich in Aether.

Dimethylaminophenyl-p-Tolylsulfon $C_{15}H_{17}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylanilin und p-Toluolsulfochlorid (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1793). — Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, mit Salzsäure bei 180°, in CH_3Cl, Anilin, Toluol und H_2SO_4. Wird von Zink und Schwefelsäure in Thio-p-Kresol und Dimethylanilin gespalten.

Dithiokohlensäure-p-Tolylester $C_{15}H_{14}S_2O = CO(S.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Aethylxanthogensäure-p-Tolylester, beim Erwärmen gleicher Moleküle von Diazo-p-Toluolchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 190). Man löst das erhaltene Oel in Aether und stellt die Lösung über Schwefelsäure. Es scheiden sich zunächst Krystalle des Dithiokohlensäuredi-p-Tolylesters aus. Bei fünfstündigem Erhitzen auf 120—125° von (2,2 g) Thio-p-Kresol mit (5,5 g) einer 20procentigen Lösung von Phosgen in Benzol (LEUCKART). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Thio-p-Kresol.

Aethylxanthogensäure-p-Tolylester $C_{10}H_{12}S_2O = C_2H_5O.CS.SC_6.H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Dithiokohlensäuredi-p-Tolylester, beim Erwärmen gleicher Moleküle von Diazo-p-Toluolchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 191). — Röthlich-gelbes Oel.

p-Tolylsulfonessigsäure $C_9H_{10}SO_4 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Abdampfen der mit Alkali neutralisirten Lösungen von p-Tolylsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* 14, 834). — Kleine, monokline (VATER, *J.* 1885, 1604) Krystalle (aus Benzol). Schmelzpunkt: 117,5—118,5°. Schwer löslich in heißem Wasser. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung entsteht Dichlormethylphenylsulfon. — $Ag.C_9H_9SO_4$. Glänzende, rhombische Tafeln (aus heißem Wasser).

α-Tolylsulfonpropionsäure $C_{10}H_{12}SO_4 = CH_3.CH(SO_2.C_6H_4.CH_3).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus α-Brompropionsäureäthylester, p-toluolsulfinsaurem Natrium (und Alkohol) bei 150° (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 555). — Die Säure krystallisirt in Säulen. Schmelzpunkt: 37°. Wird durch Kalilauge leicht in CO_2 und p-Aethyltolylsulfon gespalten.

β-Thio-p-Tolylpropionsäure $C_{10}H_{12}SO_2 = CH_2(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Thio-4-Kresolnatrium und β-Jodpropionsäureäthylester (DELISLE,

Schwalm, *B.* 25, 2980). — Glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroïn. — $Ca(C_{10}H_{11}SO_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; breite Nadeln (aus heifsem Wasser).

Der **Aethylester** siedet bei 171° bei 12 mm (D., Sch.).

α-Oxy-β-p-Thiotolylisobuttersäure $C_{11}H_{14}SO_3 = CH_3.C_6H_4.S.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Wie α-Oxy-β-Thiophenylisobuttersäure (Delisle, Schwalm, *B.* 25, 2981). — Seideglänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 101—102°. — $Ca(C_{11}H_{13}SO_3)_2$. Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

β-p-Thiotolyllävulinsäure $C_{12}H_{14}SO_3 = CH_3.CO.CH(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus p-Thiokresolnatrium und β-Bromlävulinsäureäthylester (Delisle, Schwalm, *B.* 25, 2983). — Schmelzp.: 103—104°. — $Ba(C_{12}H_{13}SO_3)_2$. Nadeln.

Acetonyltolylsulfid $C_{10}H_{12}SO = CH_3.CO.CH_2.S.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Thiokresolnatrium und Chloraceton (Delisle, *A.* 260, 268). — Oel. Siedep.: 150—151° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,0986 bei 11,5°. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 61—62°.

p-Tolylsulfonaceton $C_{10}H_{12}SO_3 = CH_3.CO.CH_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Chloraceton (R. und W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 426). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 51°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Tolylsulfonbromaceton $C_{10}H_{11}BrSO_3 = CH_2Br.CO.CH_2.SO_2.C_7H_7$. *B.* Aus p-Tolylsulfonaceton, gelöst in CS_2, und Brom (R. u. W. Otto). — Feine, glasglänzende Blättchen oder perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 129—130°. Nicht sehr leicht löslich in Weingeist, Aether und Benzol.

Ditolylsulfonaceton $C_{17}H_{18}S_2O_5 = CO(CH_2.SO_2.C_7H_7)_2$. *B.* Aus Tolylsulfonbromaceton und p-tolylsulfinsaurem Natrium (R. u. W. Otto, *J. pr.* [2] 36, 427). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 152°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig und $CHCl_3$.

Phenylsulfon-p-Tolylsulfonaceton $C_{16}H_{16}S_2O_5 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.CH_2.SO_2.C_7H_7$. *B.* Aus Tolylsulfonbromaceton und benzolsulfinsaurem Natrium oder aus Phenylsulfonbromaceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium (R. und W. Otto). — Blättchen. Schmelzpunkt: 112°.

p-Tolylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3.C_6H_4)_2S$. *D.* Durch trockene Destillation von p-Thiokresolblei (Otto, *B.* 12, 1176). Beim Versetzen von p-Diazotoluolchlorid mit einer wässerigen Lösung von Na_2S (Purgotti, *G.* 20, 30). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 56—57°. Destillirt unzersetzt über 300°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkohol und Benzol, in siedendem Eisessig und in Aether.

Di-p-Tolylsulfoxyd $C_{14}H_{14}SO = (CH_3.C_6H_4)_2SO$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade einer, allmählich mit (31 g) $AlCl_3$ versetzten, Lösung von (16 g) Thionylchlorid in (75 g) Toluol (Parker, *B.* 23, 1845). — Lange Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. $KMnO_4$ oxydirt erst zu Di-p-Tolylsulfon, dann zu p-Sulfobenziddicarbonsäure.

Di-p-Tolylsulfon (Sulfotoluid) $C_{14}H_{14}SO_2 = p-(CH_3.C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Aus Toluol und SO_3 (Otto, Gruber, *A.* 154, 193). Aus p-Toluolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5 bei 150—170° (Michael, Adair, *B.* 10, 584). Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium (Otto, Beckurts, *B.* 11, 2068). Bei der Oxydation von p-Tolylsulfid $(CH_3.C_6H_4)_2S$ mit $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung (Otto, *B.* 12, 1177). — Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 158° (B., O.). Siedep.: 404,6—405,2° bei 713,9 mm (Crafts, *B.* 12, 1177). Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, leichter in siedendem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in SO_2, p-Kresol und Diphenyl (Otto, *B.* 19, 2426).

Bis-1¹,1¹-Dibromtolylsulfon $C_{14}H_{10}Br_4SO_2 = (CHBr_2.C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 120 g Brom in, auf 170° erhitztes, p-Ditolylsulfon (40 g) (Genvresse, *Bl.* [3] 11, 504). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 137°.

2-Dimethylamino-5-Toluidinthiosulfonsäure $C_9H_{14}N_2S_2O_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2, S.SO_3H).N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-5-Toluidin ($CH_3 = 1$), wie Dimethyl-1,4-Phenylendiaminthiosulfonsäure (Bernthsen, *B.* 25, 3135). — Kleine, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 240°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Beim Behandeln mit Dimethylanilin + $K_2Cr_2O_7$ entsteht unterschwefligsaures Tetramethylhomoindamin.

5-Amino-2-Diäthyltoluidinthiosulfonsäure $C_{11}H_{18}N_2S_2O_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2, S.SO_3H)N(C_2H_5)_2$. *B.* Wie bei 2-Dimethyl-5-Toluidinthiosulfonsäure (Bernthsen). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 210—215°.

Tetramethylhomoindaminthiosulfonat $C_{17}H_{21}N_3S_2O_3 + H_2O$ (?). *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus 2-Dimethylamino-5-Toluidinthiosulfonsäure (s. o.) und Dimethylanilin mit (2 Mol.) $K_2Cr_2O_7$ (Bernthsen, *B.* 25, 3136). — Grüne, messingglänzende Nadeln.

Homomethylenblau $C_{17}H_{20}N_3SCl$. *B.* Aus Tetramethylhomoindamindaminthiosulfonat, durch Kochen mit Wasser u. s. w., wie bei Methylenblau (Bernthsen, *B.* 25, 3136). — $C_{17}H_{20}N_3SJ$ (bei 115°). Nädelchen.

Phenyl-p-Tolyldisulfid $C_{13}H_{12}S_2 = C_6H_5.S_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Thiophenol und p-Thiokresol mit einer ätherischen Lösung von Brom (Otto, Rössing, *B.* 19, 3133). — Dickliches Oel. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Mischbar mit Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol, in $(C_6H_5.S)_2Zn$ und $(CH_3.C_6H_4.S)_2Zn$.

Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3.C_6H_4)_2S_2$. *B.* Eine mit NH_3 versetzte alkoholische Lösung von p-Thiokresol bleibt an der Luft stehen (Märcker, *A.* 136, 88). Aus p-Thiokresol und SO_3HCl (Beckurts, Otto, *B.* 11, 2066). — Grofse Nadeln oder Blätter. Schmelzpunkt: 46° (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 190). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

p-Toluolthiosulfonsaurer Tolylester (**p-Toluoldisulfoxyd**) $C_{14}H_{14}S_2O_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.S.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von p-Thiokresol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (Märcker, *A.* 136, 83). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfinsäure mit Wasser auf 130° (Otto, Gruber, *A.* 145, 13). — Grofse, monokline Prismen (Köbig, Fock, *B.* 15, 131; *J.* 1882, 1013) (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 76° (Otto, Löwenthal, Gruber, *A.* 149, 102). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Aether. Wird von Zink und Schwefelsäure zu p-Thiokresol reducirt. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Nitrotoluolsulfonsäure. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in Toluolsulfinsäure und Tolyldisulfid ein (Otto, Rössing, *B.* 19, 1240). Beim Einleiten von H_2S in die erwärmte, alkoholische Lösung entstehen p-Toluolsulfinsäure, p-Tolyldisulfid und p-Tolyltetrasulfid (Otto, Rössing, *B.* 20, 2091).

Bromid $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von p-Toluoldisulfoxyd mit Bromwasser (Otto, Gruber, Löwenthal, *A.* 149, 105). Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Bromwasser entsteht p-Toluolsulfonsäurebromid. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Aether und Benzol. Zerfällt, durch wässeriges Ammoniak, in Toluolsulfamid $C_7H_7SO_2.NH_2$, Tolyldisulfid und HBr. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure, HBr und Tolyldisulfid.

Tolyltetrasulfid $C_{14}H_{14}S_4 = (CH_3.C_6H_4)_2S_4$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine erwärmte koncentrirte alkoholische Lösung von p-Toluolsulfinsäure (Otto, *J. pr.* [2] 37, 211). Aus p-Thiokresol und SCl (Klason, *B.* 20, 3414). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Wird von Kalilauge $(NH_4)_2S$, Hg u. s. w. langsam in Schwefel und Tolyldisulfid zerlegt.

3. Thiophenole $C_8H_{10}S$.

1. ***Aethylphenthiol*** $C_2H_5.C_6H_4.SH$. **Aethylbenzolsulfon** $C_{16}H_{18}SO_2 = (C_2H_5.C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Aethylbenzol und SO_2Cl_2 (Töhl, Eberhard, *B.* 26, 2944). — Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (T., E.); 98° (Genvresse, *Bl.* [3] 11, 512). Sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$; leicht in Aether, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn.

2. ***Thioxylenol, Dimethylphenthiol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.SH$. *B.* Aus dem Chlorid der (rohen) Xylolsulfonsäure mit Zinn und Schwefelsäure (Yssel, *Z.* 1865, 360). — Flüssig. Siedep.: 213°; spec. Gew. = 1,036 bei 13°. — $(C_8H_9S)_2Hg$. Weifse Schuppen. — $(C_8H_9S)_2Pb$. Gelbes Pulver.

Aethylxanthogensäure-m-Xylylester $C_{11}H_{14}S_2O = C_2H_5O.CS.SC_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei gelindem Erhitzen gleicher Moleküle von Diazo-m-Xylolchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 192). — Röthlich-gelbes Oel.

Xyloldisulfoxyd $C_{16}H_{18}S_2O_2 = C_8H_9.SO_2.SC_8H_9$. *B.* Beim Erhitzen von Xylolsulfinsäure mit Wasser auf 150—160° (Otto, Lindow, *A.* 146, 239). — Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Thioxylenol reducirt.

4-Methenylamino-5-Thio-1,3-Xylenol $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_2\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$. *B.* Beim Behandeln von Thioformoxylid mit Ferridcyankalium, in alkalischer Lösung (GUDEMAN, *B.* 21, 2550). — Gelbliches Oel. — $C_9H_9NS.HCl$. — $(C_9H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$.

4-Aethenylamino-5-Thio-1,3-Xylenol $C_{10}H_{11}NS = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (60 g) Ferridcyankalium in (200 g) Wasser mit einer Lösung von (10 g) Thioacetxylid in (300 g) Wasser und (75 ccm) Natronlauge (von 33%) (GUDEMAN; JACOBSEN, NEY, *B.* 22, 908). Nach 36—48 Stunden zieht man das ausgeschiedene Oel mit Aether aus. — Oel. Siedep.: 274° (kor.). — $C_{10}H_{11}NS.HCl$. — $(C_{10}H_{10}NS.HCl)_2.PtCl_4$.

Diaminodimethylstilbensulfid $C_{16}H_{16}N_2S$. a. ***Derivat des 1,3-4-Xylidins.*** *B.* Man erhitzt (400 g) (1,3-4)-Xylidin mit (100 g) Schwefel auf 185—195°, so lange noch Schwefelwasserstoff entweicht (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 582). Man löst die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O), versetzt die Lösung mit Wasser und zersetzt das gefällte Sulfat durch NaOH. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°; Siedep.: 282—284° bei 13—14 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem.

Bromid $C_{16}H_{16}N_2SBr_2$. *B.* Aus Diaminodimethylstilbensulfid und Brom, gelöst in $CHCl_3$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 584). — Krystallisirt, aus Chloroform, mit 1 Mol. $CHCl_3$. Verliert bei 100° das Chloroform.

Acetylderivat $C_{18}H_{18}N_2SO = C_{16}H_{15}N_2S.C_2H_3O$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 227° (ANSCHÜTZ, SCHULTZ).

b. ***Derivat des 1,4-2-Xylidins.*** *B.* Beim Erhitzen von Amino-1,4-Xylol mit Schwefel auf 180—190° (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 585). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°.

Acetylderivat $C_{18}H_{18}N_2SO = C_{16}H_{15}N_2S.C_2H_3O$. Schmelzp.: 212° (ANSCHÜTZ, SCHULTZ).

Phenylxylylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid, 1,3-Xylol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2069). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 80°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Sulfoxylid $[C_6H_3(CH_3)_2]SO_2$ und **Tolylxylylsulfon** $CH_3.C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$: BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2069.

3. ***1,4-Dimethylphenthiol*** $(CH_3)_2.C_6H_3SH$. **1,4-Xylylsulfon** $C_{16}H_{18}SO_2 = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2SO_2$. *B.* Entsteht, neben Chlor-1,4-Xylol und Xylolsulfonsäurechlorid, beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge aus 1,4-Xylol und SO_2Cl_2 (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2943). — Nadeln. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol.

4. Thiophenole $C_9H_{12}S$.

1. ***Methoäthylphenthiol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.SH$. **Isopropylbenzolsulfon** $C_{18}H_{22}SO_2 = [(CH_3)_2.CH.C_6H_4]_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Isopropylbenzol und SO_2Cl_2 (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2945). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 109—110° (T., E.); 96° (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 513). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

2. ***Thiopseudocumenol, 1,2,4-Trimethylphenthiol (5)*** $(CH_3)_3.C_6H_2.SH$. *B.* Aus dem Chlorid der Pseudocumolsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 322). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp: 86—87°; Siedep.: 235°.

$(C_9H_{11}S)_2Hg$. Farblose Nadeln (aus Alkohol) (RADLOFF, *B.* 11, 32).

Pseudocumyldisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. *B.* Aus Thiopseudocumenol und Pseudocumolsulfinsäure, mit Alkohol, bei 140° (RADLOFF). — Krystalle. Schmelzp.: 115°.

3. ***1,2,4-Trimethylphenthiol (6)*** $(CH_3).C_6H_2.SH$. **Aethenylaminothiocumenol** $C_{11}H_{13}NS = (CH_3)_3.C_6H\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 625 ccm einer 20procentigen Lösung von rothem Blutlaugensalz in eine Lösung von 30 g Thioacetcumidid $(CH_3)_3.C_6H_2.NH.CS.CH_3$ in 1 l Natronlauge (von 5%) (JACOBSON, NEY, *B.* 22, 908). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 60—62°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2S$. *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen auf 185—195° von (3 bis 4 Thln.) Pseudocumidin mit (1 Thl.) Schwefel entstehen zwei isomere Basen $C_{18}H_{20}N_2S$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 22, 585).

a. ***α-Derivat.*** Man behandelt die Schmelze mit Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus heißem Benzol um (A., SCH.). — Gelbe Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°.

b. *β-Derivat.* Man verdunstet die alkoholische Lösung von der Darstellung des α-Derivats, versetzt den Rückstand mit Schwefelsäure und kocht die schwefelsauren Salze mit Wasser aus. Das hierbei ungelöst bleibende Sulfat krystallisirt man aus Alkohol um und zersetzt es durch Natron. Man nimmt die freien Basen in heifsem Alkohol auf und entfernt das zunächst sich ausscheidende α-Derivat (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). — Lange Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 125°.

4. ***1,3,5-Trimethylphenthiol, Thiomesitol.*** *B.* Aus Mesitylensulfonsäurechlorid mit Zink und H_2SO_4 (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). — Flüssig. Siedep.: 228—229°; spec. Gew. = 1,0192. — $Hg(C_9H_{11}S)_2$. Nadeln. — $Ag.C_9H_{11}S$. Hellgelber Niederschlag.

Mesityldisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. Hellgelbe Blättchen oder Tafeln. Schmelzpunkt: 125° (HOLTMEYER).

5. Thiophenole $C_{10}H_{14}S$.

1. ***Methyl-4-Methoäthylphenthiol (3), Thiothymol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).SH$. *B.* Aus Thymol und P_2S_3 (FITTICA, *A.* 172, 325). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 230—231°; spec. Gew. = 0,989. Wird von Salpetersäure (spec. = 1,2) zu Sulfotoluylsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_3H$ (Schmelzp.: 190°) oxydirt. — $Hg(C_{10}H_{13}S)_2$. Grünliche, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $(C_{10}H_{13}S)_2Pb$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol).

2. ***Thiocarvakrol, Methyl-4-Methoäthylphenthiol (2).*** *B.* Aus Campher und P_2S_5, neben Cymol $C_{10}H_{14}$ (FLESCH, *B.* 6, 478). Aus Carvakrol und Schwefelphosphor oder aus Cymolsulfonsäurechlorid und Wasserstoff (RODERBURG, *B.* 6, 669; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934). — Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,9975 bei 17,5° (FLESCH). Brom wirkt substituirend. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Sulfotoluylsäure (BECHLER, *J. pr.* [2] 8, 168). — $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109° (FITTICA, *A.* 172, 327). — $C_{10}H_{13}S.HgCl$. *D.* Beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung von Thiocarvakrol in überschüssige, alkoholische Sublimatlösung. — $C_{10}H_{13}S.Ag$. Gelber, feinkrystallinischer Niederschlag. Giefst man eine alkoholische Lösung von Thiocarvakrol in überschüssige Silberlösung, so entsteht ein weifser, gelatinöser Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt: $C_{10}H_{13}SAg.AgNO_3$ (FLESCH; FLEISCHER, KEKULÉ).

Methyläther $C_{11}H_{16}S = CH_3S.C_{10}H_{13}$. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 244°; spec. Gew. = 0,986. Beim Ueberleiten über glühendes Kupfer entsteht Dimethylpropylbenzol $(CH_3)_2.C_6H_3.C_3H_7$ (?).

Cymyldisulfid $C_{20}H_{26}S_2 = (C_{10}H_{13})_2S_2$. *D.* Eine alkalische Lösung von Thiocarvakrol wird mit Jod versetzt (FLESCH, *B.* 6, 480). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

3. ***1,4-Diäthylthiophenol (2)*** $(C_2H_5)_2C_6H_3.SH$. *B.* Durch Reduktion von p-$(C_2H_5)_2.C_6H_3.SO_2Cl$ (VOSWINKEL, *B.* 22, 317). — Knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 113° bei 18 mm.

4. ***Thiodurol, 1,2,4,5-Tetramethylphenthiol*** $(CH_3)_4.C_6H.SH$.

Sulfodurid $C_{20}H_{26}SO_2 = [(CH_3)_4.C_6H]_2SO_2$. *B.* Siehe Durolsulfonsäure (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2843). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°. Destillirt unzersetzt im Vakuum. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° glatt gespalten in Durol und H_2SO_4.

6. Pentamethylthiophenol $C_{11}H_{16}S = (CH_3)_5.C_6.SH$.

Sulfon $C_{22}H_{30}SO_2 = [(CH_3)_5.C_6]_2SO_2$. *B.* Aus Pentamethylbenzol und SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 20, 900). — Lange, feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98,5°. Zersetzt sich bei der Destillation, unter Abscheidung von Pentamethylbenzol. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von konc. HCl bei 170° in Pentamethylbenzol und H_2SO_4 zerlegt.

7. Thiophenol $C_{16}H_{26}S$.

Pentaäthylbenzolsulfon $C_{32}H_{50}SO_2 = (C_2H_5)_5.C_6.SO_2.C_6(C_2H_5)_5$. *B.* Entsteht, neben Pentaäthylbenzolsulfonchlorid, aus Pentaäthylbenzol und SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 21, 2815). — Grofse, glasglänzende, sechsseitige Prismen (aus alkoholhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroïn.

D. Phenolsulfonsäuren $HO.C_nH_{2n-8}.SO_3H$ und Phenolschwefelsäuren $C_nH_{2n-7}O.SO_3H$.

Die Phenole verbinden sich, noch leichter wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, mit Schwefelsäure zu Sulfonsäuren. Schon bei Digestion mit gewöhnlicher Schwefelsäure gehen die Phenole völlig in Sulfonsäuren über. Erhitzt man stärker, so werden Disulfonsäuren und Oxysulfone gebildet. Mit rauchender Schwefelsäure und Phenol wird, bei 190°, sogar eine Trisulfonsäure erhalten. Phenolsulfonsäuren entstehen ferner: 1. beim Erhitzen von Disulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Kali auf 180°. $C_6H_4(SO_3K)_2 + 2KOH = KO.C_6H_4.SO_3K + K_2SO_3 + H_2O$; 2. beim Behandeln der Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen mit salpetriger Säure. — Die Phenolsulfonsäuren sind kräftige und sehr beständige Säuren, die nur beim Schmelzen mit Aetzkali den Schwefelsäurerest abgeben und dann Oxyphenole $C_nH_{2n-8}(OH)_2$ liefern.

Eine Reihe isomerer Phenolschwefelsäuren erhält man beim Behandeln von Phenolalkalisalzen mit pyroschwefelsaurem Kalium ($K_2S_2O_7$).

$HO.C_6H_4.SO_3H$	$C_6H_5O.SO_3H$
Phenolsulfonsäure	Phenylschwefelsäure.

Die Phenolschwefelsäuren sind merkwürdig durch ihr Vorkommen im Harn. Sie sind beständig gegen Alkalien, zerfallen aber leicht, beim Digeriren mit Mineralsäuren, in Phenole und Schwefelsäure. Beim Erhitzen für sich gehen sie in die beständigeren Phenolsulfonsäuren über.

Der Wasserstoff der OH-Gruppe in den Phenolsulfonsäuren kann durch Metalle oder Alkyle vertreten werden, unter denselben Bedingungen wie in den Phenolen selbst. Die Alkylsulfonsäuren, z. B. $CH_3O.C_6H_4.SO_3H$, erhält man sehr leicht beim Behandeln der Phenoläther mit Schwefelsäure; oder man erhitzt die Phenolsulfonsäuren mit (2 Mol.) Alkali und dem Alkyljodid. Die Alkylsulfonsäuren verhalten sich ganz wie die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. — Die Phenolsulfonsäuren theilen mit den Phenolen die Eigenschaft, leicht Substitutionsprodukte zu liefern. Man erhält solche durch direktes Chloriren, Nitriren u. s. w. der Phenolsulfonsäuren oder durch Behandeln der substituirten Phenole mit Schwefelsäure. Je mehr negative Elemente oder Gruppen in die Phenolsulfonsäuren eintreten, um so leichter wird der Wasserstoff des OH-Restes durch Metalle vertretbar. In demselben Mafse verlieren aber auch die substituirten Phenolsulfonsäuren an Beständigkeit. Durch überschüssiges Chlor, Salpetersäure u. s. w. wird der SO_3H-Rest aus Phenolsulfonsäuren verdrängt. Namentlich Salpetersäure bewirkt leicht eine solche Spaltung. Dies Verhalten giebt eine bequeme und vortheilhafte Darstellungsmethode der höher nitrirten Phenole ab. Da starke Salpetersäure zu heftig auf Phenole einwirkt, so löst man das Phenol in koncentrirter Schwefelsäure und behandelt das Produkt allmählich mit überschüssiger Salpetersäure. Man gelangt nun rasch und gefahrlos zum Endprodukt der Nitrirung (Darstellung von Pikrinsäure u. s. w.).

Von den Oxysulfonen ist nur ein Glied aus dieser Körperklasse dargestellt: das Oxysulfobenzid (Oxyphenylsulfon) $(OH.C_6H_4)_2SO_2$. Man erhält es beim Erhitzen von Phenol mit koncentrirter Schwefelsäure. Es ist ein krystallisirter, nicht flüchtiger Körper, in welchem der Wasserstoff der HO-Gruppe durch Metalle u. s. w. vertreten werden kann. Chlor, Brom u. s. w. wirken sehr leicht ein und erzeugen Substitutionsprodukte, die sich wie kräftige zweibasische Säuren verhalten. Es lassen sich zwei Atome Wasserstoff in jedem C_6H_4-Rest vertreten. Während so aus dem Oxysulfobenzid z. B. leicht ein Tetrabromderivat bereitet werden kann $(OH.C_6H_2Br_2)_2SO_2$, wird aber aus den Aethern des Oxysulfobenzids nur ein Dibromprodukt erhalten, wie $(CH_3O.C_6H_3Br)_2SO_2$ u. s. w.

I. Phenolsulfonsäuren $C_6H_6SO_4 = OH.C_6H_4.SO_3H$.

Verlauf der Sulfonirung des Phenols: Fulda, *Ph. Ch.* 6, 503.

1. ***o-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Behandeln von Phenol mit koncentrirter Schwefelsäure (Kekulé, *Z.* 1867, 199). Bleibt das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird zunächst wesentlich o-Säure gebildet. Erwärmt man, so bildet sich p-Säure, und bei längerem Erwärmen auf 100—110° ist schliefslich nur p-Säure vorhanden (Kekulé, *B.* 2, 330; vgl. Post, *A.* 205, 64). — *D.* Gleiche Theile Phenol und koncentrirte Schwefelsäure werden gemischt und nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Bleioxyd und stellt dann Kalisalze dar. Erst krystallisirt das p-sulfonsaure Salz in wasserfreien Blättchen, später das o-Salz in wasserhaltigen Prismen (Kekulé). — Man stelle möglichst grofse Krystalle dar und lasse die-

selben kurze Zeit an der Luft liegen. Das o-Salz verwittert allein und kann dann ausgelesen werden (POST). — Hält $^3/_4 H_2O$ und schmilzt etwas über 50° (ALLAIN, *B.* 22 [2] 686). Neutralisationswärme: ALLAIN. — Die freie o-Phenolsulfonsäure geht, beim Erwärmen, in die p-Säure über (KEKULÉ, *B.* 2, 330). Je höher dabei erhitzt wird, um so schneller erfolgt die Umwandlung. Beim Schmelzen der o-Säure mit Aetzkali (oder mit Aetznatron) (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 301) entsteht wenig Brenzkatechin (KEKULÉ, *Z.* 1867, 643; BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 973). In der Kalischmelze wird aufserdem etwas δ-Diphenol gebildet (HERZIG, *M.* 1, 668). Behandelt man o-phenolsulfonsaures Kalium mit Benzoylchlorid, so wird Chlorkalium abgeschieden, und man erhält, nach dem Zusatz von Aether, Phenylbenzoat. Wirkt Benzoylchlorid auf das p-Salz ein, so wird HCl abgeschieden, und man erhält das Kaliumsalz der Benzoylphenolsulfonsäure $C_7H_5O.OC_6H_4.SO_3K$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 77; 1869, 296). — Wirkt stärker antiseptisch als Phenol; wird daher als „Aseptol" angewandt (SERRANT, *J. Th.* 1885, 497).

Salze: BARTH, SENHOFER. — $Na.C_6H_5SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Lange, rhombische, flache Nadeln. Krystallisirt wahrscheinlich auch wasserfrei; wenigstens liefern die Krystalle $K.\bar{A} + 2H_2O$, beim Umkrystallisiren, nicht wieder Krystalle mit $2H_2O$ (HERZIG). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Undeutliche Tafeln. Einmal ausgeschieden, löst es sich sehr schwer.

2. ***m-Säure.*** *B.* Bei einstündigem Erhitzen von m- (oder p-) benzoldisulfonsaurem Kalium mit (3 Thln.) Aetzkali auf 170—180° (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 969). Aus m-Anilinsulfonsäure und salpetriger Säure (?) (BERNDSEN, *A.* 177, 90). — Die freie Säure krystallisirt, mit $2H_2O$, in feinen Nadeln. Sie verliert, im Vakuum oder bei 100°, $1^1/_2 H_2O$. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit Kali auf 250° wird glatt Resorcin gebildet.

Salze: BARTH, SENHOFER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Flache Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schuppige Masse. Schmelzp.: 200—210°. — $K_2.C_6H_4SO_4 + H_2O$. Entsteht beim Versetzen des Monokaliumsalzes mit alkoholischem Kali. — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, hellgrüne Tafeln.

Nach SOLOMANOW (*Z.* 1869, 294) soll eine kleine Menge m-Phenolsulfonsäure auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol, in der Kälte, entstehen, was KEKULÉ (*B.* 2, 331) bestreitet. SOLOMANOW's Angaben stimmen jedenfalls mit den Beobachtungen von BARTH und SENHOFER nicht überein. Das Kaliumsalz enthält nach S. $2^1/_2 H_2O$ und schmilzt nicht bei 240°. Andererseits hat KEKULÉ, beim Schmelzen seiner p-Phenolsulfonsäure mit Kali, Resorcin erhalten. Reine p-Phenolsulfonsäure giebt aber, bei dieser Reaktion, kein Resorcin, dies thut nur m-Phenolsulfonsäure.

s-Diphenylglycerinätherdisulfonsäure $C_{15}H_{16}S_2O_9 = (SO_3H.C_6H_4O.CH_2)_2CH.OH$. *B.* Beim Erwärmen von s-Diphenylglycerinäther mit Vitriolöl (RÖSSING, *B.* 19, 66). — Dickflüssig. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in K_2SO_3, Resorcin und Glycerin. — $K_2.\bar{A}$ (bei 110°). — $Ba.\bar{A}$ (bei 110°). Krystallinisch.

3. ***p-Säure.*** *B.* Aus Phenol und Schwefelsäure in der Wärme (s. o-Phenolsulfonsäure). Aus Phenol und SO_3HCl (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). Beim Erwärmen von p-Diazobenzolsulfonsäure $N_2.C_6H_4.SO_3$ mit Wasser (SCHMITT, *A.* 120, 148). — Die freie Säure ist ein Syrup (E., L.); nach ALLAIN (*Bl.* 47, 879) bildet sie sehr zerfliefsliche Nadeln. Neutralisationswärme (durch Natron) für das 1. Mol. NaOH = 13,439 Cal.; für das 2. Mol. NaOH = 8,960 Cal., total = 22,399 Cal. (ALLAIN). Ihr Kaliumsalz wird von Kali erst über 320° angegriffen; dabei entsteht kein Resorcin (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 973; vgl. KEKULÉ, *Z.* 1867, 643); auch nicht beim Schmelzen mit Natron (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 309). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$, p-Dichlorbenzol und p-Chlorphenylphosphorsäurechlorid $C_6H_4Cl.O.POCl_2$ (KEKULÉ, *B.* 6, 943). Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Braunstein und Schwefelsäure wird Chinon gebildet (SCHRADER, *B.* 8, 760). Wird, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, in Phenol und H_2SO_4 gespalten (BENEDIKT, BAMBERGER, *M.* 12, 4).

Salze: BARTH, SENHOFER. — MENZNER (*A.* 143, 175) stellte Salze aus roher Phenolsulfonsäure dar. Dieselben werden daher häufig mit o-phenolsulfonsauren Salzen gemengt gewesen sein. — $NH_4.C_6H_5SO_4$ (M.). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Monokline Prismen (SCHADWELL, *J.* 1881, 874). — $K.\bar{A}$. Sechsseitige Tafeln. Rhombische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Schmilzt nicht bei 260° (B., S.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (M.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (FREUND, *A.* 120, 85). Löslich in $2^1/_4$ Thln. Wasser von 15° (STÄDELER, *A.* 144, 296). — $Ba.C_6H_4SO_4 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich. Entsteht beim Versetzen des einbasischen Baryumsalzes mit heifsem Barythydrat (STÄDELER). — $Zn.\bar{A}_2$

$+ 7H_2O$ (M.). Monokline Krystalle (CALDERON, *J.* 1880, 372). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (B., S.). — $Mn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (M.). — $Co.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FREUND). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FREUND). — $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Dicke, blaue Platten (B., S.). — $Ag.\bar{A}$ (SCHMITT, *A.* 120, 151).

p-phenolsulfonsaures Anilin krystallisirt in kleinen Blättchen, die sich leicht in heifsem Wasser lösen und ziemlich leicht in kaltem. Das Salz schmilzt bei 170° und zerfällt, in höherer Temperatur, glatt in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (KOPP, *B.* 4, 978; PRATESI, *B.* 4, 970). $C_6H_7N + C_6H_5O.SO_3H = NH_2.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.OH$. — Das Anilinsalz der o-Phenolsulfonsäure zerfällt in gleicher Weise (KOPP). — o-Toluidinsalz. Tafelförmige Prismen. Schmilzt gegen 192°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 10,7 Thle. Salz (LECCO, *J.* 1874, 747). — Toluidinsalz. Prismen. Schmelzp.: 202°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,18 Thle. (LECCO).

Phenolsulfonsäurephenylester $C_{12}H_{10}SO_4 = OH.C_6H_4.SO_2.OC_6H_5$. *B.* Beim Mischen von SO_3HCl mit 2 Mol. Phenol (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 169; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). — Syrup. Spec. Gew. = 1,25 (M.). Zerfällt, beim Lösen in Wasser, in Phenol und Phenolsulfonsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anhydrid der Phenolsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = SO_3H.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erwärmen von (p-?) Phenolsulfonsäure mit überschüssigem $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 178, 171; vgl. MAIKOPAR, *Z.* 1869, 299). Man destillirt das überschüssige Phosphoroxychlorid ab und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. Er wird hierauf in viel Wasser, in der Wärme, gelöst und durch $^1/_4$ Vol. Salzsäure und Abkühlen auf 0° ausgefällt. — Pulver. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in wasserfreiem Aether, äufserst wenig löslich in verdünnten Säuren. Verhält sich wie Gerbsäure: fällt Albuminate und Alkaloïde, gerbt thierische Haut, entfärbt Jodstärke. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — Einbasische Säure. Das Kalium- und Natriumsalz sind orangefarben, glasartig, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Acetat $C_{14}H_{12}S_2O_8 = C_{12}H_9(C_2H_3O)S_2O_7$. Entsteht beim Kochen des Anhydrides $C_{12}H_{10}S_2O_7$ mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Gelbes Pulver, löslich in viel Wasser und daraus durch Säuren und Salze fällbar.

p-Phenolsulfonsäure (?). Beim Kochen des Diazoderivates der Hydrazobenzoldisulfonsäure mit Wasser entsteht eine Phenolsulfonsäure, welche, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, Chinongeruch entwickelt und deren Salze mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben (BRUNNEMANN, *A.* 202, 348). $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + H_2O = 2C_6H_6SO_4 + N_4 + O$. — $K.C_6H_5SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Sechsseitige Tafeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol.

Anisolsulfonsäuren $C_7H_8SO_4 = CH_3O.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Anisol mit Schwefelsäure entstehen p- und o-Anisolschwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 201; CAHOURS, *A.* 52, 33). Beim Erhitzen von Methyloxysulfobenzid $(CH_3O.C_6H_4)_2SO_2$ mit Schwefelsäure auf 160—180° entsteht Anisolschwefelsäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 47), wahrscheinlich die p- und o-Säure. Eine Trennung der beiden isomeren Säuren ist nicht gut ausführbar. Rein erhält man jede der Säuren, wenn man p- oder o-phenolsulfonsaures Kalium mit Kali, Methyljodid und Holzgeist im Rohr erhitzt (KEKULÉ). — Beide Kalisalze $CH_3O.C_6H_4.SO_3K$ krystallisiren in flachen Nadeln, lösen sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Wasser. Das o-Salz $C_7H_7SO_4.K + H_2O$ (HAITINGER, *M.* 4, 173) ist löslicher als das p-Salz. Es liefert, beim Schmelzen mit viel Kali Brenzkatechin und giebt mit PCl_5 das **Chlorid** $CH_3O.C_6H_4.SO_2Cl$, das bei 55° schmilzt und von Zn + HCl in Thiobrenzkatechinmethyläther $CH_3O.C_6H_4.SH$ übergeführt wird (HAITINGER). — $(CH_3O.C_6H_4.SO_3)_2.Ca + 4H_2O$. Lange Nadeln (ANNAHEIM).

Methyläthersäure $C_7H_8SO_4 = CH_3O.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Anisol und Vitriolöl, in der Kälte (MOODY, *B.* 26 [2] 606). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, glänzende Nadeln.

Das **Chlorid** schmilzt bei 40,5° (M.).

Amid $C_7H_9NSO_3 = CH_3O.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113° (SHOBER, *Am.* 15, 380); 108° (MOODY). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Phenetolsulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_3H$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Das p- und o-Derivat werden aus p- oder o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Kali, Aethyljodid und Alkohol erhalten (KEKULÉ, *Z.* 1867, 200). — p-Phenetolsulfonsaures Kalium krystallisirt (aus Alkohol) in langen, platten Nadeln, das o-Salz in Blättchen. Dieses ist in Alkohol weit löslicher als das p-Salz. — Beim Behandeln von Phenetol $C_2H_5O.C_6H_5$ mit koncentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Baryt trennt. Das schwerer lösliche Baryumsalz (der p-Säure?) $(C_2H_5O.C_6H_4.SO_3)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt, löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser und wenig in heifsem. — Das leichter lösliche

Baryumsalz (der o-Säure?) ist amorph und sehr leicht löslich (OPL, LIPPMANN, *Z.* 1869, 470).

b. ***m-Derivat.*** *B.* Aus m-phenolsulfonsaurem Kalium mit C_2H_5J und alkoholischem Kali bei 150—170° (DELISLE, LAGAI, *B.* 23, 3392). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_8H_9SO_4 + H_2O$. Oktaëder oder seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Pb\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Glänzende Blättchen (LAGAI, *B.* 25, 1836). — Anilinsalz $C_6H_7N.C_8H_{10}SO_4$. Nadeln (L.).

Aethylester $C_{10}H_{14}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_3.C_2H_5$. Oel (LAGAI, *B.* 25, 1836).

Chlorid $C_8H_9ClSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2Cl$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 38° (DELISLE, LAGAI). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol.

Amid $C_8H_{11}NSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 131° (DELISLE, LAGAI).

Anilid $C_{14}H_{15}NSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. Glänzende Nadeln oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 88° (LAGAI, *B.* 25, 1836). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. ***p-Derivat.*** *B.* Siehe das o-Derivat (OPL, LIPPMANN; LAGAI, *B.* 25, 1837). — Federartige Krystalle. — Das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in langen, platten Nadeln. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem (O., L.). — Anilinsalz $C_6H_7N.C_8H_{10}SO_4$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 224° (LAGAI).

Chlorid $C_8H_9ClSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2Cl$. Prismen oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 36,5° (LAGAI, *B.* 25, 1837). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_8H_{11}NSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Nadeln (aus Wasser); Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (LAGAI).

Anilid $C_{14}H_{15}NSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 84° (LAGAI).

Aethyläthersäure $C_8H_{10}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_3H$. — $Na.C_8H_9SO_4$. Nadeln (MOODY, *B.* 26 [2] 607).

Das **Chlorid** bildet monokline Tafeln, die bei 39° schmelzen; das in Nadeln krystallisirende **Amid** schmilzt bei 150° (M.).

Aethylendiphenylsulfonsäure $C_{14}H_{14}S_2O_8 = C_2H_4(OC_6H_4.SO_3H)_2$. *B.* Aus Aethylendiphenyläther und konc. H_2SO_4 bei 120° (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). — $C_2H_4(OC_6H_4.SO_3)_2Ba$ (bei 120°). Krystallpulver, in siedendem Wasser wenig löslich. — $Pb.\bar{A}$ (bei 120°). Blätter, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem.

Phenyloxydisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = O(C_6H_4.SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ mit dem gleichen Volumen koncentrirter Schwefelsäure auf 100° (FITTIG, *A.* 125, 329; HOFFMEISTER, *A.* 159, 204). — Die freie Säure ist ein Syrup, der bei langem Stehen im Exsiccator krystallisirt. Zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na_2.C_{12}H_8S_2O_7 + xH_2O$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). Krystallpulver. Löst sich in heifsem Wasser nur wenig mehr als in kaltem. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Warzen, leicht löslich in Wasser (H.).

γ-Phenoxylbutyramidsulfonsäure $C_{10}H_{13}NSO_5 = SO_3H.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Bei sechsstündigem Stehen einer Lösung von (3 g) Phenoxylbuttersäurenitril in (9 ccm) Vitriolöl (LOHMANN, *B.* 24, 2640). — Krystallpulver. Schmelzp.: 211°. Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. — $Ba(C_{10}H_{12}NSO_5)_2$. Grofse Krystalle. Unlöslich in Alkohol.

4. ***Phenylschwefelsäure*** $C_6H_5O.SO_2.OH$. *V.* Normal im Pferdeharn, in kleinerer Menge im Harne vom Menschen und Hunde (BAUMANN, *B.* 9, 55; *H.* 2, 335). — *B.* Innerlich eingenommenes Phenol erscheint im Harn als Phenylschwefelsäure (BAUMANN). — *D.* 100 Thle. Phenol und 60 Thle. KHO werden in 80—90 Thln. Wasser gelöst und in die 60—70° warme Lösung 125 Thle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$ allmählich eingetragen. Das Gemenge wird 8—10 Stunden lang auf 60—70° erwärmt und dann mit siedendem Alkohol (von 95%) extrahirt (BAUMANN, *B.* 11, 1907). — Die freie Phenylschwefelsäure ist sehr unbeständig. In wässeriger oder alkoholischer Lösung zerfällt sie rasch in Phenol und Schwefelsäure. — Das Kaliumsalz $K.C_6H_5SO_4$ krystallisirt (aus starkem Alkohol) in Blättchen, aus Alkohol von 60° in rhombischen Tafeln (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Es löst sich in 7 Thln. Wasser von 15°. Kaum löslich in kaltem, absolutem Alkohol, etwas leichter in siedendem. Wird von koncentrirter Kalilauge selbst bei 150° nur langsam angegriffen; zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf über 100°. Das trockene Salz zersetzt sich zum Theil schon unter 100°; bei 150—160° geht es, unter Schmelzung, völlig in das isomere p-phenolsulfonsaure Kalium über. Beim Erwärmen mit verdünnter

Salzsäure zerfällt es rasch in Phenol und $KHSO_4$ (BAUMANN, *B.* 11, 1908). — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Phenoldisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_7 = OH.C_6H_3(SO_3H)_2$. a. ***α-Phenol-2,4-(?) Disulfonsäure.*** *B.* Aus Diazobenzolsulfat und koncentrirter Schwefelsäure (GRIESS, *A.* 137, 69). Beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1866, 693). — *D.* 1 Thl. Phenol wird mit 4 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelinde im Wasserbade erhitzt, bis SO_2 auftritt. Dann verdünnt man mit Wasser und sättigt mit Baryt. Aus der Lösung krystallisirt disulfonsaures Baryum (KEKULÉ, *Lehrb. d. org. Chemie* 3, 236). — Die freie Säure krystallisirt in warzig gruppirten Nadeln. Sie ist zerfliefslich und löst sich äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Neutralisationswärme: ALLAIN, *B.* 22 [2] 687. Mit Salpetersäure liefert sie, schon in der Kälte, Pikrinsäure. Die freie Säure und ihr Baryumsalz geben, mit Eisenchlorid, eine rubinrothe Färbung (STÄDELER, *A.* 144, 299). Giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, Brenzkatechin und Brenzkatechinsulfonsäure und beim Schmelzen mit Aetznatron dieselben Produkte, sowie Protokatechusäure (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1260).

Salze: WEINHOLD, *A.* 143, 58; vgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 270. Die zweibasischen Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die dreibasischen Salze lösen sich schwer in Wasser. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Prismen (W.). Hält $1H_2O$ (KEKULÉ). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Tafeln (ZINGEL, *J.* 1885, 1597). Leicht löslich in heifsem Wasser. 1 Thl. löst sich in 5,1 Thln. Wasser von 15° (STÄDELER). Fast unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen einer heifsen Lösung des Dibaryumsalzes mit Barythydrat in undeutlichen Krystallen mit $3H_2O$ aus. Schwer löslich in Wasser; löst sich viel leichter in einer Lösung des neutralen Salzes und krystallisirt daraus mit $6H_2O$ (STÄDELER; vgl. GRIESS). — $Pb_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Eine heifse Lösung des Dibleisalzes scheidet, beim Erkalten, Schuppen des Tribleisalzes ab. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. — $Ag_2.C_6H_4S_2O_7$. Warzen oder Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (GRIESS).

b. ***β-Säure.*** *B.* Man erhitzt ½ Stunde lang Phenoltrisulfonsäure mit etwas Wasser und 3 Thln. Kali auf 150° (SENHOFER, *J.* 1879, 749). — Syrupöse Masse; zersetzt sich beim Trocknen. Geht, beim Erhitzen mit Kali auf 240°, in eine Dioxybenzolsulfonsäure über. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser.

Anisoldisulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Aus Anisol oder Anissäure und rauchender Schwefelsäure (ZERVAS, *A.* 103, 342). Aus Methyloxysulfobenzid und koncentrirter Schwefelsäure bei 160—180°, neben Anisolmonosulfonsäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 47). — $CH_3O.C_6H_3(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Monokline Krystalle (A.). Hält bei 100° $1H_2O$ zurück (Z.).

Chlorid $C_7H_6Cl_2S_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(SO_2.Cl)_2$. Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 86° (SHOBER, *Am.* 15, 389).

Phenetoldisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Beim Kochen von diazobenzoldisulfonsaurem Kalium (aus Anilin-o-Disulfonsäure dargestellt) mit absolutem Alkohol, unter Druck (ZANDER, *A.* 198, 25). $C_6H_3N_2S_2O_6.K + C_2H_6O = C_2H_5O.C_6H_4.S_2O_6.K + N_2$. — Sehr zerfliefsliche, feine Nadeln. — $K_2.C_8H_8S_2O_7 + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ oder $+ 3H_2O$. Krystallisirt, beim raschen Eindampfen, mit $2H_2O$, sonst mit $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chlorid $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 106 bis 108° (ZANDER).

Amid $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 233° (ZANDER).

Phenol-2,4,6(?)-Trisulfonsäure $C_6H_6S_3O_{10} = OH.C_6H_2(SO_3H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6 Thln. Phenol mit 30 Thln. Vitriolöl und 15 Thln. P_2O_5 auf 180° (SENHOFER, *A.* 170, 110). Aus Oxysulfobenzid $(OH.C_6H_4)_2SO_2$ und (3 Thln.) rauchender Schwefelsäure bei 180—190° (ANNAHEIM, *A.* 172, 30). — Die freie Säure krystallisirt im Vakuum, über Schwefelsäure, in Nadeln oder kurzen Prismen. Sie hält bei 100° noch $3\frac{1}{2}H_2O$ zurück. Sie ist sehr zerfliefslich und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, wohl aber von Bromwasser. Giebt, beim Erhitzen mit Kali, β-Phenoldisulfonsäure.

Salze: SENHOFER. — $Na_3.C_6H_3S_3O_{10} + 3H_2O$. — $K_3.C_6H_3S_3O_{10} + 4H_2O$. Tafeln. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — $K_4.C_6H_2S_3O_{10} + 2H_2O$. Lange, flache Nadeln. — $Ba_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 4H_2O$. Schuppen. Hält $10H_2O$ (ANNAHEIM). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cd_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 7H_2O$. — $Pb_2.C_6H_2S_3O_{10}.2Pb(OH)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Phenoltetrasulfonsäure (?) $OH.C_6H(SO_3H)_4$ (?). *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenol mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 190—200° (ANNAHEIM, *A.* 172, 33). — $C_6H_2O(SO_3K)_4$. Kleine Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenoltetrasulfonschwefelsäure $OH.C_6(SO_3H)_4.SO_4H$ s. Hydrochinon.

Sulfonsäuren der substituirten Phenole. **Chlorphenolsulfonsäuren** $C_6H_5ClSO_4$ $= OH.C_6H_3Cl.SO_3H$. a. ***γ-2-Chlorphenolsulfonsäure*** $C_6H_5ClSO_4 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von o-Chlorphenol mit rauchender Schwefelsäure. Wirkt letztere in der Kälte auf Chlorphenol ein, so entsteht daneben wenig der δ-Säure. Man verdünnt die Masse mit Wasser, setzt Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und erhält beim Verdunsten zunächst Krystalle des δ-Calciumsalzes und dann das γ-Salz (KRAMERS, *A.* 173, 331). — Die freie Säure scheidet sich, aus heifser, wässeriger Lösung, in Blättchen mit 1 H_2O ab. Sie ist zerfliefslich. Löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zersetzt sich über 80°. — $Na.C_6H_4ClSO_4$ $+ H_2O$. — $Na_2.C_6H_3ClSO_4 + 3H_2O$. Fast unlöslich in Alkohol. (Das Mononatriumsalz ist in Alkohol äufserst löslich.) — $K.C_6H_4ClSO_4 + {}^1/_2H_2O$. Grofse Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 7,11 Thln. Wasser von 9°. — $K_2.C_6H_3ClSO_4 + 3^1/_2H_2O$. *D.* Aus dem Monokaliumsalz und (1 Mol.) Aetzkali. — Blätter; sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_6H_4ClSO_4)_2 + H_2O$. Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.C_6H_3ClSO_4 + 3^1/_2H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 12°. In Alkohol fast unlöslich. In der wässerigen Lösung wird, durch CO_2, Calciumcarbonat gefällt. — $Ba(C_6H_4ClSO_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. — $Pb(C_6H_4ClSO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine, rhombische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_6H_3ClSO_4 + H_2O$. Pulver. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol gar nicht. — $Cu(C_6H_4ClSO_4)_2$ $+ 4H_2O$.

b. ***δ-o-Chlorphenolsulfonsäure.*** *B.* Siehe γ-o-Chlorphenolsulfonsäure (KRAMERS). — $K.C_6H_4ClSO_4$. Blättchen. — $Ca.C_6H_3ClSO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 44,58 Thln. Wasser von 11°. Unlöslich in Alkohol.

c. ***β-o-Chlorphenolsulfonsäure (?).*** *B.* Beim Lösen von (nicht völlig reinem) p-Chlorphenol in (1 Mol.) rauchender Schwefelsäure erhielten PETERSEN und BAEHR (*A.* 157, 129) einmal, aufser der p-Chlorphenolsulfonsäure, noch eine kleine Menge einer anderen Säure. Aus der Lösung der gemischten Kaliumsalze krystallisirte zunächst das Kaliumsalz der zweiten Säure in wasserfreien kleinen Säulen. — $K.C_6H_4ClSO_4$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Salz der p-Chlorphenolsulfonsäure. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich erst über 350° unter Schwärzung.

Das Kaliumsalz verhält sich gegen Reagenzien ganz wie jenes der p-Chlorphenolschwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Pyrogallol, mit Eisenchlorid erzeugt es dieselbe violette Färbung wie das Salz der p-Säure, und mit Salpetersäure wird ebenfalls p-Chlordinitrophenol gebildet. Vielleicht sind diese Reaktionen durch einen Rückhalt an p-Salz zu erklären.

d. (α)-***p-Chlorphenolsulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen von p-Chlorphenol in (1 Mol.) rauchender Schwefelsäure bei 100°. Wird über 100° erhitzt oder mehr rauchende Schwefelsäure genommen, so entsteht Disulfonsäure. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Baryt und neutralisirt dann mit K_2CO_3 (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 128). — Die freie Säure krystallisirt mit $1H_2O$ in Tafeln. Zerfliefslich. Schmelzp.: 75—76°. Giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive bläulich-violette Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Pyrogallol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°). Die Salze lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. — $NH_4.C_6H_4ClSO_4$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 230°. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A}$. Nadeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse, monokline Pyramiden. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 9,25 Thln. Wasser von 20°; in 2,24 Thln. von 100°. Krystallisirt aus starkem Weingeist mit $1H_2O$ in quadratischen Täfelchen und aus absolutem Alkohol, wasserfrei, in kleinen Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol. — $Ba.C_6H_3ClSO_4 + 2H_2O$. Fällt in kleinen Nadeln aus beim Versetzen einer heifsen Lösung des einbasischen Salzes mit Barytwasser. Sehr schwer löslich in Wasser. — $3Pb.\bar{A}_2 + 2PbO + 4H_2O$. Scheidet sich bei einigem Stehen in Krystallen aus, wenn eine Lösung des Kaliumsalzes mit Bleizucker versetzt wird. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

p-Chlorphenetolsulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3Cl.SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der p-Chlorphenolsulfonsäure mit KHO und Aethyljodid bei 140° (PETERSEN, BAEHR). — $C_8H_8ClSO_4.K$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Schmelzp.: 260°.

Chlorphenoldisulfonsäure $C_6H_5ClS_2O_7 = OH.C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. a. ***4-Chlorphenol-2,6-Disulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben Dichlorphenolsulfonsäure, aus Trichlorphenol und Kaliumsulfit bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 447). — Giebt, beim Behandeln mit koncentrirter Salpetersäure, 4-Chlor-2,6-Dinitrophenol.

b. ***p-Chlorphenoldisulfonsäure.*** *B.* Aus p-Chlorphenol und überschüssiger rauchenderr Schwefelsäure bei 100° (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 153). — Wahrscheinlich identisch mit der obigen Säure. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Dichlorphenolsulfonsäuren $C_6H_4Cl_2SO_4 = OH.C_6H_2Cl_2.SO_3H$. a. ***2,4-Dichlorphenol-6-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2,4-Dichlorphenol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 678). Aus Trichlorphenol und Kaliumsulfit bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 447). — Das Kaliumsalz ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Behandeln mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) erzeugt es 2-Nitro-4,6-Dichlorphenol.

b. ***2,6-Dichlorphenol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Chloriren von p-Phenolsulfonsäure (KOLBE, GAUHE, *A.* 147, 76). — *D.* 10. Thle. trockenes p-phenolsulfonsaures Kalium werden mit 3 Thln. $KClO_3$ innig gemischt und das Gemenge mit 22 Thln. roher Salzsäure übergossen. Bei zu lebhafter Reaktion muss abgekühlt werden. Es scheidet sich dichlorphenolsulfonsaures Kalium aus, das man abfiltrirt, mit Alkohol und Aether wäscht und aus Wasser umkrystallisirt. — ARMSTRONG (*Z.* 1871, 516) wendet 40 Thle. roher Salzsäure an und erhält dann eine Fällung von KCl, während das sulfonsaure Salz in Lösung geht. — Die freie Säure krystallisirt, im Exsiccator, in rhombischen Tafeln oder Säulen. Sie ist zerfliefslich. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit HNO_3 entsteht zunächst 2,6-Dichlor-4-Nitrophenol und dann 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol. — $K.C_6H_3Cl_2SO_4$ (bei 100°). Schuppen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.C_6H_2Cl_2SO_4 + 2H_2O$ (bei 100°).

Trichlorphenolsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_4 = OH.C_6HCl_3.SO_3H$. *B.* Aus Trichlorphenol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 679). — Die Säure zerfällt, schon beim Stehen ihrer wässerigen Lösung, in Trichlorphenol und Schwefelsäure.

Trichlordimethylanilen-Aminophenolsulfonsäure $C_{14}H_{13}Cl_3N_2SO_4 = OH.C_6Cl_3(SO_3H).NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* und *D.* Siehe Trichlordimethylanilenaminophenol (S. 728) (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 442). — Perlmutterglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Säuren. Löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. — Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Bromphenolsulfonsäuren $C_6H_5BrSO_4 = OH.C_6H_3Br.SO_3H$. a. ***4-Bromphenol-2-Sulfonsäure (?).*** *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht wesentlich dibromphenolsulfonsaures Salz, das zunächst auskrystallisirt (SENHOFER, *A.* 156, 114). — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist sehr zerfliefslich. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie das gleiche Produkt $(C_6H_3(OH)_3?)$, wie die Brom-p-Phenolsulfonsäure. — $K.C_6H_4BrSO_4$. Nadeln. — $Ba(C_6H_4BrSO_4)_2$. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Cu(C_6H_4BrSO_4)_2$.

b. ***2-Bromphenol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) in eine wässerige Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht wesentlich dibromphenolsulfonsaures Salz und nur wenig monobromsulfonsaures. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt zunächst das dibromsulfonsaure Salz aus (SENHOFER, *A.* 156, 108). — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln und hält $2H_2O$ (ALLAIN, *Bl.* 47, 880). Neutralisationswärme (durch NaOH) für das erste Mol. NaOH = 13,520 Cal., für das zweite Mol. NaOH = 10,703 Cal., total = 24,223 Cal. (ALLAIN). — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). Nadeln (ALLAIN.). — $K.\bar{A}$ (getrocknet). Vierseitige, abgestutzte Prismen. Fällt Bleiessig. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung.

Bromphenetolsulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3Br.SO_3H + 4H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von phenetolsulfonsaurem Kalium mit Brom (LIPPMANN, *J.* 1870, 739). — Die freie Säure ist krystallinisch, zerfliefslich. — $K(C_2H_5O.C_6H_3BrSO_3)$. Lange Spiefse. — Das Baryumsalz bildet Schuppen, die auch in heifsem Wasser schwer löslich sind.

6-Bromphenol-2,4-Disulfonsäure (?) $C_6H_5BrS_2O_7 = OH.C_6H_2Br(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung von α-phenoldisulfonsaurem Kalium scheiden sich zunächst wenige gelbe Krystalle von dibromphenolsulfonsaurem Kalium aus. Aus dem Filtrat krystallisirt das Salz der Bromphenoldisulfonsäure (SCHMIDT, *B.* 11, 852). Wendet man überschüssiges Brom an, so entsteht Tribromphenol und daneben Phenoldisulfonsäure, KBr und H_2SO_4. — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist zerfliefslich, löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether. Mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure. Die Säure sowie ihre Salze erzeugen mit Eisenchlorid eine tief rubinrothe Färbung. —

$K_2.C_6H_3BrS_2O_7$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, etwas löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$.

Dibromphenolsulfonsäuren $C_6H_4Br_2SO_4 = OH.C_6H_2Br_2.SO_3H$. a. ***2,4-Dibromphenol-6-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium (SENHOFER, *A.* 156, 110). Entsteht, in kleiner Menge, aus phenoldisulfonsaurem Kalium und (1 Mol.) Brom (SCHMIDT, *B.* 11, 855). — Die freie Säure krystallisirt und ist zerfliefslich. Sie wird durch Bleizucker gefällt (Unterschied von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Die im Vakuum bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 118—120°. — $K.C_6H_3Br_2SO_4$. Nadeln. Krystallisirt auch wasserhaltig in Blättchen. — $K_2.C_6H_2Br_2SO_4$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_3Br_2SO_4)_2$. Schwer lösliche Blättchen. — $Ba.C_6H_2Br_2SO_4$. — $Cd.C_6H_2Br_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. — $Pb.C_6H_2Br_2SO_4$. Wird durch Fällen des Monokaliumsalzes mit Bleizucker erhalten.

b. ***2,6-Dibromphenol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Kochen von Dibromdiazobenzolsulfonsäure mit Wasser (SCHMITT, *A.* 120, 161). Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium (SENHOFER, *A.* 156, 103). — Kleine rektanguläre Tafeln. Hält $1H_2O$ (ALLAIN, *Bl.* 47, 881). Neutralisationswärme (durch NaOH) = 13,067 Cal. für das erste Mol. NaOH und 12,634 Cal. für das zweite Mol. NaOH; total = 25,701 Cal. (ALL.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung. Wird von Bleiessig, aber nicht von Bleizucker, gefällt. — $K.C_6H_3Br_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in Blättchen. — $K_2.C_6H_2Br_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. Entsteht beim Versetzen des sauer reagirenden Monokaliumsalzes mit K_2CO_3. — $Ba(C_6H_3Br_2SO_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.C_6H_2Br_2SO_4 + 4H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leichter löslich als das einbasische Salz.

2,6-Dijodphenol-4-Sulfonsäure (?) $C_6H_4J_2SO_4 + 3H_2O = OH.C_6H_2J_2.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium, in verdünnter HCl oder H_2SO_4, mit 1 Atom Jod (in Form von KJ und KJO_3) scheidet sich das Salz $K.C_6H_3J_2SO_4$ aus. Man fällt dasselbe durch $BaCl_2$ aus und zerlegt das Baryumsalz durch die theoretische Menge H_2SO_4 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 37, 334). — Grofse, monokline (KRAATZ, *J. pr.* [2] 37, 334) Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 120°; bei 190° wird Jod abgeschieden. Sehr leicht löslich in Wasser; daraus durch konc. HCl oder H_2SO_4 z. Th. fällbar. Wird, durch Erwärmen mit konc. HNO_3, in Pikrinsäure umgewandelt. — $Na.C_6H_3J_2SO_4 + 2H_2O$ („**Sozojodol**") (OSTERMAYER, *J. pr.* [2] 37, 215). — $K.C_6H_3J_2SO_4 + 2H_2O$. Sehr lange, dünne, stark lichtbrechende Prismen. Schmilzt nicht bei 270°. — $K_2.C_6H_2J_2SO_4$. Quadratische Krystalle (aus konc. wässeriger Lösung). Aus verdünnter Lösung scheiden sich wasserhaltige, schnell verwitternde Krystalle aus. — $Ba(C_6H_3J_2SO_4)_2 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln. In kaltem Wasser wenig löslich. — $Zn(C_6H_3J_2SO_4)_2 + 6H_2O$. Lange Nadeln (O.).

Nitrophenolsulfonsäuren $C_6H_5NSO_6 = OH.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. a. ***4-Nitrophenol-2-Sulfonsäure*** $C_6H_5NSO_6 + 3H_2O$. *B.* Aus p-Nitrophenol und rauchender Schwefelsäure (POST, *A.* 205, 38; KÖRNER, *J.* 1872, 604), aber nicht mit SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 322). Beim Nitriren von o-Phenolsulfonsäure (STUCKENBERG, *A.* 205, 45). — *D.* Man mischt p-Nitrophenol mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure, unter starker Abkühlung, verdünnt mit Wasser und fällt mit $BaCl_2$. Das Filtrat giebt, nach dem Abdampfen und Neutralisiren mit NH_3, einen Niederschlag des Baryumsalzes der Nitrophenolsulfonsäure (POST). — Prismen oder farblose Nadeln und Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 100° vollständig und beginnt bei 110° sich zu zersetzen. Mit Eisenchlorid erzeugt die Säure eine tief rothbraune Färbung. Sie ist zerfliefslich.

Salze: KÖRNER. — $Na.C_6H_4NSO_6 + 2H_2O$. Farblose Prismen, äufserst löslich in Wasser. — $Na_2.C_6H_3NSO_6 + 2H_2O$. Gelbrothe Krystalle, wenig löslich. — $K.C_6H_4NSO_6$. Farblose Krystalle, in Wasser wenig löslich. — $K_2.C_6H_3NSO_6 + H_2O$. Orangerothe Nadeln, äufserst löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_4NSO_6)_2 + 3H_2O$. Farblose, trikline Prismen. — $Ca.C_6H_3NSO_6 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, sehr wenig in Alkohol. Verliert erst bei 200° alles Wasser (POST; STUCKENBERG). — $Ba(C_6H_4NSO_6)_2 + H_2O$. — $Ba.C_6H_3NSO_6 + 2H_2O$. Citronengelbe, rhombische Täfelchen. Aeufserst wenig löslich in Wasser (POST). — $Pb(C_6H_4NSO_6)_2 + 1^1/_2H_2O$. Farblose, atlasglänzende Nadeln; fast unlöslich in Wasser (POST). — $Cu.C_6H_3NSO_6$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus NH_3 in kleinen, dunkelgrünen, fast schwarzen Prismen (P.).

b. ***2-Nitrophenol-4-Sulfonsäure*** $C_6H_5NSO_6 + 3H_2O$. *B.* Aus o-Nitrophenol und rauchender Schwefelsäure (Kekulé, *Z.* 1867, 641) oder mit SO_3HCl (Armstrong, *Z.* 1871, 321; vgl. Mazurowska, *J. pr.* [2] 13, 171). Beim Nitriren der p-Phenolsulfonsäure (Kolbe, Gauhe, *A.* 147, 71; vgl. Kekulé, *B.* 2, 332; Körner, *J.* 1872, 605). Beim Kochen von 1-Brom-2-Nitrobenzol-4-Sulfonsäure (Goslich, *A.* 180, 105) oder von 2-Nitranilin-4-Sulfonsäure (Nietzki, Lerch, *B.* 21, 3221) mit Kalilauge. — *D.* Man löst o-Nitrophenol in rauchender Schwefelsäure, erhitzt nach einiger Zeit gelinde, verdünnt mit Wasser und giebt dann $PbCO_3$ oder $BaCO_3$ hinzu, bis die Flüssigkeit tief orangegelb wird. Man filtrirt und fällt den gelösten Baryt (oder das Blei) aus (Kekulé). — 1 Thl. trockenes p-phenolsulfonsaures Kalium wird mit 1 Thl. Salpeter innig gemengt und dann mit 1 Thl. Schwefelsäure, die vorher mit 5 Thln. Wasser verdünnt ist, übergossen. Man erhitzt das Gemenge, bis Gasentwickelung eintritt, und entfernt dann das Feuer. Beim Erkalten krystallisirt nitrophenolsulfonsaures Kalium, das man mit absolutem Alkohol und Aether wäscht und dann aus Wasser umkrystallisirt (Kolbe, Gauhe).

Die freie Säure krystallisirt (aus heifsem Wasser) in platten Nadeln. Sie schmilzt bei 51,5° und im wasserfreien Zustande bei 122° (Kekulé). Leicht löslich in Wasser und Alkohol und auch etwas in Aether. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_4$ (K., G.). — $Na.C_6H_4(NO_2)SO_4 + 3H_2O$. — $Na_2.C_6H_3(NO_2)SO_4 + 3H_2O$ (Kekulé). — $K.C_6H_4(NO_2)SO_4$. Blassgelbe Nadeln. — $K_2.C_6H_3(NO_2)SO_4 + H_2O$. Orangerothe Nadeln, in Wasser leichter löslich als das Monokaliumsalz (Kekulé; Körner). Hält $2H_2O$ (Armstrong); hält $^1/_2 H_2O$ (Goslich). — $Ba(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2 + H_2O$ (Kekulé). — $Ba.C_6H_3(NO_2).SO_4 + 2H_2O$ (K., G.). Rothe Krystalle, wenig löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2$ (bei 100°). Kurze, dicke, gelbe Nadeln (K., G.). — $Cu(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2$ (bei 100° (K., G.).

Nitrophenoldisulfonsäure $C_6H_5NS_2O_9 = OH.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Schwefelammonium in Aminonitrobenzoldisulfonsäure übergeführt und diesee mit salpetriger Säure behandelt (Limpricht, *B.* 8, 289). — Sehr leicht lösliche, mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_6H_3NS_2O_9 + 2H_2O$. Wird aus wässeriger Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt.

Dinitrophenolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_8 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H$. a. ***Säure aus α-Phenoldisulfonsäure.*** *B.* Beim Nitriren von α-Phenoldisulfonsäure (Post, *B.* 7, 1323).

b. ***Dinitro-p-Phenolsulfonsäure*** $OH.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Beim Eindampfen der Phenolsulfonsäure aus Hydrazobenzoldisulfonsäure (S. 831) mit koncentrirter Salpetersäure (Brunnemann, *A.* 202, 348). Man erhält das saure Kaliumsalz direkt, wenn man eine mit salpetriger Säure gesättigte und gelb gewordene Lösung von m-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium zur Trockene verdunstet und den Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt (Balentine, *A.* 202, 358). — Schiefrhombische, grünliche Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether. Verliert bei 100° das Krystallwasser und zersetzt sich bei 160°. — $K.C_6H_3N_2SO_8 + {}^1/_2 H_2O$. Gelbe, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. — $K_2.C_6H_2N_2SO_8 + 2H_2O$. Rothe, rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol (Bal.). — $Ba.C_6H_2N_2SO_8 + xH_2O$. Krystallisirt schwer; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Bal.). Krystallisirt mit $3^1/_2 H_2O$ monoklin (Bertram, *J.* 1882, 368). — $Pb.C_6H_2N_2SO_8 + xH_2O$. Wie das Baryumsalz (Bal.).

2,4,6-Trinitrophenol-3-Sulfonsäure $C_6H_3N_3SO_{10} = OH.C_6H(NO_2)_3.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von m-Phenolsulfonsäure mit koncentrirter Salpetersäure (Berndsen, *A.* 177, 97). — $K.C_6H_2N_3SO_{10} + H_2O$. Kleine, orangerothe, rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_2N_3SO_{10})_2 + 3H_2O$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Chlornitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4ClNSO_6 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).SO_3H$. a. ***2-Chlor-6-Nitrophenol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von dichlor-p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Salpetersäure, in der Kälte (Armstrong, *Z.* 1871, 519). Beim Nitriren der (welcher?) Sulfonsäure des o-Chlorphenols (Armstrong, *B.* 7, 405). — Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol und mit Chlor: 4,6-Dichlor-2-Nitrophenol. — $K.C_6H_3ClNSO_6 + {}^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln, sehr leicht löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem. — $K_2.C_6H_2ClNSO_6$. Aeufserst leicht löslich in heifsem Wasser, mäfsig in kaltem.

b. Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von nitrophenol-p-sulfonsaurem Kalium erhielten Armstrong und Brown (*Soc.* [2] 10. 869) eine ***Chlornitrophenolsulfonsäure,*** deren Dikaliumsalz kleine orangegelbe, prismatische Nadeln bildete. Sie halten die Säure für verschieden von der obigen. Ihrer Bildungsweise nach müssten aber beide Säuren identisch sein.

Bromnitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4BrNSO_6 = OH.C_6H_2Br(NO_2).SO_3H$. a. ***6-Brom-4-Nitrophenol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Bromiren einer alkoholischen Lösung von 4-Nitrophenol-2-Sulfonsäure (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). — Das Ammoniaksalz bildet gelbe, glänzende Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser. (Reindarstellung der Säure.) — $Ca.C_6H_2BrNSO_6 + 3H_2O$. Citronengelbe Nadeln. — $Ba.C_6H_2BrNSO_6 + 3H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_6H_2BrNSO_6(Pb.OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, gelbe Blättchen; fast unlöslich in Wasser.

b. ***Bromnitrophenolsäuren*** wurden aufserdem von ARMSTRONG (*Soc.* [2] 10, 857, 865, 869) bei folgenden Reaktionen erhalten:

α-Säure. *B.* Beim Nitriren von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure.

β-Säure. *B.* Beim Nitriren roher Dibrom-p-Phenolsäure, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Monobrom-p-Phenolsulfonsäure.

γ-Säure. *B.* Beim Nitriren von gebromter Phenoldisulfonsäure.

Beim Behandeln von o-nitrophenol-p-sulfonsaurem Kalium, in alkoholischer Lösung, mit Brom.

Jodnitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4JNSO_6 = OH.C_6H_2J(NO_2).SO_3H$. a. ***6-Jod-4-Nitrophenol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 4-Nitrophenol-2-Sulfonsäure mit Jod und Quecksilberoxyd (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 88). Man fällt die Lösung mit Wasser, destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab und neutralisirt den Rückstand mit NH_3. Es krystallisirt zunächst das Ammoniaksalz der jodirten Säure. — Das Ammoniaksalz bildet gelbe Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_6H_2JNSO_6 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba.C_6H_2JNSO_6 + 3H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, in Wasser mäfsig löslich. — $C_6H_2JNSO_6(Pb.OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

b. ***2-Jod-6-Nitrophenol-4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 2-Nitrophenol-4-Sulfonsäure mit Jod- und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* [2] 10, 869). — $K.C_6H_3JNSO_6$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $K_2.C_6H_2JNSO_6$. Rothe Krystalle. — Das Baryumsalz bildet blassgelbe Nadeln, hält $4H_2O$ und löst sich wenig in Wasser.

Aminophenolsulfonsäuren $C_6H_7NSO_4$. a. ***4-Aminophenol-2-Sulfonsäure*** $OH.C_6H_3(NH_2).SO_3H + H_2O$ oder $= OH.C_6H_4.NH.SO_3H + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Chinonchlorimid $C_6H_4\langle{}^{NCl}_{O}$ mit konc. Natriumdisulfitlösung oder beim Erwärmen von salzsaurem p-Aminophenol mit rauchender Schwefelsäure (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 7). Durch Reduktion von 4-Nitrophenol-2-Sulfonsäure (POST, *A.* 205, 49, 62). Entsteht, neben Azoresorufin, beim Erhitzen eines Gemenges von Resorcin, Nitrobenzol und Vitriolöl auf 160—170° (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1867). Bei der Elektrolyse einer Lösung von m-Nitrobenzolsulfonsäure (GATTERMANN, *B.* 27, 1938). — Sehr kleine Würfel oder feine Nadeln. 1 Thl. löst sich in etwa 1500 Thln. Wasser von 14° (POST). Elektrische Leitfähigkeit $k = 0,0_3831$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 613). Unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht schmelzbar. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Leicht löslich in Alkalien; die ammoniakalische Lösung reducirt sofort Silberlösung. Giebt beim Bromiren viel Bromanil. Liefert mit PCl_5 ein krystallisirtes Chlorid ($C_6H_6NSO_3.Cl$?), und dieses mit Anilin das Anilid. — Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. — $Ba.C_6H_5NSO_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ niederfällt (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 51).

Anilid $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = OH.C_6H_3(NH_2)SO_2.NH(C_6H_5)$. Kleine, derbe Krystalle. Schmelzp.: 98° (POST). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroïn.

b. ***2-Aminophenol-4-Sulfonsäure*** $OH.C_6H_3(NH_2).SO_3H + {}^1/_2H_2O$. *B.* Aus 2-Aminophenol und rauchender Schwefelsäure oder beim Reduciren von 2-Nitrophenol-4-Sulfonsäure (POST, *A.* 205, 51). — Kurze, monokline (LEVIN, *J.* 1882, 1010) Säulen. Löslich in etwa 100 Thln. Wasser von 14°. Nicht schmelzbar. Elektrische Leitfähigkeit $k = 0,00941$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 612).

Anilid $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = OH.C_6H_3(NH_2).SO_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 205° (POST). Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig.

p-Acetaminophenylschwefelsäure $C_8H_9NSO_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.O.SO_3H$. *B.* Acetanilid, innerlich eingenommen, geht in den Harn theilweise als Acetaminophenylschwefelsäure über (MÖRNER, *H.* 13, 15). Zur Isolirung der Säure stellt man die Verbindung ihres Kaliumsalzes mit oxalsaurem Kalium dar. — K.Ā (bei 100°). Tafeln (aus Alkohol von 95%). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 120°, in p-Aminophenol und Essigsäure. — Verbindung mit Aethyloxalsäure. $K.C_8H_8NSO_5 + C_2H_5O$.

C_2O_2.OK. Lange Blättchen. Leicht löslich in Wasser; ziemlich löslich in heifsem Alkohol (von 96%).

p-Aminophenoldisulfonsäure $C_6H_7NS_2O_7 = OH.C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$. *B.* Oxyazobenzoltrisulfonsäure zerfällt, beim Behandeln mit Schwefelammonium, in p-Aminobenzolsulfonsäure und p-Aminophenoldisulfonsäure (WILSING, *A.* 215, 237). $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_2(OH)(SO_3H)_2 + 4H = SO_3H.C_6H_4.NH_2 + NH_2.C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$. — Feine, seideglänzende, zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Auf Zusatz von Alkalien tritt eine blaue Fluorescenz auf, die nach längerem Stehen verschwindet. Liefert mit salpetriger Säure γ-Hydrochinondisulfonsäure. — $NH_4.C_6H_6NS_2O_7 + H_2O$. Grofse, röthliche Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.C_6H_6NS_2O_7 + H_2O$. Gelbliche bis röthliche, lange Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird, aus der Lösung des neutralen Salzes, durch Essigsäure gefällt. — $Pb.C_6H_5NS_2O_7 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker, aus mikroskopischen, quadratischen Blättchen bestehend.

2-Chlor-4-Aminophenolsulfonsäure $C_6H_6ClNSO_4 + 2^1/_2H_2O = OH.C_6H_3Cl.NH.SO_3H + 2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Versetzen von Chlorchinonchlorimid $C_6H_3Cl(NCl)O$ oder von Dichlorchinonchlorimid $C_6H_2Cl_2(NCl)O$ mit einer konc. Lösung von $NaHSO_3$ (KOLLREPP, *A.* 234, 21). $C_6H_3Cl_2NO + 2NaHSO_3 + H_2O = C_6H_6ClNSO_4 + NaCl + NaHSO_4$. Die gefällte Säure wird nach $^1/_2$ Tag abfiltrirt. Krystallisirt (aus heifsem Wasser) in wasserfreien Nadeln, die, bei einwöchentlichem Stehen unter Wasser, in kleine, trimetrische Prismen mit $2^1/_2H_2O$ übergehen. Bräunt sich bei 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,00822 (EBERSBACH, *Ch. Ph.* 11, 614). Reducirt, beim Kochen, FEHLING'sche Lösung und Silberlösung (mit Spiegelbildung). — $Zn(C_6H_5ClNSO_4)_2$. Trimetrische Prismen, erhalten aus der Säure und Zinkacetat. — $Ni.\bar{A}_2$. Grünliches Krystallpulver. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelbbraune, mikroskopische Nadeln, erhalten aus der Säure und ($^1/_2$ Mol.) Kupferacetat. Unlöslich in kaltem Wasser.

Aethylphenylsulfidsulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_3 = C_2H_5S.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Natriumsalzes der Thioäthyldiazobenzolsulfonsäure $C_2H_5S.N_2.C_6H_4.SO_3Na$ mit Alkohol (STADLER, *B.* 17, 2077). — Das Salz $C_8H_9S_2O_3$.Na krystallisirt in Blättchen. Beim Glühen mit Salmiak liefert es Aethylphenylsulfid.

Phenylsulfidsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_3 = C_6H_5S.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Phenylsulfid und (1 Mol.) SO_3HCl (OTTO, TRÖGER, *B.* 26, 996). — $Ba.\bar{A}_2$ (getrocknet).

Chlorid $C_{12}H_9S_2O_2Cl$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—68° (OTTO, TRÖGER).

Amid $C_{12}H_{11}NS_2O_2 = C_{12}H_9S.SO_2.NH_2$. Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129 bis 130° (O., TR.).

Phenylsulfiddisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_3O_6 = C_{12}H_8S(SO_3H)_2$. *B.* Aus Phenylsulfid und Vitriolöl (bei 100°) (OTTO, TRÖGER, *B.* 26, 994). — $Ba.C_{12}H_8S_3O_6 + H_2O$ und $+ 3H_2O$.

Chlorid $C_{12}H_8Cl_2S_3O_4 = C_{12}H_8S(SO_2Cl)_2$. Pyramiden. Schmelzp.: 157° (OTTO, TRÖGER). Wenig löslich in Aether.

Oxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_4 = (OH.C_6H_4)_2.SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit koncentrirter H_2SO_4 (GLUTZ, *A.* 147, 52). Bei der Oxydation von Dioxythiobenzol $S(C_6H_4.OH)_2$ (s. Hydrochinon) (TASSINARI, *G.* 20, 362). — *D.* 2 Thle. Phenol und 1 Thl. rauchende Schwefelsäure werden, im Oelbade, 3—5 Stunden lang auf 180—190° erhitzt und dann die warme Masse allmählich in wenig Wasser gegossen. Den Niederschlag filtrirt man ab und krystallisirt ihn aus Wasser um (ANNAHEIM, *A.* 172, 36). — Lange, prismatische Krystallnadeln (aus Wasser), trimetrische (NEGRI, *G.* 20, 365) Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 239°; spec. Gew. = 1,3663 bei 15° (ANNAHEIM, *B.* 9, 1149). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem, sowie in Alkohol, Aether, weniger in Benzol. Löst sich leicht in Alkalien und zerlegt in der Hitze kohlensaure Salze. Reduktionsmittel sind ohne Wirkung. Mit Chlor, Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte. Beim Erhitzen mit konc. H_2SO_4 auf 180—190° entstehen Phenolsulfonsäure und Phenoldisulfonsäure, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180—190° wird Phenoltrisulfonsäure gebildet.

Salze: GLUTZ. — $NH_4.C_{12}H_9SO_4$. *B.* Beim Lösen von Oxysulfobenzid in überschüssigem NH_3. — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert, beim Erwärmen, alles NH_3. — $Na.C_{12}H_9SO_4 + H_2O$. — $Ag.C_{12}H_9SO_4$. — $Ag_2.C_{12}H_8SO_4$.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}SO_4 = (CH_3O.C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von Oxysulfobenzid mit Kali, Methyljodid und Holzgeist (ANNAHEIM, *A.* 172, 45). Beim Erhitzen von Anisol $CH_3O.C_6H_5$ mit rauchender Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* 74, 311). — Quadratische,

dünne Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit konc. H_2SO_4 auf 160—180°, Anisolsulfonsäure $CH_3O.C_6H_4(SO_3H)$ und -disulfonsäure $CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$.

Diäthyläther $C_{16}H_{18}SO_4 = (C_2H_5O.C_6H_4)_2.SO_2$. Quadratische Krystallblättchen. Schmelzp.: 159° (ANNAHEIM). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem und in Aether.

Diisoamyläther $C_{22}H_{30}SO_4 = (C_5H_{11}O.C_6H_4)_2.SO_2$. Blättchen. Schmelzpunkt: 98° (ANNAHEIM).

Diacetyloxysulfobenzid $C_{16}H_{14}SO_6 = (C_2H_3O_2.C_6H_4)_2.SO_2$. *B.* Aus Oxysulfobenzid und Acetylchlorid bei 130° (GLUTZ). Beim Eintröpfeln von $KMnO_4$ in eine Eisessiglösung von p-Dioxythiobenzolacetat $S(C_6H_4O.C_2H_3O)_2$ (TASSINARI, *G.* 17, 90). — Nadeln. Schmelzpunkt: 163—165° (TASS.). Unlöslich in kalter Natronlauge. Wird beim Kochen mit Natron verseift.

Benzolsulfonat $C_{24}H_{18}S_3O_8 = (C_6H_5.SO_3.C_6H_4)_2SO_2$. Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 131—132° (OTTO, *J. pr.* [2] 47, 373).

p-Toluolsulfonat $C_{26}H_{22}S_3O_8 = (CH_3.C_6H_4.SO_3.C_6H_4)_2SO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 171 bis 172° (OTTO).

Tetrachloroxysulfobenzid $C_{12}H_6Cl_4SO_4 = (OH.C_6H_2Cl_2)_2.SO_2$. *D.* Ein inniges Gemenge von 1 Thl. Oxysulfobenzid und 2 Thln. $KClO_3$ wird allmählich mit 120—150 Thln. Salzsäure übergossen. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um (ANNAHEIM). — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 288—289°; spec. Gew. = 1,7774 bei 16° (A., *B.* 9, 1150). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether.

Dibromoxysulfobenziddimethyläther $C_{14}H_{12}Br_2SO_4 = (CH_3O.C_6H_3Br)_2.SO_2$. *B.* Aus Oxysulfobenziddimethyläther und Brom (A.). — Blättchen. Schmelzp.: 166°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Brom nicht weiter angegriffen.

Der **Diäthyläther** $(C_2H_5O.C_6H_3Br)_2SO_2$ bildet bei 183° schmelzende Blättchen. — Der **Diisoamyläther** $(C_5H_{11}O.C_6H_3Br)_2.SO_2$ schmilzt bei 100° und krystallisirt ebenfalls in Blättchen (ANNAHEIM).

Tetrabromoxysulfobenzid $C_{12}H_6Br_4SO_4 = (OH.C_6H_2Br_2)_2.SO_2$. *B.* Beim Uebergießen von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Brom (A.). — Kurze, dicke, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 278—279° unter ziemlich starker Bräunung. Spec. Gew. = 2,3775 bei 17° (A., *B.* 9, 1150). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetrajodoxysulfobenzid $C_{12}H_6J_4SO_4 = (OH.C_6H_2J_2)_2.SO_2$. *B.* Aus Oxysulfobenzid, Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung (A.). — Mikroskopische Krystallnadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 260—270°. Spec. Gew. = 2,7966 bei 19° (A., *B.* 9, 1150). Unlöslich in kaltem Alkohol.

Dinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_8N_2SO_8 = (OH.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Oxysulfobenzid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2—1,3) auf 70—80° (GLUTZ, *A.* 147, 59). — Mikroskopische, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Acetylchlorid kann ein Acetylderivat dargestellt werden. Dasselbe wird aber, schon bei gewöhnlicher Temperatur, von Natronlauge verseift. Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht, jene der schweren Metalle schwer löslich in Wasser. — $Na_2.C_{12}H_6N_2SO_8$. — $Ba.\bar{A}$ (bei 110°). Gelbrothe, krystallinische Krusten. — $Ag_2.\bar{A}$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag.

Dimethyläther $C_{14}H_{12}N_2SO_8 = (CH_3O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *B.* Beim Auflösen von Oxysulfobenziddimethyläther in rauchender Salpetersäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 49). — Mikroskopische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol. Schwer löslich in siedendem Eisessig.

Diäthyläther $C_{16}H_{16}N_2SO_8 = (C_2H_5O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (A.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Diisoamyläther $C_{22}H_{28}N_2SO_8 = (C_5H_{11}O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. Sechsseitige Blättchen und Prismen. Schmelzp.: 150—151° (A.).

Dinitrooxysulfobenzidanilid $C_{24}H_{18}N_4SO_6 = (C_6H_5.NH.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dinitrooxysulfobenzid mit 2 Thln. Anilin (ANNAHEIM, *B.* 7, 436). — Rothe, orthorhombische Prismen (aus Anilin). Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Benzol, unter Abgabe von Anilin.

Tetranitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_{12} = [OH.C_6H_2(NO_2)_2]_2.SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dinitrooxysulfobenzid mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) 10 bis

15 Minuten lang auf 70—80° (ANNAHEIM, *B.* 11, 1668). — Strohgelbe, feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 253°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Starke Säure. — $Na_2.C_{12}H_4N_4SO_{12}$. — $K_2.\bar{A}$. Röthlichgelbe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Verbindung mit Essigsäure $[OH.C_6H_2(NO_2)_2]_2SO_2 + 2C_2H_4O_2$.

Dibromdinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6Br_2N_2SO_8 = [OH.C_6H_2(NO_2)Br]_2.SO_2$. *D.* Man versetzt die Lösung von Dinitrooxysulfobenzid in CS_2 mit Brom (ANNAHEIM, *B.* 9, 660). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 284—285°. Schwer löslich in Weingeist, leicht in siedendem Eisessig. — $Na_2.C_{12}H_4Br_2N_2SO_8 + 2H_2O$. Feine, gelbrothe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Dijoddinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6J_2N_2SO_8 = [OH.C_6H_2(NO_2)J]_2.SO_2$. *B.* Aus Dinitrooxysulfobenzid mit Jod und Quecksilberoxyd (ANNAHEIM, *B.* 9, 661). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 294—295°. Unlöslich in Weingeist. — $Na_2.C_{12}H_4J_2N_2SO_8 + 2H_2O$.

Diaminooxysulfobenzid $C_{12}H_{12}N_2SO_4 = (OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2$. *B.* Aus Dinitrooxysulfobenzid mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure (ANNAHEIM, *B.* 7, 436). — *D.:* ANNAHEIM, *B.* 8, 1063. — Grofse Krystalle (aus Wasser). — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HCl + 2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ + 2H_2O$. — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kurze, dicke Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Dimethyläther $C_{14}H_{18}N_2SO_4J_2 = (CH_3O.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ$. *B.* Aus Dinitrooxysulfobenziddimethyläther mit Jodphosphor und Wasser (ANNAHEIM, *A.* 172, 50). — Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthyläther $C_{16}H_{22}N_2SO_4J_2 = (C_2H_5O.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ$. Nadeln (A.).

Tetrazooxysulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_4 = (OC_6H_3.N_2)_2SO_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 15 Thln. salzsaurem Diaminooxysulfobenzid in 70 Thln. absolutem Alkohol mit 15 Thln. Isoamylnitrit (ANNAHEIM, *B.* 8, 1060). — Sechsseitige, goldgelbe, mikroskopische Blättchen. Unlöslich in Weingeist, löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Färbt sich am Lichte rasch roth. Verpufft stark bei 120°.

2. Kresolsulfonsäuren $C_7H_8SO_4 = OH.C_6H_3(CH_3).SO_3H$.

1. **Derivate des o-Kresols.** a. ***Methylphenol (2)-3-Sulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben o-Kresol-5-Sulfonsäure, aus o-Kresol und Vitriolöl, in der Kälte (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 333). — Kleine Nädelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert, mit rauchender Salpetersäure, 3,5-Dinitro-o-Kresol. Mit Brom entstehen 3,5-Dibrom-o-Kresol oder Brom-o-Kresolsulfonsäure. — $K.C_7H_7SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dünne Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

b. ***Methylphenol (2)-4-Sulfonsäure.*** *B.* Bei 5—6stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von o-Kresol mit Vitriolöl (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621; HANTKE, *B.* 20, 3210). o-Toluidin-4-Sulfonsäure wird durch salpetrige Säure in ein Diazoderivat übergeführt und dieses in rauchende Schwefelsäure eingetragen (HAYDUCK, *A.* 174, 345). — Amorph. Giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, Salicylsäure (HAYDUCK, *A.* 172, 214), neben etwas Dioxybenzoësäure. — $K.C_7H_7SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus starkem Alkohol). In Wasser in jedem Verhältniss löslich, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend (HAYDUCK). Hält nach ENGELHARDT und LATSCHINOW $1H_2O$; ist amorph und sehr leicht löslich in Wasser. Beim Kochen mit Barythydrat liefert es das in kleinen Warzen krystallisirende Salz $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$.

Dieselbe Säure entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von (α?)-toluoldisulfonsaurem Kalium (1 Thl.) mit (2 Thln.) KOH auf 250° (BRUNNER, *J.* 1879, 758). — Federbartartige Krystalle. Schmelzp.: 80—81°. Hält bei 100° $\frac{1}{2}H_2O$. Bräunt sich oberhalb 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt, in wässeriger Lösung, mit Eisenchlorid eine Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $Na.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 225—230°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Prismen; unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Barytwasser nicht gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. — $Zn.\bar{A}_2 + 10\frac{1}{2}H_2O$. Grofse Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Kresolmethyläthersulfonsäure $C_8H_{10}SO_4 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Diazo-o-Toluidin-4-Sulfonsäure $C_6H_3(CH_3)SO_3.N_2$ mit Holzgeist (HAYDUCK, *A.*

172, 217). — Syrup. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure (HAYDUCK, *A.* 174, 345). — $[C_7H_6(OCH_3)SO_3]_2Ba + 2H_2O$. Kleine Blätter.

Kresoläthyläthersulfonsäure $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Aus Diazo-o-Toluidin-4-Sulfonsäure und absolutem Alkohol (HAYDUCK, *A.* 172, 215). — $K.C_7H_6(OC_2H_5)SO_3 + H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser.

Chlorid $C_9H_{11}SO_3Cl = C_2H_5O.C_7H_6.SO_2.Cl$. Oel, aus welchem sich, beim Stehen über Schwefelsäure, rhombische Tafeln ausscheiden (HAYDUCK).

Amid $C_9H_{13}NSO_3 = C_7H_6(OC_2H_5)SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 137° (HAYDUCK). Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Weingeist.

Dieselbe (?) Säure entsteht beim Kochen des Diazoderivates der o-Toluidin-4-Sulfinsäure $NH_2.C_7H_6.SO_2H$ mit Alkohol (PAYSAN, *A.* 221, 363). — Das Baryumsalz dieser Säure hält $2H_2O$ und ist unlöslich in absolutem Alkohol.

c. ***Methylphenol (2)-5-Sulfonsäure.*** *B.* Aus o-Toluidin-5-Sulfonsäure und salpetriger Säure (GERVER, *A.* 169, 386; NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1946). Entsteht, neben wenig p-Sulfonsäure, aus o-Kresol und Vitriolöl, in der Kälte (HANTKE, *B.* 20, 3210). — Zerfliefsliche Krystalle. Zerfällt, mit Wasser bei 140°, in H_2SO_4 und o-Kresol. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure, Dinitro-o-Kresol. Wandelt sich, bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, in die p-Sulfonsäure um. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Salicylsäure und wenig einer Dioxybenzoësäure. — $K.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $Ba.\bar{A}_2$. Grofse Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). Hält $2^1/_2 H_2O$ (GERVER). Zersetzt sich bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bleiessig erzeugt eine geringe Trübung, Barytwasser einen amorphen, in kochendem Wasser ziemlich schwer löslichen Niederschlag. — $Pb(C_7H_7SO_4)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln (G.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln (H.). — Nach CLAUS, JACKSON (*J. pr.* [2] 38, 330) entsteht die o-Kresol-5-Sulfonsäure bei 8—10stündigem Erhitzen auf 90° von (1 Thl.) o-Kresol mit $1^1/_2$ Thln. Vitriolöl. — Strahlig-krystallinische, zerfliefsliche Masse. Liefert mit rauchender Salpetersäure Dinitro-o-Kresol. Mit Brom entsteht Dibrom-o-Kresol. — $K.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Monokline (KRAATZ *J. pr.* [2] 38, 332) Prismen. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt, bei langsamem Eindunsten seiner Lösung, in glänzenden, blätterigen Krystallen; scheidet sich bei raschem Abdampfen amorph aus. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

d. ***o-Kresylschwefelsäure*** $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *V.* In kleiner Menge im Pferdeharn (PREUSSE, *H.* 2, 355). — *B.* Aus o-Kresolkalium und $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 11, 1911). — Das Kaliumsalz krystallisirt in Blättchen und Tafeln. Es löst sich etwas leichter in Wasser und Alkohol als das p-Salz. Verhält sich gegen Säuren und in der Hitze ganz wie letzteres.

2-Kresol-3,5-Disulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = CH_3.C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Behandeln von o-Toluidindisulfonsäure mit salpetriger Säure (HASSE, *B.* 230, 293). — Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.C_7H_6S_2O_7 + 1^1/_2 H_2O$. Braune Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_7H_6S_2O_7 + 3^1/_2 H_2O$. Gelbe, kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

Aethyläthersäure $C_9H_{12}S_2O_7 = CH_3.C_6H_2(OC_2H_5)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Kochen des Diazoderivates der o-Toluidinsulfonsäure mit absolutem Alkohol (HASSE, *A.* 230, 293). — $Ba.C_9H_{10}S_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine, wetzsteinförmige Krystalle.

o-Kresol-3,5-Disulfonsäure. *B.* Beim Erwärmen von o-Kresol mit rauch. Schwefelsäure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 334). — Syrup. — $K_2.C_7H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Kurze Prismen. — Identisch mit der obigen Säure (?).

Bromkresolsulfonsäure $C_7H_7BrSO_4 = CH_3.C_6H_2Br(OH).SO_3H$. a. ***3-Bromkresol-(2)-5-Sulfonsäure*** *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintröpfeln einer eisessigsauren Lösung von (1 Mol.) Brom in die wässerige Lösung von (1 Mol.) o-kresol-5-sulfonsaurem Kalium (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 334). — Blätterige Masse. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Wasser. Wird durch CrO_3 zu Bromtoluchinon (Schmelzp.: 93°) oxydirt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht 3,5-Dinitro-o-Kresol. — $K.C_7H_6BrSO_4 + H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Atlasglänzende Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Prismen.

b. ***5-Bromkresol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Das Kalisalz entsteht bei vorsichtigem Bromiren des o-kresol-3-sulfonsauren Kaliums (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 336). — $K.C_7HBrSO_4$. Glänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3,5-Dibromkresolsulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_4 = OH.C_6HBr_2(CH_3).SO_3H$. *B.* Aus zweifach-gebromter 2-Toluidin-4-Sulfonsäure und salpetriger Säure (HAYDUCK, *A.* 174, 353). — $K.C_7H_5Br_2SO_4 + H_2O$. Leicht lösliche Blätter. — $Ba(C_7H_5Br_2SO_4)_2 + 8^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

3-Jodkresol-5-Sulfonsäure $C_7H_7JSO_4 + 3H_2O = CH_3.C_6H_2J(OH).SO_3H + 3H_2O$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von o-kresol-5-sulfonsaurem Kalium in verd. H_2SO_4 mit einer alkalischen Jodlösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 37, 338). — Große Blätter. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 80° und zersetzt sich bei 155°. Wird von kalter, rauchender Salpetersäure in Dinitro-o-Kresol umgewandelt. CrO_3 erzeugt Toluchinon. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

Nitrokresolsulfonsäure $C_7H_7NSO_6 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).SO_3H$. *B.* o-Toluidin-4-Sulfonsäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung der Diazosäure $C_6H_2(NO_2)(CH_3)SO_3.N_2$, welche, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Nitrokresolsulfonsäure zerfällt (HAYDUCK, *A.* 172, 218). — Zerfließliche, körnige Krystalle. — $Ba.C_7H_5NSO_6 + 3^1/_4H_2O$. Orangerothe Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_7H_6NSO_6)_2 + 5H_2O$. Honiggelbe, flache, monokline Prismen. In Wasser leichter löslich als das vorhergehende.

2. Derivate des m-Kresols. a. ***3-Kresol-6-Sulfonsäure*** $C_7H_8SO_4 + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von m-Kresol mit der äquivalenten Menge koncentrirter Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 622; CLAUS, KRAUSS, *B.* 20, 3089). — Krystallisirt aus kaltem Wasser oder besser aus verd. H_2SO_4 mit $2H_2O$ in kleinen Blättchen oder Nadeln; scheidet sich aus konc. H_2SO_4, mit $1^1/_2H_2O$, in großen Blättchen ab, die bei 95—96° schmelzen (CL., KR.). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 118°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit PBr_5 Di- und Tribromkresol. Wird von Chromsäuregemisch glatt zu Toluchinon oxydirt. — Die Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bleiessig erzeugt einen Niederschlag. Liefert, mit 2 Mol. Salpetersäure, Nitrokresolsulfonsäure und Trinitrokresol (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1862). Mit Brom entstehen bromirte Kresole und Dibromkresol-6-Sulfonsäure. — $K.C_7H_7SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln oder kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende, blassgrüne Stäbchen oder Säulchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CL., KR.).

Chlorid $C_7H_7SO_3Cl$. Honiggelber Syrup (CLAUS, KRAUSS).

b. ***m-Kresylschwefelsäure*** $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *V.* Kommt spurenweise im Pferdeharn vor (PREUSSE, *H.* 2, 356).

Kresol-2,6-Disulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = OH.C_6H_2(CH_3).(SO_3H)_2$. *B.* Aus 1 Thl. m-Kresol und 4—6 Thln. Vitriolöl bei 120—140° (CLAUS, KRAUSS, *B.* 20, 3093). — Oel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Aether und Benzol. Mit (1 Mol.) Brom geht die Hälfte der Säure glatt in 2,4-Dibrom-3-Kresol-6-Sulfonsäure über. — $K.C_7H_7S_2O_7$. Rhombische Krystalle (CLAUS, DREHER, *J. pr.* [2] 39, 371). — $K_2.C_7H_6S_2O_7 + 3H_2O$. Fettglänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_6S_2O_5Cl_2$. Dicke, honiggelbe Masse.

2,4-Dibrom-3-Kresol-6-Sulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_4 + H_2O = CH_3.C_6HBr_2(OH).SO_3H + H_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von (26 g) Brom in Eisessig in eine Lösung von (20 g) 3-kresol-6-sulfonsaurem Kalium in (600 g) Wasser (CLAUS, DREHER, *J. pr.* [2] 39, 368). Aus (1 Mol.) m-Kresoldisulfonsäure mit (1 Mol.) Brom (CL., DR.). — Glänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit Chromsäuregemisch 2,6-Dibromtoluchinon. — $K.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nädelchen oder Blättchen (aus heißem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blassrothe Nädelchen oder Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne, glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Schwer lösliche Nädelchen.

2,4-Dijodkresol-6-Sulfonsäure $C_7H_6J_2SO_4 = CH_3.C_6HJ_2(OH).SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von (1 Mol.) 3-kresol-6-sulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) Jod und Jodsäure (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 400). — Die freie Säure bildet leicht lösliche, kleine Nadeln, die bei 70°, unter Zersetzung, schmelzen. Wird von CrO_3 zu m-Dijodtoluchinon oxydirt. — $K.C_7H_5J_2SO_4 + H_2O$. Bräunliche Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Krystallinischer Niederschlag.

6-Aminokresol(3)-Sulfonsäure(4). *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitrotoluolsulfonsäure(4) in Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 28, 1938). — Glänzende Nadeln.

3. **Derivate des p-Kresols.** a. ***4-Kresol-2-Sulfonsäure*** $C_7H_8SO_4 + 5H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von p-Diazotoluol-o-Sulfonsäure mit Wasser (JENSSEN, *A.* 172, 237). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 98,5° und wasserfrei bei 187—188°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind amorph. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 94%) lösen, bei Siedehitze, 5,5 Thle. Salz (REMSEN, DASHIELL, *Am.* 15, 108). Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Methyläthersäure $C_8H_{10}SO_4 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Beim Kochen der Diazoverbindung der p-Toluidin-o-Sulfinsäure (HEFFTER, *A.* 221, 354) oder 4-Toluidin-2-Sulfonsäure (PARKS, *Am.* 15, 321) mit absolutem Holzgeist. — Tafeln. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Salze: PARKS. — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln oder Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, monokline Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Prismen. — Das Chlorid ist ölig.

Amid $C_8H_{11}NSO_3 = CH_3O.C_7H_6.SO_2.NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 150—151° (HEFFTER; PARKS). Löslich in Alkohol.

Aethyläthersäure $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Diazoderivates der p-Toluidin-o-Sulfinsäure (HEFFTER, *A.* 221, 352) oder p-Toluidin-o-Sulfonsäure (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 245) mit absolutem Alkohol. — Syrup.

Salze: DASHIELL, *Am.* 15, 126. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Glänzende Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol. Hält $4H_2O$ (D.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Tafeln.

Amid $C_9H_{13}SNO_3 = C_2H_5O.C_7H_6.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 136° (HEFFTER); 143 bis 144° (R., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

b. ***4-Kresol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 4-Kresol und rauchender Schwefelsäure entsteht nur 4-Kresol-3-Sulfonsäure. Aus 4-Toluidin-3-Sulfonsäure und salpetriger Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 619; vgl. PECHMANN, *A.* 173, 203). — Rothbrauner, unkrystallisirbarer Syrup. Giebt mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Dinitro-p-Kresol gebildet. — $K.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2$. Tafeln. In kochendem Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. Löslich in 14 Thln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* 4, 313). — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich. — $Pb(C_7H_7SO_4)_2 + 3H_2O$. Warzen (aus Wasser). Krystallisirt aus schwachem Alkohol in Blättchen mit $1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser (P.).

Methyläthersäure $C_8H_{10}SO_4 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Diazoderivates der 4-Toluidin-3-Sulfonsäure mit Holzgeist unter 450 mm Ueberdruck (METCALF, *Am.* 15, 311). — Schmelzp.: 92—95°. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 170°). Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_8H_9SO_3Cl = CH_3O.C_6H_3(CH_3).SO_2Cl$. Trimetrische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84° (M.). Leicht löslich in Aether, sehr schwer in kaltem Benzol.

Amid $C_8H_{11}NSO_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 180—181° (M.). 1 l Wasser löst bei 10° 0,8 g und bei Siedehitze 6 g.

Aethyläthersäure $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *B.* Wie die Methyläthersäure (METCALF, *Am.* 15, 305).

Amid $C_9H_{13}NSO_3 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138—139° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Propyläthersäure $C_{10}H_{14}SO_4 = C_3H_7O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ (METCALF, *Am.* 15, 317).

Amid $C_{10}H_{15}NSO_3 = C_3H_7O.C_7H_6.SO_2.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126,5 bis 128° (M.). Leicht löslich in Alkohol.

c. ***p-Kresylschwefelsäure*** $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *V.* Im Pferdeharn, an Kalium gebunden (BAUMANN, *B.* 9, 1389); im Kuhharn (Taurylsäure) (STÄDELER, *A.* 77, 18). — *B.* Beim Kochen von p-Kresolkalium mit $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 9, 1716). — Das Kaliumsalz $K.C_7H_7SO_4$ gleicht ganz dem phenylschwefelsauren Kalium, nur ist es in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei 140—150° geht das trockene Kaliumsalz in das isomere kresolsulfonsaure Salz $OH.C_6H_3(CH_3).SO_3K$ über. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Schwefelsäure und p-Kresol.

d. ***p-Oxybenzylsulfonsäure, p-Kresol-1¹-Sulfonsäure*** $C_7H_8SO_4 = OH.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen von p-Diazobenzylsulfonsäure $C_6H_4<\substack{N \\ CH_2.SO_3}>N$ mit

Wasser (G. MOHR, *A.* 221, 221). — Zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $K.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7^1/_2 H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aethyläthersäure (**Aethoxylbenzylsulfonsäure**) $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *B.* Bei längerem Kochen von p-Diazobenzylsulfonsäure mit absolutem Alkohol unter Druck (MOHR, *A.* 221, 222). — Syrup. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen.

p-Kresoldisulfonsäuren $C_7H_8S_2O_7 = OH.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. a. ***3,5-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von p-kresolsulfonsaurem Kalium mit rauchender Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 620). Beim Erwärmen von p-Diazotoluolnitrat mit Vitriolöl (GRIESS). — Liefert, beim Erwärmen mit verd. HNO_3, Dinitro-p-Kresol (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 358). — $K_2.C_7H_6S_2O_7 + 3H_2O$. Grofse Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_6S_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

b. ***2 (oder 6), 3-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Behandeln von p-Toluidindisulfonsäure mit salpetriger Säure (L. RICHTER, *A.* 230, 322). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 1^1/_2$ (?) H_2O. Gelbliche Tafeln. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol gefällt. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, krystallinisch gefällt.

2-Nitrokresoläthyläther-5-Sulfonsäure $C_9H_{11}NSO_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5).SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen des Diazoderivates der 2-Nitro-4-Toluidin-5-Sulfonsäure mit Natriumäthylat (FOTH, *A.* 230, 306). — Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, glänzende Blättchen.

Thiokresol-3-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_3(SH).SO_3H$.

Dithiokresolsulfonsäure $C_{14}H_{14}S_4O_6 = (SO_3H.C_7H_6.S-)_2$. Das Chlorid dieser Säure schmilzt bei 192° und ist in Lösungsmitteln, aufser in Eisessig, sehr schwer löslich.

Kresolsulfonsäuren unbekannter Konstitution. Aus rohem Steinkohlentheerkresol stellte DUCLOS (*A.* 109, 138) eine **Kresolsulfonsäure** dar, deren Baryum- und Bleisalz amorph waren. — ARMSTRONG und FIELD (*B.* 6, 974) erhielten, beim Auflösen von Steinkohlenkresol in Schwefelsäure, drei Kresolsulfonsäuren, die sich durch fraktionnirte Krystallisation der Kaliumsalze trennen liefsen. Das am wenigsten lösliche Salz enthielt $2H_2O$, von den beiden anderen enthielt das eine Salz $1H_2O$, das andere krystallisirte wasserfrei.

o-Bromkresol-m-Sulfonsäure $C_7H_7BrSO_4 = CH_3.C_6H_2Br(OH).SO_3H$. *B.* Nitrirte 6-Brom-3-Toluolsulfonsäure wird reducirt und die erhaltene Bromtoluidinsulfonsäure mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 361). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Undeutliche Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in spiefsigen Krystallen. — $Pb(C_7H_6BrSO_4)_2 + 2H_2O$. Lange, vierseitige Säulen.

p-Bromkresol-o-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(OH).SO_3H$. *B.* Nitrirte-p-Brom-o-Toluolsulfonsäure wird reducirt und dann mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 363). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche, lange Nadeln.

p-Bromkresol-m-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(OH).SO_3H$. *B.* Aus nitrirter p-Brom-m-Toluolsulfonsäure durch Reduktion und Behandlung der entstandenen Bromtoluidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SCHÄFER, *A.* 174, 363). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

3. Sulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4$.

1. **Aethylphenolsulfonsäuren** $OH.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$. a. ***Aethylphenol(2)-5-Sulfonsäure.*** Aus o-Aethylphenol (SUIDA, PLOHN, *M.* 1, 179; SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2673). — Sehr zerfliefsliche, mikroskopische Nadeln. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Blättchen.

b. ***Aethylphenol(3)-Sulfonsäure.*** *B.* Aus m-Aethylphenol und Vitriolöl, in der Wärme (SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2674). — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Warzen. Ziemlich löslich in Wasser.

c. ***Aethylphenol(4)-3-Sulfonsäure.*** *B.* Aus Aethylphenol (4) und koncentrirter Schwefelsäure (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 254; SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2665). — Syrup. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ kornblumenblau gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. — $K.C_8H_9SO_4$. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende, sechsseitige Tafeln oder Prismen. Löslich in 21,5 Thln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* 4, 313). Giebt mit Barytwasser ein ganz unlösliches, basisches Salz $Ba.C_8H_8SO_4$.

2. Xylenolsulfonsäuren $OH.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$ (JACOBSEN, *B.* 11, 24). a. ***Sulfonsäure des 1,2-4-Xylenols.*** o-Xylenol giebt mit Schwefelsäure nur eine Sulfonsäure, die sich gegen Eisenchlorid ebenso verhält, wie die Sulfonsäure des m- und p-Xylenols. — $Na.C_8H_9SO_4$. Lange, flache Prismen. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Warzen, aus mikroskopischen, rhombischen Blättchen bestehend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

b. ***Sulfonsäuren des 1,3-4-Xylenols.*** Beim Auflösen von 1,3-4-Xylenol in koncentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch ihre Baryumsalze trennt. [Alle im Folgenden beschriebenen Sulfonsäuren geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettblaue Färbung.]

*α-**Säure.*** Das Baryumsalz der α-Säure $Ba(C_8H_9SO_4)_2$ krystallisirt wasserfrei in rechtwinkeligen Blättchen oder Tafeln. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — $Na.C_8H_9SO_4$. Grofse Tafeln. — $K.C_8H_9SO_4$. Blätter, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich.

β-Säure, 2-Sulfonsäure (?) (JACOBSEN, *A.* 195, 283). Das Kaliumsalz giebt, beim Schmelzen mit Kali, Oxytoluylsäure. — Das Baryumsalz $Ba(C_8H_9SO_4)_2$ krystallisirt aus der Mutterlauge des α-Salzes in mikroskopischen Nadeln. Seine Löslichkeit in der Hitze nimmt viel weniger zu als jene des α-Salzes. — $Na.C_8H_9SO_4 + 4H_2O$. Grofse Blätter.

5-Sulfonsäure. *B.* Durch Behandeln der entsprechenden m-Xylidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SARTIG, *A.* 230, 336). — Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. — $K.\bar{A}$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{14}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen der entsprechenden Diazoxylolsulfonsäure $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_3)N_2$ mit absolutem Alkohol unter Druck (SARTIG, *A.* 230, 337). — Mikroskopische Tafeln, leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_{13}SO_3Cl$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 169—170° (MOODY, *B.* 25 [2] 751).

2- oder 5-Nitro-1,3-4-Xylenol-6-Sulfonsäure $C_8H_9NSO_6 = OH.C_6H(NO_2)(CH_3)_2.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Nitroxylidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SARTIG, *A.* 230, 340). — Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Braungelbe, mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{13}NSO_6 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)(CH_3)_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen der entsprechenden Nitrodiazoxylolsulfonsäure mit absolutem Alkohol, unter Druck (SARTIG, *A.* 230, 342). — $K.\bar{A} + H_2O$. Hellgelbe, rhombische Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 1/2$ (?) H_2O. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

c. ***Sulfonsäure des 1,4-2-Xylenols.*** *B.* Beim Auflösen von 1,4-2-Xylenol in mäfsig erwärmter Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure. — $Na.C_8H_9SO_4 + 5H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Mikroskopische Nadeln.

Aus (unreinem) festem (p-?) Xylenol erhielten ARMSTRONG und GASKELL (*Bl.* 27, 311) eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz mit $3H_2O$ krystallisirte. — Aus flüssigem m-Xylenol wurde eine Sulfonsäure dargestellt, deren Baryumsalz $2H_2O$ enthielt.

4. Sulfonsäuren $C_9H_{12}SO_4$.

1. ***o-Isopropylphenolsulfonsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(OH).SO_3H$. *B.* Beim Lösen von o-Isopropylphenol in Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). — Das Baryumsalz bildet undeutlich krystallinische Krusten. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt.

2. ***1,2,4-5-Pseudocumenolsulfonsäure*** $(CH_3)_3C_6H(OH).SO_3H$. *B.* Aus Pseudocumenol und Schwefelsäure (REUTER, *B.* 11, 30). Aus Oxy-β-Isodurylsäure $C_{10}H_{12}O_3$ und Vitriolöl (KROHN, *B.* 21, 886). — Die freie Säure krystallisirt. Sie hält sich bei Gegenwart freier Schwefelsäure; die schwefelsäurefreie Säure zersetzt sich an feuchter Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Pseudocumenol und Schwefelsäure. — Das Baryumsalz zersetzt sich bei 100°.

3. ***1,3,5-2-Mesitolsulfonsäure*** $(CH_3)_3C_6H(OH).SO_3H$. *B.* Aus Mesitol und Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 195, 270). — Nadeln. Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Oxymesitylensäure. Die Salze werden durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

5. Sulfonsäuren $C_{10}H_{14}SO_4$.

1. ***Pseudobutylphenolsulfonsäure*** $(CH_3)_3C.C_6H_3(OH).SO_3H$. *D.* Durch Auflösen von Pseudobutylphenol in kalter, rauchender Schwefelsäure (LIEBMANN, *B.* 151, 1990). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle.

2. ***Thymolsulfonsäuren, Methyl-4-Methoäthylphenol-(3)-Sulfonsäuren*** $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol entstehen drei Sulfonsäuren. Behandelt man Thymol mit SO_3HCl, so entsteht nur 6-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44).

a. ***6-(α)-Thymolsulfonsäure*** $C_{10}H_{14}SO_4 + H_2O$. Die freie Säure krystallisirt in großen, perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 91—92° (STEBBINS, *Am. Soc.* 3, 111). Sehr leicht löslich in Wasser. Die Salze dieser Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon (E., L., *Z.* 1871, 261). — $NH_4.C_{10}H_{13}SO_4 + 2H_2O$. Glasglänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 172—172,5° (STEBBINS, *Am. Soc.* 3, 106). — $Na.C_{10}H_{13}SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Glasglänzende, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 166 bis 167° (ST.). — $K.C_{10}H_{13}SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol (von 90%). — $Ca(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzp.: 156—157°. — $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$. Platte Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol (von 90%).

Thymoläthyläthersulfonsäure $C_{12}H_{18}SO_4 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OC_2H_5).SO_3H$. Aus 6-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Aethyljodid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 47). — $K.C_{10}H_{12}(OC_2H_5)(SO_3)$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_2H_5.SO_3)_2 + 3H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kochendem Wasser.

Aethyläthersäure $C_{12}H_{18}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_{12}.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln der Cymidinsulfonsäure erst mit salpetriger Säure und dann mit Alkohol (WIDMANN, *B.* 19, 247). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Undeutliche Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Identisch mit der obigen Säure (?).

Thymolisoamyläthersulfonsäure $C_{15}H_{24}SO_4 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OC_5H_{11}).SO_3H$. *B.* Aus 6-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Isoamyljodid. Entsteht auch, neben einer isomeren Säure, beim Behandeln von Isoamylthymoläther $C_{10}H_{13}.OC_5H_{11}$ mit Schwefelsäure (E., L., *Z.* 1869, 49). — $K.C_{10}H_{12}(OC_5H_{11}).SO_3$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_5H_{11}.SO_3)_2 + 3H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Bleisalz bildet schwer lösliche Blättchen.

Thymolsulfonsäurethymolester (?) $C_{10}H_{12}(OH).SO_3.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus Thymol und SO_3HCl (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 172). — Zähe, leimartig. Löst sich unzersetzt in Alkohol und Aether. Zerfällt durch Wasser in Thymol und (6?)-Thymolsulfonsäure.

b. ***2-(β)-Thymolsulfonsäure*** entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol (bei —5°) (CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] 43, 345). Sättigt man die Säure mit Baryt, so krystallisirt zunächst das Baryumsalz der 6-Säure. Die Mutterlauge verwandelt man in Kaliumsalze und erhält nun zuerst das charakteristische, schwer lösliche Kaliumsalz der 2-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 46). — Zerfließliche Blättchen. Geht, durch Erwärmen mit Schwefelsäure, in die 6-Säure über. — $K.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. Färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CL. KR.). — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende, prismatische Nadeln (CL., KR.).

c. ***γ-Thymolsulfonsäure.*** *B.* Entsteht, neben Thymoldisulfonsäure, beim Erwärmen von Thymol mit einer Mischung von gewöhnlicher und stark rauch. Schwefelsäure auf 100° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 46). Man sättigt mit Baryt und erhält zunächst das Salz der Monosulfonsäure. Die Mutterlauge wandelt man in Kaliumsalze um und kocht die trockenen Salze mit Alkohol aus. Dann krystallisirt zuerst das Salz der Disulfonsäure aus. — $K.C_{10}H_{13}SO_4$. Körnige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 3H_2O$. Leichter löslich als das 6-Salz. Zersetzt sich erst über 120°, während das 6-Salz sich schon bei 100° zersetzt.

Thymoläthyläthersulfonsäure $C_{10}H_{12}(OC_2H_5).SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus γ-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Aethyljodid (E., L., *Z.* 1869, 48). — $K.C_{10}H_{12}(OC_2H_5).SO_3$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_2H_5.SO_3)_2 + 3H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Wird durch Fällung erhalten.

Thymolmethyläthersulfonsäuren $C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Thymolmethyläther $C_{10}H_{13}.OCH_3$ in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man an Baryt bindet. Das schwerer lösliche Baryumsalz $[C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3]_2Ba + 3H_2O$ entspricht wahrscheinlich der 6-Thymolsulfonsäure. Es bildet kleine Warzen, die sich sehr leicht in kochendem Wasser lösen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 47). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 3,94 Thle. (PATERNÒ, PISATI, *B.* 8, 440). — Das diesem Baryumsalz entsprechende Kaliumsalz $K.C_{10}H_{12}(OCH_3)(SO_3)$ bildet grofse Tafeln (PATERNÒ, PISATI).

In den Mutterlaugen des obigen Baryumsalzes befindet sich ein anderes, gummöses Baryumsalz.

Thymolisoamyläthersulfonsäure $C_{10}H_{12}(OC_5H_{11}).SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Thymolisoamyläther in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren. Neutralisirt man die Säure mit Baryt, so krystallisirt zunächst ein schwer lösliches Salz, wahrscheinlich der 6-Thymolsulfonsäure entsprechend. In der Mutterlauge bleibt ein leichtlösliches, unkrystallisirbares Salz (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 49).

Thymolacetsulfonsäure $C_{10}H_{12}(O.C_2H_3O).SO_3H$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Thymol in Eisessig mit schwach rauchender Schwefelsäure (LALLEMAND, *J.* 1856, 617). — Die Salze krystallisiren und lösen sich in Wasser und Alkohol; ihre wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

e. ***Thymolschwefelsäure*** $C_{10}H_{13}O.SO_2.OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Thymol, Kalilauge und $K_2S_2O_7$ (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3307). Das Salz krystallisirt (aus Alkohol) in feinen, seideglänzenden Fäden. Leicht löslich in absolutem Alkohol. Ist nur in alkalischer Lösung beständig.

Thymol-2,6-Disulfonsäure $C_{10}H_{14}S_2O_7 = C_{10}H_{11}(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Siehe γ-Thymolsulfonsäure (vgl. LALLEMAND, *A.* 102, 119). — $K_2.C_{10}H_{12}S_2O_7 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Bromthymolsulfonsäure $C_{10}H_{13}BrSO_4 = CH_3.C_6HBr(C_3H_7)(OH).SO_3H$. a. ***2-Bromthymol-6-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 6-thymolsulfonsaurem Kalium und Brom (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261; CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] 43, 345). — Wasserhaltige Säulchen, die bei 55° schmelzen. Wird von CrO_3 zu Bromthymochinon oxydirt. Konc. HNO_3 erzeugt Dinitrothymol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln (CL., KR.). — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem (E., L); hält $1H_2O$ (CL., KR.). — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CL., KR.). — $Ag.\bar{A}$. Glänzende Säulchen.

b. ***6-Bromthymol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von thymol-2-sulfonsaurem Kalium mit (1 Mol.) Brom, gelöst in Eisessig (CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] 43, 351). — $K.\bar{A}$. Glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen.

2-Jodthymol-6-Sulfonsäure $C_{10}H_{13}JSO_4 + xH_2O = (CH_3)_2.CH.C_6HJ(CH_3)(OH).SO_3H + xH_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von (1 Mol.) Jod und Jodsäure auf (1 Mol.) 6-thymolsulfonsaures Kalium, gelöst in Salzsäure (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 392). Man neutralisirt sofort durch Eingiefsen in Kalilauge, säuert dann mit Essigsäure etwas an und verwandelt das ausgeschiedene Kaliumsalz in das Baryumsalz. — Strahlig-krystallinische Masse, die bei 80° schmilzt. Konc. Salpetersäure erzeugt Dinitrothymol. — $K.C_{10}H_{12}JSO_4 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Kalisalzen. — Das Baryumsalz ist ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Prismen oder Tafeln.

3. ***Carvakrolsulfonsäuren (Methyl-4-Methoäthylphenol-(2)-Sulfonsäuren)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_2(CH_3)(OH).SO_3H$. a. ***3(?)-Sulfonsäure.*** *B.* Aus Carvakrol und Schwefelsäure entstehen wahrscheinlich zwei Sulfonsäuren. Beim Sättigen des Produktes mit Baryt erhält man ein Salz $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 5H_2O$ neben einem, wie es scheint, wasserfreien Salze. Auch das Bleisalz hält $5H_2O$ (PATERNÒ, PISATI, *B.* 8, 441).

Nach JAHNS (*Arch. d. Pharmacie* [1879] 215, 6) entsteht, beim Vermischen gleicher Theile Carvakrol (aus dem Oele von Origanum hirtum) und Vitriolöl, nur eine Sulfonsäure. Dieselbe krystallisirt und liefert, bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4, Thymochinon.

Salze: JAHNS. — $K.\bar{A} + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Flache, vierseitige Säulen. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 70° $6H_2O$; bei 90° tritt bereits Zersetzung ein. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Vierseitige Säulen. Löslich in 7—8 Thln. kaltem Wasser. Verliert bei 80—90° $4H_2O$; oberhalb 90° tritt Zersetzung ein. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Glatte Nadeln. Verliert bei 60—70° $1H_2O$; zersetzt sich bei 60—70°.

b. ***Carvakrol-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_{14}SO_4 + 2H_2O$. *B.* Aus (1 Thl.) Carvol oder Carvakrol und (1 Thl.) Vitriolöl (CLAUS, FAHRION, *J. pr.* [2] 39, 356). — Große, monokline Tafeln (aus verdünnter Schwefelsäure). Schmelzp.: 65—69°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu Thymochinon oxydirt. — $Na.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln.

Carvakrolmethyläthersulfonsäure $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3).SO_3H$. *B.* Aus Carvakrolmethyläther und Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man in Form ihrer Baryumsalze trennt. Das schwerer lösliche Salz $[C_{10}H_{12}(OCH_3)SO_3]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ löst sich nur wenig in Wasser (PATERNÒ, PISATI). — Das andere Salz $[C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3]_2Ba + 5H_2O$ ist in Wasser sehr löslich.

Carvakroläthyläther-6-Sulfonsäure $C_{12}H_{18}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_{12}.SO_3H$. *B.* Aus der entsprechenden Aminocymolsulfonsäure mit HNO_2 und Alkohol (FILETI, BASSO, *G.* 21, 69). — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

c. ***Carvakrylschwefelsäure*** $C_{10}H_{13}O.SO_2.OH$. *B.* Das Kaliumsalz $(C_{10}H_{13})KSO_4$ entsteht aus Carvakrol, Kalilauge und $K_2S_2O_7$ (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3309). Wird aus der koncentrirten, alkoholischen Lösung, durch Aether, in silberglänzenden Blättchen gefällt. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

E. Phenole $C_nH_{2n-8}O$.

Dieselben werden sich wahrscheinlich durch Zerlegung der Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ darstellen lassen: $(OH)C_6H_4.C_4H_6.CO_2H = CO_2 + (OH).C_6H_4.C_4H_7$. Das Schmelzen dieser Säuren mit Kali führt nicht zum Ziel (siehe Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$). Die Bildung von Isobutenylphenol $C_4H_7.C_6H_4.OH$ aus Oxybenzoësäurealdehyd und Isobuttersäure ist aber offenbar auf eine Spaltung, im status nascens, einer zunächst gebildeten Säure $C_nH_{2n-10}O_3$ zurückzuführen. $OH.C_6H_4.COH + C_3H_7.CO_2H = OH.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H + H_2O = OH.C_6H_4.C_4H_7 + CO_2 + H_2O$.

Eine allgemeine Bildungsweise der Aether der Phenole $C_nH_{2n-8}O$ ist von PERKIN entdeckt worden. Sie beruht auf der Zerlegung der Aether der haloïdsubstituirten Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ durch Sodalösung. Bedingung zum Eintritt dieser Reaktion ist die Gegenwart von Haloïd und Carboxyl am gleichen Kohlenstoffatom $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CHJ.CO_2H = CH_3O.C_6H_4.CH:CH_2 + CO_2 + HJ$.

I. Phenole $C_8H_8O = CH_2:CH.C_6H_4.OH$.

1. ***o-Vinylphenol, Aethenylphenol.*** **Methyläther** (o-Vinylanisol) $C_9H_{10}O = C_8H_7O.CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_3J.CO_2H$ (Additionsprodukt von HJ an o-Methoxyphenylakrylsäure) mit Sodalösung (PERKIN, *B.* 11, 515). — Flüssig. Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 1,0095 bei 15°, = 1,000 bei 30°. Verwandelt sich, beim Erhitzen auf 150°, in eine durchsichtige, glasartige Masse.

1²-Chlorvinylphenyl, o-Oxy ω-Chlorstyrol $C_8H_7ClO = C_6H_4(OH).CH:CHCl$. *B.* Aus 5,1 g 1²-Chlor-2-Aminostyrol, gelöst in sehr verd. Schwefelsäure (8 g H_2SO_4), und 2,3 g $NaNO_2$ (KOMPPA, *B.* 26, 2970). — Lange, dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54,5—55,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Cumaron.

1²-Bromvinylphenoläthyläther (o-Aethoxylbromstyrol) $C_{10}H_{11}BrO = CHBr:CH.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Man kocht Dibrommelilotäthyläthersäure $C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$ ¼ Stunde lang mit Wasser (FITTIG, CLAUS, *A.* 269, 3). — Oel. Siedep.: 144—147° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,360 bei 17°. Mischbar mit Alkohol, Aether und CS_2.

Dibrom-o-Vinylanisol $C_9H_8Br_2O = CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br$. *B.* Beim Erwärmen von Tribrommelilotmethyläthersäure mit einer verdünnten Sodalösung (PERKIN, *Soc.* 39, 418). $CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H = CO_2 + HBr + CH_3O.C_8H_5Br_2$. — Gelbes Oel. Langsam flüchtig mit Wasserdämpfen.

2. ***m-Vinylphenol, m-Oxystyrol.*** *B.* Aus m-Aminostyrol (KOMPPA, *B.* 26, 677). — Oel. Siedep.: 114—116° bei 16 mm.

3. ***p-Vinylphenol.*** **Methyläther** $C_9H_{10}O = C_8H_7O.CH_3$. *B.* Aus dem Additionsprodukte von HJ an p-Methoxyphenylakrylsäure und Soda (PERKIN). — Siedep.: 204—205°; spec. Gew. = 1,0029 bei 15°, = 0,9956 bei 30°.

1²-Bromvinylanisol $C_9H_9BrO = CHBr:CH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Behandeln von Dibrom-p-Hydrocumarsäure mit wässeriger Kalilauge (EIGEL, *B.* 20, 2537). $CH_3O.C_6H_4.$

$CHBr.CHBr.CO_2H = C_9H_9BrO + CO_2 + HBr$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3-Nitrovinylphenol-Methyläther $C_9H_9NO_3 = CH_2:CH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *B.* Entsteht, neben m-Nitrocumarmethyläthersäure und der Dinitroverbindung (s. unten), beim Nitriren von p-Cumarmethyläthersäure (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 368). Man verdunstet die Chloroformlösung der beiden Nitroderivate. — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von $KMnO_4$-Lösung zu m-Nitroanissäure oxydirt.

1²-Dinitrovinylphenol-Methyläther $C_9H_8N_2O_5 = CH(NO_2):CH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *B.* Siehe das Mononitroderivat (E., GR., *A.* 243, 369). Wird vom Mononitroderivat durch Ausschütteln mit $CHCl_3$ getrennt. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol, Benzol und besonders $CHCl_3$ schwerer löslich als das Monoderivat.

2. Allylphenole $C_9H_{10}O = C_3H_5.C_6H_4.OH$.

1. ***o-Allylphenol.*** **Methyläther** $C_{10}H_{12}O = C_9H_9O.CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Additionsproduktes von HJ an die o-Säure $CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$ mit Soda (PERKIN). — Siedep.: 222—223°; spec. Gew. = 0,9972 bei 15°, = 0,9884 bei 30°.

2. ***Chavicol, 1²-Propenylphenol (4)*** $CH_2:CH.CH_2.C_6H_4.OH$. *V.* Findet sich, neben Terpenen, im ätherischen Betelöle (aus den Blättern von Chavica Betle, *Miq.*, Java, Ostindien) (EYKMAN, *B.* 22, 2739). — Bleibt bei —25° flüssig. Siedep.: 237°; spec. Gew. = 1,041 bei 13°. Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Die wässerige Lösung wird durch einen Tropfen $FeCl_3$ blau gefärbt. Bei der Oxydation des Methyläthers durch $KMnO_4$ entsteht Anissäure.

Methyläther $C_{10}H_{12}O = C_9H_9.OCH_3$. Bleibt bei —25° flüssig. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 0,967 bei 26° (EYKMAN). Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Geht durch Destillation mit alkoholischem Kali in Anethol über. Mol. Verbrennungswärme = 1335,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415).

Derselbe (?) ***Methyläther*** entsteht beim Behandeln des Additionsproduktes von HJ an die p-Säure $CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$ mit Soda (PERKIN). — Siedep.: 232°; spec. Gew. = 0,9852 bei 30°.

Esdragol $C_9H_9O.CH_3$. *V.* Im Esdragonöle (GRIMAUX, *Bl.* [3] 11, 34). — Flüssig. Siedep.: 215—216° (kor.); spec. Gew. = 0,946 bei 7°. Geht, bei eintägigem Kochen mit (3—4 Vol.) koncentrirter alkoholischer Kalilauge, in Anethol über.

Aethyläther $C_{11}H_{14}O = C_9H_9O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 232°; spec. Gew. = 0,955 bei 15° (E.). Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862.

3. ***p-Anol*** $CH_3.CH:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen von (10 Thln.) Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ mit (8 Thln.) Aetzkali auf 200—230° (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 88). — Blättchen. Schmelzp.: 93°. Destillirt unter Zersetzung bei 250°. Beim Stehen einer Lösung von Anol an der Luft wandelt es sich in ein braunes Oel um. Dasselbe erfolgt beim Erwärmen von Anol mit verdünnten Säuren. Löst sich in Kali und wird daraus durch Säuren, in der Kälte, unverändert gefällt.

Methyläther (Anethol, Anisstearopten) $C_{10}H_{12}O = C_9H_9.OCH_3$. *V.* Neben wenig eines Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$, im Anisöl (durch Destillation der zerstofsenen Samen von Pimpinella Anisum mit Wasser, in Südrussland bereitet. Ausbeute 2—3 % Oel). Sternanisöl (aus dem Samen von Illicium anisatum) besteht zu $^4/_5$ aus Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 58). Fenchelöl (aus dem Fenchel, d. h. den Früchten von Anethum Foeniculum *Linné*) hält, neben Anethol, eine gröfsere Menge Terpen als das Anisöl (CAHOURS, *A.* 41, 75). — *B.* Beim Erhitzen von p-Methoxyphenylcrotonsäure (PERKIN, *J.* 1877, 382). $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_{10}H_{12}O$. Bei der Destillation von Chavikolmethyläther (EYKMAN, *B.* 23, 859) oder Esdragol (GRIMAUX, *Bl.* [3] 11, 35) mit alkoholischer Kalilauge. — Blätter. Schmelzp.: 21,6° (LANDOLT, *Ph. Ch.* 4, 360). Siedep.: 232°; spec. Gew. = 0,989 bei 28° (SCHLUN, KRAUT, *J.* 1863, 552). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei $t^0 = 0,9887 - 0,0010125.(t-21,3) - 0,0_41027.(t-21,3^0)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 261). Siedep.: 233—233,5° (i. D.) bei 751,1 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,99132 bei 14,9°/4°; = 0,98556 bei 21,6°/4°; = 0,97595 bei 34°/4°; = 0,94041 bei 77,3°/4°. Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Mol.-Verbrennungswärme = 1342,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84; GLADSTONE, *Soc.* 49, 623. Optisch inaktiv. Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Wandelt sich, an der Sonne, in Photoanethol um. Nimmt N_2O_3 auf unter Bildung von Diisonitrosoanetholperoxyd $C_{10}H_{10}N_2O_3$. Geht beim Behandeln mit koncentrirter Schwefelsäure, mit Jod, Chlorzinn oder Antimonchlorid in das isomere

Anisoïn über. Mit Chlorzink entsteht das isomere Metanethol. PCl_5 erzeugt Chloranethol. Beim Erhitzen mit festem Kali auf 200—230° werden p-Oxybenzoësäure und Anol $C_9H_{10}O$ gebildet (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 88). Zerfällt, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°), in Methyljodid und ein Harz (LADENBURG, LEVERKUS, *A.* 141, 260). Erhitzt man mit Jodwasserstoffsäure auf 260°, so entstehen Oktylen (Siedep.: 150°) oder der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ (Siedep.: 210—212°) (LANDOLPH, *B.* 9, 725). Fluorbor wandelt das Anethol, in der Kälte, in ein gelbes Harz um. Wirkt das Fluorbor auf kochendes Anethol, so bilden sich Anisol und eine bei 225° siedende Flüssigkeit $C_{11}H_{16}O$ (LANDOLPH, *Bl.* 30, 517). Beim Behandeln von Anethol mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Anissäure, mit verdünnter Salpetersäure werden Anisaldehyd und der Körper $C_{10}H_{16}O$ erhalten. Mit Chamäleonlösung entstehen Methoxyphenylglyoxylsäure $CH_3O.C_6H_4.CO.CO_2H$ und Anissäure.

Polymere Modifikationen des Anethols. 1. ***Photoanethol*** $C_{10}H_{12}O$. *B.* Bei 3 Monate langem Stehen von Anethol an der Sonne (VARDA, *G.* 21, 183). Man destillirt das Produkt, wobei zunächst unverändertes Anethol übergeht. Bei 280° unterbricht man die Destillation und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus kochendem Alkohol (von 84 %) um. — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmelzp.: 207°. Wenig löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. 100 Thle. $CHCl_3$ lösen bei 25° 0,6 Thle. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, aber sublimirbar. Geruchlos und geschmacklos. Liefert mit m-Nitrobenzaldehyd (+ H_2SO_4) dasselbe Produkt wie Anethol.

2. ***Anisoïn*** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *B.* Beim Schütteln von Anisöl mit kleinen Quantitäten koncentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäure (CAHOURS, *A.* 41, 63); bei der Einwirkung von $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ (GERHARDT, *J. pr.* 36, 267), einer Lösung von Jod in Jodkalium (RHODIUS, *A.* 65, 230) oder von Benzoylchlorid (UELSMANN, KRAUT, *J. pr.* 77, 490) auf Anethol. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140—145°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien nicht verändert. Zerfällt bei der Destillation in flüssiges Metanethol und Isanethol (KRAUT, SCHLUN, *J.* 1863, 522).

Dinitroanisoïn $[C_{10}H_{10}(NO_2)_2O]_x$. *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 73) oder Anisoïn (KRAUT, *Gm.* 7, 207). — Pulver. Entwickelt, beim Kochen mit koncentrirten kaustischen Alkalien, viel Ammoniak.

3. ***Metanethol*** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *B.* Beim Eintröpfeln von Anethol auf geschmolzenes Chlorzink (GERHARDT, *J. pr.* 36, 267). — *D.* Man mischt 1 Thl. Anethol mit $3^1/_2$ Thln. Chlorzink, erhitzt das Gemenge 2—3 Minuten lang, bis eine Destillation beginnt, und leitet dann überhitzten Wasserdampf ein. Das krystallinische Destillat zerreibt man mit Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, und krystallisirt es aus Eisessig oder Aether um (PERRENOUD, *A.* 187, 68). — Sehr dünne Nadeln. Schmelzp.: 132°; siedet unter theilweiser Zersetzung über 300° (P.). Sublimirt bei 115—120°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Aether und noch weniger in kaltem Alkohol; leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, CS_2, sehr leicht in kochendem Eisessig. Mit Chromsäuregemisch entsteht nur Essigsäure.

Metanetholsulfonsäure $C_{10}H_{11}O.SO_3H$. *B.* Beim Lösen von 1 Thl. Metanethol in 4—6 Thln. kalter, koncentrirter Schwefelsäure (PERRENOUD, *A.* 187, 73). — $Ca(C_{10}H_{11}O.SO_3)_2 + H_2O$. Grofse, rechteckige Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dicke Säulen. Reichlich löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_{11}O.SO_2Cl$. Dicke Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 182—183° (PERRENOUD). Leicht löslich in Aether, Eisessig und Chloroform.

4. ***Flüssiges Metanethol*** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *B.* Bei der Destillation von Anisoïn (SCHLUN, KRAUT, *J.* 1863, 552; vgl. GERHARDT, *J. pr.* 36, 272); bei der Destillation von Anethol mit Chlorzink (GERHARDT). — Siedep.: 232,5°; spec. Gew. = 0,9706 bei 18° (SCH., K.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht, beim Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure, in Anisoïn über. Wandelt sich beim Erhitzen auf 320° theilweise in Isanethol um.

Sulfonsäure $C_{10}H_{11}O.SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von flüssigem Metanethol in koncentrirter Schwefelsäure; bleibt die Lösung von 1 Thl. Anethol in 3—4 Thln. koncentrirter Schwefelsäure 24 Stunden lang kalt stehen, und setzt man hierauf Wasser zu, so fällt Anisoïn aus, während Anetholsulfonsäure gelöst bleibt (GERHARDT, *J. pr.* 36, 275). — $Ba(C_{10}H_{11}O.SO_3)_2 + H_2O$. Amorph, gummiartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Bleisalz ist ebenfalls amorph und in Wasser sehr löslich.

5. ***Isanethol*** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Anisoïn. Wird das Produkt mit Wasser destillirt, so bleibt Isanethol zurück, während flüssiges Metanethol übergeht (KRAUT, SCHLUN). — Hellgelb, dickflüssig. Bleibt bei 380° unverändert. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Geht, mit koncentrirter Schwefelsäure in Be-

rührung, in Anisoïn über. Alkoholisches Kali wirkt weder auf Isanethol, noch auf flüssiges Metanethol ein.

Additionsprodukte des Anethols. $C_{10}H_{12}O.HCl$. *B.* Beim Sättigen von Anethol mit Salzsäuregas (CAHOURS, *A.* 41, 60).

$C_{10}H_{12}O.NOCl$. *B.* Beim Einleiten von NOCl in abgekühltes Anethol (TÖNNIES, *B.* 12, 169), das mit $CHCl_3$ verdünnt ist (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 65, 330). — Schmilzt bei 127° unter Zersetzung. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Geht, bei der Reduktion, in eine Base $CH_3O.C_6H_4.C_3H_6.NH_2$ über.

Bromid $C_{10}H_{12}O.Br_2 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer kaltgehaltenen, ätherischen Lösung von Anethol mit Brom (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 94). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 65°. Unlöslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Pikrat $C_{10}H_{12}O.C_6H_3N_3O_7$. Karminrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60° (AMPOLA, *G.* 24 [1] 432).

Anetholhydrüre. a. **Anetholhydrür** $C_{10}H_{14}O$. *B.* Anethol, bei Siedehitze mit Fluorbor behandelt, spaltet sich in Anetholhydrür, Anisol und Kohle (LANDOLPH, *B.* 13, 145). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Riecht campherartig. Siedep.: 220°.

b. **Aniscampher** $C_{10}H_{16}O$. *B.* Entsteht, neben Anisaldehyd, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anethol (LANDOLPH, *B.* 13, 145). — Siedep.: 190—193°. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch in Anissäure übergeführt.

c. **Anetholhexahydrür** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Entsteht, neben einer Säure, bei längerem Erhitzen von Aniscampher $C_{10}H_{16}O$ mit alkoholischer Kalilauge im Rohr (LANDOLPH, *B.* 13, 146). — Krystallisirt bei 0° in langen, feinen Nadeln, die bei 18—19° schmelzen. Siedep.: 198°. Unlöslich in Kalilauge.

Anethol und alkoholisches Kali. Beim Erhitzen von Anethol mit alkoholischem Kali auf 185° entstehen zwei Produkte, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist (LANDOLPH, *B.* 13, 147).

a. $C_{16}H_{18}O_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 87°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Essigsäureanhydrid das syrupartige Diacetat $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_3$.

b. $C_{14}H_{16}O_2$. Durch längere Behandlung mit alkoholischem Kali geht der Körper $C_{16}H_{18}O_3$ völlig in $C_{14}H_{16}O_2$ über. — Harzartig. Schmelzp.: 65°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Acetat $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{15}(C_2H_3O)O_2$. Rothgelbes Harz. Schmelzp.: 40°.

Chloranethol $C_{10}H_{11}ClO$. *B.* Beim Vermischen von Anethol mit PCl_5 (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 90). — Erstarrt in niederer Temperatur und schmilzt bei 6°. Siedep.: 258°; spec. Gew. = 1,1154 bei 0°. Giebt, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, eine bei 235—245° siedende Verbindung $C_{10}H_{10}O$ und über 300° siedende Antheile. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit Kalium- oder Silberacetat, ein Acetat darzustellen. Beim Erhitzen von Chloranethol mit Silberacetat auf 250° wird Anissäure gebildet.

Nach LANDOLPH (*B.* 9, 351) siedet das Chloranethol (aus Anethol und PCl_5) bei 228 bis 230° und erstarrt bei 3°; spec. Gew. = 1,191 bei 20°. Von alkoholischem Kali wird es in einen bei 268—270° siedenden, flüssigen, in Kalilauge löslichen Körper $C_{16}H_{20}O_3$ und in ein anderes, in Kalilauge sehr schwer lösliches, flüssiges Produkt übergeführt (LANDOLPH, *B.* 13, 148).

Trichloranethol $C_{10}H_9Cl_3O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 62). — Syrup. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

Tribromanethol $C_{10}H_9Br_3O$. *B.* Beim Uebergiefsen von Anethol mit Brom (CAHOURS, *A.* 41, 60). — Grofse Krystalle. Etwas löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Diisonitrosoanethol $C_{10}H_{12}N_2O_3$. a. ***α*-Derivat** $CH_3O.C_6H_4.C\text{———}C.CH_3$ (N.OH OH.N). *B.* Eine warme alkoholische Lösung von Diisonitrosoanetholperoxyd wird mit Zinkstaub vermischt und dann, unter Umschütteln, 2 Mol. Eisessig zugetropft (BOERIS, *G.* 23 [2] 177). Man verjagt den Alkohol, kocht den Rückstand mit Benzol aus, löst ihn dann in Essigäther und fällt die Lösung durch Ligroïn. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 125°. Wandelt sich, bei längerem Schmelzen, in das *β*-Derivat um. Wird von rothem Blutlaugensalz (+ Kali) in Diisonitrosoanetholperoxyd übergeführt.

Diacetat $C_{14}H_{16}N_2O_5 = CH_3O.C_9H_7(NO.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89° (BOERIS). Liefert, bei mehrstündigem Stehen mit Kalilauge, oder beim Kochen mit Alkohol, das Anhydrid $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Wird von rothem Blutlaugensalz (und Kali) zu Diisonitrosoanetholperoxyd oxydirt.

b. *β-Derivat* $CH_3O.C_6H_4.C$ — $C.CH_3$. *B.* Man erhitzt das *α*-Derivat auf 125°, bis
OH.N̈ OH.N̈
es erstarrt (Boeris, *G.* 23 [2] 182). Schmilzt gegen 206° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol. Mit rothem Blutlaugensalz (+ Kali) entsteht Diisonitrosoanetholperoxyd.

Diacetat $C_{14}H_{16}N_2O_5 = CH_3O.C_9H_7(N.OC_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (B.). Liefert, bei längerem Kochen mit Alkohol, *β*-Diisonitrosoanethol.

Anhydrid $C_{10}H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.C$ — $C.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diiso-
N̈.O.N̈
nitrosoanetholperoxyd mit Sn + HCl (Boeris, *G.* 23 [2] 186). Beim Kochen von *α*-Diisonitrosoanetholdiacetat mit Kalilauge oder Alkohol (Boeris). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°.

Diisonitrosoanetholperoxyd $C_{10}H_{10}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C$ — $C.CH_3$. *B.* Man
N̈.O.O.N̈
tröpfelt eine konc. Lösung von $NaNO_2$ in die Lösung von 1 Thl. Anethol in 2 Thln. Eisessig (Tönnies, *B.* 13, 1845). Den nach einigen Stunden gefällten Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol um (Boeris, *G.* 23 [2] 173). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die sich in Vitriolöl, mit rother Farbe, lösen. Wird aus der Lösung in Essigsäure, durch Wasser, in farblosen Nadeln gefällt, die sich in Vitriolöl mit gelber Farbe lösen. Schmelzpunkt: 97°. Wird von Chromsäuregemisch und kalten, wässerigen Alkalien nicht angegriffen. Wird von alkoholischer Kalilauge in eine isomere Verbindung umgewandelt, die sich in Alkalicarbonaten leicht löst. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) zu *α*-Diisonitrosoanethol $C_{10}H_{12}N_2O_3$ reducirt. Wit Sn + HCl entsteht Diisonitrosoanetholanhydrid $C_{10}H_{10}N_2O_2$.

Diisonitrosobromanethol $C_{10}H_{11}BrN_2O_3$. a. *α-Derivat* $CH_3O.C_6H_4Br.C$ — $C.CH_3$.
N̈.OH OH.N̈
B. Beim Behandeln von 5 g Diisonitrosobromanetholperoxyd mit Zinkstaub und 2,1 g Eisessig (Boeris, *G.* 23 [2] 189). — Kleine Prismen (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 143—144°. Liefert, mit rothem Blutlaugensalz + Kali, das Peroxyd $C_{10}H_9BrN_2O_3$.

Diacetat $C_{14}H_{15}BrN_2O_5 = CH_3O.C_9H_6BrN(O.C_2H_3O)_2$. Krusten (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 101—102° (B.). Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Stehen der Lösungen, bald in Essigsäure und das Anhydrid $C_{10}H_9BrN_2O_2$.

b. *β-Derivat* $CH_3O.C_6H_3Br.C$ — $C.CH_3$. *B.* Bei längerem Schmelzen des *α*-Deri-
OH.N̈ OH.N̈
vates (Boeries). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Diacetat $C_{10}H_9BrN_2O(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—131° (B.).

Anhydrid $C_{10}H_9BrN_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Diisonitrosoanetholanhydrid mit Brom (Boeris, *G.* 23 [2] 188). Beim Behandeln von Diisonitrosobromanetholperoxyd mit Sn + HCl (B.). Beim Stehen der Lösungen von *α*-Diisonitrosobromanetholdiacetat (B.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°.

N.O.O.N
Diisonitrosobromanetholperoxyd $C_{10}H_9BrN_2O_3 = CH_3O.C_6H_3Br.C$ — $C.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung des Peroxydes $C_{10}H_{10}N_2O_3$ mit Brom (Boeris, *G.* 23 [2] 176). Beim Behandeln von *α*- oder *β*-Diisonitrosobromanethol mit rothem Blutlaugensalz + Kalilauge (B.). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Wenig löslich in Alkohol.

Diisonitrosonitroanetholanhydrid $C_{10}H_9N_3O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C$ — $C.CH_3$. *B.*
N̈.O.N̈
Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Diisonitrosoanetholanhydrid in 10 Thle. HNO_3 (spec. Gew. = 1,45) (Boeris, *G.* 23 [2] 187). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98 bis 99°. Leicht löslich in Essigäther.

Diisonitrosonitroanetholperoxyd $C_{10}H_9N_3O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_3H_3N_2O_2$. *B.* Durch Auflösen des Peroxydes $C_{10}H_{10}N_2O_3$ in HNO_3 (spec. Gew. = 1,45 (Boeris, *G.* 23 [2] 175). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°.

Thianisoïnsäure $C_{10}H_{14}SO_4 + 2H_2O$. *B.* Man erhitzt Anisöl eine Stunde lang mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), destillirt das gebildete Oel für sich und schüttelt das Destillat mit Natriumdisulfit und etwas Alkohol. Hierdurch scheidet sich das Salz $C_{10}H_{13}SO_4.Na$ ab. Dieses Salz entsteht nicht durch Behandeln von Anethol mit $NaHSO_3$ (Städeler, Wächter, *A.* 116, 161; vgl. Limpricht, *A.* 97, 365). — Die freie Säure bildet eine krystallinische Masse. Schmilzt unter 100° und verliert bei 100° das Krystallwasser.

Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr beständig. — $NH_4.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Warzenförmig vereinigte Blättchen. Löslich in 6,5 Thln. kalten Wassers, sehr wenig in kaltem Weingeist, reichlich in kochendem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Löslich in 12 Thln. kalten Wassers; wenig löslich in kochendem Alkohol. Krystallisirt unverändert aus heifser, verdünnter Salzsäure. — $Ag.\bar{A}$. Warzen. Leicht löslich in Wasser (L.).

3. Phenole $C_{10}H_{12}O$.

1. ***o-Butenylphenol*** $C_4H_7.C_6H_4.OH$. **Methyläther** $C_{11}H_{14}O = C_{10}H_{11}O.CH_3$. *B.* Aus dem Additionsprodukt von HJ an die Säure $CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$ und Soda (PERKIN, *B.* 11, 515). — Siedep.: 232—234°; spec. Gew. = 0,9740 bei 30°.

2. ***p-Butenylphenol*** $C_4H_7.C_6H_4.OH$. **Methyläther** $C_{11}H_{14}O = C_{10}H_{11}O.CH_3$. *D.* Wie die o-Verbindung (PERKIN, *J.* 1877, 383). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 242 bis 245°; spec. Gew. = 0,9733 bei 30°.

3. ***o-Isobutenylphenol*** $C_4H_7.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von 30 Thln. Salicylaldehyd mit 45 Thln. Isobuttersäureanhydrid und 22 Thln. Natriumisobutyrat auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 143). — Siedep.: 223—225°; spec. Gew. = 1,0171.

4. ***p-Isobutenylphenol*** $C_4H_7.C_6H_4.OH$. *B.* Aus p-Oxybenzoëaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat (PERKIN, *Soc.* 35, 145). — Krystallisirt im Kältegemisch. Siedep.: 230—235°.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = C_{10}H_{11}O.CH_3$. *D.* Aus Anisaldehyd, Isobuttersäure und Natriumisobutyrat (PERKIN). — Krystalle. Schmelzp.: 8,5—9°; Siedep.: 236—237°. Giebt bei der Oxydation Anissäure und Essigsäure.

5. ***Ar-α-Tetrahydronaphtol*** $OH.C_6H_3\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}$. *D.* Man trägt 1 Mol. α-Tetrahydronaphtylamin in (etwas über 1 Mol.) stark verdünnte, gekühlte Schwefelsäure ein und versetzt tropfenweise mit (1 Mol.) verdünnte $NaNO_2$-Lösung, wobei die Temperatur auf 2—3° zu halten ist. Man setzt, nach halbstündigem Stehenlassen, noch etwas Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) hinzu, kocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht, und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünntem Natron gelöst und durch CO_2 das Tetrahydronaphtol gefällt (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1893). Durch Reduktion einer siedenden Lösung von (10 g) α-Naphtol in Fuselöl mit (20 g) Natrium (BAMBERGER, BORDT, *B.* 23, 215). — Grofse, silberweifse, monokline (JÜRGENSEN, *B.* 21, 1893) Tafeln. Schmelzp.: 68,5—69°; Siedep.: 264,5—265° bei 705 mm. Aeufserst leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in heifsem Wasser. Verhält sich im Allgemeinen mehr wie Phenol und weniger wie Naphtol.

Aethyläther $C_{12}H_{16}O = C_{10}H_{11}O.C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphtoläthyläther mit Natrium und Fuselöl (BAMBERGER, BORDT, *B.* 23, 217). — Zähes Oel. Siedep.: 259° bei 705 mm.

1,5-Tetrahydroaminonaphtol $C_{10}H_{13}NO = OH.C_6H_3\langle{CH(NH_2).CH_2 \atop CH_2 \quad\quad CH_2}$. *B.* Beim Behandeln von 1,5-Tetrahydronaphtylendiamin $NH_2.C_6H_3.C_4H_7.NH_2$ mit salpetriger Säure (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 960). — Scharf ammoniakalisch riechendes Oel. Unlöslich in wässerigen Alkalien. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Lange, glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220°.

Diacetat $C_{14}H_{17}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_{10}.OC_2H_3O$. Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 151—151,5° (BAMBERGER, BAMMANN). Fast unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol.

6. ***Ac-β-Tetrahydronaphtol*** $C_6H_4\langle{CH_2.CH.OH \atop CH_2.CH_2}$. *B.* Man trägt in eine fortwährend siedend erhaltene Lösung von (10 g) käuflichem β-Naphtol in (200 g) Fuselöl, (20 g) Natrium, in Portionen (von 4—5 g) ein (BAMBERGEB, LODTER, *B* 23, 205). Ist alles Natrium gelöst, so giefst man die heifse Lösung in Wasser, hebt die Fuselölschicht ab, wäscht sie mit Natronlauge, dann mit Wasser und zuletzt mit verdünnter Salzsäure. Man destillirt das Fuselöl ab und setzt, sobald die Temperatur auf 150—160° gestiegen ist, die Destillation im Vakuum fort. Die bei 40 mm zwischen 150—205° übergehende Fraktion übergiefst man mit Natronlauge (von 5%) und leitet Wasserdampf hindurch, wobei ac-Tetrahydronaphtol überdestillirt. Das Destillat schüttelt man mit Aether, um beigemengtes ar-Tetrahydronaphtol zu entfernen, übergiefst das dadurch extrahirte Oel mit etwas Wasser und fügt eine Lösung von diazobenzol-p-sulfonsaurem Natrium hinzu, solange dadurch noch eine Färbung hervorgerufen wird. Aether nimmt nun nur noch

ac-Tetrahydronaphtol auf. — Zähes Oel. Siedep.: 264° bei 716 mm; 176,5—178° bei 53 mm. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit festem Kali erfolgt Spaltung in Dihydronaphtalin $C_{10}H_{10}$ und H_2O.

Acetat $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3.CO_2.C_{10}H_{11}$. Aeufsert zähes Oel. Siedep.: 169° bei 34 mm (B., L., *B.* 23, 209). Zerfällt, beim Destilliren an der Luft, in Dihydronaphtalin und Essigsäure.

Ac-β-Tetrahydronaphtylkohlensäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_{11}O.CO_2H$. *B.* Man leitet CO_2 auf, unter Aether befindliches, ac-β-Tetrahydronaphtolnatrium (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 207). — $Na.C_{11}H_{11}O_3$. Gelatinös. Unbeständig.

Ac-β-Tetrahydronaphtylphenylurethan $C_{17}H_{17}NO_2 = C_6H_5.NH.CO_2.C_{10}H_{11}$. *B.* Beim Stehen von Phenylcarbonimid mit (2 g) ac-β-Tetrahydronaphtol (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 211). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°.

Ac-β-Tetrahydronaphtylxanthogensäure $C_{11}H_{12}S_2O = C_{10}H_{11}O.CS.SH$. *B.* Aus ac-β-Tetrahydronaphtolnatrium und CS_2 (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 211). — $Cu.C_{11}H_{11}S_2O$. Hellgelbe Krystallkrusten (aus CS_2).

7. ***Ac-Tetrahydro-β-Naphtol*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.C.CH{:}C.OH \\ CH_2.CH_2.C.CH{:}CH \end{matrix}$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben dem isomeren ac-Derivat, beim Behandeln von β-Naphtol mit siedendem Fuselöl und Natrium (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 23, 885). Leitet man Wasserdampf in die Lösung der beiden Isomeren in Natronlauge, so verflüchtigt sich nur das ac-Derivat. Entsteht auch beim Behandeln von ar-Tetrahydro-β-Naphtylamin mit salpetriger Säure (B., K., *B.* 23, 884). — Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 58°; Siedep.: 275° (i. D.) bei 707 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Verhält sich im Allgemeinen mehr wie Naphtol und weniger wie Phenol.

Chlortetrahydronaphtenol $C_{10}H_{11}ClO = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CHCl \\ CH_2.CH.OH \end{matrix}$. *B.* Aus Tetrahydronaphtendiol $C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CH.OH \\ CH_2.CH.OH \end{matrix}$ und Salzsäuregas, in der Wärme, oder besser aus Dihydronaphtalin und HClO (BAMBERGER, LODTER, *B.* 26, 1835). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 117,5°. Sublimirt schon bei 100°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Alkalien erzeugen das Oxyd $C_{10}H_{10}O_4$, bei längerer Einwirkung Dihydro-β-Naphtol $C_{10}H_9.OH$.

Das **Acetat** schmilzt bei 47°; — Das **Benzoat** bei 64—65°.

Aminotetrahydronaphtenol $C_{10}H_{13}NO = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CH.OH \\ CH_2.CH.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Chlortetrahydronaphtenol und Phtalimid (BAMBERGER, DEICKE, *B.* 26, 1838). — Mit Wasserdämpfen flüchtig. Oel. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 265°; — das Phtalimidderivat bei 217—218°.

Dioxytetrahydronaphtylamin $C_{20}H_{23}NO_2 = \left(C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CH.OH \\ CH_2.CH \end{matrix}\right)_2NH$. Lange Prismen. Schmelzp.: 165—166° (BAMBERGER, DEICKE). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Ligroïn.

Dimethylaminotetrahydronaphtenol $C_{12}H_{17}NO = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CH.OH \\ CH_2.CH.N(CH_3)_2 \end{matrix}$. Oel. Siedep.: 183° bei 27 mm (BAMBERGER, DEICKE). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Trimethylammonioltetrahydronaphtenol $C_{13}H_{21}NO_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CH\,OH \\ CH_2.CH.N(CH_3)_3.OH \end{matrix}$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol (B., D.). Zieht CO_2 an.

Diäthylaminotetrahydronaphtenol $C_{14}H_{21}NO = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CH.OH \\ CH_2.CH.N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$. Stark basisches Oel. Siedep.: 202° bei 38 mm (BAMBERGER, DEICKE).

Aethylenaminotetrahydronaphtenol $C_{22}H_{28}N_2O_2 = \left(C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CH.OH \\ CH_2.CH.NH \end{matrix}\right)_2C_2H_4$. Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 201° (BAMBERGER, DEICKE). Schwer löslich in Aether.

Piperidyltetrahydronaphtenol $C_{15}H_{21}NO = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CH.OH \\ CH_2.CH.N.C_5H_{10} \end{matrix}$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 46—48° (BAMBERGER, LODTER, *B.* 26, 1837). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

4. Hydrodimethylnaphtol $C_{12}H_{14}O = (CH_3)_2.C_{10}H_7.OH$. *B.* Entsteht, neben Propionsäure, Hydrodimethylnaphtolpropionat u. a. Körpern, beim Erhitzen von santoniger Säure

auf 300—360° (CANNIZZARO, *G.* 13, 390). $C_{15}H_{20}O_3 = C_3H_6O_2 + C_{12}H_{14}O$. — *D.* Das erhaltene Destillat wird mit Soda gewaschen und dann mit Kalilauge geschüttelt, wobei Hydrodimethylnaphtol und Dimethylnaphtol in Lösung gehen. Ungelöst bleibt Hydrodimethylnaphtolpropionat, das man durch alkoholisches Kali verseift. Die alkalische Lösung von Hydrodimethylnaphtol und Dimethylnaphtol wird mit CO_2 behandelt und der Niederschlag wiederholt aus wässerigem Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. Hydrodimethylnaphtol ist in Ligroïn leichter löslich als Dimethylnaphtol. — Lange, sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Schwefelphosphor in α-Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$ umgewandelt. Liefert, beim Erhitzen mit Schwefel, Dimethylnaphtol $C_{12}H_{12}O$ (?).

F. Phenole $C_nH_{2n-10}O$.

I. Aethinylphenol $C_8H_6O = CH:C.C_6H_4.OH$.

1. ***o-Aethinylphenol.*** o-Acetylenphenetol (o-Aethoxylphenylacetylen) $C_{10}H_{10}O = CH:C.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Cumariläthyläthersäure mit Wasser auf 140—150° (FITTIG, CLAUS, *A.* 269, 13). — $Ag.C_{10}H_9O$. Asbestähnliche Krystalle.

2. ***p-Aethinylphenol.*** p-Acetylenbromanisol $C_9H_7BrO = CH:C.C_6H_3Br.OCH_3$. *B.* Beim Behandeln von Tribrom-p-Hydrocumarsäure mit Kalilauge (von 30%) (EIGEL, *B.* 20, 2538). $CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H = C_9H_7BrO + CO_2 + 2HBr$. — Blättchen. Schmelzp.: 75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fällt eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung grünlichgelb.

2. Dihydro-β-Naphtol $C_{10}H_{10}O = C_6H_4\langle{CH_2.CH.OH \atop CH:CH}$. *B.* Bei längerem Behandeln von Chlortetrahydronaphtenol $C_6H_4\langle{CH_2.CHCl \atop CH_2.CH.OH}$ mit Alkalien (BAMBERGER, LODTER, *B.* 26, 1839). — Siedep.: 162—168° bei 28 mm. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Mineralsäuren sofort in Wasser und Naphtalin zerlegt. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ entstehen Tetrahydronaphten-1,3-Diol $C_{10}H_{12}O_2$ und Dihydroisocumarincarbonsäure $C_{10}H_8O_4$.

G. Phenole $C_nH_{2n-12}O$.

Naphtol, Naphtenol $C_{10}H_8O = C_{10}H_7.OH$.

1. *α-**Naphtol.*** *V.* Im Steinkohlentheer (K. SCHULZE, *A.* 227, 150). — *B.* Beim Behandeln von α-Naphtylamin mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 460). Beim Schmelzen von α-Naphtalinsulfonsäure mit Aetzkali (ELLER, *A.* 152, 275). Bei 5—10 Minuten langem Kochen von Isophenylcrotonsäure (FITTIG, H. ERDMANN, *A.* 227, 242). $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H = H_2O + C_{10}H_8O$. — Glänzende Nadeln. Monokline Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369; NEGRI, *G.* 23 [2] 380). Schmelzp.: 94°; Siedep.: 278—280° (SCHÄFFER, *A.* 152, 281). Schmelzp.: 96° (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 216). Spec. Gew. = 1,224 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Spec. Gew. = 1,09539 bei 98,7°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84; vgl. KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *B.* 24, 2030. Neutralisationswärme durch Natron = 3,04 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 203). Wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Ein Fichtenspan, in die wässerige Lösung von α-Naphtol und dann in Salzsäure getaucht, färbt sich an der Sonne sehr bald grün. Geht, beim Kochen an der Luft, in α-Dinaphtylenoxyd $(C_{10}H_6)_2O$ über; aber auch beim Erhitzen von α-Naphtol im Rohr auf 350—400° entsteht dieser Körper, neben Naphtalin u. a. Körpern (MERZ, WEITH, *B.* 14, 196). Verbindet sich, in hoher Temperatur, viel schwerer mit NH_3 (zu α-Naphtylamin) als β-Naphtol. Auch mit Anilinchlorcalcium entsteht viel weniger Phenylnaphtylamin als mit β-Naphtol (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2344). Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 270° wird wesentlich α-Acetnaphtalid gebildet (CALM, *B.* 15, 615). Mit Ammoniumformiat entstehen, bei 250°, CO und Naphtylamin. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° oder beim Kochen mit mäfsig starker Schwefelsäure, Naphtyläther $(C_{10}H_7)_2O$. Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, eisessigsaure Naphtollösung entstehen Dichlornaphtol, Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$ (s. α-Naphtochinon) und Pentachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_5O$. In der wässerigen Lösung von α-Naphtol erzeugt Chlorkalk

eine tief dunkelviolette Färbung. Beim Kochen mit $KClO_3$ und HCl wird Dichlornaphtochinon gebildet (Darmstädter, Wichelhaus, *A.* 152, 301). Mit PCl_5 entsteht, bei höchstens 100°, Trinaphtylphosphat und bei 150° (und überschüssigem PCl_5) α-Chlornaphtalin (Oehler, *B.* 15, 312). Eisenchlorid scheidet aus wässeriger Naphtollösung violette Flocken ab, wobei Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ gebildet wird. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu der Säure $C_{20}H_{14}O_8$ und zu Phenylglyoxylcarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CO_2H$ oxydirt. Liefert mit Fuselöl und Natrium nur ar-Tetrahydronaphtol. Beim Erhitzen von α-Naphtol mit Oxalsäure und Vitriolöl entsteht das Anhydrid der Säure $C_{22}H_{14}O_3$. Das Aluminiumsalz $Al(OC_{10}H_7)_3$ (Darstellung wie bei $Al(OC_2H_5)_3$ (s. I. 228) zerfällt bei der Destillation in Al_2O_3, Naphtalin, Isodinaphtyl und Krystalle $C_{20}H_{14}O$ (?) (Gladstone, Tribe, *Soc.* 41, 16). Beim Eintragen von Schwefelsäure in eine essigsaure Naphtollösung entstehen Naphtolsulfonsäure und α-Acetylnaphtol $CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus 1 Mol. Acetaldehyd und 2 Mol. α-Naphtol entsteht das in Alkalien leicht lösliche **Aethylidendinaphtol** $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3.CH(C_{10}H_6.OH)_2$ (Claus, Trainer, *B.* 19, 3010). Giebt mit $CHCl_3$ und Kali dieselbe Reaktion wie β-Naphtol. Geht, innerlich eingenommen, in den Harn gröfstentheils als α-Naphtolglykuronsäure $C_{16}H_{16}O_7$ über; daneben entsteht wenig α-Naphtolschwefelsäure.

Quantitative Bestimmung von α- (oder β-) Naphtol. Man erhitzt, im verstöpselten Gefäfse, mit $^1/_{20}$-Normalpikrinsäurelösung und titrirt die überschüssige Pikrinsäure mit $^1/_{10}$-Normalbarytlösung (und Lakmoïd) (Küster, *B.* 27, 1104).

Kondensationsprodukte aus α-Naphtol und Phtalsäure (s. d.) und Pyromellithsäure (s. d.).

Pikrat $C_{10}H_8O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, orangegelbe Nadeln, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Komponenten (Marchetti, *G.* 12, 503). Schmelzp.: 189 bis 190°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Wasser und CS_2.

Die Alkyläther entstehen nicht nur beim Behandeln von Naphtol mit KOH und Alkyljodiden, sondern auch beim Erhitzen von α-Naphtol mit Alkoholen und HCl auf 150°. Doch ätherificirt sich, in diesem Falle, β-Naphtol viel leichter als α-Naphtol, während Phenol, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol sich durch HCl und Alkohole nicht ätherificiren lassen (Liebermann, Hagen, *B.* 15, 1427). Man stellt die Alkyläther am besten dar durch Erwärmen von α- oder β-Naphtol mit Alkoholen und Vitriolöl auf 140° (Henriques, *A.* 244, 72).

Methyläther $C_{11}H_{10}O = CH_3O.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Naphtylamin mit 3 Thln. Holzgeist und 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (Hantzsch, *B.* 13, 1347). — *D.* Wie bei Anisol (Vincent, *Bl.* 40, 107). Man erhitzt 25 g α-Naphtol mit 25 g absolutem Holzgeist und 10 g Vitriolöl vier Stunden lang auf 125°, unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule (Gattermann, *A.* 244, 72). — Erstarrt nicht bei —10° (Marchetti, *J.* 1876, 543). Siedep.: 258°; spec. Gew. = 1,0974 bei 15° (Städel, *A.* 217, 42). Siedep.: 269° (i. D.) bei 753,1 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,09636 bei 13,9°/4°; 1,07931 bei 34,5°/4°; 1,04661 bei 77,7°/4°; Brechungsvermögen: Nasini, Bernheimer, *G.* 15, 84. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von Salzsäure bei 150° in CH_3Cl und α-Naphtol zerlegt. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Aethyläther $C_{12}H_{12}O = C_2H_5O.C_{10}H_7$. Bleibt bei —5° flüssig. Siedep.: 272° (kor.: 280,7°) (Schäffer, *A.* 152, 286); 277° (i. D.) bei 748 mm; spec. Gew. = 1,0746 bei 0°/4° (Orndorff, Kortright, *Am.* 13, 157).

Propyläther $C_{13}H_{14}O = C_3H_7O.C_{10}H_7$. Flüssig. Siedep.: 298—299° (kor.) bei 762 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,04471 bei 18,4°/4°; Brechungsvermögen: Nasini, Bernheimer, *G.* 15, 84.

Isoamyläther $C_{15}H_{18}O = C_5H_{11}O.C_{10}H_7$. Siedet nicht unzersetzt bei 317—319° bei 741,9 mm; spec. Gew. = 1,00689 bei 14,2°/4°; Brechungsvermögen: Costa, *G.* 19, 496.

Aethylenäther $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125 bis 126° (Koelle, *B.* 13, 1956).

α-**Naphtylglycidäther** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7O.CH_2.CH\langle{}^{CH_2}_{O}$. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von α-Naphtol mit Epichlorhydrin (Lindeman, *B.* 24, 2149). — Oel. Siedet, unter geringer Zersetzung, gegen 263° bei 200 mm.

α-**Dinaphtyläther** $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphtol mit 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200°, oder bei längerem Einleiten von Salzsäuregas in siedendes α-Naphtol (Merz, Weith, *B.* 14, 195). — Blätterige Krystalle (aus Alkohol); glänzende, dicke, rhombische Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110°. Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leichter in Benzol und Aether. Die Lösungen fluoresciren schwach bläulich.

Pikrat $C_{20}H_{14}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Morgenrothe Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 114,5—115,5°.

α-**Naphtolphosphinige Säure** $C_{10}H_9PO_3 = C_{10}H_7O.PH_2O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Naphtolchlorphosphin mit (etwas über 2 Mol.) Wasser (KUNZ, *B.* 27, 2561). — Krystallpulver. Schmelzp.: 82°. Wird von Wasser in *α*-Naphtol und H_3PO_3 zerlegt.

α-**Naphtolchlorphosphin** $C_{10}H_7O.PCl_2$. *B.* Bei 24stündigem gelindem Erwärmen von 60 g *α*-Naphtol mit 200 g PCl_3 (KUNZ). — Flüssig. Siedep.: 174—176° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,0776 bei 15°. Unverändert löslich in absol. Alkohol. Kaltes Wasser bewirkt Spaltung im HCl und naphtolphosphinige Säure.

α-**Naphtolphosphinsäure** $C_{10}H_9PO_4 = C_{10}H_7O.PO(OH)_2$. *B.* Beim Stehen von *α*-Naphtoloxychlorphosphin mit Wasser (KUNZ, *B.* 27, 2562). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 142°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser. Wird, bei längerem Kochen mit Wasser, in H_3PO_4 und *α*-Naphtol zerlegt.

Aethylester $C_{12}H_{13}PO_4 = C_{10}H_8PO_4.C_2H_5$. *B.* Aus $C_{10}H_7O.POCl_2$ und Alkohol (KUNZ). — Dickes Oel. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,0441 bei 18°.

α-**Naphtoloxychlorphosphin** $C_{10}H_7PCl_2O_2 = C_{10}H_7O.POCl_2$. *B.* Bei 20stündigem Kochen von 50 g *α*-Naphtol mit 53 g $POCl_3$ (KUNZ). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 325—327; 198—200 bei 20 mm; spec. Gew. = 1,0889 bei 15°.

Trinaphtylphosphat $C_{30}H_{21}PO_4 = (C_{10}H_7)_3PO_4$. *B.* Aus Naphtol und PCl_5 (SCHÄFFER, *A.* 152, 289) bei höchstens 100° (OEHLER, *B.* 15, 312). — *D.* Wie bei Triphenylphosphat (HEIM, *B.* 16, 1770). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit KCN, *α* Naphtylcyanid und *α*-Naphtol.

Tetranaphtylsilikat $C_{40}H_{28}SiO_4 = Si(OC_{10}H_7)_4$. Nadeln. Siedep.: 425—430° bei 130 mm (HERTKORN, *B.* 18, 1696).

Acetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_7$. *B.* Aus *α*-Naphtol und Acetylchlorid. Entsteht auch beim Erhitzen von Naphtol mit Essigsäure auf 200° (GRAEBE, *A.* 209, 151). — Breite Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (MILLER, *A.* 208, 248); 49° (TASSINARI, *J.* 1880, 687). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser (SCHAEFFER). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, in niederer Temperatur, 3-Oxyphtalsäure und drei chinonartige, mit Wasserdämpfen flüchtige Körper. Der flüchtigste von diesen (Naphtochinon?) bildet hellorangefarbene Nadeln; Schmelzp.: 120—121°. Dann folgt ein bei 118—119° schmelzender Körper, der aus Ligroïn in orangefarbenen, dicken Prismen und Nadeln krystallisirt. Der am wenigsten flüchtige Körper bildet orangefarbene, feine, lange Nadeln (aus Ligroïn); Schmelzp.: 113—114° (O. MILLER, *B.* 14, 1601).

Aethylnaphtylcarbonat $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von Kaliumnaphtylat mit Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* 13, 702). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 31°. Leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen, in CO_2, Alkohol und *α*-Dinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{12}O_2$.

Carbamidsäurenaphtylester $C_{11}H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_7$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und *α*-Naphtol (GATTERMANN, *A.* 244, 43). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°.

Phenylcarbamidsäurenaphtylester $C_{17}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_5).CO.OC_{10}H_7$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und *α*-Naphtol (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340; SNAPE, *B.* 18, 2431). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (L., SCH.); 178,5° (SN.). Zerfällt bei der Destillation in Naphtol und $CO.N.C_6H_5$.

Naphtoxylessigsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7O.CH_2.CO_2H$. *B.* Man versetzt 1 Mol. Chloressigsäure mit 1 Mol. *α*-Naphtol, giebt auf 1 Thl. des Gemisches 2 Thle. Kalilauge (von 35%) und erhitzt. Die homogen gewordene Lösung wird mit HCl versetzt, durch Ammoniumcarbonat übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Dann säuert man abermals mit HCl an und schüttelt mit Aether aus (SPICA, *G.* 16, 438). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 190°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr lange, flache, seideglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 6—6^1/_2H_2O$. Täfelchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 28° 2,455 Thle. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 0,974 Thle. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Wenig löslich.

Der **Aethylester** schmilzt bei 173—174°; das **Amid** bei 155° (SPICA). Das Amid löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol.

Orthooxalsäuredinaphtylester $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7O.C(OH)_2.C(OH)_2.OC_{10}H_7$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen der eisessigsauren Lösung von *α*-Naphtol und entwässerter Oxalsäure (STAUB, SMITH, *B.* 17, 1742). — Schmilzt nicht unzersetzt bei 163°. Gleicht der isomeren *β*-Verbindung.

Trinaphtylcyanurat $(C_{11}H_7NO)_3 = (CN.O.C_{10}H_7)_3$. *B.* Aus Natrium-α-Naphtol und Cyanurchlorid (OTTO, *B.* 20, 2239). — Grüngelbes Pulver. Zersetzt sich bei 160—225°. Wenig löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, leichter in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol.

Chlornaphtol $C_{10}H_6Cl.OH$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim Destilliren von Dichlornaphthydrenglykol mit Salzsäure (GRIMAUX, *Bl.* 18, 208). $C_{10}H_8(ClHO)_2 = C_{10}H_7ClO + HCl + H_2O$. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 109°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid oder Chlorkalk keine Färbungen.

b. ***4(?)-Chlornaphtol (1).*** *B.* Beim Behandeln von 1-naphtol-4-sulfonsauren Salzen mit 2 Mol. PCl_5 bei 120° (CLAUS, OEHLER, *B.* 15, 314). — Kleine, hellziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation mit koncentrirter HNO_3, zumeist α-Naphtochinon und dann Phtalsäure; mit CrO_3 oder $KMnO_4$ entsteht nur Phtalsäure.

c. ***5-Chlornaphtol (1).*** *B.* Bei raschem Destilliren von o-Chlorphenylparakonsäure (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 372). $C_6H_4Cl.\dot{C}H.CH(CO_2H).CH_2.\dot{C}O$ (O———O) $= C_{10}H_7ClO + CO_2 + H_2O$. — Feine Nädelchen (aus Wasser); Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 131,5°. — Pikrat $C_{10}H_7ClO + C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangefarbene Nädelchen. Schmelzp.: 160°.

Acetat $C_{12}H_9ClO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6Cl$. Blätter. Schmelzp.: 53° (ERDMANN, KIRCHHOFF). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

d. ***6-Chlornaphtol (1).*** *B.* Bei der Destillation von m-Chlorphenylparakonsäure (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 376). — Lange Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 94°. — Das Pikrat bildet feine, lange, gelbrothe, seideglänzende Nadeln, die bei 165° schmelzen.

e. ***7-Chlornaphtol (1).*** *B.* Bei der Destillation von p-Chlorphenylparakonsäure (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 374). — Kleine Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 123°. Wenig löslich in heifsem Wasser. — Das Pikrat bildet orangerothe, seideglänzende Nadeln, die bei 139° schmelzen.

Das **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{10}H_6Cl$ ist flüssig.

Acetat $C_{12}H_9ClO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6Cl$. Tafeln (aus Alkoholäther). Schmelzp.: 47° (ERDMANN, KIRCHHOFF).

Dichlornaphtol $C_{10}H_6Cl_2.O = C_{10}H_5Cl_2.OH$. a. ***2,3-Dichlornaphtol (1).*** *B.* Aus α-naphtol-β-sulfonsaurem Natrium und ($2^1/_2$ Mol.) PCl_5 bei 100—120° (CLAUS, KNYRIM, *B.* 18, 2926). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von verdünnter HNO_3 bei 200° zu Phtalsäure oxydirt. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht Dichlor-α-Naphtochinon.

b. ***2,4-Dichlornaphtol (1).*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, zehnprocentige, eisessigsaure Lösung von α-Naphtol (CLEVE, *B.* 21, 891). Man unterbricht den Chlorstrom, sobald dunkle Wolken in der Lösung auftreten, verdunstet dann an der Luft und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1035). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Krystallisirt, aus Eisessig, mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in Prismen, die rasch die Essigsäure verlieren. Schmelzp.: 106° (CL.); 107—108° (Z., K.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Aether und Benzol. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entstehen die Derivate $C_{10}H_5Cl_3O$ und $C_{10}H_5Cl_5O$. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Entwickelt bei 180° HCl in Strömen und hinterlässt einen Körper $C_{20}H_{10}Cl_2O_2$. Wird durch Kochen mit verd. HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt. Mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht Chlornaphtochinon (Schmelzp.: 116°).

Acetat $C_{12}H_8Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_5Cl_2$. Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—76° (ZINCKE, KEGEL).

Verbindung $C_{20}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_5Cl.O.O.C_{10}H_5Cl$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 2,3-Dichlornaphtol auf 180° (CLEVE, *B.* 21, 891). — Grünliches Pulver. Sublimirt theilweise in Nadeln, die bei 275° noch nicht schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Natron, Essigsäureanhydrid und Phenol.

c. ***5,7-Dichlornaphtol (1).*** *B.* Bei der Destillation von 2,4-Dichlorphenylparakonsäure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 275, 284). — Hellgelbe Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 132°. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphtalin.

Acetat $C_{12}H_8Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_5Cl_2$. Grofse Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 110° (E., SCHW.).

d. ***5,8-Dichlornaphtol (1).*** *B.* Bei der Destillation von 2,5-Dichlorphenylparakonsäure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 275, 285). — Schmelzp.: 114—115°.

Acetat $C_{12}H_8Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_5Cl_2$. Grofse Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 144—145° (E., SCHW.).

e. ***6,7-Dichlornaphtol (1)*** und ***7,8-Dichlornaphtol (a und b)*** entstehen bei der Destillation von 3,4-Dichlorphenylisocrotonsäure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 275, 286). Man trennt beide Körper (a und b) durch Ligroïn.

1. ***a-Derivat.*** Schmelzp.: 149—150°. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht eine bei 189—190° schmelzende **Dichlorphtalsäure.**

Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_5Cl_2$. Grofse, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 102—103° (E., SCHW.).

2. ***b-Derivat.*** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84° (E., SCHW.). In Ligroïn viel löslicher als das a-Derivat.

Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_5Cl_2$. Schmelzp.: 71—72° (E., SCHW.).

2,3,4-Trichlornaphtol (1) $C_{10}H_5Cl_3O = C_{10}H_4Cl_3.OH$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, eisessigsauren Lösung von Pentachlorketohydronaphtalin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CCl_2\\CCl_2.CHCl\end{matrix}\right.$ (siehe α-Naphtochinon) mit Na_2SO_3 (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1036). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 159—160°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol oder Eisessig, leicht in Aether. Wird von HNO_3 zu Dichlor-β-Naphtochinon und sehr wenig Dichlor-α-Naphtochinon oxydirt. CrO_3 erzeugt umgekehrt wesentlich Dichlor-α-Naphtochinon.

Acetat $C_{12}H_7Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_4Cl_3$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 123 bis 124° (ZINCKE, KEGEL).

Trichlorketonaphtol $C_{10}H_5Cl_3O$ siehe α-Naphtochinon.

Tetrachlornaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O$ siehe α-Naphtochinon.

Bromnaphtol $C_{10}H_7BrO = C_{10}H_6Br.OH$. a. ***8-Bromnaphtol (1).*** *B.* Aus 1,8-Bromnaphtylamin und HNO_2 (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 63, 1058). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60—61°.

b. ***Bromnaphtol.*** Der **Aethyläther** $C_{12}H_{11}BrO = C_2H_5.OC_{10}H_6Br$ wird durch Bromiren von Aethylnaphtyläther dargestellt (MARCHETTI, *J.* 1879, 543). Er bildet grofse Prismen. Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Aether und CS_2.

Dibromdinaphtyläther $C_{20}H_{12}Br_2O = (C_{10}H_6Br)_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von α-Dinaphtyläther in CS_2 (SACHS, *B.* 26, 254). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 158°.

2,4-Dibromnaphtol (1) $C_{10}H_5Br_2.OH$. *B.* Durch Bromiren von α-Naphtol in eisessigsaurer Lösung (BIEDERMANN, *B.* 6, 1119). Beim Behandeln von Dibrom-α-Naphtylamin mit Aethylnitrit (MELDOLA, *Soc.* 45, 161). — *D.* Man giefst allmählich (4 At.) Brom, gelöst in 50 ccm Eisessig, in eine kaltgehaltene Lösung von 50 g α-Naphtol in 250 ccm Eisessig, erhitzt dann mehrere Stunden lang nahe zum Kochen (bis nur kaum noch HBr entweicht), schliefslich unter Zusatz einiger Gramme Zinkstaub. Man lässt, unter häufigem Schütteln, stehen und giefst dann in viel Wasser (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 395). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (B.); 105,5° (FITTIG, ERDMANN, *A.* 227, 244). Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Wird von alkoholischem Kali leicht in Dioxynaphtol $C_{10}H_5(OH)_3$ übergeführt. Liefert mit Anilin, in der Kälte, ein krystallisirtes Salz $C_{10}H_6Br_2O.C_6H_7N$, beim Kochen mit Anilin wird aber β-Naphtochinondianilid $(NH.C_6H_5).C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}O\\N.C_6H_5\end{matrix}\right.$ gebildet. Löst sich in viel konc. NHO_3 unter Bildung von γ-Brom-α-Indon C_9H_5BrO und etwas 1,8-Naphtochinon. Von alkalischer Chamäleonlösung wird Dibromnaphtol zu Phtalsäure oxydirt (MELDOLA, *Soc.* 45, 161).

Pentabromnaphtol $C_{10}H_3Br_5O$. *D.* In 150 g abgekühltes Brom trägt man erst 1 g Aluminium und dann bei 0° 10 g α-Naphtol ein. Das überschüssige Brom wird abdestillirt, der Rückstand mit wenig Cumol ausgekocht und dann aus Phenol umkrystallisirt (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2486). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 238—239°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Cumol. Liefert, beim Kochen mit verdünnter HNO_3, erst Tetrabrom-α-Naphtochinon und dann Dibromphtalsäure. — Na.Ā. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — K..Ā Kleine Nadeln.

Hexabromnaphtol $C_{10}H_4Br_6O$. *B.* Beim Versetzen von α-Naphtol mit überschüssigem Brom (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2486). — Schmilzt bei 153° unter Abgabe von HBr und Br. Sehr unbeständig.

Nitrosonaphtol $C_{10}H_7NO_2 = C_{10}H_6(NO).OH$. a. ***4-(α)-Nitrosonaphtol (1) (α-Naphtochinonoxim)*** $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}O\\N.OH\end{matrix}\right.$ (Konstitution des Nitrosonaphtols: siehe β-Nitroso-α-Naphtolmethyläther). *B.* Entsteht, neben einer viel gröfseren Menge von β-Nitroso-α-Naphtol, beim Behandeln von α-Naphtol mit salpetriger Säure (FUCHS, *B.* 8, 626). Beim Kochen einer wässerigen Lösung von α-Naphtochinon mit salz-

saurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* 17, 2064). α-Nitroso-α-Aethylnaphtylamin $C_{10}H_6(NO).NH(C_2H_5)$ zerfällt leicht, beim Kochen mit Natronlauge, in Aethylamin und α-Nitroso α-Naphtol (KOCK, *A.* 243, 312). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1,4-Naphtochinonchlorimid $C_{10}H_6ClNO$ mit $NH_3O.HCl$ (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 240). — *D.* Eine auf 10—5° abgekühlte Lösung von 60 g α-Naphtol in verdünnter Kalilauge (40 g KOH enthaltend) wird mit 18 l Wasser verdünnt, mit der Lösung von 70 g KNO_2 versetzt und dann 85 g H_2SO_4 (gelöst in 1 l Wasser) hinzugegeben. Nach 24 Stunden wird der abgeschiedene Niederschlag gesammelt und erst aus Wasser und dann aus Benzol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst das in Benzol schwerer lösliche α-Nitrosonaphtol ab. Oder: man versetzt eine kochende Lösung von 1 Thl. α-Naphtol und 1 Thl. $ZnCl_2$ in 6 Thln. Alkohol mit der koncentrirten wässerigen Lösung von 0,5 Thln. $NaNO_2$, kocht 2—3 Stunden lang und lässt erkalten. Der Niederschlag (a) wird abfiltrirt und, durch kalten Alkohol, daraus das α-Nitroso-α-Naphtol ausgezogen. Das alkoholische Filtrat wird mit dem 3—4fachen Vol. Wasser versetzt und das gefällte Nitrosonaphtol sofort abfiltrirt. Den Niederschlag a übergiefst man mit überschüssigem alkoholischen Kali und lässt einige Zeit stehen, dann bleibt nur das Kalisalz des β-Nitroso-α)Naphtols ungelöst, das man abfiltrirt und mit kaltem Alkohol wäscht. Das Filtrat davon wird mit dem 4—5fachen Vol. Wasser versetzt und durch HCl α-Nitroso-α-Naphtol gefällt (HENRIQUES, ILINSKY, *B.* 18, 706; ILINSKY, *B.* 17, 2590). — Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bei 193—194°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in $CHCl_3$ und CS_2; wenig löslich in heifsem Benzol. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig. Wie β-Nitroso-, so löst sich auch α-Nitrosonaphtol leicht in Soda und wird daraus, durch CO_2, völlig ausgefällt. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Dinitronaphtol übergeführt. Eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz wirkt nur sehr langsam ein und erzeugt α-Nitro-α-Naphtol. Brom (in Eisessig gelöst) erzeugt ein Dibromderivat. Beim Erhitzen mit Anilin und Eisessig entsteht dasselbe Anilinonaphtochinonanilid $NH(C_6H_5).C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$ (Schmelzp.: 187°) wie aus β-Nitroso-α-Naphtol und aus α-Nitroso-β-Naphtol. Giebt mit PCl_5 1,4-Dichlornaphtalin. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — Die Salze sind wenig beständig und verlieren, schon beim Schütteln mit Aether, Nitrosonaphtol.

Methyläther $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Nitroso-α-Naphtols und CH_3J (ILINSKY, *B.* 17, 2591; GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 2226). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe.

Dieselbe Verbindung (?) entsteht aus α-Naphtochinon und salzsaurem Methylhydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMID).

Carbanilido-4-Nitrosonaphtol $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_6(NO).O.CO.NH.C_6H_5 = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{NO.CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus α-Naphtochinonoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3106). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 170°.

b. ***2-(β)-Nitrosonaphtol (1), β-Naphtochinonoxim*** $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N.OH}$. *B.* Siehe 4-Nitrosonaphtol. Entsteht auch bei halbstündigem Kochen von β-Naphtochinon mit salzsaurem Hydroxylamin (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 215). — *D.* Man trennt das 2- vom 4-Nitrosonaphtol durch Darstellen des Natriumsalzes (WORMS, *B.* 15, 1816). Eine Lösung von 10 g α-Oxynaphtoësäure in 4 g NaOH und 2 l Eiswasser wird mit 5 g $NaNO_2$ versetzt, dann mit verd. H_2SO_4 angesäuert und 24 Stunden stehen gelassen. Das ausgefällte Nitrosonaphtol bindet man an Natron (REVERDIN, HARPE, *B.* 26, 1280). — Gelbe oder gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). Schmilzt und zersetz sich bei 147—148° (WORMS); 152° (GOLDSCHMIDT). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aether und Ligroïn. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz leicht zu 2-Nitronaphtol (1) und von Salpetersäure erst zu Dinitronaphtol und dann zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Nimmt direkt ein Mol. Brom auf. $NaHSO_3$ erzeugt β-Amino-α-Naphtolsulfonsäure. Wandelt sich, beim Erhitzen mit NH_4Cl und Ammoniumacetat in β-Nitroso-αNaphtylamin um; ebenso entsteht mit Aethylamin: β-Nitroso-α-Aethylnaphtylamin; beim Erwärmen mit essigsaurem Anilin entsteht Anilinonaphtochinonanilid $C_{22}H_{16}N_2O$ (Schmelzp.: 187°). Liefert, mit salzsaurem Hydroxylamin, Diisonitrosonaphtalindihydrür $C_{10}H_6(N.OH)_2$, während, in alkalischer Lösung, mit Hydroxylamin nur Spuren des Anhydrids von Diisonitrosonaphtalindihydrür entstehen (s. α-Nitroso-β-Naphtol). Spaltet, beim Kochen mit konc. HCl, Hydroxylamin ab. — $NH_4.C_{10}H_6NO_2$

Grüne, metallisch glänzende Nadeln. — Na.Ā (bei 110°). Rothbraune Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in koncentrirter Natronlauge. — K.Ā. Grüne, metallglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, bronzefarbene Blättchen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine, dunkelbraune Schuppen; unlöslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ā. Braunrother, pulveriger Niederschlag.

Methyläther $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (Fuchs, *B.* 8, 630). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von β-Naphtochinon mit salzsaurem Methylhydroxylamin (Goldschmidt, Schmid, *B.* 18, 2224). — Gelbgrüne Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe (Ilinski, *B.* 17, 2591). Liefert, mit salzsaurem Zinnchlorür, β-Amino-α-Naphtol (Goldschmidt, Schmid, 18, 572). Wäre der Methyläther entsprechend der Formel $C_{10}H_6(NO).OCH_3$ zusammengesetzt, so hätte bei der Reduktion der Methyläther $C_{10}H_6(NH_2)OCH_3$ entstehen müssen, da aber hierbei Methylalkohol abgespalten wird, so ist die Formel $C_{10}H_6O.N.OCH_3$ für den Nitrosoäther wahrscheinlicher (G., Sch.).

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. Sehr dünne, grüngelbe, platte Nadeln. Schmelzp.: 101° (Fuchs, *B.* 8, 630). Leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol entsteht das Anhydrid des β-Naphtochinondioxims (Ilinski, *B.* 19, 342).

Carbanilido-2-Nitrosonaphtol $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_6(NO).O.CO.NH.C_6H_5 = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{NO.CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus 2-Nitrosonaphtol (1) und $C_6H_5.N.CO$ (Goldschmidt, *B.* 22, 3106). — Grüngelbe, mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 119—120°. Krystallisirt mit Benzol.

2-Chlor-4-Nitrosonaphtol $C_{10}H_6ClNO_2 = C_{10}H_5Cl(NO).OH$. *B.* Aus 2-Chlor-α-Naphtochinon und $NH_3O.HCl$ (Cleve, *B.* 23, 955). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $Na.C_{10}H_5ClNO_2 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen.

2-Nitrosonaphtolbromid $C_{10}H_7Br_2NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO-C:N.OH}_{CHBr.CHBr}$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 2-Nitrosonaphtol in $CHCl_3$ mit Brom (Fuchs, *B.* 8, 1022; Brömme, *B.* 21, 390). — Silberweiße Blättchen. Schmelzp.: 154—155°. Unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn, leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol (oder Eisessig), in HBr und Bromnitrosonaphtol.

3-Brom-2-Nitrosonaphtol (1) $C_{10}H_6BrNO_2 = C_{10}H_5Br(NO).OH$. *B.* Beim Kochen von Nitrosonaphtolbromid mit Alkohol (Brömme, *B.* 21, 390). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°.

2,3-Dibrom-4-Nitrosonaphtol $C_{10}H_5Br_2NO_2 = C_{10}H_4Br_2(NO).OH$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 4-Nitroso-1-Naphtol mit Brom (Brömme, *B.* 21, 391). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Soda, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird durch Kochen mit koncentrirter HCl nicht verändert. Durch Erhitzen mit Alkalien entsteht Bromoxynaphtochinon.

Nitronaphtol $C_{10}H_7NO_3 = C_{10}H_6(NO_2).OH$. a. ***2-Nitronaphtol (1).*** *B.* Beim Kochen von o-Acetnitro-α-Naphtalid mit koncentrirter Natronlauge (Liebermann, *A.* 183, 246; Lellmann, Remy, *B.* 19, 802) oder von (α)-Benzoyl-2-Nitronaphtalid mit Kalilauge (Worms, *B.* 15, 1815). Bei der Oxydation von 2-Nitrosonaphtol (1) durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz (Fuchs, *B.* 8, 629). Man versetzt (5 g) in (60 g) Wasser vertheiltes 2-Nitroso-1-Naphtol mit (45 ccm) HNO_3 (spec. Gew. = 1,3) und lässt dann 15 Stunden stehen (Grandmougin, Michel, *B.* 25, 973). Man destillirt das Nitronaphtol im Dampfstrom über. — Schmale, grüngelbe Blätter. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol und noch schwerer in Wasser (Trennung von 4-Nitro-α-Naphtol). Flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von 4-Nitro-α-Naphtol). — Die Salze sind roth. — $K.C_{10}H_6NO_3 + H_2O$. Purpurrothe Nadeln (L., R.). — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2 + 3H_2O$. Glänzende rothe Nadeln. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$ (über H_2SO_4). Rothes Pulver.

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht in kleinen Mengen, neben dem isomeren 4-Nitronaphtoläther, durch Eintröpfeln von 1 Mol. HNO_3 (spec. Gew. = 1,43) in die Lösung von 1 Thl. α-Naphtoläthyläther in 3 Thln. Eisessig (Heermann, *J. pr.* [2] 44, 240). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. In Alkohol u. s. w. löslicher als 4-Nitronaphtoläthyläther. Wird von alkoholischem NH_3 bei 180° nicht angegriffen.

Acetat $C_{12}H_9NO_4 = C_{10}H_6NO_2.C_2H_3O_2$. Große, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118° (Grandmougin, Michel, *B.* 25, 973).

b. ***4-Nitronaphtol(1).*** *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von 1 Thl. 1-Nitronaphtalin mit 1 Thl. KOH und 2 Thln. $Ca(OH)_2$ (Dusart, *J.* 1861, 644; Darmstädter, Nathan, *B.* 3, 943). Durch Kochen von α-Acetnitronaphtalid (Schmelzp.: 171°) (Andreoni, Biedermann, *B.* 6, 342) oder Benzoylnitronaphtalid (Schmelzp.: 224°) (Hübner, *A.* 208, 325) mit koncentrirter Natronlauge. — Goldgelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 164°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessigsäure. Liefert mit PCl_5 wenig 1,4-Dichlornaphtalin.

Salze: Biedermann, *B.* 6, 1118. — $Na.C_{10}H_6NO_3 + 2H_2O$. Carmoisinrothe, feine Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A}$. Tief orangerothe Krystalle, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, mit blauem Dichroismus. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Hält $3H_2O$ (Hübner). — $Pb.\bar{A}_2$. Scharlachrothes Pulver, wenig löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Carmoisinrothes Pulver.

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6NO_3.C_2H_5$. Siehe den 2-Nitronaphtoläthyläther (Heermann). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°.

Dinitronaphtol $C_{10}H_6N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2.HO$. a. ***2,4-Dinitronaphtol(1)*** (C. Martius' Gelb). *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtol (Martius, *Z.* 1868, 80), auf α-Naphtolsulfonsäure (Darmstädter, Wichelhaus, *A.* 152, 299), 4- und 2-Nitroso-α-Naphtol (Fuchs, *B.* 8, 629) oder auf 4- und 2-Nitro-α-Naphtol (Liebermann, *A.* 183, 249). Entsteht, auch beim Behandeln von α-Naphtylamin mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (Ballo, *Z.* 1870, 51). Beim Kochen von Benzoyldinitro-α-Naphtalid mit Kali (Hübner, *B.* 208, 332). — *D.* Man erwärmt eine Lösung von α-Naphtolsulfonsäure mit Salpetersäure. — Feine, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wird von Salpetersäure erst in Trinitronaphtol übergeführt; bei weiterer Einwirkung entstehen Oxalsäure und Phtalsäure. Mit wässerigem Cyankalium entstehen Naphtylpurpursäure und Indophan, mit alkoholischem Cyankalium nur Naphtylpurpursäure. — Starke Säure von bedeutendem Färbevermögen. 1 Thl. des Natrium- oder Calciumsalzes genügt zum Gelbfärben von 200 Thln. Wolle.

Salze: Martius. — $NH_4.C_{10}H_5N_2O_5 + H_2O$. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch NH_4Cl als orangefarbener Niederschlag gefällt. — $Na.C_{10}H_5N_2O_5 + H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln, leicht löslich in Wasser (Hübner). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, orangegelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangegelbe Nadeln, ziemlich löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{12}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_5N_2O_5.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalze und $C_2H_5.J$ (Martius). Entsteht, neben einem isomeren Aether, beim Nitriren von 2-Nitro-α-Naphtoläthyläther (Heermann, *J. pr.* [2] 44, 241). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 88°. Löslich in Ligroïn.

Naphtylpurpursäure $C_{11}H_7N_3O_4$. *B.* Entsteht, neben Indophan, beim Behandeln von 2,4-Dinitronaphtol mit Cyankalium (Sommaruga, *A.* 157, 328). $C_{10}H_6(NO_2)_2O + 2KCN + 2H_2O = K.C_{11}H_6N_3O_4 + CO_2 + NH_3 + KOH$. — *D.* Man löst 30 g Dinitronaphtol in 2 l kochendem Wasser, unter Zusatz von so wenig als möglich NH_3, und tröpfelt dazu die heifse, koncentrirte Lösung von 45 g KCN. Der gebildete Niederschlag von Indophan wird abfiltrirt und so lange mit siedendem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Das Filtrat liefert, beim Eindampfen, naphtylpurpursaures Kalium. — Man lässt allmählich die koncentrirte wässerige, mit Alkohol versetzte Lösung von 45 g KCN in die kochende Lösung von 30 Thln. Dinitronaphtol in 1200 g Weingeist einfliefsen und kocht, bis alles Dinitronaphtolkalium verschwunden ist. Es scheidet dann naphtylpurpursaures Kalium ab.

Die freie Naphtylpurpursäure existirt nicht. — Das Kalisalz liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure, Mono- und Dinitronaphtol, neben Oxalsäure. Beim Schmelzen des Kalisalzes mit Aetzkali werden Phtalsäure, Benzoësäure und Hemimellithsäure gebildet. — $NH_4.C_{11}H_6N_3O_4$ (bei 100°). Wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit NH_4Cl als dunkelbraune, undeutlich krystallinische, metallglänzende Masse erhalten. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Dunkelbraun, krümelig, metallglänzend. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Dunkelbrauner, amorpher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Gleicht dem Calciumsalz.

Indophan $C_{22}H_{10}N_4O_4$. *B.* und *D.* Siehe Naphtylpurpursäure. Das ausgeschiedene rohe, kaliumhaltige Indophan wird mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt und dann mit Wasser gewaschen (Sommaruga). — Violette Masse mit grünem Metallglanze. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich nur in Vitriolöl und warmem Eisessig ziemlich leicht auf. Diese Lösungen sind purpurroth. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, dieselben Produkte wie Naphtylpurpursäure. Beim Erwärmen mit Alkalien entstehen die unlöslichen Alkalisalze $Na.C_{22}H_9N_4O_4 + H_2O$ (bei 115°) und $K.C_{22}H_9N_4O_4$

+ H_2O, welche dem Indigo gleichen und, nach dem Trocknen, einen Kupferglanz annehmen.

b. ***4,5- oder 4,8-Dinitronaphtol (1).*** Aethyläther $C_{12}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_5N_2O_5.C_2H_5$. *B.* Beim Nitriren von 4-Nitro-α-Naphtoläthyläther (HEERMANN, *J. pr.* [2] 44, 243). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Ligroïn (Trennung von 2,4-Dinitro-α-Naphtoläthyläther). Bei der Oxydation entsteht 3-Nitrophtalsäure.

2,4,5- oder 8-Trinitronaphtol (1) $C_{10}H_5N_3O_7 = C_{10}H_4(NO_2)_3.OH$. *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dinitronaphtol mit Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND, *B.* 11, 162). Beim Behandeln von Bromtrinitronaphtalin mit Kalilauge (LABHARDT, *B.* 12, 680). — *D.* Man vertheilt 1 Thl. 2,4-Dinitronaphtol in 10—15 Thln. Vitriolöl und fügt, unter guter Kühlung, allmählich $1^1/_3$—$1^1/_3$ mal so viel rauchende Salpetersäure hinzu, als die Theorie verlangt. Nach 10tägigem Stehen in der Kälte fällt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlage das unveränderte Dinitronaphtol durch Auskochen mit Weingeist und Essigsäure (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1662). — Kleine, hellgelbe Blättchen oder Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 117°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und heifsem Wasser; löslich in 364 Thln. kaltem, viel leichter in heifsem Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, 3-Nitrophtalsäure.

Salze: EKSTRAND. — Das Ammoniaksalz bildet lange, orangefarbene Nadeln, die sich in 633 Thln. kalten Wassers lösen. — $Na.C_{10}H_4N_3O_7 + H_2O$. Rothe Prismen, löslich in 35 Thln. kalten Wassers. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rothe Blättchen oder Nadeln. Löslich in 397 Thln. kalten Wassers. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Löslich in 265 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln; löslich in 1106 Thln. kalten Wassers.

Methyläther $C_{11}H_7N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *D.* Man trägt 1 Thl. α-Naphtolmethyläther in 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), die mit etwas Eisessig verdünnt ist und gut gekühlt wird, ein (STÄDEL, *A.* 217, 172). — Gelbe, farrenkrautähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_{12}H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (STÄDEL); 170—171° (HEERMANN, *J. pr.* [2] 44, 244). Sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Eisessig.

Ein ***isomerer (?) Aethyläther*** entsteht beim Erwärmen von β-Benzolazo-α-Naphtoläthyläther mit rauch. Salpetersäure (MELDOLA, HANES, *Soc.* 65, 841). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Das dem Aethyläther entsprechende ***Trinitronaphtol*** bildet ocherfarbene Nädelchen, die sich gegen 196° zersetzen.

2,4,5,7-Tetranitronaphtol (1) $C_{10}H_4N_4O_9 = C_{10}H_3(NO_2)_4.OH$. *B.* Beim Erwärmen von α-Bromtetranitronaphtalin (Schmelzp.: 170,5°) mit überschüssiger Sodalösung auf 100° (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2714). — Gelbliche, glänzende Blätter oder flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Eisessig, leicht in heifsem. 1 Thl. löst sich bei 18° in 220 Thln. Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3, α-Dinitrophtalsäure. Die Salze sind in Wasser meist wenig löslich, aber leicht in Weingeist. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Rothgelbe, metallglänzende Schuppen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Dunkelrothe, metallglänzende Prismen. Löst sich bei 19° in 340 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. In Wasser viel löslicher als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbrother, krystallinisch-flockiger Niederschlag. Löslich in Alkohol von 50% und daraus in derben Nadeln oder Prismen krystallisirend. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Rother, krystallinischer Niederschlag. Löst sich sehr leicht in warmem Weingeist und krystallisirt aus diesem in dunklen, metallglänzenden Nadeln.

Ein ***isomeres Tetranitronaphtol*** entsteht beim Nitriren von 4-Nitro-a-Naphtoläthyläther (HEERMANN, *J. pr.* [2] 44, 244). — Feine, citronengelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°.

2-Brom-4-Nitronaphtol (1) $C_{10}H_6BrNO_3 = C_{10}H_5Br(NO_2).HO$. *B.* Beim Kochen von Acetbrom-α-Nitronaphtalid $C_{10}H_5Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (Schmelzp.: 229—232°) mit koncentrirter Natronlauge (BIEDERMANN, REMMERS, *B.* 7, 539; MELDOLA, *Soc.* 47, 501). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° (M.); 142° (B., R.). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Rothe Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rother, amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Methyläther $C_{11}H_8BrNO_3 = C_{10}H_5Br(NO_2).OCH_3$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 114—115° (MELDOLA).

Dibromnitronaphtol $C_{10}H_5Br_2NO_3 = C_{10}H_4Br_2(NO_2).HO$. *B.* Beim Behandeln von in Essigsäure gelöstem 2,4-Dibromnaphtol (1) mit Salpetersäure (BIEDERMANN, *B.* 6, 1120). — Schmelzp.: 120—125°.

4-Jod-2-Nitronaphtol (1) $C_{10}H_6JNO_3 = C_{10}H_5J(NO_2).OH$. *B.* Beim Kochen von Acetjodnitro-α-Naphtalid mit koncentrirter Kalilauge (MELDOLA, *Soc.* 47, 524). — Gelbe

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Wenig löslich in heißem Benzol, leichter in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

Aminonaphtol $C_{10}H_9NO = C_{10}H_6(NH_2).OH$. a. ***2-Aminonaphtol (1).*** *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-α-Naphtol mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 248). — Liefert, beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (Eisenchlorid u. s. w.), Dinaphtyl-β-Dichinon $C_{20}H_{14}O_4$, aber kein Naphtochinon. Schüttelt man die ammoniakalische Lösung mit Luft, so färbt sie sich grün, und es scheiden sich auf der Oberfläche violette, metallglänzende Häute von Iminooxynaphtalin $C_{10}H_6\langle^{NH}_{O}$ aus (LIEBERMANN, *A.* 211, 55). Dieser Körper löst sich in Alkohol mit violetter Farbe und scheidet sich aus der Lösung als dunkelviolettes, sammetartiges Pulver ab.

Thiocarbamidonaphtol $C_{11}H_7NSO = C_{10}H_6\langle^{N}_{O}\rangle C.SH$. *B.* Siehe Carbanilamidonaphtol (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3241). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 259—260°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Carbanilaminonaphtol $C_{17}H_{12}N_2O = C_{10}H_6\langle^{N}_{O}\rangle C.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Thiocarbamidonaphtol, bei 8stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Thl.) β-Naphtochinonphenylhydrazon mit (2—3 Thln.) CS_2 (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3241). — Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 232—233°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Pikrat $C_{17}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3.O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Schmelzp.: 213—214°.

Acetylderivat $C_{19}H_{14}N_2O_2 = C_{10}H_6\langle^{N}_{O}\rangle C.N(C_6H_5).C_2H_3O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 104—105° (JACOBSON, SCHENKE).

b. ***4-Aminonaphtol (1).*** *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitronaphtol (1) mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 247). — *D.* Man behandelt p-Benzolsulfonsäureazo-α-Naphtol $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$ mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 61). Aus α-Naphtolorange $OH.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.SO_3Na$ mit $SnCl_2 + HCl$: SEIDEL, *B.* 25, 423. — Das salzsaure Salz geht, durch Oxydationsmittel und schon beim Kochen mit Eisenchlorid, quantitativ in α-Naphtochinon über. HNO_3 erzeugt ebenfalls α-Naphtochinon. Mit Chlorkalk und verd. HCl entsteht bei 0° 1,4-Naphtochinonchlorimid. — $C_{10}H_6(NH_2).OH.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Bildet mit $SnCl_2$ ein gut krystallisirtes Doppelsalz. — Pikrat $C_{10}H_6(NH_2)OH.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Fällen als gelbes Krystallpulver erhalten.

Aethyläther $C_{12}H_{13}NO = NH_2.C_{10}H_6.OC_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitronaphtyläthyläther mit Eisenfeile und wenig HCl (HEERMANN, *J. pr.* [2] 45, 545). — Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. $FeCl_3$ erzeugt einen dicken, indigoblauen Niederschlag (HENRIQUES, *B.* 25, 3059). Verd. HNO_3 erzeugt, in der Kälte, α-Naphtochinon und eine Base. Mit HNO_2 + Eisessig entsteht 4-Aminoazonaphtoläthyläther.

Acetylderivat (Naphtacetin) $C_{14}H_{15}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.OC_2H_5$. Silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 192° (HEERMANN, *J. pr.* [2] 45, 547). Schmelzp.: 189° (HENRIQUES, *B.* 25, 3060). 100 Thle. siedenden Alkohols lösen 13,5 Thle. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht α-Naphtochinon, in der Kälte entsteht ein Körper $C_{25}H_{34}N_3O_5$ (s. u.).

Körper $C_{25}H_{34}N_3O_5$. *B.* Man übergießt 4-Acetamino-1-Naphtoläthyläther mit HNO_3 (von 20° B.) und kühlt ab (HENRIQUES, *B.* 25, 3061). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—219°. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Natronlauge.

Diacetylaminonaphtol $C_{14}H_{13}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6O.C_2H_3O$. Prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 158° (GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* 25, 978). Sublimirbar.

Aethyläther $C_{16}H_{17}NO_3 = N(C_2H_3O)_2.C_{10}H_6.OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Aminonaphtoläthyläther mit Essigsäureanhydrid (HEERMANN). — Schwer lösliche Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 138°.

Diaminonaphtol $C_{10}H_{10}N_2O = C_{10}H_5(NH_2)_2.HO$. a. ***2,4-Diaminonaphtol (1).*** *B.* Man erwärmt in einer geräumigen Schale 1 Thl. 2,4-Dinitronaphtol mit 2 Thln. granulirtem Zinn und 7,5 Thln. koncentrirter Salzsäure. Die heiße Lösung wird filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das Zinnchlorürdoppelsalz des Diaminonaphtols (GRIESS, MARTIUS, *A.* 134, 376; GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 307). — Das freie Diaminonaphtol ist unbekannt; seine Salze — namentlich das salzsaure — sind höchst unbeständig und oxydiren sich, schon an der Luft, zu Diiminonaphtol.

Salze: GRAEBE, LUDWIG. — $C_{10}H_{10}N_2O.2HCl$ (bei 100°). Mikroskopische Blättchen (MEERSON, *B.* 21, 1195). — $C_{10}H_5(NH_2)_2(OH).2HCl.SnCl_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen.

Leicht löslich in Alkohol; unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $2[C_{10}H_5(NH_2.HCl)_2.OH]$. $SnCl_2 + 4H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von salzsaurem Diiminonaphtol mit Zinn und Salzsäure. — $C_{10}H_{10}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in heifsem Wasser. Oxydirt sich, im feuchten Zustande, sehr rasch an der Luft.

Triacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_5.[NH(C_2H_3O)]_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 280° unter Zersetzung (MEERSON, *B.* 21, 1196). Schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird das Triacetat in verdünnter Kalilauge gelöst und zur Lösung HCl und $FeCl_3$ gesetzt, so entsteht Acetaminonaphtochinon.

b. ***3,4-Diaminonaphtol (1).*** Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O = CH_3.C{\overset{N}{\underset{NH}{\ }}}C_{10}H_5.OC_2H_5$. *B.* Aus 4-Acetamino-3-Nitro-1-Naphtoläther mit Eisenfeile (+ Essigsäure) (HEERMANN, *J. pr.* [2] 45, 552). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 179°.

4-Amino-3-Anilinonaphtol (1)-Aethyläther $C_{18}H_{18}N_2O = C_2H_5O.C_{10}H_5(NH_2).NH.C_6H_5$. *B.* Man versetzt (28 g) unter (100 ccm) Alkohol befindlichen Benzol-Azo-α-Naphtoläthyläther mit der Lösung von (40 g) $SnCl_2$ in (40 ccm) rauchender HCl (WITT, SCHMIDT, *B.* 25, 1013). Man versetzt die klare Lösung mit (400 ccm) siedender Salzsäure (von 12%) und saugt den entstandenen Niederschlag sofort ab. — Perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Alkohol. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt graugrün. Bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 oder mit $FeCl_3$ entsteht α-Naphtochinonanilid. HNO_2 erzeugt ein Diazoderivat $C_{18}H_{15}N_3O$. Mit Benzil und Eisessig entsteht Aethoxylphenylnaphtostilbazoniumhydroxyd $C_{32}H_{26}N_2O_2$. — $C_{18}H_{18}N_2O.HCl$.

Methenylderivat $C_{19}H_{16}N_2O = C_2H_5O.C_{10}H_5{\overset{N(C_6H_5)}{\underset{N}{\ }}}CH$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-3-Anilinonaphtoläthyläther mit Ameisensäure (WITT, SCHMIDT, *B.* 25, 1017). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 184—186°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3,4-Diacetaminonaphtoläthyläther (1) $C_{16}H_{18}N_2O_3 = (NH.C_2H_3O)_2.C_{10}H_5.OC_2H_5$. *B.* Aus 4-Aminoazo-1-Naphtoläthyläther $C_2H_5O.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_5(NH_2).O.C_2H_5$ mit salzsaurem Zinnchlorid u. s. w. (HENRIQUES, *B.* 25, 3067). — Schmelzp.: 254°. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

Triaminonaphtol $C_{10}H_{11}N_3O = C_{10}H_4(NH_2)_3.OH$. *D.* Durch Behandeln von Trinitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (EKSTRAND, *B.* 11, 164). — Nicht in freiem Zustande bekannt. Die Salze oxydiren sich mit gröfster Leichtigkeit zu Aminodiiminonaphtol. — $C_{10}H_{11}N_3O.3HCl.SnCl_2 + H_2O$. Kugelige Aggregate von Prismen. — $C_{10}H_{11}N_3O.H_2SO_4 + H_2O$. Krystallschuppen (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1665).

Aminodiiminonaphtol $C_{10}H_9N_3O = OH.C_{10}H_4(NH_2){\overset{NH}{\underset{NH}{\vdots}}}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Triaminonaphtol mit Eisenchloridlösung (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1663). — Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, Aether und kaltem Benzol; reichlich löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem. Wird von Zinn und Salzsäure in Triaminonaphtol übergeführt. — $C_{10}H_9N_3O.HCl$. Metallgrüne, glänzende Schuppen. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind dunkelroth. — $(C_{10}H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelbraune Flocken, unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_9N_3O.H_2CrO_4$. Braunrother, pulveriger Niederschlag.

Aminonitronaphtol $C_{10}H_8N_2O_3 = C_{10}H_5(NH_2)(NO_2).OH$. *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dinitronaphtol mit Schwefelammonium (EBELL, *B.* 8, 564). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp: 130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

3-Nitro-4-Acetaminonaphtoläthyläther $C_{14}H_{14}N_2O_4 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_5(NO_2).OC_2H_5$. *B.* Durch Nitriren von 4-Acetamino-1-Naphtoläthyläther (HEERMANN, *J. pr.* [2] 45, 550). — Feine, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 221°. Schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-2,4-Diaminonaphtoltriacetat $C_{16}H_{15}N_3O_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_4(NO_2).(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Man tröpfelt Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) in ein abgekühltes Gemisch aus 2,4-Diaminonaphtoltriacetat und Eisessig (MEERSON, *B.* 21, 1197). — Gelbes Pulver (aus Eisessig). Schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Phtalsäure. Wird von rauchender Salzsäure in Essigsäure und Aethenylnitrodiaminonaphtol zerlegt.

Aethenylnitrodiaminonaphtol $C_{12}H_9N_3O_3 = NH_2.C_{10}H_4(NO_2){\overset{O}{\underset{N}{\ }}}C.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Nitrodiaminonaphtoltriacetat mit rauchender Salzsäure (MEERSON, *B.* 21, 1197). — Roth. Etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit schwacher Kalilauge, in NH_3 und Aethenylnitroaminooxynaphtol (s. S. 867). — $C_{12}H_9N_3O_3.HCl$. Lange, citronengelbe, feine Nadeln. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab. — $(C_{12}H_9N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln.

Aethenylnitroaminooxynaphtol $C_{12}H_8N_2O_4 = OH.C_{10}H_4(NO_2)\langle{}^{O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von Aethenylnitrodiaminonaphtol mit stark verdünnter Kalilauge (MEERSON, *B.* 21, 1198). $C_{12}H_9N_3O_3 + H_2O = C_{12}H_8N_2O_4 + NH_3$. — Feine, braune Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 163° unter Zersetzung.

Thionaphtol $C_{10}H_8S = C_{10}H_7.SH$. *D.* Durch Behandeln von α-Naphtalinsulfonsäurechlorid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHERTEL, *A.* 132, 91; MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). — Flüssig. Siedep.: 285°; spec. Gew. = 1,146 bei 23° (S.). Siedep.: 152,5 bis 153,5° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,1729 bei 0°/4°; 1,1549 bei 23°/4°; 1,0971 bei 98,8°/4° (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 822). Zerfällt, bei der Destillation, in α-Naphtylsulfid und H_2S (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 217). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in wässerigen Alkalien. Das Bleisalz liefert bei der Destillation α-Naphtylsulfid. — $Hg(C_{10}H_7S)_2$. Blassgelbes Pulver (S.). — $Pb(C_{10}H_7S)_2$. Gelber Niederschlag.

Methylnaphtylsulfon $C_{11}H_{10}SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_3$. *B.* Aus α-naphtalinsulfinsaurem Natrium und CH_3J (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 102). — Trimetrische (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 47, 102), diamantglänzende Tafeln (aus Essigäther + Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in heißem Alkohol und besonders in Benzol.

Aethyläther $C_{12}H_{12}S = C_{10}H_7.S.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 167—167,5° bei 15 mm. spec. Gew. = 1,1198 bei 0°/4°; 1,0797 bei 50°/4°; 1,0419 bei 98,8°/4° (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 823).

Aethyl-α-Naphtylsulfon $C_{12}H_{12}SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.C_2H_5$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 103). Leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol.

Phenylnaphtylsulfid $C_{16}H_{12}S = C_{10}H_7.S.C_6H_5$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 240° von α-Bromnaphtalin mit α-Thiophenolblei (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 23, 3046). — Glänzende, lange Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 41,5°. Siedep.: 218° bei 14 mm. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether.

α-Phenylnaphtylsulfon $C_{16}H_{12}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Bei der Oxydation von Phenyl-α-Naphtylsulfid, gelöst in Eisessig, mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 23, 3047). Entsteht, neben dem isomeren β-Sulfon, beim Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Naphtalin und Benzolsulfonsäure mit P_2O_5 auf 170—190° (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 585). Man trennt die isomeren Sulfone durch Aetheralkohol, wobei das α-Sulfon zuerst auskrystallisirt. — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5—100,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Sehr leicht löslich in heißem Benzol oder heißem Eisessig.

α-Dimethylaminophenylnaphtylsulfon $C_{18}H_{17}NSO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben Tetramethyldiaminodiphenylmethan, beim Erhitzen von (2 Mol.) Dimethylanilin mit α-Naphtalinsulfochlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1789). — Krystalle. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180°, in Methylchlorid, Naphtalin, H_2SO_4 und Anilin. Mit Zink und Schwefelsäure entstehen α-Thionaphtol und Dimethylanilin. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden Tetranitromethylanilin und β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure gebildet.

Thiophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}NS = S\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_6H_4}\rangle NH$. *B.* Aus Phenyl-$\beta$-Naphtylamin und Schwefel bei 230° (KYM, *B.* 23, 2466). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Benzol.

Methylthiophenylnaphtylamin $C_{17}H_{13}NS = S\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_6H_4}\rangle N.CH_3$. *B.* Aus Thiophenyl-$\beta$-Naphtylamin mit CH_3J und Holzgeist bei 150° (KYM, *B.* 23, 2466). — Feine Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in Eisessig, leicht in Benzol.

Tolylnaphtylsulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7.S.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Tolylderivat.*** *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen von $Pb(S.C_{10}H_7)_2$ mit einem geringen Ueberschuss von o-Bromtoluol auf 225° (BOURGEOIS, *B.* 24, 2264). — Zähes Oel. Siedep.: 231° (i. D.) bei 12 mm.

b. ***m-Tolylderivat.*** Oel. Siedep.: 229,5—230° (i. D.) bei 12 mm (BOURGEOIS).

c. ***p-Tolylderivat.*** Glänzende, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 40,5°. Siedep.: 233° (i. D.) bei 12 mm (BOURGEOIS).

Naphtylsulfid $C_{20}H_{14}S = (C_{10}H_7)_2S$. *D.* Durch Destillation eines trockenen Gemisches von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium und Rhodankalium (ARMSTRONG, *B.* 7, 407). Bei der trockenen Destillation von Blei-α-Thionaphtol (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 823)

oder von α Thionaphtol (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 217). Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 230—240° von α-Bromnaphtalin mit α-Thionaphtolblei KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 23, 3046). — Lange Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol). Schmelzp.: 110° (A.). Siedep.: 289 bis 290° bei 15 mm (KR., SCH.). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in CS_2, Eisessig und Benzol.

Dinitrodinaphtylsulfid $C_{20}H_{12}N_2O_4S = (C_{10}H_6.NO_2)_2S$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von Naphtyloxysulfid $C_{30}H_{20}SO$ (s. u.) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,21) auf 130—140° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 143). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 230—231°. Unlöslich in Alkalien, Alkohol und in CS_2, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig.

α-Dinaphtylsulfoxyd $C_{20}H_{14}SO = (C_{10}H_7)_2SO$. *B.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von Naphtylendinaphtylsulfoxyd mit $K_2Cr_2O_7$ (EKSTRAND, *B.* 17, 2603). Bei 1/4 stündigem Erwärmen von (3 Thln.) αα-Dinaphtylsulfid, gelöst in (250 Thln.) Eisessig mit der Lösung von (3 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ in (20 Thln.) Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) und (100 Thln.) Eisessig (KRAFFT, *B.* 23, 2367). Man saugt ab, dampft das Filtrat mit Alkohol ein und fällt es dann mit Wasser. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 162° (E.); 164,5° (K.).

Dinitronaphtylsulfoxyd $C_{20}H_{12}N_2O_5S = (C_{10}H_6.NO_2)_2SO$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von Naphtylendinaphtylsulfoxyd mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,21) auf 130 bis 140° (EKSTRAND, *B.* 17, 2604). — Kleine, goldgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 230—231°. Sehr wenig löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und CS_2, unlöslich in Alkalien.

α-Dinaphtylsulfon $C_{20}H_{14}SO_2 = (C_{10}H_7)_2SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen α- und β-Dinaphtylsulfon (STENHOUSE, GROVES, *B.* 9, 682; vgl. BERZELIUS, *A.* 28, 39; GERICKE, *A.* 100, 216). — *D.* Man erhitzt einige Stunden lang 8 Thle. vollkommen reines Naphtalin mit 3 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 180°, solange noch Wasser entweicht, lässt dann auf 100° abkühlen und giebt 4 Thle. kochendes Wasser hinzu. Beim Erkalten erhält man zwei Schichten, von denen die untere fast reine β Naphtalinsulfonsäure ist. Die obere Schicht wird mit Wasser destillirt, bis kein Naphtalin mehr übergeht, und dann mit CS_2 ausgekocht. Hierbei geht α-Dinaphtylsulfon in Lösung, während β-$(C_{10}H_7)_2SO_2$ zurückbleibt (STENHOUSE, GROVES). Durch Oxydation einer Lösung von α-Naphtylsulfid in Eisessig mit $KMnO_4$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 218). Bei zweistündigem Erwärmen einer Lösung von (5 g) α-Dinaphtylsulfid in (500 g) Eisessig mit einer Lösung von (15 g) $K_2Cr_2O_7$ in (75 g) verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O und 100 g Eisessig) auf dem Wasserbade (KRAFFT, *B.* 23, 2368). — Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 166° (L.); 187° (KR.); 123° (ST., G.). Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, mäßsig löslich in Aether und in heißsem Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in heißsem Benzol und Eisessig, sehr wenig in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure (?). Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig aber leicht oxydirt.

Naphtyldisulfid $C_{20}H_{14}S_2 = (C_{10}H_7)_2S_2$. *B.* Durch Stehenlassen einer Lösung von α-Thionaphtol in alkoholischem Ammoniak an der Luft (SCHERTEL). Beim Kochen von α-Naphtyldisulfoxyd $C_{10}H_7.SO_2.S.C_{10}H_7$ mit alkoholischem Kali (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 97). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 85° (SCH.); 91° (L.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

4-Difluornaphtyldisulfid $C_{20}H_{12}Fl_2S_2 = (C_{10}H_6Fl)_2S_2$. *B.* Aus 4-$C_{10}H_6Fl.SO_2Cl$ (1) und konc. HJ (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). — Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 143°.

Dichlornaphtyldisulfid (1) $C_{20}H_{12}Cl_2S_2 = (C_{10}H_6Cl)_2S_2$. a. ***5-Derivat.*** *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1,5-Chlornaphtalinsulfonsäurebromid mit konc. HJ (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). — Schuppen. Schmelzp.: 173—174°. Aeußserst schwer löslich in Alkohol und Aceton.

b. ***1,8-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen des Chlorids der 1,8-Chlornaphtalinsulfonsäure (gelöst in Eisessig) mit HJ und Phosphor (CLEVE, *B.* 23, 963). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Dinitrodinaphtyldisulfid $C_{20}H_{12}N_2S_2O_4 = (C_{10}H_6.NO_2)_2S_2$. a. ***1,4-Derivat.*** *B.* Beim Kochen des Chlorids der 1,4-Nitronaphtalinsulfonsäure (gelöst in Eisessig) mit HJ (CLEVE, *B.* 23, 960). — Grünlichgelbe, sehr schwer lösliche Schuppen. Schmelzp.: 186°.

b. ***1,5-Derivat.*** *B.* Beim Vermischen einer warmen Lösung von 1-Nitronaphtalin-5-Sulfochlorid mit HJ (CLEVE, *B.* 20, 1535). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 167°. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Natronlauge.

c. ***1,6-Derivat.*** *B.* Aus 1-Nitronaphtalin-6-Sulfochlorid und HJ (CLEVE, *B.* 20, 1535). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 180°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

d. ***1,3-Derivat.*** *B.* Aus 1-Nitronaphtalin-3-Sulfochlorid und HJ (CLEVE, *B.* 20. 1536). — Citronengelbe, glänzende, feine Nadeln. Schmelzp.: 124°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

e. ***1,7-Derivat.*** *B.* Aus 1-Nitronaphtalin-7-Sulfochlorid und HJ (CLEVE, *B.* 20, 1536). — Schmelzp.: 173°.

7-Chlor-8-Nitronaphtyl-1-Disulfid $C_{20}H_{10}Cl_2N_2O_4S_2 = [C_{10}H_5Cl(NO_2)]_2S_2$. *B.* Beim Einleiten von HJ in eine heifse, eisessigsaure Lösung des entsprechenden Sulfonsäurechlorids $C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_2Cl$ (CLEVE, *Privatmitth.*). — Krystallpulver. Schmelzp.: 244°. Fast unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Diaminodinaphtyldisulfid (1) $C_{20}H_{16}N_2S_2 = NH_2.C_{10}H_6S.S.C_{10}H_6.NH_2$. a. ***2-Derivat.*** *B.* Man erhitzt 1 g 2-Carbaminothionaphtol (1) mit 3 g KOH und 3 ccm Alkohol 3 bis 4 Stunden lang auf 180° und leitet darauf durch die wässerige Lösung des Rohrinhaltes Luft (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2367). — Gelbe Flocken. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{20}H_{16}N_2S_2.HCl$. Dunkelgelbe, seideglänzende Nadeln.

b. ***5-Derivat.*** *B.* Bei der Reduktion von 1,5-Dinitrodinaphtyldisulfid oder, neben Aminonaphtalinsulfonsäureamid, von 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäureamid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (EKBOM, *B.* 23, 1121). — Dünne Schuppen (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Eisessig. — $C_{20}H_{16}N_2S_2.2HCl$. Mikroskopische Nadeln. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Diacetylderivat $C_{24}H_{20}N_2S_2O_2 = C_{20}H_{14}N_2S_2(C_2H_3O)_2$. Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Verkohlung, bei 274° (EKBOM). Schwer löslich in Alkohol.

Dipropionylderivat $C_{26}H_{24}N_2S_2O_2 = C_{20}H_{14}N_2S_2(C_3H_5O)_2$. Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 242° (EKBOM).

Thiodinaphtylamin (Iminonaphtylsulfid) $C_{20}H_{13}NS = S\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle NH$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Bei 10stündigem, allmählichem Erhitzen bis auf 250° von 10 Thln. β-Dinaphtylamin mit 2,4 Thln. Schwefel (RIS, *B.* 19, 2241). Man zieht das Produkt mit heifsem Benzol aus und kocht die Lösung mit Kupferpulver. Entsteht, neben einem isomeren Körper und Thio-β-Tetranaphtylamin, beim Vermischen der benzolischen Lösungen von β-Dinaphtylamin und SCl_2 (KYM, *B.* 21, 2811). Beim Kochen der beiden Dithio-β-Dinaphtylamine $S_2(C_{10}H_6)_2NH$ mit Anilin (KYM). — Schwach gelbgrün gefärbte Nadeln. Bräunt sich gegen 232° und schmilzt bei 236°. Löslich in Aether und Eisessig, leicht in kochendem Benzol. Löst sich mit violetter Farbe in Vitriolöl, aber nicht in verdünnten Mineralsäuren. Beim Destilliren über Kupferpulver entsteht Dinaphtylcarbazol $C_{20}H_{13}N$. Beim Erhitzen mit CuO auf 250° entsteht Oxydinaphtylamin (s. S. 886).

Pikrat $C_{20}H_{13}NS.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkle Blättchen oder gelbe Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bei etwa 265°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* S. das α-Derivat (KYM). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, allmählich erhitzt, bei 280°, rasch erhitzt, bei 307°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Aeufserst schwer löslich in Benzol.

Methylthiodinaphtylamin $C_{21}H_{15}NS = S\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle N.CH_3$. *B.* Aus (10 g) Thio-β-Dinaphtylamin mit (5 g) CH_3J und (12 ccm) Holzgeist bei 150° (KYM, *B.* 23, 2459). Bei 5stündigem Erhitzen auf 230° von (3 g) Methyl-β-Dinaphtylamin mit (0,68 g) Schwefel (K.). — Citronengelbe Blättchen oder Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt, bei 284—285°, unter Bräunung. Unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Benzol.

Aethylthiodinaphtylamin $C_{22}H_{17}NS = S\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle N.C_2H_5$. *B.* Aus Thio-β-Dinaphtylamin mit C_2H_5J und Alkohol bei 160° oder aus Aethyl-β-Dinaphtylamin mit SCl_2 oder S_2Cl_2 (beide gelöst in Benzol) (KYM, *B.* 23, 2462). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 212—213°. Unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol.

Acetylthiodinaphtylamin $C_{22}H_{15}NSO = C_{20}H_{12}N.S.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von Mono- oder Dithio-β-Dinaphtylamin (Schmelzp.: 205°) mit Essigsäureanhydrid (KYM, *B.* 21, 2810). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Benzol.

Thio-β-Tetranaphtyldiamin $C_{40}H_{28}N_2S = S(C_{10}H_6.NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Entsteht, neben den beiden Thio-β-Dinaphtylaminen, $C_{20}H_{13}NS$, aus β-Dinaphtylamin und SCl_2, in Benzollösung (KYM, *B.* 21, 2811). — Dunkelgelbe Wärzchen (aus Benzol). Schmilzt, langsam erhitzt, unter Zersetzung bei 287°, rasch erhitzt, bei 303°. Langsam, aber reichlich löslich in Benzol.

Thiodinaphtylcarbamidsäure-Phenylester $C_{27}H_{17}NSO_2 = S(C_{10}H_6)_2N.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Thio-β-Dinaphtylcarbamidchlorid mit Phenolnatrium (und Alkohol) (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2916). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215°. 1 Thl. löst sich bei 16° in

489,5 Thln. Alkohol von 96% und in 83 Thln. Benzol. Sehr schwer löslich in kaltem Aether, schwer in Eisessig.

Thiodinaphtylcarbamidchlorid $C_{21}H_{12}ClNSO = S(C_{10}H_6)_2N.COCl$. *B.* Aus Thio-β-Dinaphtylamin und Phosgen (gelöst in Toluol) bei 160—170° (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2915). — Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 254—255°. 1 Thl. löst sich bei 16,5° in 1420 Thln. Alkohol von 96% und in 134 Thln. Benzol; unlöslich in kaltem Aether.

Thiodinaphtylharnstoff $C_{21}H_{14}N_2SO = S(C_{10}H_6)_2N.CO.NH_2$. *B.* Aus Thio-β-Dinaphtylcarbamidchlorid und alkoholischem NH_3 bei 140—145° (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2917). — Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 215°. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 1621 Thln. Alkohol von 96% und in 966 Thln. Benzol. Schwer löslich in siedendem Aether.

Phenylthiodinaphtylharnstoff $C_{27}H_{18}N_2SO = S(C_{10}H_6)_2N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Thio-β-Dinaphtylcarbamidchlorid (gelöst in Xylol) und (2 Mol.) Anilin (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2917). — Krystallmasse (aus Xylol). Zersetzt sich bei 215—220°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 2752 Thln. Alkohol von 96% und in 551,5 Thln. Benzol. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem $CHCl_3$. Beim Kochen mit Anilin entstehen Thio-β-Dinaphtylamin und s-Diphenylcarbamid.

Dithiotetranaphtylharnstoff $C_{41}H_{24}N_2S_2O = CO\left[N\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle S\right]_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 280° von Thio-β-Dinaphtylcarbamidchlorid und Thio-β-Dinaphtylamin (gelöst in Xylol) (PASCHKOWETZKY, *B.* 24, 2918). — Glänzende Blättchen oder Tafeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 350°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Dithiodinaphtylamin $C_{20}H_{13}NS_2 = S_2\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle NH$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von β-Dinaphtylamin und S_2Cl_2 in Benzol entstehen zwei isomere Dithiodinaphtylamine (KYM, *B.* 21, 2808). Man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Benzol, leitet etwas Ammoniak ein und verdunstet die Lösung. Die ausgeschiedenen Krystalle trennt man durch Benzol, in welchem sich das β-Derivat leichter löst.

a. ***α-Derivat.*** Messinggelbe, glänzende Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 205°. Nur spurweise löslich (selbst bei Siedehitze) in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, etwas leichter in CS_2. Liefert, beim Kochen mit Petroleum oder Anilin, Thio-β-Dinaphtylamin. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylmonothio-β-Dinaphtylamin. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylmonothio-β-Dinaphtylamin.

b. ***β-Derivat.*** Rothgelbe Stäbchen (aus CS_2). Schmelzp.: 220° (KYM). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig; in CS_2 und Benzol etwas leichter löslich als das Isomere. Liefert, beim Kochen mit Anilin, Thio-β-Dinaphtylamin.

Verbindungen $C_{10}H_8SO = OH.C_{10}H_6.SH$ oder $C_{20}H_{14}S_2O_2 = S_2(C_{10}H_6.OH)_2$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Kochen von (2 Mol.) β-Naphtol mit einer wässerigen Lösung von (3—4 Mol.) NaOH und überschüssigem Schwefel (LANGE, *B.* 21, 261). Die nöthigenfalls eingeengte Lösung scheidet Krystalle aus, die man aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt. Entsteht ausschliefslich beim Erhitzen von β-Naphtol mit Schwefel und PbO auf 180—200° (L.). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Fuselöl. Löslich in Alkalien und in Schwefelalkalien. Entwickelt, bei der trockenen Destillation oder beim Erhitzen mit NaOH, β-Naphtol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Siehe das α-Derivat (LANGE). Man fällt die Mutterlauge von der Darstellung des α-Derivates mit HCl und behandelt den Niederschlag mit Alkohol, welcher das α-Derivat ungelöst lässt. — Lange, eigelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—170°. Leichter löslich als das α-Derivat. Verhält sich in der Hitze und gegen Alkalien wie das α-Derivat.

2-Aethenylamino-1-Thionaphtol $C_{12}H_9NS + H_2O = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3 + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von β-Thioacetnaphtalid mit Ferridcyankalium, in alkalischer Lösung (SÜLLWALD, *B.* 21, 2628). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Die entwässerte Substanz schmilzt bei 48° (SCHWARZ, *A.* 277, 259). Destillirt unzersetzt.

Oxalylamino-β-Thionaphtol $C_{22}H_{12}N_2S_2 = C_{10}H_6\langle{}^{S}_{N}\rangle C.C\langle{}^{S}_{N}\rangle C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von β-Acetnaphtalid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 20, 1804). — Gelbe, unlösliche Blättchen. Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH, in Oxalsäure und Aminothionaphtol.

Naphtyloxysulfid (Naphtylenthionaphtyläther) $C_{30}H_{20}SO = C_{10}H_7.O.C_{10}H_6.S.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, bei der Darstellung von α-Naphtonitril aus α-naphtalinsulfonsaurem Kalium und gelbem Blutlaugensalz (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 140).

Man destillirt das Rohprodukt und krystallisirt das oberhalb 311° Siedende aus Alkohol um. — Nadeln (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 111°. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, warmem Eisessig und Alkohol. Wird durch Natriumamalgam nicht reducirt. Liefert mit CrO_3 einen Körper $C_{20}H_{14}SO$ und mit Salpetersäure Dinitronaphtylsulfid $C_{20}H_{12}N_2O_4S$.

Tribromderivat $C_{30}H_{17}BrSO$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung des Oxysulfides $C_{30}H_{20}SO$ in CS_2 (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 141). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in CS_2, sehr schwer selbst in heifsem Alkohol und Eisessig.

Körper $C_{20}H_{14}SO$. *B.* Beim Kochen des Oxysulfides $C_{30}H_{20}SO$ (s. o.) mit Eisessig und $K_2Cr_2O_7$ (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 142). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 162°. Identisch mit Dinaphtylsulfoxyd (s. S. 868) (?).

α-**Naphtyldisulfoxyd** $C_{20}H_{14}S_2O_2 = C_{10}H_7.SO_2.S.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben α-Naphtalinsulfonsäure, beim Kochen von α-Naphtylsulfinsäure mit Wasser (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 97). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—106°. Unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit konc. Kalilauge entstehen α-Naphtyldisulfid und α-naphtalinsulfonsaures Kalium.

α-**Thionaphtolacetat** $C_{12}H_{10}SO = C_{10}H_7.S.C_2H_3O$. Oel. Siedep.: 188° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,1519 bei bei 50,1°/4°; 1,1138 bei 98,8°/4° (KRAFFT, SCHÖNHERR).

Carbamidothionaphtol $C_{11}H_7NSO = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.OH$. *B.* Beim Kochen des Aethyläthers (s. u.) mit konc. HCl (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2366). — Nädelchen. Schmelzp.: 235—236°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° und darauffolgendem Durchleiten von Luft entsteht Diaminodinaphtyldisulfid. — $Na.C_{11}H_6NSO$. Perlmutterglänzende Blättchen.

Aethyläther $C_{13}H_{11}NSO = C_{11}H_6NSO.C_2H_5$. *B.* Man vermischt 1 g β-Thionaphtylurethan $NH(C_{10}H_7).CS.O.C_2H_5$ mit 7 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,3), verdünnt auf 35—40 ccm, und trägt die auf 60—70° erwärmte Lösung allmählich in 100 ccm einer vierprocentigen Lösung von rothem Blutlaugensalz ein (JACOBSON, KLEIN). — Tafeln. Schmelzpunkt: 78—79°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

2-Thiocarbamido-1-Thionaphtol $C_{11}H_7NS_2 = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.SH$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 220—230° von (5,5 Thln.) β-Naphtylsenföl mit (1 Thl.) Schwefel (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1408). — Mikroskopische Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 232°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Rothes Blutlaugensalz erzeugt das Disulfid $C_{22}H_{12}N_2S_4$.

Methyläther $C_{12}H_9NS_2 = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.S.CH_3$. *B.* Aus Thiocarbamidothionaphtol und CH_3J (JACOBSON, FRANKENBACHER). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 73,5—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Disulfid $C_{22}H_{12}N_2S_4 = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle CS.SC\langle{}^{N}_{S}\rangle C_{10}H_6$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von β-Thiocarbamidothionaphtol in der gerade ausreichenden Menge Natron mit rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1409). — Prismen (aus Benzol); Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 180°.

Naphtolsulfonsäure $OH.C_{10}H_6.SO_3H$. Bildung der Naphtolsulfonsäuren: BENDER, *B.* 22, 999. Quantitative Bestimmung (durch Titration mit $KBrO_3$): REINHARDT, *Fr.* 33, 91. Die Naphtol-α-Sulfonsäuren tauschen die SO_3H-Gruppe leicht gegen H aus, die β-Sulfonsäuren nicht (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* 26, 3030).

a. ***1,2-Säure.*** *B.* Beim Eintragen von 1,2-Diazonaphtalinsulfonsäure in siedende verd. Schwefelsäure (CLEVE, *B.* 24, 3476). Entsteht, neben 1,4-Naphtolsulfonsäure, bei 3—4stündigem Erwärmen auf 50—60° von 100 g α-Naphtol mit 100 g Vitriolöl und 50 g Eisessig (CONRAD, W. FISCHER, *A.* 273, 108; vgl. CLAUS, OEHLER, *B.* 15, 312; SCHÄFFER, *A.* 152, 293). Beim Eintragen des Produktes in heifse KCl-Lösung scheidet sich nur das Salz der 1,2-Naphtolsulfonsäure ab. Entsteht auch durch Erhitzen von 1-naphtol-2,4-disulfonsaurem Kalium auf 180° (C., F.). Beim Behandeln von 1-Naphtol-2,4-Disulfonsäure mit Natriumamalgam (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* 26, 3031). — Kleine, glänzende, rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 250°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Das Kaliumsalz wird durch wenig $FeCl_3$ tiefblau. — $K.C_{10}H_7SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Glänzende Prismen. 100 Thle. der bei 18° gesättigten wässerigen Lösung enthalten etwa 2,7 g Salz (C., F.). Fast unlöslich in den gesättigten Lösungen von KCl,

NaCl u. s. w. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $Ca(C_{10}H_7SO_4)_2 + H_2O$ (?). Schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (Cl.); hält 1 Mol. H_2O (C., F.). Schwer löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Schuppen. Schwer löslich.

b. ***1,4-Säure.*** *B.* Siehe 1,2-Naphtolsulfonsäure (Conrad, W. Fischer, *A.* 273, 107). Beim Eintragen von 1,4-Diazonaphtalinsulfonsäure in ein siedendes Gemisch aus 1 Thl. Vitriolöl und 4 Thln. Wasser (H. Erdmann, *A.* 247, 341; vgl. Nevile, Winther, *B.* 13, 1949). — Tafeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei etwa 170°, unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird durch $FeCl_3$ vorübergehend intensiv blau gefärbt. Die Alkalisalze werden weder durch KCl, noch durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt. Das Natriumsalz löst sich in Alkohol von 90%.

Aethyläthersulfonsäure $C_{12}H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Aus *α*-Naphtyläthyläther und Schwefelsäure (von 96%) bei 100°; aus 1,4-Naphtolsulfonsäure mit Kali und C_2H_5J (Heermann, *J. pr.* [2] 49, 130). — Salpetersäure erzeugt 4-Nitronaphtoläthyläther. — $Ba.\bar{A}_2$.

c. ***1,5-Säure.*** *B.* Aus 1,5-Diazonaphtalinsulfonsäure und verd. H_2SO_4, in der Hitze (Erdmann, *A.* 247, 343). — Undeutlich krystallinisch, zerfliefslich. Schmilzt zwischen 110 und 120°.

d. ***1,8-Säure*** $C_{10}H_8SO_4 + H_2O$. *B.* Beim Kochen von 1,8-Diazonaphtalinsulfonsäure mit Wasser, verd. Säuren oder Alkohol entsteht das Anhydrid $C_{10}H_6SO_3$ (Schultz, *B.* 20, 3162; H. Erdmann, *A.* 247, 344). Um dieses in die Säure überzuführen, erhitzt man je 3 g Anhydrid mit 10 ccm Alkohol und 5 ccm verdünntem NH_3 $^1/_2$ Stunde lang auf 130°. — Strahlig-krystallinisch. Schmilzt unzersetzt bei 106—107° und verliert erst bei 180° das Krystallwasser. Aeufserst löslich in Wasser. Wird durch $FeCl_3$ vorübergehend dunkelgrün gefärbt. — $NH_4.\bar{A}$. Leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{10}H_6SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $K.C_{10}H_7SO_4$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_{10}H_6SO_4 + 3H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

Anhydrid (Naphtsulfon) $C_{10}H_6SO_3 = C_{10}H_6\langle{}^{SO_2}_{O}\rangle$. Breite, glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 154° (Schultz; Erdmann). Destillirt fast unzersetzt oberhalb 360°. Sehr schwer löslich in CS_2, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heifsem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich allmählich in heifser konc. Natronlauge, dabei in die Säure übergehend.

Chlornaphtsulfon $C_{10}H_5ClSO_3$. *B.* Aus 1,8-Diazonaphtalinsulfonsäure und PCl_5 (Erdmann, *A.* 247, 354). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175°.

e. ***β-Säure*** $C_{10}H_7.O.SO_2.OH$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von *α*-Naphtol mit Schwefelsäure bei höchstens 75° (Claus, Knyrim, *B.* 18, 2925). Man neutralisirt mit Baryt oder Bleioxyd; beim Verdunsten krystallisirt erst das Salz der *β*-Säure. — Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 90°. Zerfliefslich. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in *α*-Naphtol und Schwefelsäure. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit PCl_5 entstehen Dichlornaphtol und etwas Trichlornaphtalin. — Na.A (bei 100°). Silberglänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Naphtoläthyläthersulfonsäuren $C_{12}H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_3H$. a. ***α-Säure.*** *B.* Beim Erwärmen von 14 Thln. Naphtoläthyläther $C_2H_5O.C_{10}H_7$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (Maikopar, *Z.* 1870, 366). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + H_2O$. Grofse Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 55—60°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

b. ***γ-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von *α*-Naphtolsulfonsäure mit alkoholischem Kali und Aethyljodid (Maikopar). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + {}^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallpulver: schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Naphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_8S_2O_7 = OH.C_{10}H_5(SO_3H)_2$. a. ***1-Naphtol-2,4-Sulfonsäure.*** *B.* Man trägt, unter Abkühlen, allmählich 1 Thl. *α*-Naphtol in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure (mit 20% SO_3) ein, erwärmt 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit $CaCO_3$. Man stellt, aus den Calciumsalzen, die Kaliumsalze dar und erhitzt diese mit PCl_5 auf 150°. Hierbei entstehen die Chloride der Naphtoldi- und *α*-Trisulfonsäure, von denen das erstere sich in Aether leicht löst, das andere aber schwer (Claus, Mielcke, *B.* 19, 1182). — Wird von Natriumamalgam in 1-Naphtol-2-Sulfonsäure umgewandelt.

Chlorid $C_{10}H_6Cl_2S_2O_5 = OH.C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. Hellrothbrauner Syrup. Giebt mit PCl_5 bei 180° Trichlornaphtalin (Schmelzp.: 82°).

b. *α-1-Naphtol-3,8-(ε)-Disulfonsäure.* *B.* Aus der entsprechenden 1-Naphtylamin-3,8-Disulfonsäure mit salpetriger Säure (BERNTHSEN, *B.* 22, 3330). — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_7 + 6H_2O$. Lange Prismen. Löst sich in etwa 5,5 Thln. kalten Wassers. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blau gefärbt.

Anhydrid (**Naphtosulfonsulfonsäure**) $C_{10}H_6S_2O_6 = SO_3H.C_{10}H_5\langle{}^{SO_2}_{O}$. *B.* Man kocht *α*-Diazonaphtalin-3,8-Disulfonsäure mit Wasser und wenig Schwefelsäure, bis die Stickstoffentwickelung beendet ist, und kühlt dann rasch ab (BERNTHSEN, *B.* 22, 3331). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 241°. — $Na.C_{10}H_5S_2O_6 + 3H_2O$. Löst sich in etwa 93 Thln. kalten Wassers. Geht durch Einwirkung von Alkalien oder Alkalicarbonaten rasch in *α*-Naphtol-3,8-Disulfonsäure über. Koncentrirtes Ammoniak erzeugt Naphtolsulfamidosulfonsäure. $FeCl_3$ bewirkt keine Färbung.

Naphtolsulfamidosulfonsäure (**Naphtolsulfamidosulfonsäure**) $C_{10}H_9NS_2O_6 = OH.C_{10}H_5(SO_3H).SO_2.NH_2$. *B.* Beim Lösen von Naphtosulfonsulfonsäure $C_{10}H_6S_2O_6$ in koncentrirtem Ammoniak (BERNTHSEN, *B.* 22, 3333). — Nadeln oder Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Na.C_{10}H_8NS_2O_6 + H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(NH_4).Na.C_{10}H_7NS_2O_6 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

c. *α-1-Naphtol-4,8-(δ)-Disulfonsäure.*

Anhydrid (**Naphtosulfonsulfonsäure** *δ*) $C_{10}H_6S_2O_6 = SO_3H.C_{10}H_5\langle{}^{SO_2}_{O}$. *B.* Man nitrirt *α*-Naphtalinsulfonsäure, reducirt das Gemisch der beiden entstandenen Nitrosulfonsäuren und trennt die beiden erhaltenen Aminonaphtolsulfonsäuren durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Natriumsalze. Die aus dem schwerer löslichen Natriumsalz freigemachte Säure diazotirt man und kocht die Diazoverbindung mit (mit H_2SO_4) angesäuertem Wasser. Das so erhaltene Naphtosulfon behandelt man mit (8 Thln.) rauchender Schwefelsäure (mit 5% SO_3). Sobald eine Probe in Wasser klar löslich ist, trägt man das Ganze in eine Mischung aus (12 Thln.) Eis und (16 Thln.) gesättigter NaCl-Lösung ein. Das nach einiger Zeit sich ausscheidende Natriumsalz krystallisirt man aus Wasser um (BERNTHSEN, *B.* 23, 3090). — Wird durch Alkalien oder Soda und auch durch Aufkochen mit verd. Schwefelsäure in Naphtoldisulfonsäure umgewandelt. — $Na.C_{10}H_5S_2O_6 + 3H_2O$. Dünne Blättchen oder Tafeln. In Wasser bedeutend leichter löslich als das Salz der Naphtosulfonsulfonsäure *ε*. Liefert mit NH_3 Naphtolsulfamidosulfonsäure *δ*.

d. *1-Naphtol-2,7-Disulfonsäure.* *B.* Aus 1-Naphtol-2,4,7-Trisulfonsäure und Natriumamalgam (von 4%), in schwach saurer Lösung (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* 26, 3031). — $Zn.C_{10}H_6S_2O_7$. Leicht löslich.

Naphtolsulfamidosulfonsäure $C_{10}H_9NS_2O_6 = OH.C_{10}H_5(SO_3H).SO_2.NH_2$. *B.* Das Natriumammoniumdoppelsalz entsteht beim Eintragen von *α*-naphtosulfon-*δ*-sulfonsaurem Natrium in konc. NH_3 (BERNTHSEN, *B.* 23, 3092). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_6 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen.

Naphtoltrisulfonsäure $C_{10}H_8S_3O_{10} = OH.C_{10}H_4(SO_3H)_3$. a. *2,4,7-Trisulfonsäure.* *B.* Aus *α*-Naphtol und rauchender Schwefelsäure (CARO, *B.* 14, 2028). — Krystalsirt schwer in feinen Nadeln. Liefert, beim Erwärmen in verdünnter Salpetersäure, Dinitronaphtolsulfonsäure. Bei der Oxydation der Trisulfonsäure wird keine Phtalsäure gebildet. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht 1-Naphtol-2,7-Disulfonsäure. — $K_4.C_{10}H_4S_3O_{10}$. Krystalle, leicht löslich in Wasser (LAUTERBACH, *B.* 14, 2028).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_3S_3O_7 = OH.C_{10}H_4(SO_2Cl)_3$. *B.* Siehe *α*-Naphtoldisulfonsäurechlorid (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1182). — Glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Liefert mit PCl_5 Tetrachlornaphtalin (Schmelzp.: 140°) und, mit überschüssigem PCl_5, Perchlornaphtalin.

b. *2,4,8-Trisulfonsäure.* *B.* Bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. 1,8-Naphtosulfon (s. S. 872) mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 25% SO_3) (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 2144). — Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, 2,4-Dinitronaphtol(1)-8-Sulfonsäure. Beim Erhitzen mit festem Natron auf 210° entsteht 1,8-Naphtendiol-2,4-Disulfonsäure. — $Na_3.C_{10}H_5S_3O_{10} + 1^1/_2H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Die wässerige Lösung fluorescirt intensiv grün; sie wird von wenig $FeCl_3$ tiefblau gefärbt.

Nitrosonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_7NSO_5 = OH.C_{10}H_5(NO).SO_3H$. a. *2-Nitroso-1-Naphtol-4-Sulfonsäure* $C_{10}H_7NSO_5 + 3^1/_2H_2O$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von (6,9 g) $NaNO_2$ in eine Lösung von (24,6 g) 1-naphtol-4-sulfonsaurem Natrium in (300 ccm) Wasser und (19 ccm) Salzsäure (von 39 Vol.-Proc.) (O. N. WITT, KAUFMANN, *B.* 24, 3160). — Bräunlichgelbe, glänzende Krystalle. Die wasserfreie Säure ist zinnoberroth. Sehr

leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Naphtochinondianilid. Wird von HNO_3 zu Dinitro-α-Naphtol oxydirt.

Salze: HOFFMANN, *B.* 24, 3741. — $Na.C_{10}H_6NSO_5$ (bei 100°). Orangegelbe bis rothe Nadeln und Prismen. Leicht löslich in reinem Wasser. — $K.C_{10}H_6NO_5$. Glänzende, gelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CONRAD, W. FISCHER, *A.* 273, 116). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Zinnoberrothe Krystalle. Aeufserst schwer löslich in Wasser. — $Zn.C_{10}H_5NSO_5 + 2NH_3 + H_2O$. Glänzende, braunrothe Nadeln. — $Fe(Na.C_{10}H_5NSO_5)_3 + xH_2O$ (Naphtolgrün). Dunkelgrüne Blättchen. — $Fe(K.C_{10}H_5NSO_5)_3$ (bei 120°). Dunkelgrüne, undeutliche Krystalle. — $Cu.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Lange, bronzeglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cu.C_{10}H_5NSO_5 + 2NH_3 + H_2O$. Braune, bronzeglänzende Täfelchen. — $Ag.C_{10}H_6NO_5$. Orangegelber Niederschlag (CONRAD, FISCHER, *A.* 273, 116).

b. ***4-Nitroso-1,2-Naphtolsulfonsäure.*** *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von 23 g 1,2-naphtolsulfonsaurem Kalium in 50 ccm doppelt normaler HCl mit 50 ccm doppelt normaler KNO_2-Lösung (CONRAD, FISCHER, *A.* 273, 112). — Die freie Säure lässt sich nicht aus dem Kaliumsalz und HCl gewinnen. Verd. HNO_3 erzeugt Dinitro-1-Naphtol. Beim Erhitzen des Anilinsalzes mit Anilin auf 130—140° entsteht Naphtochinondianilid(?) $C_{22}H_{16}N_2O$ (dunkelrothe Nadeln; Schmelzp.: 189°). — $K.C_{10}H_6NSO_5$. Dunkelgelbe Krystalle. — $Ag.C_{10}H_6NSO_5 + H_2O$. Niederschlag.

Dinitronaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_6N_2SO_8 = SO_3H.C_6H_3.C_4H(NO_2)_2.OH$. a. ***2,4-Dinitronaphtol-(1)-7-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von Naphtol-2,4,7-Trisulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure auf 50° (CARO, *B.* 14, 2029). Aus Dinitro-α-Naphtol und Schwefelsäure lässt sich keine Sulfonsäure darstellen (LAUTERBACH, *B.* 14, 2031). — Lange, gelbe Nadeln (aus heifser Salzsäure). Besitzt ein aufserordentliches Färbevermögen. Sehr starke Säure; aus der Lösung der freien Säure wird durch K_2SO_4 das Salz $K_2.C_{10}H_4N_2SO_8$ gefällt, welches, beim Behandeln mit Vitriolöl, das saure Salz $K.C_{10}H_5N_2SO_8$ liefert. Giebt, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, 4-Sulfophtalsäure. Liefert mit Zinnchlorür erst Nitroaminonaphtolsulfonsäure und dann Diaminonaphtolsulfonsäure. Mit Zinkstaub und Ammoniak entstehen, in der Kälte, weifse Nadeln $C_{20}H_{18}N_3S_2O_{12}$ (?), die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen. Kocht man Dinitronaphtolsulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak, so bildet sich ein in Alkalien mit blauer Farbe löslicher Körper (L.). — $K_2.C_{10}H_4N_2SO_8$. Citronengelbe Krystallkrusten. In kaltem Wasser äufserst schwer löslich, leichter in heifsem. Wird beim Erhitzen tiefroth und verpufft schwach. Kommt als Naphtolgelb S im Handel vor. — Das Ammoniak- und Natriumsalz sind leicht, das Baryum- und Bleisalz sehr schwer löslich (LAUTERBACH, *B.* 14, 2031).

b. ***2,4-Dinitronaphtol(1)-8-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 1-Naphtol-4,8-Disulfonsäure mit Salpetersäure (SCHÖLLKOPF, *J.* 1886, 2205). Beim Behandeln des Natriumsalzes der 1-Naphtol-2,4,8-Trisulfonsäure mit Salpeterschwefelsäure (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 2145). — $Na.C_{10}H_5N_2SO_8$ (Brillantgelb, Naphtolgelb). Gelbe Nädelchen, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Aminonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_9NSO_4 = OH.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$. a. ***2-Amino-1-Naphtol-4-Sulfonsäure*** $C_{10}H_9NSO_4 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Benzolazosulfonsäure mit $SnCl_2 + HCl$ (KÖNIG, *B.* 23, 808). Aus der entsprechenden Nitrosonaphtolsulfonsäure mit $SnCl_2 + HCl$ (WITT, KAUFMANN, *B.* 24, 3162). Beim Erwärmen von 1,2-Naphtochinon-2-Chlorimid mit $NaHSO_3$-Lösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 242). — Perlglänzende Nadeln und Blättchen. Oxydationsmittel erzeugen β-Naphto. chinonα-Sulfonsäure.

Dieselbe(?) ***Säure (oder 2-Amino-1-Naphtol-3-Sulfonsäure?)*** entsteht beim Eintragen von 2-Amino-1-Naphtol in 5 Thle. rauch. Schwefelsäure (mit 10% SO_3) (REVERDIN, HARPE, *B.* 26, 1281).

b. ***β-Amino-α-Naphtolsulfonsäure*** $C_{10}H_9NSO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Man löst β-Nitroso-α-Naphtol in einer siedenden wässerigen (35 procentigen) Lösung von $NaHSO_3$ (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 44, 531). — Nädelchen. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Konc. HCl spaltet bei 150° allmählich H_2SO_4 ab.

c. ***4-Amino-1-Naphtol-2-Sulfonsäure.*** *B.* Man verreibt 1,4-Amidonaphtolhydrochlorid mit (1 Mol.) rauch. Schwefelsäure (von 10%) (SEIDEL, *B.* 25, 424). Aus 4-nitroso-1,2-naphtolsulfonsaurem Kalium mit $SnCl_2 + HCl$ (CONRAD, W. FISCHER, *A.* 273, 114). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1,4-Naphtochinonchlorimid mit $NaHSO_3$-Lösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 239). — Lange Nadeln (aus Na_2SO_3-Lösung). Löslich in 8330 Thln. siedenden Wassers. Die Lösung in Na_2SO_3-Lösung fluorescirt dunkelgrün, die Lösung in Natron grasgrün. Verd. Salpetersäure oxydirt erst zu Naphtochinonsulfonsäure, dann zu Phtalsäure. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht ein Körper $C_{20}H_{14}N_2SO_5$.

Körper $C_{20}H_{14}N_2SO_5 + 5H_2O$. *B.* Man lässt eine Lösung von (32 g) 1,4-Aminonaphtolsulfonsäure und (170 g) Natriumacetat in (9 l) Wasser 14 Tage lang stehen (SEIDEL, *B.* 25, 429). — Glänzende, violette Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol und heifsem Eisessig, unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol u. s. w.

Aminonaphtoldisulfonsäure $C_{10}H_9NS_2O_7 = OH.C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)_2$. a. ***2-Aminonaphtol(1)-4,7-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitrosonaphtoldisulfonsäure oder des Azokörpers aus Diazobenzolchlorid und Disulfo-α-Oxynaphtoësäure (REVERDIN, HARPE, *B.* 26, 1282). — Nadeln.

b. ***8-Aminonaphtol(1)-3,6-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 40 g 1,8-naphtsulfam-3,4,6-trisulfonsaurem Natrium mit 120 g KOH und 35 ccm H_2O von 100° bis auf 130° (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 2148). Beim Erhitzen von 1,8-naphtsulfam-3,6-disulfonsaurem Natrium mit 2,5 Thln. NaOH und etwas Wasser auf 180° (DR., K.). Beim Erhitzen von 1,8-Diaminonaphtalin-3,6-Disulfonsäure mit verd. H_2SO_4 (CASSELLA, *B.* 26 [2] 460). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_7 + 1^1/_2H_2O$. Feine, asbestartige Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die verdünnte wässerige Lösung fluorescirt blauroth. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

c. ***8-Aminonaphtol(1)-5,7-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. 1,8-naphtalsulfam-2,4-disulfonsaurem Natrium $(SO_3Na)_2C_{10}H_4\langle{SO_2 \atop NH}$ mit 2,5 Thln. NaOH und 0,25 Thln. Wasser auf 190° (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 2141). Beim Ansäuern der Schmelze mit verd. HCl scheidet sich das Salz $Na.C_{10}H_8NS_2O_7 + H_2O$ in Nädelchen ab. Es löst sich sehr leicht in Wasser und giebt mit $FeCl_3$ eine dunkelgrüne Färbung.

2,4-Diaminonaphtol-(1)-7-Sulfonsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_4 = OH.C_{10}H_4(NH_2)_2.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der Dinitronaphtolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure entsteht die in Blättchen krystallisirende Verbindung $OH.C_{10}H_4(NH_2)_2.SO_3H_2Sn.2HCl + 4SnCl_2$ (LAUTERBACH, *B.* 14, 2029). Dieselbe oxydirt sich, im feuchten Zustande, leicht an der Luft. Das zinnfreie, salzsaure Salz zersetzt sich beim Eindampfen der Lösungen. Es giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von

Diiminonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_8N_2SO_4 = O\langle{NH \atop C_{10}H_4(NH_2).SO_3H}$. Kupferrothe, mikroskopische Nadeln (LAUTERBACH). Unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in heifsem unter theilweiser Zersetzung. Verbindet sich nicht mit Säuren. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt.

Nitroaminonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_8N_2SO_6 = OH.C_{10}H_4(NO_2)(NH_2).SO_3H$. *D.* Die Lösung von 10 g Naphtolgelb (Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfonsäure) in 1 l Wasser wird mit 50 ccm koncentrirter Salzsäure zum Kochen erhitzt und dann mit 200 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn im Liter) versetzt (LAUTERBACH, *B.* 14, 2029). — Goldgelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, nicht in kaltem. Löslich in Alkalien mit intensiv blutrother Farbe.

Xanthogen-α-Naphtalinsulfonsäure $C_{13}H_{12}S_3O_4 = C_2H_5O.CS.SC_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Aus α-Diazonaphtalinsulfonsäure und xanthogensaurem Kalium, beide in konc. wässeriger Lösung (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 218). — Das Kaliumsalz liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Naphtalinsulfonsäuredisulfid. — $K.C_{13}H_{11}S_3O_4$. Kleine Blättchen.

Naphtalinsulfonsäuredisulfid $C_{20}H_{14}S_4O_6 = [C_{10}H_6(SO_3H)S-]_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von xanthogen-α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit einer Lösung von Kali in verd. Alkohol (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 219). — $K_2.C_{20}H_{12}S_4O_6$. Undeutliche Blättchen.

2. ***β-Naphtol*** $C_{10}H_7OH$. *V.* Im Steinkohlentheer (K. SCHULZE, *A.* 227, 150). — *B.* Durch Erhitzen von β-Naphtalinsulfonsäure mit Aetzkali (SCHÄFFER, *A.* 152, 282). Aus β-Naphtalidin und salpetriger Säure (LIEBERMANN, *A.* 183, 268). — Monokline (LIWEH, *J.* 1886, 1285; NEGRI, *G.* 23 [2] 381) Blättchen. Schmelzp.: 122° (L.); Siedep.: 285—286° (EBERT, MERZ, *B.* 9, 611). Spec. Gew. = 1,217 bei 4° (SCHROEDER, *B.* 12, 1613). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Molekularbrechungsvermögen = 81,69 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Neutralisationswärme durch Natron = 2,19 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 203). Liefert, bei längerem Kochen an der Luft, β-Dinaphtylenoxyd $C_{20}H_{12}O$. Leichter entsteht dieser Körper bei der Destillation von β-Naphtol mit P_2O_5. Bei der trockenen Destillation von Calciumnaphtylat $Ca(OC_{10}H_7)_2$ werden β-Naphtylenoxyd, Naphtalin, freies β-Naphtol und in sehr kleiner Menge ein Körper $C_{21}H_{14}O$ (?) gebildet, der in Nadeln oder Blättchen krystallisirt, bei 300—305° schmilzt, in kochendem Alkohol fast unlöslich ist und sich nur sehr wenig in heifsem Eisessig löst (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1122). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit $ZnCl_2$ auf 270° entsteht Isodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{14}O$. Liefert, mit Fuselöl und Natrium,

ac- und ar-Tetrahydronaphtol. Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von β-Naphtol entsteht erst β-Chlornaphtol, dann Dichlorketonaphtalin $C_{10}H_6Cl_2O$ und zuletzt Tetrachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_4O$. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalk schwach gelb gefärbt; mit Eisenchlorid tritt eine schwache grüne Färbung ein, und nach einiger Zeit werden weifse Flocken von Dinaphtol $C_{20}H_{14}O_2$ gefällt. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht o-Zimmtcarbonsäure $C_{10}H_8O_4$ und dann Phenylglyoxylcarbonsäure $C_9H_6O_5$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in stark alkalischer Lösung, entstehen o-Zimmtcarbonsäure und, in kleiner Menge, eine Säure $C_{20}H_{12}O_4$. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von β-Naphtol mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin scheiden sich bronzefarbene Nadeln eines blauvioletten Farbstoffes ab (MELDOLA, *B.* 12, 2066). Aluminium löst sich in β-Naphtol unter Bildung von $Al(OC_{10}H_7)_3$. Wird dieses Salz destillirt, so zerfällt es wesentlich in Al_2O_3, Naphtalin, β-Naphtol und β-Naphtyläther (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 15). Beim Kochen von β-Naphtol mit Natronlauge und Schwefel entstehen zwei Körper $C_{10}H_8OS$ (?) (S. 870). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 180° entsteht zunächst β-Naphtolsulfid $(OH.C_{10}H_6)_2S$ und dann das Disulfid $(OH.C_{10}H_6)_2S_2$. Diese Körper werden auch durch SCl_2 gebildet. Beim Kochen von β-Naphtol mit Eisessig und Formaldehyd entsteht Methylendiβ-Naphtol. Liefert, beim Kochen mit $CHCl_3$ und Natronlauge, Dinaphtylenglykol $C_{22}H_{14}O_2$ und daneben den Aldehyd $OH.C_{10}H_6.CHO$, viel CO und Harz und kleine Mengen des Anhydrids $C_{22}H_{12}O$, des Glykols $C_{22}H_{14}O_2$ und wenig des Alkohols $C_{22}H_{14}O$ (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 154).

β-Naphtol unterscheidet sich von Phenol durch die Leichtigkeit, mit der es bei direkten Verbindungen Wasser abgiebt. Es verbindet sich mit trockenem Ammoniak zu β-Naphtylamin und mit salzsaurem Anilin zu Phenylnaphtylamin. Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 270—280° entstehen β-Naphtylamin, β-Acetnaphtalid und Dinaphtylamin; beim Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak auf 260—280° erhält man β-Naphtylamin und Dinaphtylamin. Mit Ammoniumformiat werden bei 150° CO und β-Naphtylamin gebildet. Beim Erwärmen mit mäfsig starker Schwefelsäure oder mit Salzsäuregas geht es in β-Naphtyläther über (GRAEBE, *B.* 13, 1850). In Gegenwart von Säuren (HCl) und in der Kälte verbindet sich β-Naphtol leicht mit Aldehyden zu acetalartigen Körpern. (Unterschied von α-Naphtol.) Verhält sich im Organismus wie α-Naphtol.

Empfindliche Reaktion. Man löst Naphtol in starker Kalilauge, setzt $CHCl_3$ zu und erwärmt auf 50°. Die Flüssigkeit nimmt eine berlinerblaue Farbe an, die allmählich durch grün in braun übergeht (LUSTGARTEN, *M.* 3, 720) (Nachweis von Naphtol im Harn u. s. w.).

Quantitative Bestimmung des β-Naphtols: mit Jod, wie bei Phenol (MESSINGER, VORTMANN, *B.* 23, 2754). $C_{10}H_8O + 6J + 3NaOH = C_{10}H_5J_3 + 3NaJ + 3H_2O$.

Die Menge des verbrauchten $Na_2S_2O_3$ schwankt je nach der Menge und Koncentration der angewandten Natronlauge. KÜSTER (*B.* 27, 1907) giebt deshalb eine Korrektionstabelle und empfiehlt die alkalische Lösung des β-Naphtols mit $^1/_{10}$n-Jodlösung zu versetzen, dann anzusäuern und, ohne das freie Jod abzufiltriren, mit $^1/_{20}$n-$Na_2S_2O_3$-Lösung schwach zu übersättigen und mit $^1/_{50}$n-Jodlösung zurück zu filtriren.

$C_{10}H_7O.HgCl$. Niederschlag, erhalten aus Naphtolnatrium und $HgCl_2$ (DESESQUELLE, *Bl.* [3] 11, 264). Löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln. Hält $2H_2O$ (POUCHET, *Bl.* 49, 982). — $Hg(OC_{10}H_7)_2$. Niederschlag, erhalten aus (2 Mol.) Naphtol, (1 Mol.) $HgCl_2$ und (2 Mol.) NaOH (D.). Krystallisirt, aus heifsem Phenol, in mikroskopischen Nadeln. — $C_2H_3O_2.HgO.C_{10}H_7$. Krystalle, erhalten aus $Hg(OC_{10}H_7)_2$ und Essigsäure (D.). Sehr wenig löslich in Wasser. — $Cu(OC_{10}H_7)_2 + CuCl_2 + 4H_2O$ (POUCHET).

Pikrat $C_{10}H_8O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten in orangegelben, seideglänzenden, feinen Nadeln erhalten (MARCHETTI, *G.* 12, 504). Schmelzp.: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in CS_2, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung mit Anilin $C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_8O$. Krystallpulver (aus Ligroïn). Schmelzp.: 82,4° (DYSON, *Soc.* 43, 469). Wenig löslich in kaltem Ligroïn.

Verbindung mit p-Toluidin $C_7H_7.NH_2 + C_{10}H_8O$. Krystallinisch. Schmelzp.: 80,8° (DYSON).

Bildung der Alkyläther aus β-Naphtol, Alkoholen und HCl s. α-Naphtol S. 857.

Methyläther (**Nerolin**) $C_{11}H_{10}O = CH_3O.C_{10}H_7$. Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 70°; Siedep.: 274° (MARCHETTI, *J.* 1879, 543). Schmelzp.: 72° (STÄDEL, *A.* 217, 43). Riecht nach Neroliöl. Wenig löslich in Alkohol und Holzgeist, sehr leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol.

Aethyläther $C_{12}H_{12}O = C_2H_5O.C_{10}H_7$. Krystallinische, ananasartig riechende Masse. Schmelzp.: 37° (ORNDORFF, KORTRIGHT, *Am.* 13, 162; vgl. SCHAEFFER). Siedep.: 274—275°

(LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1428). Zerfällt, bei 24 stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 310° in β-Naphtol und Aethylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1819).

Bromäthyläther $C_{12}H_{11}BrO = CH_2Br.CH_2.OC_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben Aethylennaphtyläther $C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$, beim Erhitzen von β-Naphtol mit NaOH, Aethylenbromid und Alkohol auf 100° (KOELLE, *B.* 13, 1954). — Blättchen. Schmelzp.: 96°.

Aminoäthylnaphtyläther $C_{12}H_{13}NO = NH_2.CH_2.CH_2.OC_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Bromäthylnaphtyläther mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (KOELLE). — Amorph; löslich in Aether. — $C_{12}H_{13}NO.HCl + H_2O$. Nadeln. — $(C_{12}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Anilinoäthylnaphtyläther $C_{18}H_{17}NO = NH(C_6H_5).CH_2.CH_2.OC_{10}H_7$. *D.* Aus Bromäthylnaphtyläther und Anilin (KOELLE). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Verbindet sich mit Säuren.

Isoamyläther $C_{15}H_{18}O = C_5H_{11}O.C_{10}H_7$. Siedet nicht unzersetzt bei 323—326°; spec. Gew. = 1,01555 bei 12°/4°; Brechungsvermögen: COSTA, *G.* 19, 496.

2,4-Dinitrophenyläther $C_{16}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_7.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von β-Naphtol, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumacetat (ERNST, *B.* 23, 3429). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Aether.

Methylennaphtyläther $C_{21}H_{16}O_2 = CH_2(OC_{10}H_7)_2$. Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 133—134° (KOELLE).

Aethylenäther $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(C_{10}H_7O)_2$. Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 217° (KOELLE, *B.* 13, 1954). Unlöslich in Wasser, Aether und Alkohol (Trennung von gleichzeitig gebildetem Bromäthylnaphtyläther); löslich in Eisessig und in 200 Thln. Benzol.

β-Naphtyläther $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$. *B.* Beim Kochen von β-Naphtol mit Schwefelsäure (von 50%); beim Einleiten von Salzsäuregas in, auf 200—240° erhitztes, β-Naphtol (GRAEBE, *B.* 13, 1850). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 199). Wird leichter erhalten durch längeres Kochen von 1 Thl. β-Naphtol mit 15—20 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,40) (GRAEBE, *A.* 209, 148). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°; sublimirt schwer. Wenig löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in heifsem Weingeist, sehr leicht in Aether und Benzol. — Pikrat $C_{20}H_{14}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 122—122,5° (M., W.).

β-Naphtolphosphinige Säure $C_{10}H_9PO_3 = C_{10}H_7O.P(OH)_2$. *B.* Wie die isomere α-Säure (S. 858) (KUNZ, *B.* 27, 2563). — Krystallinisch. Schmelzp.: 111°.

β-Naphtochlorphosphin $C_{10}H_7O.PCl_2$. Flüssig. Siedep.: 179—181° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,0781 bei 15° (KUNZ).

β-Naphtolphosphinsäure $C_{10}H_9PO_4 = C_{10}H_7O.PO(OH)_2$. *B.* Wie bei α-Naphtolphosphinsäure (S. 858) (KUNZ, *B.* 27, 2564). — Krystallinisch. Schmelzp.: 167°. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert, wohl aber durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4.

Aethylester $C_{12}H_{13}PO_4 = C_{10}H_8PO_4.C_2H_5$. Nicht erstarrendes Oel. Spec. Gew. = 1,0439 bei 18° (KUNZ).

β-Naphtoloxychlorphosphin $C_{10}H_7PCl_2O_2 = C_{10}H_7O.POCl_2$. *B.* Wie bei α-Naphtoloxychlorphosphin (KUNZ). — Krystallinisch. Schmelzp.: 39°; Siedep.: 204—205° bei 20 ccm.

β-Dinaphtolphosphinsäure $C_{20}H_{15}PO_4 = (C_{10}H_7O)_2PO.OH$. *B.* Man kocht den bei der Darstellung von β-Naphtoloxychlorphosphin (s. d.) erhaltenen, nicht flüchtigen Rückstand mit Natronlauge (KUNZ, *B.* 27, 2865). — Krystalle. Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn. Wird nicht zersetzt, durch Kochen mit Wasser.

Trinaphtylphosphat $C_{30}H_{21}PO_4 = (C_{10}H_7)_3PO_4$. *D.* Aus $POCl_3$ und β-Naphtol wie bei Triphenylphosphat (HEIM, *B.* 16, 1768). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (SCHAEFFER, *A.* 152, 290); 110,5—111° (H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sowie in Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit KCN, β-Naphtylcyanid und freies β-Naphtol.

Tetranaphtylsilikat $C_{40}H_{28}SiO_4 = Si(OC_{10}H_7)_4$. Krystalle. Siedep.: 430° bei 133 mm (HERTKORN, *B.* 18, 1697).

Acetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphtol und Acetylchlorid. Entsteht auch beim Erhitzen von Naphtol mit Essigsäure auf 240° (GRAEBE, *A.* 209, 150). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 70° (O. MILLER, *B.* 14, 1602). Riecht schwach anisartig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Cyancampholsäureester $C_{21}H_{23}NO_2 = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2.C_{10}H_7$. *B.* Man löst 0,5 g Natrium in 10 g β-Naphtol und erhitzt das Produkt mit 10 g Cyancampher 24 Stunden

lang auf 200° (MINGUIN, *A. ch.* [7] 2, 392). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 117°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Für die Lösung von 1,6 g in 10 ccm Toluol ist $[\alpha]_D = + 17,1^0$.

Diäthyldinaphtyl-o-Kohlensäureäther $C_{25}H_{24}O_4 = (C_2H_5O)_2.C(OC_{10}H_7)_2$. *B.* Aus β-Naphtol, Kali und Chlorameisensäureester (BENDER, *B.* 13, 701). — Flüssig. Erstarrt bald zu einer amorphen, leicht schmelzbaren Masse. Schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 298—300°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, aufser in Wasser. Zerfällt beim Kochen in β-Naphtol und β-Dinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{12}O_2$. Wird von HCl bei 250° gespalten in Naphtol, CO_2 und C_2H_5Cl. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Anilin wirkt bei 300° sehr langsam ein unter Bildung von Carbanilid.

Carbamidsäurenaphtylester $C_{11}H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_7$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und β-Naphtol (GATTERMANN, *A.* 244, 44). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 187°.

Phenylcarbamidsäurenaphtylester $C_{17}H_{12}NO_2 = NH(C_6H_5).CO.OC_{10}H_7$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und β-Naphtol (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 320; SNAPE, *B.* 18, 2431). — Prismen. Schmelzp.: 155°. Zerfällt, bei der Destillation, in β-Naphtol und CO.N.C_6H_5.

o-Tolylcarbamidsäure-β-Naphtylester $C_{18}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CO_2.C_{10}H_7$. Aus o-Tolylcarbonimid und β-Naphtol (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1087). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 149°.

Naphtoxylessigsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus β-Naphtol, Chloressigsäure und Kalilauge wie bei der isomeren α-Naphtolverbindung (SPICA, *G.* 16, 441). — Trimetrische Prismen oder Schuppen. Schmelzp.: 151—152°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $NH_4.\bar{A}$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — K.Ā. Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 2,25 Thle. — $Mg.\bar{A}_2 + 3—3^1/_2 H_2O$. Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 0,620 Thle. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 0,0504 Thle.

Der **Aethylester** bildet grofse Tafeln, die bei 48—49° schmelzen (SPICA).

Amid $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7O.CH_2.CO.NH_2$. Längliche Tafeln. Schmelzp.: 147° (SPICA). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Orthooxalsäuredinaphtylester $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7O.C(OH)_2.C(OH)_2.OC_{10}H_7$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen der eisessigsauren Lösung von (1 Mol.) entwässerter Oxalsäure und (etwas mehr als 2 Mol.) β-Naphtol (STAUB, SMITH, *B.* 17, 1742). Die ausgeschiedenen Krystalle werden getrocknet, mit Ligroïn gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. — Krystallpulver. Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, bei 167°. Zerfällt bei der Destillation theilweise in Oxalsäure und β-Naphtol.

Trinaphtylcyanurat $(C_{11}H_7NO)_3 = (CN.O.C_{10}H_7)_3$. *B.* Aus Natrium-β-Naphtol und Cyanurchlorid (OTTO, *B.* 20, 2239). — Pulver. Beginnt bei 230° sich zu zersetzen. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas mehr in $CHCl_3$ und Benzol.

Benzolsulfonsäure-β-Naphtylester $C_{16}H_{12}SO_3 = C_6H_5.SO_2.OC_{10}H_7$. *B.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid und β-Naphtol (gelöst in verd. Natron) (GEORGESCU, *B.* 24, 417). — Schmelzp.: 105—107°.

Chlornaphtol $C_{10}H_7ClO = C_{10}H_6Cl.OH$. a. ***1-Chlornaphtol(2).*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von β-Naphtol (CLÈVE, *B.* 21, 895; SCHALL, *B.* 16, 1901; ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3834). — Nadeln (aus Ligroïn); monokline (BÄCKSTRÖM, *B.* 21, 895) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, $CHCl_3$ und in kochendem Ligroïn.

Dichlordinaphtyläther $C_{20}H_{12}Cl_2O = (C_{10}H_6Cl)_2O$. *B.* Aus (1 Thl.) β-Dinaphtyläther und (4—5 Thln.) PCl_5 (SACHS, *B.* 26, 252). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Benzol.

Chlornaphtolphosphorsäure $C_{10}H_8ClPO_4 = (OH)_2PO.O.C_{10}H_6Cl$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit PCl_5 auf 150° und Behandeln des Produktes mit Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1483). Die freie Säure wird mit K_2CO_3 neutralisirt und durch Eindampfen zunächst naphtolsulfonsaure Salze entfernt. Dann fällt man die Chlornaphtolphosphorsäure durch HCl. — Blättchen. Schmelzp.: 205°.

Phosphat $C_{30}H_{18}Cl_3PO_4 = PO(OC_{10}H_6Cl)_3$. *B.* Aus Chlornaphtol und PCl_5 (CLÈVE, *B.* 21, 896). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

Acetat $C_{12}H_9ClO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6Cl$. Dicke, schiefwinklige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42—43° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3285). Sehr leicht löslich in Alkohol.

b. ***5-Chlornaphtol (2).*** *B.* Aus 2-Naphtol-5-Sulfonsäure mit PCl_5 (Claus, *J. pr.* [2] 39, 317). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 128°.

c. (α)-***6-Chlornaphtol (2).*** *B.* Entsteht, neben 2,6-Dichlornaphtalin, beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit 3 Mol. PCl_5 auf 165° und Destilliren des Produktes mit Wasser, wobei $C_{10}H_6Cl_2$ übergeht, und Chlornaphtol zurückbleibt (Claus, Zimmermann, *B.* 14, 1484). Das Chlornaphtol entsteht hierbei durch Zerlegung von zunächst gebildeter Chlornaphtolphosphorsäure. Ferner enthält das Einwirkungsprodukt eine ölige, in Wasser unlösliche Chlornaphtolsulfonphosphorsäure, welche, beim Kochen mit Natron, ebenfalls 6-Chlornaphtol liefert. — Feine Nädelchen (aus Wasser). Sublimirt in stark glänzenden, feinen Prismen, die bei 115° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, bei der Oxydation, 3-Chlorphtalsäure.

d. ***8-Chlornaphtol (2).*** *B.* Aus 2-naphtol-8-sulfonsaurem Natrium und (2 Mol.) PCl_5 bei 150° (Claus, Volz, *B.* 18, 3157). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 101°. Siedep.: 307—308°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., weniger in Ligroïn.

Dichlornaphtol $C_{10}H_6Cl_2O = C_{10}H_5Cl_2.OH$. a. ***1,3-Dichlornaphtol (2).*** *B.* Beim allmählichen Eintragen von koncentrirter Zinnchlorürlösung in eine warme Lösung von 1 Thl. Trichlorketonnaphtalin $C_6H_4\langle{CH:CCl \atop CCl_2.CO}$ in 10 Thln. Eisessig (Zincke, Kegel, *B.* 21, 3385). Bei der Reduktion von Tetrachlorketohydronaphtalin $C_6H_4\langle{CHCl.CHCl \atop CCl_2.CO}$ in der Wärme (Z., K.). — Feine, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eiesssig. Wird von koncentrirter HNO_3 zu Chlor-β-Naphtochinon (Schmelzp.: 172°) oxydirt. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht erst Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$ und dann Pentachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_5O$.

Acetat $C_{12}H_8Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_5Cl_2$. Flache Tafeln. Schmelzp.: 79—80° (Zincke, Kegel, *B.* 21, 3386). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

b. ***1,4-Dichlornaphtol (2).*** *B.* Entsteht, neben 1,3-Dichlornaphtol, beim allmählichen Eintragen einer koncentrirten Zinnchlorürlösung in ein abgekühltes Gemisch aus Tetrachlorketohydronaphtalin $C_6H_4\langle{CHCl.CHCl \atop CCl_2.CO}$ (Zincke, Kegel, *B.* 21, 3387). Löst sich eine Probe des Gemisches klar in Kalilauge, so fügt man noch Eisessig hinzu, erwärmt gelinde und fügt zur Lösung etwas Wasser. Dann scheidet sich zunächst nur 1,4-Dichlornaphtol aus. — Lange, asbestartige Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von HNO_3 zu Chlornitro-β-Naphtochinon oxydirt. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$ und dann α-Pentachlor-β-Ketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_5O$.

Acetat $C_{12}H_8Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_5Cl_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 90—91° (Zincke, Kegel).

c. ***6,8-Dichlornaphtol (2).*** *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Naphtol-6,8-Disulfonsäure mit (5 Mol.) PCl_5 auf 210° (Claus, Schmidt, *B.* 19, 3174). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Sublimirt nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Trichlornaphtol $C_{10}H_5Cl_3O = C_{10}H_4Cl_3.OH$. a. ***1,3,4-Trichlornaphtol (2).*** *B.* Beim Eintragen von Zinnchlorür in die Lösung von 1 Thl. β-Pentachlorketohydronaphtalin $C_6H_4\langle{CCl_2.CClH \atop CCl_2.CO}$ in 10 Thln. Eisessig (Zincke, Kegel, *B.* 21, 3390). — Nadeln. Schmelzpunkt: 162°. Wird von koncentrirter HNO_3 zu v-Dichlor-β-Naphtochinon oxydirt. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht Tetrachlorketonaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O$.

Acetat $C_{12}H_7Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_4Cl_3$. Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 133,5—134° (Zincke, Kegel).

b. ***1,4,5-Trichlornaphtol (2).*** *B.* Entsteht, neben Trichlorketonaphtalin, beim Kochen von Tetrachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_4O$ mit Alkohol (Armstrong, Rossiter, *B.* 24 [2] 718). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 157—158°. — Das **Acetylderivat** schmilzt bei 129°.

1-Bromnaphtol (2) $C_{10}H_6Br.OH$ (Armstrong, *B.* 15, 206). *D.* Durch Versetzen von β-Naphtol mit (1 Mol.) Brom, in eisessigsaurer Lösung (Smith, *Soc.* 35, 789). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 84°. Zersetzt sich bei etwa 130°. Giebt, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Phtalsäure. Giebt ein bei 64—65° schmelzendes Nitrosoderivat (Canzoneri, *G.* 12, 431).

Dibrom-β-Dinaphtyläther $C_{20}H_{12}Br_2O = (C_{10}H_6Br)_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von β-Dinaphtyläther in CS_2 (SACHS, *B.* 26, 252). — Schmelzp.: 132°. Krystallisirt aus Benzol, mit 3 Mol. C_6H_6, in Prismen, die bei 89° schmelzen.

Acetat $C_{12}H_9BrO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6Br$. Flüssig. Siedep.: 215° bei 20 mm (CANZONERI). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft.

1,6-Dibromnaphtol (2) $C_{10}H_6Br_2O = C_{10}H_5Br_2.OH$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 106° (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 24 [2] 705). Krystallisirt aus Eisessig, mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$, in Prismen, die bei 84° schmelzen. $KMnO_4$ erzeugt Bromphtalsäure.

1,3- (oder 4) 6-Tribromnaphtol (2) $C_{10}H_5Br_3O = C_{10}H_4Br_3.OH$. *B.* Beim Bromiren von β-Naphtol (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 24 [2] 720). — Schmelzp.: 155—156°. Bei der Oxydation entsteht 4-Bromphtalsäure.

Acetat $C_{12}H_7Br_3O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_4Br_3$. Schmelzp.: 184° (A., R.).

1,3,4,6-Tetrabromnaphtol (2) $C_{10}H_3Br_4.OH$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren β-Naphtollösung mit überschüssigem Brom (SMITH, *Soc.* 35, 789; ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 24 [2] 720). — Nadeln. Schmelzp.: 172°. Löst sich in Eisessig weniger als Monobromnaphtol. Liefert, bei der Oxydation, 1,2,4-Bromphtalsäure.

Acetat $C_{12}H_6Br_4O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_3Br_4$. Schmelzp.: 184° (A., R.).

1,3- (oder 4), 5,7,8-Pentabromnaphtol (2) $C_{10}H_3Br_5O = C_{10}H_2Br_5.OH$. *D.* Man löst 2—3 g Aluminium in überschüssigem Brom und trägt, unter Abkühlen, 10 g β-Naphtol ein. Man verjagt das überschüssige Brom, zieht den Rückstand erst mit warmer, konc. Salzsäure und dann mit kaltem Benzol aus, nimmt das Ungelöste in Phenol auf und fällt mit viel Aether (FLESSA, *B.* 17, 1480). — Nadeln. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig löslich in heifsem Benzol, besser in Nitrobenzol. Liefert, bei der Oxydation mit verd. HNO_3, erst Tetrabromnaphtochinon und dann Tribromphtalsäure. — $Na.C_{10}H_2Br_5O$. Lange, seideglänzende Nadeln.

1-Chlor-6-Bromnaphtol (2) $C_{10}H_6ClBrO$. *B.* Aus 1-Chlor-2-Naphtol und Brom (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 24 [2] 705). — Schmelzp.: 101°. Krystallisirt aus Eisessig, mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$, in Nadeln, die bei 92° schmelzen.

1-Jodnaphtol (2) $C_{10}H_7JO = C_{10}H_6J.OH$. *B.* Man tröpfelt eine heifse, essigsaure Lösung von 35,2 g Jod in eine kalte, eisessigsaure Lösung von 20 g β-Naphtol, 20 g Bleizucker und 20 g entwässertem Natriumacetat, filtrirt und fällt das Filtrat mit Wasser (MELDOLA, *Soc.* 47, 525). Beim Uebergiefsen von Jodstickstoff mit einer Lösung von β-Naphtol in Natronlauge (LEPETIT, *G.* 20, 107). — Prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94,5°. Wenig löslich in kochendem Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Phtalsäure.

1-(α)-Nitrosonaphtol (2) $C_{10}H_7NO_2 = C_{10}H_6(NO).OH = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N.OH}$ (?). *B.* Aus β-Naphtol und HNO_2 (s. u.). Aus 1,2-Naphtochinon-1-Chlorimid und $NH_3O.HCl$ (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 241). — *D.* Man kocht 4 Thle. β-Naphtol mit 3 Thln. Natronlauge (40 g NaOH in 100 ccm) und 8 Thln. Wasser, fügt zur klaren Lösung 3 Thle. $NaNO_2$ (gelöst in 300 Thln. H_2O) hinzu und giefst dies Gemisch in 5 Thle. H_2SO_4, verdünnt mit 2000 Thln. Wasser. Man rührt fortwährend um, läfst ein Tag stehen, filtrirt das ausgeschiedene Nitrosonaphtol ab, wäscht es mit wenig Wasser, bringt es durch Zusatz von Wasser auf ein Gewicht von 140 Thln. und löst es in einem Gemisch aus 4 Thln. Normalnatronlauge, die vorher mit 140 Thln. Wasser verdünnt wurde. Man filtrirt und giebt zum Filtrate 16 Thle. Normalnatronlauge, wodurch sich das Natriumsalz des Nitroso) naphtols ausscheidet, das man mit verd. Natronlauge (4 Thle. Normalnatron, 40 Thle. Wasser) wäscht und durch HCl zerlegt (GROVES, *Soc.* 45, 295; vgl. STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 146; FUCHS, *B.* 8, 1026). Man versetzt die siedende Lösung von 1 Thl. β-Naphtol und 0,75 Thle. $ZnCl_2$ in 6 Thln. Weingeist mit der koncentrirten wässerigen Lösung von 0,5 Thln. $NaNO_2$ und lässt 1 Tag stehen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, dann mit 10 Thln. Wasser angerührt und kurze Zeit mit der Lösung von 0,8—1 Thl. NaOH digerirt. Man lässt erkalten, filtrirt das gebildete Nitrosonaphtolnatrium ab und zerlegt es durch kalte verdünnte Salzsäure. Das freie Nitrosonaphtol löst man in Soda und fällt mit verd. H_2SO_4 (HENRIQUES, ILINSKY, *B.* 18, 705). — Krystallisirt aus Alkohol, Aether, CS_2, Benzol oder Ligroïn in wasserfreien, dünnen Blättchen oder in kurzen, dicken, orangebraunen Prismen. Schmelzp.: 109,5°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig; löslich in 42 Thln. Alkohol bei 13°, sehr leicht in heifsem. Das reine Nitrosonaphtol verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen; das unreine verharzt beim Kochen mit Wasser. Wird von verdünnter Salpetersäure in Nitronaphtol übergeführt. Nimmt, in Gegenwart von $CHCl_3$, direkt 2 Atome Brom auf;

in Gegenwart von kaltem Eisessig entsteht ein Bromsubstitutionsprodukt. Chlor erzeugt zuerst Monochlornaphtochinonoxim, dann Trichlorketohydronaphtalinoxim $C_{10}H_6Cl_3NO_2$. Beim Erhitzen mit $NaHSO_3$ entsteht α-Amino-β-Naphtosulfonsäure. Geht, bei der Einwirkung von Schwefelammonium in Aminonaphtol über. Verbindet sich mit NH_3 zu 1-Nitroso-2-Naphtylamin (s. S. 596). Liefert, beim Erhitzen mit Anilin und Eisessig, dasselbe Anilinonaphtochinonanilid wie α- oder β-Nitroso-α-Naphtol. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht dasselbe β-Naphtochinondioxim (Diisonitrosonaphtalindihydrür) $C_{10}H_{16}(N.OH)_2$ wie aus β-Nitroso-α-Naphtol. In alkalischer Lösung erzeugt Hydroxylamin das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ des β-Naphtochinondioxims. Beim Erhitzen mit koncentrirter HCl wird Hydroxylamin abgespalten.

Salze: ILINSKY, *B.* 17, 2585. Die Alkalisalze sind grün; das Natronsalz ist unlöslich in verdünnter Natronlauge. — Das Baryumsalz ist ein grüner Niederschlag. — Na.Ā. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Natron als grüne, feinkörnig-krystallinische Masse erhalten. — K.Ā. Grüne, metallglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Fe(C_{10}H_6NO_2)_3$ (bei 110°). Schwarzer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer essigsauren Nitrosonaphtollösung mit Eisenchlorid (ILINSKY, KNORRE, *B.* 18, 701, 2728). Unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, schwer löslich in Salzsäure, leicht in Anilin mit tiefblauer Farbe. Löslich in Benzol und Phenol, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in warmem Eisessig. Unlöslich in kalter Essigsäure von 50° (Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde, weil diese sich nicht mit Nitrosonaphtol verbindet; Trennung des Eisenoxydes von Cr, Mn, Ni, Cr). — $Co(C_{10}H_6NO_2)_2$. Braunrother Niederschlag, gebildet durch Versetzen einer wässerigen, neutralen Lösung von Nitrosonaphtolnatrium mit überschüssiger Kobaltlösung (ILINSKY, KNORRE, *B.* 18, 699). Versetzt man eine alkoholische oder essigsaure Lösung von Nitrosonaphtol mit einer Kobaltlösung, so entsteht ein purpurrother Niederschlag $Co(C_{10}H_6NO_2)_3$, der sich spurenweise in kochender Essigsäure (von 50%) löst; er löst sich beträchtlich in starkem Alkohol, leicht in Phenol und Anilin. Unzersetzt löslich in rauchender Salpetersäure und Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Wird durch Kochen mit Kalilauge sehr langsam zerlegt. Durch Schwefelammonium entsteht CoS (I., K.). — $Ni(C_{10}H_6NO_2)_2$. Braungelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Giebt an Salzsäure oder Schwefelsäure leicht alles Nickel ab (ILINSKY, KNORRE, *B.* 18, 701). (Trennung des Nickels vom Kobalt, bei Abwesenheit von Fe und Cr). — $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$. Kaffeebrauner, metallglänzender Niederschlag (KNORRE, *B.* 20, 283). Unlöslich in Wasser, Alkohol und in kalter Essigsäure von 50% (Trennung des Cu von Cd, Mg, Mn, Zn, Hg, Pb . .). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Anilin. — Ag.Ā. Rothbraunes Pulver; unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Fällen einer warmen Lösung des Natriumsalzes mit wenig überschüssigem Silbernitrat bereitet. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Silbernitrat, so fällt das Salz $Ag.C_{10}H_6NO_2 + C_{10}H_7NO_2$ als ein brauner, mikroskopischer Niederschlag, der, frisch gefällt, sich in heifsem Alkohol löst, aber nach dem Trocknen unlöslich in Alkohol ist. — Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosonaphtol mit ammoniakalischer Silberlösung fällt das Salz $Ag.C_{10}H_6NO_2 + NH_4.C_{10}H_6NO_2$ in feinen, grünen Nädelchen aus: es ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bromid $C_{10}H_7Br_2NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CHBr\ \ CHBr}_{C(N.OH).CO}$. *B.* Fällt allmählich in kleinen Nadeln aus beim Versetzen einer konc. Lösung von 1-Nitrosonaphtol(2) in $CHCl_3$ mit einem kleinen Ueberschuss an Brom (BRÖMME, *B.* 21, 368). — Schmelzp.: 130—131°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol, in HBr und Bromnitrosonaphtol.

Methyläther $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz mit CH_3J, in Gegenwart von Aether (ILINSKY, *B.* 17, 2587). — Lange, gelbe, prismatische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem Ligroïn.

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 50 bis 60° (ILINSKI, *B.* 19, 341). Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in rauchender Salzsäure. Wird durch Alkalien in eine isomere Verbindung umgewandelt, die beim Erhitzen verpufft, ohne zu schmelzen. Liefert, mit salzsaurem Hydroxylamin, β-Naphtochinondioximäthyläther.

Carbanilido-1-Nitrosonaphtol (2) $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{NO.CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus Nitrosonaphtol (2) und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3106). — Feine, gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 126—128°.

3-Chlor-1-Nitrosonaphtol(2) $C_{10}H_6ClNO_2 = C_{10}H_5Cl(NO).OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor (bereitet aus 3 g 90procentigen Braunsteins mit Salzsäure) in eine gekühlte Lösung von (5 g) 1-Nitrosonaphtol(2) in (35 g) $CHCl_3$ (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 141). —

Gelbrothe Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 167—168°. Leicht löslich, in der Hitze, in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Unverändert löslich in kaltem Vitriolöl; bei 80—90° entsteht Chloroxy-α-Naphtochinonimid. Liefert, beim Behandeln mit koncentrirter Salzsäure, Chloroxyα-Naphtochinon. Salpetersäure oxydirt zu Chlornaphtochinon. — $Na.C_{10}H_5ClNO_2$. Grüne, glänzende Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

Chloroxy-α-Naphtochinonimid $C_{10}H_6ClNO_2 = C_6H_4\langle{C(NH).C.OH \atop CO—CCl}$. *B.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von Chlornitrosonaphtol mit Vitriolöl auf 80—90° (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 145). Man fällt mit Wasser. — Kleine, braunrothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 179—180°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leichter in Benzol. Löst sich in Soda. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Chloroxy-α-Naphtochinon.

Dichlornitrosonaphtol $C_{10}H_5Cl_2NO_2 = C_{10}H_4Cl_2(NO).OH$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Trichlor-β-Ketohydronaphtalinoxim (s. u.) in Holzgeist mit KOH (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 145). Man zerlegt das Kaliumsalz durch verdünnte HCl. — Glänzende, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165—166°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Beim Erwärmen der Lösung in Vitriolöl entsteht Chloroxynaphtochinonoxim. Salpetersäure oxydirt zu Dichlor-β-Naphtochinon.

Trichlor-β-Ketohydronaphtalin-α-Oxim $C_{10}H_6Cl_3NO_2 = C_6H_4\langle{C(N.OH).CO \atop CHCl—CCl_2}$. *B.* Man leitet in eine gekühlte Lösung von (1 Thl.) 1-Nitrosonaphtol (2) in (8 Thln.) $CHCl_3$ Chlor bis zur Sättigung ein und lässt zwölf Stunden stehen (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 150). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt, unter Schäumen, bei 185—186°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Kali erzeugt Dichlor-β-Naphtochinonoxim.

3-Brom-1-Nitrosonaphtol (2) $C_{10}H_6BrNO_2 = C_{10}H_5Br(NO).OH$. *B.* Beim Auflösen von 1-Nitrosonaphtolbromid in Alkalien oder beim Kochen desselben mit Alkohol (BRÖMME, *B.* 21, 388). Entsteht auch beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1-Nitrosonaphtol (2) mit Brom (BRÖMME). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter HCl und Essigsäure, in NH_3O, HBr und Chloroxy-α-Naphtochinon (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 153). Beim Behandeln mit Schwefelsäure entsteht Bromoxy-α-Naphtochinon (Schmelzp.: 197°).

Dichlorbrom-β-Ketohydronaphtalinoxim $C_{10}H_6Cl_2BrNO_2 = C_6H_4\langle{C(NOH).CO \atop CHCl.CBrCl}$. *B.* Aus Bromnitrosonaphtol (2) und Chlor (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 152). — Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 157—158°. Kali erzeugt Dichlornaphtochinonoxim.

Nitronaphtol (2) $C_{10}H_7NO_3 = C_{10}H_6(NO_2).OH$. a. ***1-Nitronaphtol (2).*** *B.* Bei der Oxydation von 1-Nitrosonaphtol (2) mit HNO_3 (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 151). Beim Kochen von Acet-α-Nitro-β-Naphtalid mit 10 Thln. Natronlauge (von 6%) (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 46). Nach einstündigem Kochen, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, giefst man vom Niederschlage ab und kocht diesen wieder mit Natronlauge. Die alkalischen Lösungen fällt man mit Essigsäure und krystallisirt das freie Nitronaphtol aus Alkohol um. — Gelbe Nadeln und Blättchen oder dickere Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol. Das in rothen Nadeln krystallisirende Natriumsalz ist unlöslich in Natronlauge und giebt mit Baryt- und Bleisalzen rothe Niederschläge.

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6(NO_2).O.C_2H_5$. *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von β-Naphtoläthyläther mit (2 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43), unter Abkühlen, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (WITTKAMPF, *B.* 17, 394). — Hellgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Wird von wässerigem Ammoniak schwer angegriffen; mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 160—170° Nitro-β-Naphtylamin.

Ein isomerer ***Nitronaphtoläthyläther*** entsteht, neben isomeren Verbindungen, beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von β-Naphtoläthyläther mit (2 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (GAESS, *J. pr.* [2] 43, 23). — Schmelzp.: 114°. Sehr leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird von alkoholischem NH_3 bei 180° nicht angegriffen. Liefert mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,43) Dinitronaphtoläthyläther (Schmelzpunkt: 114°). Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 190° wird 4-Nitrophtalsäure gebildet. Beim Erhitzen mit einem Gemisch aus 1 Thl. koncentrirter HCl und 6 Thln. Eisessig

auf 200° entstehen etwas Nitronaphtol (Schmelzp.: 156—158°) und Chlornitronaphtol (Schmelzp.: 192°) (G., *J. pr.* [2] 45, 616).

Acetat $C_{12}H_9NO_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6(NO_2)$. *D.* Man trägt Nitronaphtolnatrium in, mit absolutem Aether verdünntes, Acetylchlorid ein, wäscht die erhaltene ätherische Lösung mit Wasser und Soda und verdunstet (BÖTTCHER, *B.* 16, 1938). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 61°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub, Acetylaminonaphtol, neben Aethenylaminonaphtol.

b. ***5-Nitronaphtol (2).*** *B.* Aus 5-Nitro-2-Naphtylamin (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* 25, 2079). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6NO_3.C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 115° (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI).

c. ***8-Nitronaphtol (2).*** *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. des entsprechenden Aethyläthers (s. u.) mit 5 Thln. koncentrirter HCl + 10 Thln. Eisessig (GAESS, *J. pr.* [2] 44, 614). Aus 8-Nitro-2-Naphtylamin durch HNO_2 (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* 25, 2082). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6(NO_2).OC_2H_5$. *B.* Beim Nitriren von β-Naphtoläthyläther (GAESS, *J. pr.* [2] 43, 25). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 72—73°. Sehr leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von alkoholischem NH_3 bei 180° nicht angegriffen. Beim Nitriren entsteht 1,8-Dinitronaphtoläthyläther.

Acetat $C_{12}H_9NO_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6(NO_2)$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (G., *J. pr.* [2] 45, 615). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dinitronaphtol $C_{10}H_6N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$. a. (α)-***1,6 (oder 7)-Dinitronaphtol.*** *B.* Beim Nitriren von β-Naphtol (WALLACH, WICHELHAUS, *B.* 3, 846). — *D.* Man löst 50 g β-Naphtylamin in 1 l heifsem Wasser, unter Zusatz von 30—45 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), lässt auf 30—40° erkalten, giefst dann ein Gemisch von 100 g H_2SO_4 und 1 l H_2O hinzu und verdünnt das Ganze auf 3 l. Nun werden bei etwa 15° 25 g $NaNO_2$, in Wasser gelöst, eingetragen und die klare Lösung mit 400 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) gekocht. Das ausgeschiedene Dinitronaphtol wird in verdünnter Kalilauge gelöst und das auskrystallisirte Kaliumsalz durch HCl zerlegt (GRAEBE, DREWS, *B.* 17, 1171). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt, unter plötzlicher Bräunung, bei 195°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit HNO_3, 4-Nitrophtalsäure. Verbindet sich schwerer mit Basen als Dinitro-α-Naphtol; die Salze sind meist sehr schwer löslich in Wasser.

Salze: GRAEBE, DREWS. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln (LÖWE, *B.* 23, 2542). — $Ag.\bar{A}$. Intensiv gelblich roth.

Aethyläther $C_{12}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2O.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (GRAEBE, DREWS, *B.* 17, 1172). Beim Behandeln von 1-Nitro-β-Naphtoläthyläther oder des isomeren bei 114° schmelzenden Aethers mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) bei 0° (GAESS, *J. pr.* [2] 43, 29). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (G.). Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$, Benzol und Aceton.

b. ***5,8-Dinitronaphtol (2).*** **Aethyläther** $C_{12}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2.OC_2H_5$. *B.* Man versetzt (1 Thl.) β-Naphtolmonosulfiddiäthyläther $S(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$ mit (10 Thln.) Essigsäure (von 90%) und fügt, unter Kühlung auf 0°, allmählich (5 Thle.) rauchende Salpetersäure hinzu (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3360). Man giefst nach 12 Stunden in Eiswasser. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu 3,6-Dinitrophtalsäure oxydirt.

c. ***1,8-Dinitronaphtol (2).*** *B.* Der Aethyläther entsteht, neben dem isomeren Aether (Schmelzp.: 144°), bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. 1- oder von 8-Nitro-β-Naphtoläthyläther mit 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (GAESS, *J. pr.* [2] 43, 33). Man trennt die beiden isomeren Dinitroderivate durch Benzol oder Ligroïn. — Glänzende, gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Zersetzung. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht 3-Nitrophtalsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Orangefarbener Niederschlag, der nach dem Trocknen kupferglänzende, gelbrothe Nädelchen bildet. — $Ag.\bar{A}$. Kleine, dunkelbraune Prismen.

Aethyläther $C_{12}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2.OC_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 215° (GAESS). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Trinitronaphtolmethyläther $C_{11}H_7N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *D.* Wie bei Trinitro-α-Naphtolmethyläther (STAEDEL, *A.* 217, 172). — Kleine, farblose Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 213°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_{12}H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. Grofse, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 186° (STAEDEL). Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Dinitro-β-Dinaphtyläther $C_{20}H_{12}N_2O_5 = [C_{10}H_6(NO_2)]_2O$. *B.* Man versetzt eine 80—90° warme Lösung von 1 Thl. β-Dinaphtyloxyd in 12 Thln. Eisessig mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (SACHS, *B.* 26, 253). — Gelbe, undeutliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Eisessig.

Hexanitro-β-Dinaphtyläther $C_{20}H_8N_6O_{18} = [C_{10}H_4(NO_2)_3]_2O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. β-Dinaphtyläther in 12 Thle. gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (SACHS, *B.* 26, 253). — Gelbe Krystallmasse (aus Essigäther). Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Essigäther.

Dichlordinitro-β-Dinaphtyläther $C_{20}H_{10}Cl_2N_2O_5 = [C_{10}H_5Cl(NO_2)]_2O$. *B.* Aus Dichlor-β-Dinaphtyläther, gelöst in warmem Eisessig, und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (SACHS, *B.* 26, 253). — Orangegelb. Schmelzp.: 76°.

Chlortrinitronaphtol $C_{10}H_4ClN_3O_7 = C_{10}H_3Cl(NO_2)_3.OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1,3-Dichlortrinitronaphtalin mit Natronlauge (CLEVE, *B.* 23, 957). — Krystallisirt aus Eisessig, mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$, in blassgelben Nadeln, die bei 156°, unter Zersetzung, schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, ziegelrothe Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

6-Brom-1(?)-Nitronaphtol(2). *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1,6-Dibromnaphtol(2) mit HNO_3 und Behandeln des Produktes mit Kali (ARMSTRONG, ROSSITER, *B.* 24 [2] 721). — Schmelzp.: 122°.

Dibromdinitro-β-Dinaphtyläther $C_{20}H_{10}Br_2N_2O_5 = [C_{10}H_5Br(NO_2)]_2O$. *B.* Aus Dibrom-β-Dinaphtyläther, gelöst in warmem Eisessig, und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (SACHS, *B.* 26, 253). — Gelbe, undeutliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Aminonaphtol(2) $C_{10}H_9NO = C_{10}H_6(NH_2).OH$. a. ***1-Aminonaphtol(2).*** *B.* Aus 1-Nitroso-2-Naphtol und $(NH_4)_2S$ (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 153). Aus 1-Nitro-β-Naphtol mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 48). — *D.* Man übergiefst 1 Thl. Benzolazo-β-Naphtol $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.OH$ mit 3 Thln. $SnCl_2$ und 6 Thln. reiner Salzsäure, saugt das gefällte Zinndoppelsalz ab und zerlegt es mit H_2S. Beim Verdampfen der vom Schwefelzinn abfiltrirten Lösung scheidet sich zunächst salzsaures Aminonaphtol ab. Das Filtrat hiervon giebt, beim Abdampfen im Schwefelwasserstoffstrome, ein Gemenge von salzsaurem Aminonaphtol und Sulfanilsäure, das man mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und dann wiederholt mit alkoholischem Aether ausschüttelt. In dem Aether löst sich nur Aminonaphtol (LIEBERMANN, JACOBSON; LIEBERMANN, *B.* 16, 2862). In die Lösung von (200 g) Orange II $(SO_3Na).C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.HO$ in 2 l siedenden Wasser trägt man 200 g Zinkstaub ein und dann, unter stetem Kochen, allmählich 1 l rohe Salzsäure. Die farblos gewordene Lösung wird heifs filtrirt und durch 200—300 ccm rohe HCl gefällt (GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* 25, 981; ZINCKE, *A.* 278, 188). — Nach GROVES (*Soc.* 45, 292) übergiefst man 60 g Benzolazo-β-Naphtol mit einer Lösung von 100 ccm $SnCl_2$ (40 g Sn enthaltend) und 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,16), schüttelt gut um, giefst nach zehn Minuten 300 ccm kochendes Wasser hinzu und filtrirt kochend heifs. Das beim Erkalten auskrystallisirte Produkt und das fernere — durch Eindampfen des Filtrates und Zusatz von HCl erhaltene — löst man in 180 ccm kochendem Wasser, giebt 8 g NaOH (gelöst in 20 ccm H_2O) hinzu und nach 10 Minuten noch 10 g $NaHCO_3$. Nach 10 Minuten filtrirt man das freie Aminonaphtol ab, wäscht es mit 180 ccm schwefelwasserstoffhaltigem Wasser und kocht es dann mit 200 ccm Wasser und 12,5 ccm koncentrirter Salzsäure. — Man vertheilt 1-Nitroso-β-Naphtolnatrium in Wasser, giebt etwas NH_3 oder NaOH hinzu und leitet bei 40°, zuletzt bei 100°, H_2S ein (GROVES, *Soc.* 45, 296). Bequemer ist es, das Nitrosonaphtolnatrium (dargestellt aus 4 Thln. Naphtol) mit Wasser auf 80 Thle. zu bringen und dies Gemisch in eine Lösung von 15 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) und 14 Thln. Zinnchlorürlösung (40 g Sn in 100 ccm enthaltend) einzutragen. Man rührt fortwährend um, erhitzt zuletzt, bis sich alles löst, und lässt langsam erkalten. Nach 24 Stunden saugt man das ausgeschiedene salzsaure Aminonaphtol ab und wäscht es mit verdünnter HCl. Das Filtrat liefert, beim Eindampfen, weitere Mengen des Salzes. Man löst es in 8 Thln. heifsem Wasser, giebt etwas SO_2 hinzu und fällt die heifs filtrirte Lösung durch Zusatz von $^1/_{20}$ des Volumens koncentrirter HCl (GROVES). — Glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe, die beim Schütteln mit Luft dunkelbraun wird (Unterschied von 2-Amino-α-Naphtol).

Giebt mit HNO_2 oder mit Chromsäuregemisch β-Naphtochinon. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht Dichlor-β-Naphtochinon; ebenso erhält man mit Brom Dibrom-β-Naphtochinon. Bleibt die mit Chlor gesättigte essigsaure Lösung ein bis zwei Tage stehen, so wird durch Wasser das β-Dichlornaphtochinonchlorid $C_{10}H_4Cl_4O_2$ gefällt. Liefert mit Chlorkalk (und HCl) 2-Naphtochinon-1-Chlorimid. Der Methyläther zerfällt, beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür, in Methylalkohol und Aminonaphtol (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 572). — $C_{10}H_9NO.HCl$. Feine Nadeln (L., J.). Wenig löslich in verdünnter HCl; löslich in 15 Thln. kochendem Alkohol (GROVES). — Das Pikrat ist ein gelber Niederschlag, der bei 109—110° schmilzt.

Aethyläther $C_{12}H_{13}NO = NH_2.C_{10}H_6.OC_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitronaphtoläthyläther (Schmelzp.: 103°) (GAESS, *J. pr.* [2] 43, 27). — Tafeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51°; Siedep.: 300—302°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert ein bei 145° schmelzendes **Acetylderivat.**

Acetylaminonaphtol $C_{12}H_{11}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.OH$. *B.* Entsteht, neben Aethenylaminonaphtol, beim Kochen von Nitronaphtolacetat mit Zinkstaub und Eisessig (BÖTTCHER, *B.* 16, 1938). Man fällt die filtrirte Lösung mit Wasser und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Natronlauge, welche Acetylaminophenol löst und die Aethenylverbindung zurücklässt. Entsteht, neben Acetamino-2-Naphtylacetat und Aethenyl-1-Aminonaphtol (2), bei 3½ stündigem Erhitzen von 1-Amino-2-Naphtolhydrochlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* 25, 3430). Beim Eingießen in Wasser bleibt nur Acetaminonaphtol in Lösung. Den Niederschlag löst man in heißem Alkohol; beim Erkalten scheidet sich Acetaminonaphtylacetat aus. — Blättchen (aus sehr verdünntem Weingeist). Schmilzt, unter Bräunung, bei 235° (GRANDMOUGIN, MICHEL). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Geht, bei der Destillation, in Aethenylaminonaphtol über.

Aethenylaminonaphtol $C_{12}H_9NO = CH_3.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_{10}H_6$. *B.* Bei der Destillation von 1-Acetylaminonaphtol (BÖTTCHER, *B.* 16, 1939; MICHEL, GRANDMOUGIN). — Anisartig riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —15°; Siedep.: 300°; spec. Gew. = 1,1817 bei 15° (M., GR.). — $(C_{12}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbes Krystallpulver.

1-Aminonaphtoldiacetat $C_{14}H_{13}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.OC_2H_3O$. *B.* Aus salzsaurem Aminonaphtol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55, 121). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Thiocarbamidonaphtol $C_{11}H_7NSO = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N}\rangle C.SH$. *B.* Bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 130—140° von 1 Thl. Aminonaphtol mit 2 Thln. CS_2 und dem vierfachen Vol. Alkohol (JACOBSON, *B.* 21, 417). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 248—249°. Sehr leicht löslich in Alkohol, kaum in Benzol. Löslich in Natronlauge. Beim Erhitzen mit HCl auf 150—180° entstehen Aminonaphtol und H_2S. Beim Kochen mit Anilin entsteht Carbanilaminonaphtol $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N}\rangle C.NH.C_6H_5$.

Verbindung $C_{22}H_{12}N_2S_2O_2 = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N}\rangle C.S.S.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_{10}H_6$. *B.* Beim Behandeln von Thiocarbamidonaphtol mit alkoholischer Jodlösung (JACOBSON, *B.* 21, 419). — Nadeln (aus Eisessig). Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig.

Carbanilaminonaphtol $C_{17}H_{12}N_2O = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N}\rangle C.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Thiocarbamidonaphtol mit Anilin (JACOBSON, *B.* 21, 419). $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N}\rangle C.SH + NH_2.C_6H_5 = C_{17}H_{12}N_2O + H_2S$. Entsteht auch, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Benzolazo-β-Naphtol mit CS_2 auf 250° (JACOBSON). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien. Wird von HCl bei 180° zerlegt in CO_2, Anilin und Aminonaphtol. — Schwache Base. — Pikrat $C_{17}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Niederschlag, äußerst schwer löslich. Schmelzp.: 209—210°.

b. ***3-Aminonaphtol (2).*** *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 135—140° von 1 Thl. 2,3-Dioxynaphtalin mit 10 Thln. koncentrirtem NH_3 (FRIEDLÄNDER, ZAKRZEWSKI, *B.* 27, 763). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 234°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

Diacetylderivat $C_{14}H_{13}NO_3 = C_{10}H_7NO(C_2H_3O)_2$ (F., Z.).

c. ***7-Aminonaphtol (2).*** 7-Phenylamino-2-Naphtol $C_{16}H_{13}NO = OH.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 2,7-Dioxynaphtalin und Anilin (HEPP, *B.* 26, 3087; CLAUSIUS, *B.* 23,

529). — Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 160° (H.); 163° (Cl.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Methyläther $C_{17}H_{15}NO = C_{16}H_{12}NO.CH_3$. Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 137 bis 138° (O. Fischer, Schütte, *B.* 26, 3088).

Acetat $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{12}NO.C_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 162° (O. Fischer, Schütte).

d. ***8-Aminonaphtol (2).*** *B.* Aus 8-Nitro-2-Naphtol (Friedländer, Szymanski, *B.* 25, 2082). Kleine Nädelchen (aus Aether). Zersetzt sich bei 212—218°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{12}H_{13}NO = NH_2.C_{10}H_6.OC_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitro-2-Naphtoläthyläther (Gaess, *J. pr.* [2] 43, 28). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67°; Siedep.: 315°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert ein **Acetylderivat** $C_{14}H_{15}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.OC_2H_5$, das (aus verdünntem Alkohol) in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 139° schmilzt.

e. ***β-β₁-Aminonaphtol.*** **Aethyläther** $C_{12}H_{13}NO = NH_2.C_{10}H_6.OC_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von β-β_1-Nitronaphtyläthyläther (Schmelzp.: 114°) (Gaess, *J. pr.* [2] 43, 28). — Krystalle. Schmelzp.: 90—91°; Siedep.: 330°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert ein **Acetylderivat** $C_{14}H_{15}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.OC_2H_5$, das (aus verdünntem Alkohol) in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 184,5° schmilzt.

Diaminonaphtol $C_{10}H_{10}N_2O = OH.C_{10}H_5(NH_2)_2$. *B.* Aus Dinitro-$\beta$-Naphtol mit Zinn und Salzsäure (Löwe, *B.* 23, 2543). — Flocken. — $C_{10}H_9N_2O.HCl$. Nädelchen.

Triacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_5(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Silberglänzende Nädelchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 203° (Löwe). Schwer löslich in Alkohol.

β-Naphtolviolett $C_{18}H_{16}N_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N:C_{10}H_5(OH)$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in eine, auf 110° erhitzte, Lösung von 1 Mol. β-Naphtol in Essigsäure (Meldola, *B.* 12, 2066). Man wäscht das Produkt mit Wasser, löst es dann in heifsem Alkohol und fällt mit HCl das salzsaure Salz. — Das salzsaure Salz $C_{18}H_{16}N_2O.HCl$ krystallisirt aus Alkohol in grofsen, bronzefarbenen Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind intensiv violett und färben sich, mit überschüssigem Vitriolöl, tief blau. Zinnchlorür erzeugt eine Leukobase $C_{18}H_{18}N_2O$, die aber an der Luft äufserst leicht wieder in Naphtolviolett übergeht. Absorptionsspektrum: Meldola, *Soc.* 39, 39. Die freie Base ist ein dunkles, amorphes Pulver, das sich in Benzol mit rother Farbe löst. — Das Platindoppelsalz bildet mikroskopische, bronzefarbene Nadeln und ist unlöslich in Alkohol.

Oxydinaphtylamin $C_{20}H_{13}NO = NH\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Thiodinaphtylamin $NH\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle S$ mit überschüssigem, oxydirtem Kupferpulver, im Rohr, auf 250—280° (Ris, *B.* 19, 2244). Man kocht das Produkt mit Benzol aus. — Citronengelbes Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 301°. Destillirt nicht unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in kochendem Benzol. Leicht löslich in Vitriolöl.

Acetylderivat $C_{22}H_{15}NO_2 = N(C_2H_3O)\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Oxydinaphtylamin mit Acetylchlorid und Cumol (Ris). — Schmelzp.: 235°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn, mäfsig löslich in Aether, ziemlich leicht in Benzol.

β-Naphtol und Aldehyd. **Aethylidenglykol-β-Dinaphtyläther** (**β-Dinaphtylacetal**) $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3.CH(OC_{10}H_7)_2$. *B.* Man erwärmt 7 Thle. β-Naphtol mit 3 Thln. Paraldehyd, 15 Thln. Eisessig und 1 Thl. rauch. HCl auf dem Wasserbade (Claisen, *A.* 237, 27; vgl. Claus, Trainer, *B.* 19, 3010). — Krystallpulver. Schmelzp.: 200—201°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Wird durch Erhitzen auf 200° nicht verändert.

Thionaphtol $C_{10}H_8S = C_{10}H_7.SH$. *B.* Beim Behandeln von β-Naphtalinsulfonsäurechlorid mit Zn und H_2SO_4 (Maikopar, *Z.* 1869, 711). Entsteht, neben β-Naphtyldisulfid, beim Erhitzen von rohem β-Naphtylxanthogensäureäthylester mit alkoholischem Kali (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 220). — Kleine, glänzende Schuppen (aus Alkohol) (Billeter, *B.* 8, 463). Schmelzp.: 81°; Siedep.: 286°; 153,5° bei 15 mm (Krafft, Schönherr, *B.* 22, 824). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Pb(C_{10}H_7S)_2$. Orangegelbes Krystallpulver.

Methyl-β-Naphtylsulfon $C_{11}H_{10}SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-naphtalinsulfinsaurem Natrium mit CH_3J (Otto, Rössing, Tröger, *J. pr.* [2] 47, 103). — Glänzende monokline (Brugnatelli, *J. pr.* [2] 47, 103) Blättchen oder Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Aethyläther $C_{12}H_{12}S = C_{10}H_7.S.C_2H_5$. Krystallmasse. Schmelzp.: 16°; Siedep.: 170,5° bei 15 mm (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 824).

Aethyl-β-Naphtylsulfon $C_{12}H_{12}SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.C_2H_5$. Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43—45° (OTTO, RÖSSING, TRÖGER). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Ligroïn.

Phenylnaphtylsulfid $C_{16}H_{12}S = C_{10}H_7.S.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 240° von (5 Thln.) β-Thionaphtolblei mit (4 Thln.) Brombenzol (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 23, 3048). — Kleine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 224° bei 14 mm.

Thiophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}NS = S\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_6H_4}\rangle NH$. *B.* Bei 6stündigem, allmählichem Erhitzen auf 240° von (15 g) Phenyl-α-Naphtylamin mit (4 g) Schwefel (KYM, *B.* 23, 2464). — Kleine, glänzende, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Liefert, mit Kupferpulver bei 280°, Phenyl-α-Naphtylcarbazol $C_{16}H_{11}N$.

β-Phenylnaphtylsulfon $C_{16}H_{12}.SO_2 = C_6H_5SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Durch Oxydation von Phenyl-β-Naphtylsulfid, gelöst in Eisessig, mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 23, 3049). Aus Benzolsulfonsäure, Naphtalin und P_2O_5; beim Erhitzen von β-Naphtalinsulfonsäure mit Benzol und P_2O_5 auf 180—200° (MICHAEL, ADAIR). Beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Zinkstaub (CHRUSCHTSCHOW, *B.* 7, 1167); entsteht nicht beim Behandeln von $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Naphtalin und Chloraluminium (OTTO, BECKURTS, *B.* 11, 2069). — Lange, fächerförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 115—116° (M., A.). Besitzt den Glanz des Naphtalins (das α-Sulfon ist glanzlos).

β-Dimethylaminophenylnaphtylsulfon $C_{18}H_{17}NSO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit β-Naphtalinsulfochlorid (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1790). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Zink und Salzsäure Dimethylanilin und β-Thionaphtol. Verhält sich gegen Salzsäure wie das α-Sulfon und liefert, bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure, ebenfalls Tetranitromethylanilin und β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure.

Tolylnaphtylsulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7.S.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Tolylderivat.*** *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 225° von β-Pb$(S.C_{10}H_7)_2$ mit o-Bromtoluol (BOURGEOIS, *B.* 24, 2266). — Oel. Siedep.: 232° (i. D.) bei 12 mm.

b. ***m-Tolylderivat.*** Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 236° (i. D.) bei 12 mm (BOURGEOIS).

c. ***p-Tolylderivat.*** Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 70,5°. Siedep.: 237,5° (i. D.) bei 12 mm (BOURGEOIS). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und CS_2.

Naphtylsulfid $C_{20}H_{14}S = (C_{10}H_7)_2.S$. a. ***ββ-Derivat.*** *B.* Bei der Destillation von Blei-β-Thionaphtol oder beim Erhitzen von β-Naphtyldisulfid mit Kupferpulver (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 825). Beim Erhitzen von (1 Mol.) β-Dinaphtylsulfon mit (1 At.) Schwefel (KRAFFT, VORSTERS, *B.* 26, 2816). — Glänzende, dünne Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 151°; Siedep.: 295—296° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in CS_2.

β-Naphtyldisulfoxyd $C_{20}H_{14}S_2O_2 = C_{10}H_7.SO_2.S.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben β-Naphtalinsulfonsäure, beim Kochen von β-Naphtalinsulfinsäure mii Wasser (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 97). — Kleine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—108°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

b. ***αβ-Derivat.*** *B.* Man erhitzt β-Thionaphtolblei $Pb(C_{10}H_7S)_2$ mit überschüssigem α-Monobromnaphtalin 2—3 Stunden lang auf 220°, dann ebenso lange auf 240° (KRAFFT, *B.* 23, 2368). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. Siedep.: 290—291° bei 15 mm.

Dinaphtylsulfon $C_{20}H_{14}SO_2 = (C_{10}H_7)_2SO_2$. a. ***αβ-Derivat.*** *B.* Durch Oxydation von αβ-Dinaphtylsulfid mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 23, 2369). Entsteht auch durch Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl (KR.). — Schmelzp.: 122,5—123°.

b. ***ββ-Dinaphtylsulfon.*** *B.* Aus Naphtalin und H_2SO_4 bei 180° (STENHOUSE, GROVES, *B.* 9, 682). Bei der Oxydation von β-Dinaphtylsulfid, gelöst in Eisessig, mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 23, 2366). — Seidenartige Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 177°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, CS_2 oder kaltem Benzol, schwer löslich in Alkohol und kochendem Aether, ziemlich löslich in heifsem Benzol und Eisessig. Löst sich in heifser, konc. Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Verhalten gegen CrO_3

wie bei dem α-Sulfon (STENHOUSE, GROVES). Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180° β-Chlornaphtalin und β-Sulfonaphtalinchlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ (CLÈVE, *Bl.* 25, 25). Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht β-Naphtylsulfid.

5-Chlor-8-Nitronaphtyl-2-Disulfid $C_{20}H_{10}Cl_2N_2O_4S_2 = [C_{10}H_5Cl(NO_2)]_2S_2$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Chlorids $C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_2Cl$ mit HJ (+ Eisessig) (CLEVE, *Privatmitth.*). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°.

β-Naphtolacetylester $C_{12}H_{10}SO = C_{10}H_7.S.C_2H_3O$. Schmelzp.: 53,5°; Siedep.: 191° bei 15 mm (KRAFFT, SCHÖNHERR).

Naphtylrhodanid $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7.SCN$. *D.* Durch Behandeln von β-Thionaphtolblei mit Chlorcyan (BILLETER). — Fest. Schmelzp.: 35°. Zerfällt vollständig bei der Destillation. Zerlegt sich, mit KHS, in Thionaphtol und KSCN. Koncentrirte Salzsäure bewirkt Spaltung in CO_2, NH_3 und Thionaphtol. Mit Natriumamalgam tritt bei 150—160° eine glatte Zerlegung in Naphtyldisulfid und NaCN ein.

Aminothionaphtol $C_{10}H_9NS = NH_2.C_{10}H_6.SH$. a. ***1-Amino-2-Thionaphtol.*** *B.* Beim Schmelzen von Oxalylaminothionaphtol mit KHO (HOFMANN, *B.* 20, 1801). Beim Erhitzen von 4 g α-Benzenylamino-β-Thionaphtol mit 12 g KOH und 15 ccm Alkohol vier Stunden lang auf 190—200° (JACOBSON, *B.* 20, 1899). — Aeufserst leicht oxydirbar und daher nicht rein dargestellt. Bei der Oxydation entsteht Diaminodinaphtyldisulfid.

Diacetylderivat $C_{14}H_{13}NSO_2 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.S.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von Diaminodinaphtyldisulfid $C_{20}H_{16}N_2S_2$ (s. u.) mit Essigsäureanhydrid (JACOBSON, *B.* 20, 1901). — Lange Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 173,5—175°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 200—220°, theilweise in Essigsäure und Aethenylaminothionaphtol.

b. ***8-Aminothionaphtol (2).*** *B.* Das Hydrojodid entsteht bei der Reduktion von α-Amidonaphtalin-β-Sulfonsäureamid mit Jodwasserstoff und Phosphor (CLEVE, *B.* 21, 3267). — $C_{10}H_9NS + \frac{1}{2}C_2H_6O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Methenylamino-2-Thionaphtol $C_{11}H_7NS = C_{10}H_6\langle{}^{S}_{N}\rangle CH$. *B.* Beim Erhitzen von α-Formylnaphtalid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 20, 1799). — Krystalle. Schmelzp.: 45 bis 46° (H., *B.* 20, 2265). — $(C_{11}H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nädelchen bestehend.

Aethenylaminothionaphtol $C_{12}H_9NS = C_{10}H_6\langle{}^{S}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Acetnaphtalid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 20, 1800). Beim Behandeln von α-Thioacetnaphtalid $CH_3.CS.NH.C_{10}H_7$ mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 20, 1898). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94,5—95,5° (J.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{12}H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, Phtalsäure (J., *B.* 21, 2625).

Oxalylaminothionaphtol $C_{22}H_{12}N_2S_2 = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_{10}H_6$. *B.* Entsteht, neben Aethenylaminothionaphtol, beim Erhitzen von α-Acetnaphtalid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 20, 1801). Während des Erhitzens verflüchtigt sich das Aethenylaminothionaphtol. Den Rückstand kocht man mit Alkohol aus und sublimirt ihn dann im Luftstrome. Beim Kochen eines Gemisches aus α-Naphtylamin, Glycerin und Schwefel (LANG, *B.* 25, 1903). — Goldgelbe Blättchen. Verkohlt oberhalb 300°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Ziemlich leicht löslich in warmem Nitrobenzol. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Oxalsäure und Aminothionaphtol.

β-Naphtyldisulfid $C_{20}H_{14}S_2 = (C_{10}H_7)_2S_2$. *B.* S. β-Thionaphtol (LEUCKART). Beim Kochen von β-Naphtyldisulfoxyd $C_{10}H_7SO_2.S.C_{10}H_7$ mit konc. Kali (OTTO, RÖSSING, TRÖGER, *J. pr.* [2] 47, 98). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 139° (CLEVE, *B.* 21, 1100).

1-Dinitronaphtyl-2-(6- und 7)-Disulfid $(C_{10}H_6.NO_2)_2S_2$. Siehe S. 868.

Tetranitronaphtyldisulfid $C_{20}H_{10}N_4S_2O_8 = [C_{10}H_5(NO_2)_2S—]_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1,8-Dinitronaphtalin-3-Sulfonsäurechlorid mit überschüssigem HJ (HELLSTRÖM, *Privatmitth.*). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 272—276° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Aether und Eisessig.

Di-7-Chlor-8-Nitronaphtyl-2-Disulfid $C_{20}H_{10}Cl_2N_2S_2O_4 = [C_{10}H_5Cl(NO_2).S—]_2$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 7-Chlor-8-Nitronaphtalin-2-Sulfonsäurechlorid mit HJ (CLEVE, *B.* 25, 2486). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 217°.

Diaminodinaphtyldisulfid (2) $C_{20}H_{16}N_2S_2 = NH_2.C_{10}H_6S.S.C_{10}H_6.NH_2$. a. ***1-Diaminoderivat.*** *B.* Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von 1-Aminothionaphtol

in alkoholischem Kali (JACOBSON, *B.* 20, 1900). — Glänzende, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Schwache Basen. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Diacetylaminothionaphtol. Liefert mit CS_2 Thiocarbamidonaphtylmerkaptan.

α-**Thiocarbamidothionaphtyl** $C_{11}H_7NS_2 = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.SH$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von Diaminodinaphtyldisulfid mit CS_2 auf 110—130° (JACOBSON, *B.* 21, 2626). Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 220—230° von (5,5 Thln.) α-Naphtylsenföl mit (1 Thl.) Schwefel (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1406). — Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 240°. Liefert mit Ferridcyankalium, in alkalischer Lösung, das Disulfid, $C_{22}H_{12}N_2S_4$ (s. u.).

Disulfid $C_{22}H_{12}N_2S_4 = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.S_2.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_{10}H_6$. *B.* Aus α-Thiocarbamidothionaphtol, gelöst in Natron und rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* 24, 1408; vgl. *B.* 21, 2626). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Benzol.

b. ***5-Diaminoderivat.*** *B.* Bei dreistündigem Kochen von 5-Nitronaphtalin-2-Sulfonsäureamid mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und Phosphor (EKBOM, *B.* 24, 332). Aus β-Dinitrodinaphtyldisulfid mit HJ und Phosphor (EKBOM). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. — $C_{20}H_{16}N_2S_2.2HCl$. Mikroskopische Nädelchen. Spaltet, beim Kochen mit Wasser, Salzsäure ab. — $C_{20}H_{16}N_2S_2.2HJ$. Gelbe Nadeln.

s-Diacetylderivat $C_{24}H_{20}N_2S_2O_2 = [NH(C_2H_3O)C_{10}H_6.S-]_2$. Mikroskopische Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Verkohlung, bei 276° (EKBOM, *B.* 24, 335).

β-**Naphtolsulfonsäuren** $C_{10}H_8SO_4 = OH.C_{10}H_6.SO_3H$. a. (γα)-***2-Naphtol-5-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-5-Sulfonsäure und HNO_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] 39, 315). — $Ba(C_{10}H_7SO_4)_2$.

b. (β)-***2-Naphtol-6-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von β-Naphtol mit Vitriolöl (SCHAEFFER, *A.* 152, 298). Beim Schmelzen von 2,6-Naphtalindisulfonsäure mit Kali (EBERT, MERZ, *B.* 9, 610; ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* 39, 135). — Kleine, blätterige Krystalle. Schmilzt bei 122° unter Rothfärbung (E., M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwachgrüne Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210°, glatt in β-Naphtol und H_2SO_4. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit 1 Mol. PCl_5 entsteht wahrscheinlich zunächst das Chlorid $OH.C_{10}H_6.SO_2Cl$, das aber mit Wasser nur zum Theil β-Naphtolsulfonsäure regenerirt, indem daneben die Säuren $C_{20}H_{14}S_2O_7$ und $C_{20}H_{16}P_2S_2O_{13}$ gebildet werden. Wendet man 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. des Kaliumsalzes an, so entstehen gleichfalls letztere Säuren und daneben noch die Säuren $C_{10}H_9PSO_7$, $C_{40}H_{26}S_4O_{13}$ und $O(C_{10}H_6.SO_3H)_2$, sowie etwas 2,6-Dichlornaphtalin und eine Chlornaphtolsulfonphosphorsäure. Mit 3 Mol. PCl_5 endlich erhält man wesentlich 2,6-Dichlornaphtalin und Chlornaphtolphosphorsäure (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1478). Beim Erhitzen des Natriumsalzes auf Dunkelrothgluth entstehen β-Naphtol, β-Dinaphtyläther und β-Dinaphtylenoxyd (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 59, 1096). Die wässerige Lösung der Salze fluorescirt schwach blau. — Bei der Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes entsteht zunächst ein Monobromderivat und dann ein Salz $C_{10}H_4BrSO_6.K[=C_{10}H_4(O_2)(OBr)SO_3K?]$, das sich leicht in kochendem Wasser, aber nur mäfsig in kaltem löst und in dunkelgelben Tafeln krystallisirt (ARMSTRONG, GRAHAM). — $NH_4.C_{10}H_7SO_4$. Lange, flache Prismen; 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 3 Thle. Salz (MELDOLA, *Soc.* 39, 41). — $K.C_{10}H_7SO_4 + xH_2O$. Nadeln oder Blätter. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser (E., M.). Wasserfrei; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 2 Thle. (A., G.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Blättchen; leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (S.). — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Silberglänzende Blättchen (S.). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

c. ***2-Naphtol-7-Sulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure (aus β-Naphtylaminsulfat und Vitriolöl bei 150° bereitet) und salpetriger Säure (BAYER, DUISBERG, *B.* 20, 1431). Beim Erhitzen von Naphtalin-2,7-Disulfonsäure mit Natron (B., D.; WEINBERG, *B.* 20, 2907). — Wasserhaltige Nadeln (aus starker Salzsäure). Die über KOH getrocknete Säure schmilzt bei 89°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren oberhalb 200°, in H_2SO_4 und β-Naphtol. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Dioxynaphtalin (Schmelzp.: 186°). Liefert mit PCl_5 2,7-Dichlornaphtalin.

Salze: WEINBERG, *B.* 20, 2907. — Na.Ā + $2^1/_2 H_2O$. Grofse Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 8 Thle. Die Lösung fluorescirt blau. — K.Ā + H_2O. Grofse Rauten. Leicht löslich in Wasser. — Mg.$\bar{A}_2$ + $5^1/_2 H_2O$. Blätter. — Ba.$\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Undeutliche Prismen. Schwer löslich in Wasser.

Nitrosoderivat $C_{20}H_7NSO_5$. *B.* Aus 2-Naphtol-7-Sulfonsäure und salpetriger Säure (WEINBERG, *B.* 20, 2908). — Na.$C_{10}H_6NSO_5$ + $2H_2O$. Goldglänzende Nadeln.

d. (α)-***2-Naphtol-8-Sulfonsäure (Croceïnsäure).*** *B.* Entsteht, neben der 6-Säure, beim Auflösen von β-Naphtol in kaltgehaltenem Vitriolöl (ARMSTRONG, *B.* 15, 202; vgl. *B.* 21, 3489). Aus 2-Naphtylamin-8-Sulfonsäure durch salpetrige Säure (A., *B.* 20, 1427; 21, 3489). — Beim Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff entsteht α-Naphtalinsulfonsäure (PFITZINGER, DUISBERG, *B.* 22, 396; NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* 22, 454). Mit PCl_5 entstehen 1,7-Dichlornaphtalin und Dichlornaphtol (Schmelzp.: 101°) (CLAUS, VOLZ, *B.* 18, 315). — Die Salze sind in Wasser viel leichter löslich als jene der 6-Säure.

Salze: CLAUS, VOLZ, *B.* 18, 3155. — Na.Ā. Glänzende, sechsseitige Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na_2.C_{10}H_6SO_4$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). In jedem Verhältniss in Wasser löslich. — Zn.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Nadeln. — Pb.$\bar{A}_2$ + $2^1/_2 H_2O$. Glänzende Rhomboëder. — $C_{10}H_6SO_4$.Pb + PbO. Gelbe, glänzende Kryställchen. — $C_{10}H_6SO_4(Pb.OH)_2$. Rothe Krystalle.

e. ***Naphtylschwefelsäure*** $C_{10}H_7.OSO_2.OH$ = ***2-Naphtol-1-Sulfonsäure (?).*** *B.* Bei der Einwirkung von (1 Mol.) $OH.SO_2Cl$ auf eine Lösung von β-Naphtol in CS_2. Erhitzt man die Lösung, so wandelt sich die gebildete Naphtylschwefelsäure in die isomere Naphtol-β-Sulfonsäure um (ARMSTRONG, *B.* 15, 204). Wendet man 2 Mol. $OH.SO_2Cl$ an, so wird, wie es scheint, eine Naphtoldisulfonsäure gebildet. Entsteht, neben zwei isomeren Naphtolsulfonsäuren, beim Auflösen von β-Naphtol in überschüssiger, stets kalt gehaltener Schwefelsäure (ARMSTRONG, *B.* 15, 202, 207). Entsteht ausschliefslich beim Auflösen von 1 Thl. β-Naphtol in $1^1/_2$—2 Thln. Vitriolöl, unter Abkühlen (NIETZKI, *B.* 15. 305). — Das Natriumsalz krystallisirt in feinen Blättchen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol; aus der wässerigen Lösung wird es durch NaCl gefällt. Sehr beständig gegen Alkalilösungen. Zerfällt, beim Kochen mit Mineralsäuren, in β-Naphtol und $NaHSO_4$. Das trockene Salz entwickelt, beim Erhitzen mit β-Naphtol auf 180—200°, Dinaphtyläther $(C_{10}H_7)_2O$ (Schmelzp.: 105°). Verbindet sich nicht mit Diazobenzol (N.) — Das Kaliumsalz löst sich sehr leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Schuppen. Mit 3 Mol. PCl_5 liefert es Chlornaphtalin und etwas Dichlornaphtalin. Durch Bromwasser wird Bromnaphtol (Schmelzp.: 84°) ausgeschieden. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Dinitronaphtol (A.).

β-Naphtoläthyläthersulfonsäuren $C_{12}H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_3H$. a. ***2-Aethyläther-6-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen gleicher Theile β-Aethylnaphtyläther und Vitriolöl (MAIKOPAR, *Z.* 1870, 366; HEERMANN, *J. pr.* [2] 49, 132). Aus 2-Naphtol-6-Sulfonsäure mit KOH und C_2H_5J (HEERMANN). — Salpetersäure erzeugt eine 1-Nitro-2-Naphtoläthyläthersulfonsäure. — $K.C_{12}H_{11}SO_4$ + H_2O. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$. Nadeln; in Wasser noch schwerer löslich als das Kaliumsalz.

b. ***Aethyläthersulfonsäure.*** *D.* Durch Behandeln von 2,6-Naphtolsulfonsäure mit KOH und C_2H_5J (MAIKOPAR). — $K.C_{12}H_{11}SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Sulfonaphtolätherphosphorsäure $C_{10}H_9PSO_7 = (OH)_2.PO.O.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) 2,6-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Behandeln des Produktes erst mit kaltem und dann mit heifsem Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1482). Die freie Säure wird mit K_2CO_3 neutralisirt und zunächst die Salze der naphtolsulfonsauren Naphtolsulfonsäure und der 2,6-Naphtolsulfonsäure entfernt. Die Mutterlauge zersetzt man mit H_2SO_4, filtrirt vom Kaliumsulfat ab, neutralisirt das Filtrat mit Baryt und kocht den Niederschlag mit Wasser aus. — Die Säure wird durch Kochen mit Alkali leicht in Phorphorsäure und 2,6-Naphtolsulfonsäure zerlegt. — $Ba_3(C_{10}H_6PSO_7)_2$. Pulver, in Wasser sehr schwer löslich.

Aetherpyrophosphorsäuredinaphtolsulfonsäure $C_{20}H_{16}P_2S_2O_{13}$ = O[PO(OH).$OC_{10}H_6.SO_3H]_2$. *B.* und *D.* Wie bei Sulfonaphtolätherphosphorsäure, nur wendet man gleiche Moleküle 2,6-Naphtolsulfonsäuresalz und PCl_5 an und fällt schliefslich das erhaltene Baryumsalz mit Alkohol (CLAUS, ZIMMERMANN). — $Ba_2.C_{20}H_{12}P_2S_2O_{13}$. Kleine Blättchen. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Phosphorsäure und 2,6-Naphtolsulfonsäure.

Naphtolsulfonsaure Naphtolsulfonsäure $C_{20}H_{14}S_2O_7 = OH.C_{10}H_6.SO_2.OC_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Bei zweistündigem Erwärmen von (2 Mol.) 2,6-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Behandeln des Produktes mit Aether und Wasser und Kochen der ätherischen Lösung mit Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1481). — Gelatinöse Masse,

löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $OH.C_{10}H_6.SO_3.C_{10}H_6.SO_3K$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit K_2CO_3 erhalten. Krystallisirt aus Alkohol, worin es in der Hitze ziemlich löslich ist, in Blättchen; schwer löslich in Wasser. Wird von heifser Salzsäure nicht verändert, geht aber, beim Kochen mit Kali, in 2,6-Naphtolsulfonsäure über.

Naphtolätherdisulfonsäure $C_{20}H_{14}S_2O_7 = O(C_{10}H_6.SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz $O(C_{10}H_6.SO_3K)_2$ entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) 2,6-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Waschen des Produktes mit kaltem Wasser und Kochen des Rückstandes mit heifsem Wasser. Wird die wässerige Lösung mit K_2CO_3 neutralisirt, so krystallisirt zuerst naphtolsulfonsaures Naphtolsulfonsäuresalz aus. Die späteren Krystallisationen behandelt man mit Alkohol, wodurch nur das naphtolätherdisulfonsaure Salz gelöst wird (CLAUS, ZIMMERMANN). — $O(C_{10}H_6.SO_3K)_2$. Undeutliche, zweigartige Gebilde (aus Wasser). In Alkohol leicht löslich.

Tetraanhydronaphtolsulfonsäure $C_{40}H_{26}S_4O_{13} = O(C_{10}H_6.SO_2.O.C_{10}H_6.SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) 2,6-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 150°, Waschen des Produktes mit kaltem Wasser und Kochen des Rückstandes mit heifsem Wasser. Die freie Säure neutralisirt man mit K_2CO_3 (CLAUS, ZIMMERMANN). — Die freie Säure bildet Flocken, die sich zu einer weichen Masse zusammenballen. — $O(C_{10}H_6SO_2.O.C_{10}H_6.SO_3K)_2$. Gelatinöse Masse; scheidet sich (aus Alkohol) in kleinen, kugeligen Massen aus.

Blauer Farbstoff 2,6-aus Naphtolsulfonsäure und Nitrosodimethylanilin: STEBBINS, *B.* 13, 2179.

1-Brom-2-Naphtol-6-Sulfonsäure $C_{10}H_7BrSO_4 = OH.C_{10}H_5Br.SO_3H$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Eintragen der theoretischen Menge Brom in eine kaltgesättigte wässerige Lösung von 2-Naphtol-6-Sulfonsäure (ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* 39, 137). Aus 1-Brom-β-Naphtol und $OH.SO_2Cl$ (ARMSTRONG, *B.* 15, 206). — Liefert, bei der Oxydation, Phtalsäure. — $K.C_{10}H_6BrSO_4 + 2H_2O$. Breite, durchsichtige Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,4 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca(C_{10}H_6BrSO_4)_2 + xH_2O$. Sehr dünne Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in kochendem.

1-Nitroso-2-Naphtol-6-Sulfonsäure $C_{10}H_7NSO_5 = OH.C_{10}H_5(NO).SO_3H$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. β-naphtol-6-sulfonsaurem Ammoniak in 16—18 Thln. Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit und fügt, unter Kühlung, koncentrirte Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Die Lösung wird dann mit NH_3 übersättigt und mit $BaCl_2$ gefällt und der grüne Niederschlag mit kaltem und dann mit heifsem Wasser gewaschen (MELDOLA, *Soc.* 39, 41). — Orangefarbene, mikroskopische Krystallkörner, äufserst löslich in Wasser. Liefert, beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure oder $KMnO_4$, keine Phtalsäure. Versetzt man das Baryumsalz mit einer essigsauren Lösung von Phenolen (oder Basen), giebt etwas H_2SO_4 hinzu und erwärmt, so entstehen charakteristische (meist dunkelblaue) Färbungen.

Salze: MELDOLA; HOFFMANN, *B.* 24, 3744. — $Na_2.C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Feine, grüne Nädelchen (H.). — $Mg.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dunkelorangefarbene Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6NSO_5)_2 + H_2O$. Wird durch Uebergiefsen des zweibasischen Salzes mit verdünnter Salzsäure erhalten. — Lange, orangefarbene, goldglänzende Büschel flacher Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 2 Thle. Salz. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ erhalten. — Grüne, mikroskopische Nadeln. Verliert erst bei 240—250° alles Krystallwasser. — $Zn.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Grofse, orangefarbene Schuppen, mit dunkelgrünem Reflex. — $Zn.C_{10}H_5NSO_5 + 2NH_3 + H_2O$. Gelbgrüne, glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H.). — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Ockerfarbene Nädelchen, unlöslich in siedendem Wasser. — $Cu.C_{10}H_5NSO_5 + 2NH_3 + H_2O$. Braune, bronzeglänzende Blättchen. Schwer löslich (H.). — $Ag.NH_4.C_{10}H_5NSO_5 + (NH_4)_2.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Niederschlag, aus dunkelgrünen, mikroskopischen Nadeln bestehend.

1, 6 (?)-Dinitronaphtol (2)-8-Sulfonsäure (Croceïngelb) $C_{10}H_6N_2SO_8 = OH.C_{10}H_4(NO_2)_2.SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Naphtol-8-Sulfonsäure mit verdünnter HNO_3 (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* 22, 455). — $K.C_{10}H_5N_2SO_8$. — Lange, gelbe Nadeln. — $K_2.C_{10}H_4N_2SO_8$. Goldgelbe, schwer lösliche Blättchen.

Aminonaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_9NSO_4 = OH.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$. a. ***1-Aminonaphtol (2)-Sulfonsäure.*** *D.* Durch Kochen von Nitrosonaphtolsulfonsäure mit Zinn und (Salzsäure (MELDOLA). Beim Behandeln von m-Benzoësäureazo-β-Naphtolsulfonsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 14, 2042). $CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H + 2H_2S = CO_2H.C_6H_4.NH_2 + NH_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H + S_2$. Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Benzolazo-β-Naphtol-β-Sulfonsäure (SCHÄFFER's) mit salzsaurem Zinnchlorid (WITT, *B.* 21, 3475). — Grauweifse Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in

kochendem Wasser und noch schwerer in Alkohol. Unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Diazokörpern zu charakteristischen Farbstoffen; so entsteht mit (trockener) Diazobenzolsulfonsäure ein fuchsinrother Farbstoff. Oxydationsmittel erzeugen β-Naphtochinonsulfonsäure. — Das Natriumsalz (Eikonogen) dient als photographischer Entwickler.

b. ***1-Amino-2-Naphtol-4-Sulfonsäure*** $C_{10}H_9NSO_4 + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Man verreibt eine (6—7procentige) Paste von 1 Thl. 1-Nitroso-2-Naphtol oder Chlor-β-Naphtochinon-α-Oxim mit 3—4 Thln kalter $NaHSO_3$ (von 40° B.), filtrirt und fügt zum Filtrat bei 30 bis 40° 3—4 Thle. HCl (von 21° B.) (Schmidt, *J. pr.* [2] 44, 522; Böniger, *B.* 27, 23). Beim Erwärmen von 2-Naphtochinon-1-Chlorimid mit $NaHSO_3$-Lösung (Friedländer, Reinhardt, *B.* 27, 241). — Hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Koncentrirte HCl spaltet bei 150° alle H_2SO_4 ab. HNO_2 erzeugt Nitro-1-Amino-2-Naphtolsulfonsäure. Oxydationsmittel erzeugen 1,2-Naphtochinon-4-Sulfonsäure. Beim Umkrystallisiren aus $NaHSO_3$-Lösung scheidet sich das Natriumsalz aus. — $Na.C_{10}H_8NSO_4$. Lange Nadeln.

Nitro-1-Amino-2-Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_8N_2SO_6 = OH.C_{10}H_5(NO_2).NH.SO_3H$ (?). *B.* Aus 1-Amino-2-Naphtolsulfonsäure mit $NaNO_2$ und verdünnter H_2SO_4 (Schmidt, *J. pr.* [2] 44, 527). — Hellgelbe Nädelchen.

c. ***1-Amino-2-Naphtol-α-8-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von 35 g Benzolazo-β-Naphtol-α-Sulfonsäure in 200 g Wasser mit einer Lösung von 45 g Zinnchlorür in 60 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (Witt, *B.* 21, 3474). — Rothe, mikroskopische Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

d. ***1-Amino-2-Naphtol-δ-7-Sulfonsäure.*** *B.* Aus Benzolazo-β-Naphtol-δ-Sulfonsäure (Cassella F.) mit salzsaurem Zinnchlorür (Witt, *B.* 21, 3477). — Violette Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Verhält sich gegen Diazokörper anders als die isomere β-Sulfonsäure.

e. ***1-Amino-2-Naphtol-γ-5-Sulfonsäure.*** *B.* Aus Benzolazo-β-Naphtol-γ-Sulfonsäure mit salzsaurem Zinnchlorür (Witt, *B.* 21, 3479). — Kleine, blass rosenrothe Krystalle. Kaum löslich selbst in siedendem Wasser. Verbindet sich nicht mit Diazokörpern.

1,6-Diaminonaphtol(2)-8-Sulfonsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_4 = OH.C_{10}H_4(NH_2)_2.SO_3H$. *B.* Aus Dinitronaphtol(2)-8-Sulfonsäure mit $SnCl_2$ und HCl (Nietzki, Zübelen, *B.* 22, 455). — Wird durch $FeCl_3$ in die Verbindung $C_{10}H_8N_2SO_4$ übergeführt. Mit HNO_2 entsteht das Diazoderivat $C_{10}H_7N_3SO_4$. — $C_{10}H_{10}N_2SO_4HCl$.. Nadeln.

Iminonaphtol-α-Sulfonsäure $C_{10}H_8N_2SO_4$. *B.* Beim Behandeln von Diaminonaphtol-α-Sulfonsäure mit $FeCl_3$ (Nietzki, Zübelen, *B.* 22, 455). — Braune, grünschillernde Nadeln.

β-Thionaphtolsulfonsäure $C_{10}H_8S_2O_3 = C_{10}H_6(SH).SO_3H$. *B.* Das Zinksalz entsteht beim Erhitzen von Kalium-β-Naphtalinsulfonsäuredisulfid (s. u.) mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 223). — Die freie Säure oxydirt sich äufserst leicht an der Luft — $Zn(C_{10}H_7S_2O_3)_2$. Glänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

β-Naphtalinsulfonsäuredisulfid $C_{20}H_{14}S_4O_6 = [C_{10}H_6(SO_3H).S—]_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei einstündigem Erhitzen von β-xanthogennaphtalinsulfonsaurem Kalium mit koncentrirtem alkoholischen Kali (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 223). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.C_{20}H_{12}S_4O_6$. Krystallinische Masse. — Pb.Ā. Amorpher Niederschlag.

Xanthogen-β-Naphtalin-β-Sulfonsäure $C_{13}H_{12}S_3O_4 = C_2H_5O.CS.SC_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von β Diazonaphtalin-β-Sulfonsäure mit xanthogensaurem Kalium (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 222). — $K.C_{13}H_{11}S_3O_4$. Kleine, glänzende Blättchen.

Naphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_8S_2O_7 = OH.C_{10}H_5(SO_3H)_2$ (Griess, *B.* 13, 1956). *D.* Man erwärmt β-Naphtol mit 2—3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100—110° und neutralisirt die Lösung mit $BaCO_3$. Es scheidet sich zunächst das Baryumsalz der Monosulfonsäure ab; das Filtrat wird eingedampft und stehen gelassen, bis die gallertartige Masse der Disulfonsäuresalze krystallinisch geworden ist. Dann wird dem Gemisch, durch kaltes Wasser, das Salz der 6,8-Disulfonsäure entzogen, während das 3,6-Salz ungelöst bleibt.

a. ***2-Naphtol-3,6-Disulfonsäure (α- oder R-Säure).*** *B.* Siehe oben. Entsteht auch aus 2-Naphtol-6-Sulfonsäure und H_2SO_4. Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von benzolazo-α-naphtol-α-disulfonsaurem Natrium (Ponceau 2 G) mit salzsaurem $SnCl_2$ (Witt, *B.* 21, 3479). — Zerfliefsliche, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich

in Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Diazokörpern zu rothen Farbstoffen. Verhalten gegen Tetrazodiphenylsalze: G. SCHULTZ, *B.* 17, 461). — Die Salze zeigen, in wässeriger Lösung, eine blaugrüne Fluorescenz, nament-lich auf Zusatz von NH_3. — Na. $C_{10}H_8NSO_7$. Seideglänzende Nadeln. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich sehr rasch. Sie scheidet aus $AgNO_3$ sofort Silber aus. — $Ba.C_{10}H_6S_2O_7 + 6H_2O$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol.

b. ***2-Naphtol-6,8-Disulfonsäure (G-Säure oder γ-Säure).*** *B.* Siehe oben. Entsteht auch aus 2-Naphtol-8-Sulfonsäure und H_2SO_4. Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von benzolazo-β-naphtol-β-disulfonsaurem Natrium (Orange G) mit salzsaurem $SnCl_2$ (WITT, *B.* 21, 3481). — Gleicht ganz der α-Säure. Beim Erhitzen von 1 Mol. des Natriumsalzes mit 5 Mol. PCl_5 auf 210° entsteht 6,8-Dichlor-β-Naphtol und 1,3,7-Trichlornaphtalin (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 3173). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_7$. Mikroskopische Prismen. Reducirt $AgNO_3$ erst nach einigen Minuten. Sehr leicht löslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in wässerigem Alkohol (das 3,6-Salz ist darin unlöslich). — $Ba.C_{10}H_6S_2O_7 + 8H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer selbst in stark verdünntem Alkohol.

c. Eine ***dritte Disulfonsäure*** entsteht bei der Einwirkung von $OH.SO_2Cl$ auf β-Naphtol (ARMSTRONG, *B.* 15, 204). — Das Baryumsalz krystallisirt in grofsen Prismen.

d. ***2-Naphtol-3,7-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Naphtol-7-Sulfonsäure und Schwefelsäure (WEINBERG, *B.* 20, 2911). — Die Salze fluoresciren grün. — $Na_2.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, als gelbliches Pulver gefällt. — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Löslich in 180 Thln. siedenden Wassers.

e. ***2-Naphtol-1-7-Disulfonsäure.*** *B.* Man trägt 1 Thl. 2-naphtol-7-sulfonsaures Natrium bei 0° in 3 Thle. SO_3HCl ein und lässt einige Stunde stehen (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 1206). — Beim Erhitzen mit NH_3 und etwas NH_4Cl auf 190° entsteht 2-Naphtylamin-1,7-Disulfonsäure. Beim Kochen mit verdünnter HCl entsteht 2-Naphtol-7-Sulfonsäure. — $K_2.C_{10}H_6S_2O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

2-Naphtoltrisulfonsäure $C_{10}H_8S_3O_{10} = OH.C_{10}H_4(SO_3H)_3$. a. ***2-Naphtol-1,3,7-Trisulfonsäure.*** *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 80—90° von 1 Thl. 2-naptol-7-sulfonsaurem Natrium mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 25%) (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 1207). — Beim Kochen mit verdünnter HCl entsteht 2-Naphtol-3,7-Disulfonsäure. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 180° entsteht 2-Naphtylamin-1,3,7-Trisulfonsäure. — $Na_3.C_{10}H_5S_3O_{10}$ (bei 150°). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

b. ***2-Naphtol-3,6,7-Trisulfonsäure.*** *B.* Das Natriumsalz entsteht bei ein- bis zweistündigem Kochen von 1 Thl. 2-naphtol-1,3,6,7-tetrasulfonsaurem Natrium mit 10 Thln. HCl (von 10%) (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 1209). Aus 2-Naphtylamin-3,6,7-Trisulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen OH (D., K.). — $Na_3.C_{10}H_5S_3O_{10}$ (bei 160°). Schwer löslich in Wasser, noch schwerer in HCl und Kochsalzlösung.

c. ***2-Naphtol-3,6,8-Trisulfonsäure.*** *D.* Man erwärmt 1 Thl. β-Naphtol mit 2 Thln. Vitriolöl auf 70—80°, giebt dann noch 2 Thle. H_2SO_4 hinzu und erhitzt längere Zeit auf 120°. Endlich fügt man 2 Thle. Pyroschwefelsäure (mit 40% Anhydrid) hinzu und erwärmt längere Zeit auf 150° (LEWINSTEIN, *B.* 16, 462; vgl. LIMPACH, *B.* 16, 726).

2-Naphtol-1,3,6,7-Tetrasulfonsäure $C_{10}H_8S_4O_{13} = OH.C_{10}H_3(SO_3H)_4$. *B.* Man erhitzt 2-naphtol-7-sulfonsaures Natrium allmählich mit rauchender Schwefelsäure (mit 25% SO_3) auf 120—130° und erhält bei dieser Temperatur 8 Stunden lang (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 1208). — Beim Kochen mit verdünnter HCl entsteht 2-Naphtol-3,6,7-Trisulfonsäure. — $Na_4.C_{10}H_4S_9O_{13}$ (bei 150°). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

2. Phenole $C_{11}H_{10}O$.

1. ***2-Methylnaphtol (1)*** $CH_3.C_{10}H_6.OH$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Destillation von α-Methylphenylparakonsäure $C_6H_5.CH.CH(CO_2H).CH.CH_3$ (mit Brücke —O—CO) (LIEBMANN, *A.* 255, 263). — Zolllange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 89°. Eisenchlorid bewirkt eine weifse Fällung und Chlorkalklösung einen grünen Niederschlag. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht β-Methylnaphtalin.

2. ***2-Methylnaphtol (4)*** $CH_3.C_{10}H_6.OH$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Destillation von β-Methylphenylparakonsäure $C_6H_5.CH.C(CH_3.CO_2H).CH_2$ (mit Brücke O—CO) (LIEBMANN, *A.* 255, 272). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92°. Eisenchlorid erzeugt einen

weifsen Niederschlag und Chlorkalklösung einen grünen. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht α-Methylnaphtalin.

3. Phenole $C_{12}H_{12}O$.

1. ***1,4-Dimethylnaphtol(2)*** $(CH_3)_2.C_{10}H_5.OH$. *B.* Beim Erhitzen von santoniger oder isosantoniger Säure mit 3 Thln. $Ba(OH)_2$ oberhalb 360° (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 406). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht und aus der Lösung, durch CO_2, das freie Phenol gefällt. In der Flüssigkeit bleibt isosantonige Säure gelöst. Entsteht auch, neben Dimethylnaphtalin, beim Destilliren santoniger Säure über Zinkstaub. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt schon bei 100°. Destillirt unter schwachem Druck. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Liefert, mit CrO_3 und Essigsäure, einen in rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper $C_{12}H_{12}O_2$, der bei 104—105° schmilzt, sich nicht in Kali löst und beim Kochen mit HJ und Phosphor in Dimethylnaphtol zurückverwandelt wird. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Dimethylnaphtalin und etwas Naphtalin.

Methyläther $C_{13}H_{14}O = CH_3O.C_{12}H_{11}$. Prismen. Schmelzp.: 68° (C., C.).
Aethyläther $C_{14}H_{16}O = C_2H_5O.C_{12}H_{11}$. Erstarrt nicht im Kältegemisch.
Acetat $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{12}H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 77—78° (C., C.).

2. ***Aethylnaphtol*** $C_2H_5.C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Schmelzen von Aethylnaphtalinsulfonsäure (das Aethylnaphtalin aus Naphtalin und C_2H_5Cl bereitet) mit Kali (MARCHETTI, *G.* 11, 442). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 98°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

4. Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ — s. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$.

H. Phenole $C_nH_{2n-14}O$.

Man erhält diese Phenole aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14}, ganz wie die Phenole $C_nH_{2n-6}O$ aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. Sie entstehen auch durch 9tägiges Schütteln von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-8} und einem Gemisch aus 1 Vol. Vitriolöl und 9 Vol. Eisessig (KÖNIGS, *B.* 24, 3891). $C_6H_5.OH + C_6H_5.CH_\alpha:CH_{2\omega} = C_6H_5.CH(CH_3).C_6H_4.OH$. Das Phenol lagert sich also an das α-Wasserstoffatom des Styrols an, und zwar meist mit p-Stellung des Hydroxyls.

I. Phenole $C_{12}H_{10}O = C_6H_5.C_6H_4.OH$.

1. ***m-Oxybiphenyl, m-Biphenylol.*** **Diaminooxybiphenyl** $C_{12}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.C_6H_3(NH_2).OH$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurer Diaminooxydiphenylsulfonsäure mit Wasser auf 180° (WEINBERG, *B.* 20, 3173). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Die alkalischen Lösungen oxydiren sich rasch an der Luft. — $C_{12}H_{12}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelblicher Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{12}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Fast unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in warmer und verdünnter Salzsäure.

Aethyläther $C_{14}H_{16}N_2O = NH_2.C_6H_4.C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 170° von 1 Thl. Diaminoäthoxylbiphenylsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.C_6H_2(OC_2H_5)(NH_2).SO_3H$ (s. u.) mit 1 Thl. Wasser (WEINBERG). — Glänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht in heifsem Alkohol.

Diaminooxybiphenylsulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2SO_4 = NH_2.C_6H_4.C_6H_2(OH)(NH_2).SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von salzsaurem Zinnchlorür in ein Gemisch aus 3 Thln. benzolazo-p-phenylsulfonsaurem Natrium (dargestellt aus Diazobenzolchlorid und überschüssiger p-Phenolsulfonsäure) und 5 Thln. Wasser (WEINBERG, *B.* 20, 3173). Man lässt 12 Stunden lang stehen und entfernt das Zinn durch H_2S. — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{12}N_2SO_4.HCl$. Grofse Krystalle.

Aethyläther $C_{14}H_{16}N_2SO_4 = NH_2.C_6H_4.C_6H_2(OC_2H_5)(NH_2).SO_3H$. *B.* Durch Behandeln von $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OC_2H_5).SO_3Na$ (dargestellt aus $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).SO_3Na$ mit KOH und $C_2H_5.Br$) mit salzsaurem Zinnchlorür (WEINBERG). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert, beim Erhitzen mit Wasser auf 170°, die Schwefelsäure. — $C_{14}H_{16}N_2SO_4.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. ***p-Oxybiphenyl, Biphenylol.*** *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. biphenylsulfonsaurem Kalium $C_6H_5.C_6H_4.SO_3K$ mit 3 Thln. KOH (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 52). Aus p-Amino-

biphenyl und salpetriger Säure (HÜBNER, *A.* 209, 348). Entsteht, neben Diphenyläther, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid mit Phenol (HIRSCH, *B.* 23, 3708). — Seideglänzende Nadeln oder schmale Blättchen (aus Alkohol von 40%). Schmelzp.: 164—165°; Siedep.: 305—308° (L.). Schmelzp.: 160—162° (KAISER, *A.* 257, 101). Verflüchtigt mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in heifsem Ammoniak und Alkalicarbonaten, doch wird diesen Lösungen, durch Aether, alles Oxybiphenyl entzogen.

Acetylderivat $C_{14}H_{12}O_2 = C_{12}H_9O.C_2H_3O$. Blättchen. Schmelzp.: 88—89° (KAISER, *A.* 257, 102). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrooxybiphenyl $C_{12}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.OH$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus Isoaminonitrobiphenyl und salpetriger Säure (SCHULTZ, STRASSER, SCHMIDT, *A.* 207, 351). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138°.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Durch Austausch von NH_2 gegen OH in Aminonitrobiphenyl (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 347). — Nadeln. Schmelzp.: 170°.

c. ***Nitrooxybiphenyl.*** *D.* Man übergiefst 3 Thle. Oxybiphenyl mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und destillirt das gebildete Produkt mit Wasser. Nitroxybiphenyl verflüchtigt sich, während Dinitrooxybiphenyl zurückbleibt (LATSCHINOW). — Grofse, citronengelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Aether. Sehr schwache Säure.

Dinitrooxybiphenyl $C_{12}H_8N_2O_5 = C_{12}H_8(NO_2)_2O$. *D.* Siehe Nitrooxybiphenyl (LATSCHINOW). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $K.C_{12}H_7N_2O_5 + 2H_2O$. Ring- oder lockenförmig gewundene Blättchen; schwer löslich in Wasser.

Acetyl-p-Amino-p-Nitrooxybiphenyl $C_{14}H_{12}N_2O_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_6H_3(NO_2).OH$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 264° (SCHMIDT, SCHULTZ).

Biphenylthiol $C_{12}H_{10}S = C_{12}H_9.SH$. *D.* Durch Reduktion von Biphenylsulfonsäurechlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ mit Sn und HCl (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 386). — Schmelzp.: 110—111°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol und Aether, leichter in CS_2 und Benzol. — $Pb(C_{12}H_9S)_2$. Dunkelrothbrauner, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Methyläther $C_{13}H_{12}S = CH_3.SC_{12}H_9$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107—108° (OBERMEYER, *B.* 20, 2927).

Biphenylmonosulfacetsäure $C_{14}H_{12}SO_2 = C_{12}H_9S.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Biphenylthiol und Chloressigsäure in Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in CS_2, Benzol und Aether.

Aminobiphenylthiol $C_{12}H_{11}NS = NH_2.C_{12}H_8.SH$. *B.* Durch Kochen von p-Nitrobiphenylsulfonsäurechlorid mit Sn und HCl (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1410). — $C_{12}H_{11}NS.HCl$. Kleine Blättchen. Wird durch Wasser, unter Abscheidung einer amorphen Masse, zersetzt.

Aminobiphenylsulfacetsäure $C_{14}H_{13}NSO_2 = NH_2.C_{12}H_8S.CH_2.CO_2H$. *D.* Durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Aminobiphenylthiol mit chloressigsaurem Alkali (GABRIEL, DAMBERGIS). — Körnig-krystallinische Masse. Schmilzt oberhalb 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Biphenylsulfid $C_{24}H_{18}S = (C_{12}H_9)_2S$. *D.* Durch Destillation von Bleibiphenylthiol $Pb(C_{12}H_9S)_2$ (GABRIEL, DEUTSCH). — Grofse Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 171 bis 172°. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2, Benzol.

Biphenyldisulfid $C_{24}H_{18}S_2 = (C_{12}H_9)_2S_2$. *D.* Durch Oxydation von Biphenylthiol an der Luft, oder rascher durch Erwärmen desselben mit verd. Salpetersäure (GABRIEL, DEUTSCH). — Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 148—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und CS_2, schwieriger in Aether und Eisessig. Unlöslich in Alkalien (Unterschied von Biphenylthiol).

Biphenylsulfon $C_{24}H_{18}SO_2 = (C_{12}H_9)_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von Biphenylsulfid $(C_{12}H_9)_2S$ (dargestellt aus Biphenylsulfonsäure $C_{12}H_9.SO_3H$) mit $KMnO_4$, in eisessigsaurer Lösung (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 387). — Blättchen. Schmelzp.: 214—216°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Aether.

Derselbe Körper scheint beim Behandeln eines Gemenges von Biphenylsulfochlorid und Biphenyl mit Chlorcalcium zu entstehen.

Diaminobiphenylsulfon $SO_2\langle{C_6H_3.NH_2 \atop C_6H_3.NH_2}$ s. Benzidin.

Oxybiphenylsulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_4 = OH.C_{12}H_8.SO_3H$. *D.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 1 Thl. Oxybiphenyl mit 3 Thln. Vitriolöl entsteht viel Oxybiphenyl-

disulfonsäure, neben einer kleineren Menge der Monosulfonsäure. Man entfernt den gröfsten Theil der freien Schwefelsäure durch $BaCO_3$ oder $PbCO_3$ und neutralisirt dann mit K_2CO_3. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Monosulfonsäure. Letztere Säure entsteht auch beim Schmelzen von Biphenyldisulfonsäure mit Kali (LATSCHINOW, Ж. 5, 54). — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, etwas leichter in Alkohol von 40%. Das K-, Ca- und Ba-Salz scheiden sich in Nadeln, Blättchen oder gelatinösen Massen aus. Die Säure bildet sehr leicht basische Salze $C_{12}H_8SO_4.Mé_2$, die in Wasser ganz unlöslich sind. Mit Eisenchlorid geben die Salze keine Färbung. — $K.C_{12}H_9SO_4 + H_2O$. Blättchen. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in das disulfonsaure Salz und Oxybiphenyl. $2K.C_{12}H_9SO_4 = K_2.C_{12}H_8S_2O_7 + C_{12}H_9(OH)$. — $Ca(C_{12}H_9SO_4)_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Ba(C_{12}H_9SO_4)_2 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. — $Cu(C_{12}H_9SO_4)_2 + 2K.C_{12}H_9SO_4 + 6H_2O$. Hellgrüne, dünne Blättchen. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CuSO_4$ dargestellt.

Oxybiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = OH.C_{12}H_7(SO_3H)_2$. *B.* und *D.* — siehe die Monosulfonsäure. Bildet sich auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Monosulfonsäure (s. d.) (LATSCHINOW, Ж. 5, 58). — Das Kaliumsalz giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaue Färbung (Unterschied von der Monosulfonsäure). Es wird durch Kalk-, Baryt-, Blei- und Kupfersalze nicht gefällt, erst auf Zusatz von NH_3 erhält man Niederschläge von basischen Salzen. — $K_2.C_{12}H_8S_2O_7 + 1^1/_2 H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

4¹-Amino-4-Oxybiphenyldisulfonsäure (2,2¹) $C_{12}H_{11}NS_2O_7 = OH.C_6H_3(SO_3H).C_6H_3(SO_3H).NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzidin-2-Disulfonsäure mit 1 Mol. HNO_2 (LIMPRICHT, *A.* 261, 315). — Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $Ba.C_{12}H_9NS_2O_7 + 7$ oder $8H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser.

2. Phenole $C_{13}H_{12}O$.

1. ***o-Benzylphenol, Phenylmethanphenylol*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Ist ein Nebenprodukt von der Darstellung des p-Benzylphenols (s. d.) und findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von diesem (RENNIE, *Soc.* 49, 406).

Dinitrobenzylphenol $C_{13}H_{10}N_2O_5 = C_{13}H_9(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Erwärmen von o-Benzylphenolsulfonsäure mit verdünnter HNO_3 (RENNIE, *Soc.* 49, 408). — Hellgelbe Rosetten (aus Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hellorangefarbene Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Dunkelgelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Bromnitrobenzylphenol $C_{13}H_{10}BrNO_3 = C_{13}H_9Br(NO_2).OH$. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von nitro-o-benzylphenolsulfonsaurem Kalium mit Brom (RENNIE, *Soc.* 49, 410). — Strohgelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—110°. — $K.\bar{A}$.

Benzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{12}SO_4 = OH.C_{13}H_{10}.SO_3H$. *D.* Man löst das rohe o-Benzylphenol in Vitriolöl, erwärmt einige Stunden lang, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. Aus der Lösung wird, durch Aetzbaryt, die Sulfonsäure des p-Benzylphenols, als basisches Baryumsalz ausgefällt (RENNIE, *Soc.* 49, 406). — $K.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln.

Brombenzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{11}BrSO_4 = OH.C_{13}H_9Br.SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer abgekühlten, wässerigen Lösung von 6 Thln. o-benzylphenolsulfonsaurem Kalium mit 3,5 Thln. Brom (RENNIE, *Soc.* 49, 409). — $K.\bar{A}$. Glänzende Prismen.

Nitrobenzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{11}NSO_6 = OH.C_{13}H_9(NO_2).SO_3H$. *B.* Beim Vermischen von o-Benzylphenolsulfonsäure mit verdünnter HNO_3 (RENNIE, *Soc.* 49, 408). — $K.\bar{A}$. Hellgelbe Schuppen.

2. ***p-Benzylphenol*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Durch Erhitzen von Phenol mit Benzylchlorid und Zink (PATERNÒ, *G.* 2, 2; 3, 121). Beim Behandeln eines Gemenges von Phenol, Benzylalkohol und Essigsäure mit Vitriolöl (PATERNÒ, FILETI, *G.* 5, 382). Beim Erwärmen eines Gemenges von Phenol und Benzylalkohol mit $ZnCl_2$ (LIEBMANN, *B.* 14, 1844). Das Acetat entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Phenylacetat und Benzylchlorid mit Chloraluminium (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 723). Beim Behandeln von p-Aminodiphenylmethan $NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ mit salpetriger Säure (BASLER, *B.* 16, 2719). Beim Schmelzen von p-Desylphenol mit Kali (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* 57, 972). $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5 + H_2O = C_{13}H_{12}O + C_6H_5.CO_2H$. — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84° (PATERNÒ; RENNIE, *Soc.* 41, 34). Siedep.: 175—180° bei 4—5 mm (P.). Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 320—322° (PERKIN, HODGKINSON). Siedet nur im Kohlensäurestrome ganz unzersetzt bei 325—330° (LIEBMANN, *B.* 15, 152). Löst sich in fixen Alkalien, aber nicht in NH_3. Zerfällt, bei der Destillation mit P_2O_5, in Benzol, Phenol und Anthracen. $2C_{13}H_{12}O = C_6H_6 + C_6H_6O + C_{14}H_{10} + H_2O$ (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 252).

Methyläther $C_{14}H_{14}O = CH_3O.C_{13}H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Anisol und Benzylchlorid mit Zink (PATERNÒ, *G.* 1, 589). — Flüssig. Siedep.: 305°; 177° bei 10 mm; 155° bei 4 mm (PATERNÒ, *G.* 2, 5). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure und mit alkalischer Chamäleonlösung ein krystallisirtes Keton $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (RENNIE, *Soc.* 41, 37, 227).

Phosphat $C_{39}H_{33}PO_4 = (C_{13}H_{11})_3PO_4$. *B.* Aus Benzylphenol und PCl_5 (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 125). — Krystalle. Schmelzp.: 93—94°. Wenig löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$ und Alkohol.

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 317° (kor.); spec. Gew. = 1,1043 bei 16° (PATERNÒ, FILETI).

Benzylphenoxylessigsäure $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Versetzen eines Gemisches von p-Benzylphenol und Chloressigsäure mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,35) (MAZZARA, *G.* 11, 437). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzpunkt: 100°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

Benzylphenol-α-Propionsäure $C_{16}H_{16}O_3 = C_{13}H_{11}O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Benzylphenol, (1 Mol.) Kali und (1 Mol.) α-chlorpropionsaurem Kalium (MAZZARA, *G.* 12, 262). — Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 100—102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmilzt in kochendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Flockiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird in kochendem Wasser teigig.

μ-Dichlorbenzylphenol $C_{13}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4OH$. **Methyläther** $C_{14}H_{12}Cl_2O = C_{13}H_9Cl_2O.CH_3$. *B.* Aus dem Ketonderivat $C_6H_5.CO.C_6H_4.OCH_3 + PCl_5$ (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3518; OVERTON, *B.* 26, 21). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 54°.

Dibrombenzylphenol $C_{13}H_9Br_2.OH$ (?). *B.* Beim Behandeln von Benzylphenol (in CS_2 gelöst) mit überschüssigem Brom (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 254). — Amorph. Schmelzpunkt: 175°. Löslich in $CHCl_3$ und CS_2, unlöslich in Alkohol und Aether.

o-Nitrobenzylphenol $C_{13}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_3(NO_2).OH$. *D.* Durch Eintröpfeln von (1 Mol.) koncentrirter Salpetersäure in eine kalt gehaltene, eisessigsaure Lösung von Benzylphenol (RENNIE, *Soc.* 41, 221). — Goldgelbe Prismen. Schmelzp.: 74–75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Ziegelrothe, lange Nadeln.

Dinitrobenzylphenol $C_{13}H_{10}N_2O_5 = C_6H_5.CH_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Nitrobenzylphenol mit dem gleichen Volumen koncentrirter HNO_3 und erwärmt (RENNIE). Entsteht auch beim Erwärmen von p-Benzylphenolsulfonsäure mit verdünnter HNO_3 (RENNIE, *Soc.* 49, 406). — Schmelzp.: 87—88°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entstehen das Trinitroderivat und Pikrinsäure. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer löslich in kochendem Wasser und daraus in gelben Prismen krystallisirend.

Trinitrobenzylphenol $C_{13}H_9N_3O_7 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *D.* Man lässt die Lösung von benzylphenolsulfonsaurem Alkalisalz in überschüssiger, roher Salpetersäure einige Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (RENNIE, *Soc.* 41, 361). — Feine, blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, mäſsig in kochendem. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Nitrobenzoësäure (R., *Soc.* 41, 223). — $K.C_{13}H_8N_3O_7$. Kleine, orangerothe Nadeln.

3,5-Bromnitrobenzylphenol (OH = 4) $C_{13}H_{10}BrNO_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_2Br(NO_2).OH$. *B.* Beim Nitriren von gebromtem Benzylphenol; beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Nitrobenzylphenol oder von nitrobenzylphenolsulfonsaurem Kalium mit Brom; beim Eintragen von brombenzylphenolsulfonsaurem Kalium in HNO_3 (RENNIE, *Soc.* 41, 223). — Glänzende, gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäure und HNO_3, 2-Brom-4,6-Dinitrophenol. — $K.\bar{A}$ (bis 110°). Rothe Schuppen.

o-Amino-p-Benzylphenol $C_{13}H_{13}NO = C_6H_5.CH_2.C_6H_3(NH_2).OH$. *D.* Aus o-Nitrobenzylphenol mit Zinn und Salzsäure (RENNIE, *Soc.* 41, 221). — Schuppen. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$.

p-Methoxylbenzhydrylamin $C_{14}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH_2$. *B.* Durch Reduktion der beiden p-Methoxylbenzophenonoxime mit Natriumamalgam (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3512). — Oel. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 191°.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{13}O.NH.C_2H_3O$. Schmelzp.: 159° (HANTZSCH, KRAFT).

Bisbenzylphenylsulfon $C_{26}H_{22}SO_2 = (C_6H_5.CH_2.C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von 20 g $AlCl_3$ in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. Bis-1¹-Bromtoluolsulfon $(CH_2Br.C_6H_4)_2SO_2$ und 10 Thle. Benzol (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 501). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Benzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{12}SO_4 = C_{13}H_{10}(OH).SO_3H$. *D.* Durch Auflösen von p-Benzylphenol in (etwas mehr als 1 Mol.) Vitriolöl, kurzes Erwärmen der Lösung auf 100° und Verdünnen mit Wasser. Durch Aether wird freies Benzylphenol entfernt und die Lösung mit NH_3 gesättigt (RENNIE). — Hält Krystallwasser (R., *Soc.* 41, 220). Die Säure und ihre Salze werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $NH_4.C_{13}H_{11}SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. — K.Ā. — $Ba(C_{13}H_{11}SO_4)_2 + H_2O$. Wird durch Fällen der Alkalisalze mit $BaCl_2$ bereitet. Moosförmige Krystalle. Giebt mit NH_3 und $BaCl_2$ das basische Salz $Ba.C_{13}H_{10}SO_4$, das kleine glänzende Krystalle bildet und in Wasser fast unlöslich ist.

Benzylphenoldisulfonsäure $C_{13}H_9(OH)(SO_3H)_2$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. p-Benzylphenol mit 1½ Thln. Vitriolöl (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 126). — Die Säure und ihre Salze sind amorph.

Brombenzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{11}BrSO_4 = C_{13}H_9Br(OH).SO_3H$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von benzylphenolsulfonsaurem Kalium mit (1 Mol.) Brom (RENNIE, *Soc.* 41, 35). — $K.C_{13}H_{10}BrSO_4$. Glänzende Schuppen.

Nitrobenzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{11}NSO_6 = C_{13}H_9(NO_2)(OH).SO_3H$. *B.* Man trägt feingepulvertes benzylphenolsulfonsaures Kalium in ein Gemisch gleicher Volume Wasser und koncentrirter Salpetersäure ein (RENNIE). — $K.C_{13}H_{10}NSO_6$. Gelbe Krystalle, wenig löslich in Wasser.

3. ***Tolylphenol, Oxyphenyltolyl, 3¹-Methylbiphenylol (3)*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.OH$.

4,4¹-Diaminotolylphenol $C_{13}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).OH$. *B.* Beim Erhitzen von Diaminotolylphenolsulfonsäure (s. u.) mit Wasser auf 180° (WEINBERG, *B.* 20, 3175). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in Aether und Benzol. — $C_{13}H_{14}N_2O.H_2SO_4$. Fast unlöslich in Wasser.

Aethyläther $C_{15}H_{18}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen der Säure $CH_3.C_6H_3(NH_2).C_6H_2(NH_2)(OC_2H_5).SO_3H$ (s. u.) mit Wasser auf 170° (WEINBERG, *B.* 20, 3177). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 117,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{15}H_{18}N_2O.H_2SO_4$. Krystalle.

4,4¹-Diaminotolylphenolsulfonsäure (6) $C_{13}H_{14}N_2SO_4 = CH_3.C_6H_3(NH_2).C_6H_2(NH_2)(OH).SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von o-Toluol-p-Azophenolsulfonsäure (dargestellt aus p-Phenolsulfonsäure und o-Diazotoluolchlorid) mit salzsaurem Zinnchlorür (WEINBERG, *B.* 20, 3174). — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser — $C_{13}H_{14}N_2SO_4.HCl$. Krystalle.

Aethyläther $C_{15}H_{18}N_2SO_4 = CH_3.C_6H_3(NH_2).C_6H_2(NH_2)(OC_2H_5).SO_3H$. *B.* Beim Behandeln der Säure $CH_3.C_6H_3.N_2.C_6H_3(OC_2H_5).SO_3H$ mit salzsaurem Zinnchlorür (WEINBERG). — Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{17}N_2SO_4)_2 + 8H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_{18}N_2SO_4.HCl + 4H_2O$. Grofse Prismen.

3. Phenole $C_{14}H_{14}O$.

1. ***o-Benzylkresol, Methophenylmethanphenylol*** $OH.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3$.

Nitroaminobenzylkresol $C_{14}H_{13}NO_3 = OH.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (?). *B.* Beim Behandeln von Nitroamino-o-Benzylkresol (Schmelzp.: 119°) mit HNO_2 (GATTERMANN, *B.* 26, 1854). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 117°.

2. ***p-Benzylkresol*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Kresol mit Zink (PATERNÒ, MAZZARA, *G.* 8, 303). — Flüssig. Siedep.: 240° bei 40 mm.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. Siedep.: 245° bei 40 mm (P., M.).

Benzylkresoxylessigsäure $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzylkresol, Chloressigsäure und Kalilauge (MAZZARA, *G.* 11, 438). — Warzenförmig gruppirte Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 109—111°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

p-Benzylkresol-α-Propionsäure $C_{17}H_{18}O_3 = C_{14}H_{13}.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus p-Benzylkresol, Kali und α-chlorpropionsaurem Kalium (MAZZARA, *G.* 12, 264). — Kleine Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 115°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. Erweicht in kochendem Wasser.

3. ***4-Oxybitolyl, Bitolylol*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_3(CH_3).OH$. **4¹-Amino-4-Oxy-3-Bitolyl-6-Bisulfonsäure** $C_{14}H_{15}NS_2O_7 = CH_3.C_6H_2(OH,SO_3H).C_6H_2(NH_2,SO_3H).CH_3$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Diazoderivates $CH_3.C_6H_2(NH_2,SO_3H).C_6H_2(CH_3)\langle{}^{N_2}_{SO_3}$ mit Wasser (HELLE, *A.* 270, 370). — Feine, nicht schmelzbare Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ba.C_{14}H_{13}NS_2O_7 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln.

4. ***Tolylphenol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$. *D.* Durch Erhitzen von Phenol mit 1[1]-Chlorxylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Zinkpulver (MAZZARA, *G.* 9, 422). — Flüssig. Siedep.: 250 bis 255° bei 8—10 mm. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt,

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. Siedep.: 250° bei 9 mm (M.).

5. ***Oxybibenzyl, Bibenzylol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$.

p-Phenylanisyläthan $C_{15}H_{16}O = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei der Reduktion einer siedenden Lösung von (30 g) p-Methoxyphenylzimmtsäurenitril in (600 ccm) absol. Alkohol mit (70 g) Natrium (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2865). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°.

Oxybibenzylsulfonsäure $OH.C_{14}H_{12}.SO_3H$ entsteht beim Schmelzen von Bibenzyldisulfonsäure mit Kali bei niedriger Temperatur (KADE, *B.* 7, 239). — Feine Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem.

6. ***Benzolphenoläthan, Oxybiphenyläthan, Phenylmethylmethanphenylol*** $C_6H_5.CH(CH_3).C_6H_4.OH$. *B.* Bei 2tägigem Stehen eines Gemisches aus gleichen Mol. Styrol und Phenol mit dem 10fachen Vol. eines Gemisches aus (1 Vol.) Vitriolöl und (9 Vol.) Eisessig (KÖNIGS, *B.* 23, 3145; 24, 3894). Man destillirt im Dampfstrom Phenol ab und destillirt den Rückstand mit überhitztem Wasserdampf. Zur Reinigung stellt man aus dem Destillat das Benzoat dar. — Schmelzp.: 57—58°. Der flüssige Methyläther geht, durch Oxydation, in p-Oxybenzophenonmethyläther über. Das Natriumsalz krystallisirt in Nädelchen. Es ist in überschüssiger Natronlauge (von 15%) schwer löslich (Reindarstellung von Benzolphenoläthan). — Das Benzoat schmilzt bei 83°.

4. Phenole $C_{15}H_{16}O$.

1. ***Benzol-o-Kresoläthan*** $C_6H_5.CH(CH_3).C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Aus Styrol, o-Kresol, H_2SO_4 und Essigsäure, wie Benzolphenoläthan (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3895). — Nicht flüchtiger Syrup. Bei der Oxydation des Methyläthers entsteht Phenyl-o-Kresolketonmethyläther $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).OCH_3$.

2. ***Benzol-m-Kresoläthan*** $C_6H_5.CH(CH_3).C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Analog dem Benzol-o-Kresoläthan (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3898). — Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwerer in Ligroïn.

Methyläther $C_{16}H_{18}O = C_{15}H_{15}O.CH_3$. Schmelzp.: 63° (K., C.).

3. ***Phenylmethyläthanphenylol*** $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.C_6H_4.OH$.

β-Phenyl-γ-p-Anisylpropylamin $C_{16}H_{19}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$. *B.* Beim Uebergiefsen eines Gemisches aus (30 g) p-Methoxyphenylzimmtsäurenitril und (75 g) Natrium mit (300 g) absol. Alkohol (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2864). Man fügt weiter Alkohol hinzu, bis zur völligen Lösung des Natriums. — Dickflüssig. Zersetzt sich bei 253°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — $(C_{16}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Kleine, gelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 195°. — $C_{16}H_{19}NO.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 87°.

5. Cuminylphenol $C_{16}H_{18}O = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$.

B. Durch Behandeln eines Gemenges von Phenol und Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ mit Eisessig und Schwefelsäure (PATERNÒ, FILETI, *G.* 5, 383). — Oel. Siedep.: 300° bei 60 mm.

6. Benzylthymol $C_{17}H_{20}O = (CH_3)_2.CH.C_6H_2(CH_3).(CH_2.C_6H_5).OH$.

B. Entsteht, neben Dibenzylthymol, beim Erwärmen von 70 g Thymol mit 70 g Benzylchlorid und 10—15 g Zinkfeilspänen (MAZZARA, *G.* 11, 347). Das Produkt wird im Vakuum destillirt und der bei 240—260° bei 8 mm siedende Antheil wiederholt, im Vakuum, fraktionnirt. — Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 255° bei 8 mm. Unlöslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbliche Färbung, die beim Kochen intensiv roth wird.

Acetat $C_{19}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{17}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 245° bei 8 mm (M.).

I. Phenole $C_nH_{2n-16}O$.

1. Phenole $C_{14}H_{12}O$.

1. ***o-Oxystilben*** $OH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Salicylaldehyd und α-Toluylsäure mit Natriumacetat auf 200° (MICHAEL, *Am.* 1, 315). $OH.C_6H_4.CHO + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{14}H_{12}O + CO_2 + H_2O$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136°. Fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem.

Methyläther $C_{15}H_{14}O = CH_3.OC_{14}H_{11}$. *B.* Entsteht, neben CO_2, beim Erhitzen von p-Methoxylphenylzimmtsäure $CH_3O.C_{14}H_{10}.CO_2H$ (Oglialoro, *G.* 9. 536). — Dünne, glänzende Blättchen, die bei 136° schmelzen und unzersetzt destilliren. Löslich in Aether und Alkohol.

2. ***Hydroanthranol*** $CH_2\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle CH.OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Anthrachinon mit 2 Thln. Zinkstaub, 6 Thln. Ammoniaklösung und 4 Thln. Wasser (Perger, *J. pr.* [2] 23, 139). Das Produkt wird mit Ligroïn ausgezogen. — Lange, feine seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 76°. Löslich in kochendem Wasser; in Alkohol, Aether, Ligroïn, CS_2, Benzol. Zerfällt sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft, in Wasser und Anthracen; ebenso beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Benzol oder beim Uebergiefsen mit Acetylchlorid. Brom, in die Schwefelkohlenstofflösung des Dihydroanthranols gegossen, erzeugt Dibromanthracen.

Die Alkylderivate des Hydroanthranols $CH_2(C_6H_4)_2.CR.OH$ entstehen bei 4—5stündigem Kochen von (3 Thln.) Anthrachinon mit (10 Thln.) Zinkstaub, (50 Thln.) Natronlauge (von 10%) und (2,4 Thln.) Alkylbromiden oder leichter durch Erhitzen von (5 g) Alkyloxanthranolen $C_6H_4\langle{CH(OR) \atop CO}\rangle C_6H_4$ mit (10 g) Zinkstaub, (40 ccm) Ammoniak und (25 ccm) Wasser (Liebermann, *A.* 212, 100). Sie zerfallen, beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure, in Wasser und Alkylanthracene C_nH_{2n-18}.

3. ***9,10-Dihydroanthrol (2)*** $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C_6H_3.OH$. *B.* Beim Eintragen von 13 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g Anthrol in 120 g absol. Alkohol (Bamberger, Hoffmann, *B.* 26, 3069). Man destillirt nebenbei gebildetes Dihydroanthracen im Dampfstrom ab, verdünnt den Rückstand mit 6 Vol. Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat durch HCl. — Atlasglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 129,5°. Leicht löslich, mit blauer Fluorescenz, in Alkohol u. s. w.

Aethyläther $C_{16}H_{16}O = C_{14}H_{11}O.C_2H_5$. Schuppen. Schmelzp.: 170° (Bamberger, Hoffmann). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die alkoholische Lösung fluorescirt violett.

Acetat $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_{11}O.C_2H_3O$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 148° (Bamberger, Hoffmann). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

2. Tetrahydronaphtylphenol $C_{16}H_{16}O = C_{10}H_{11}.C_6H_4.OH$. *B.* Man vermischt (40 g) Dihydronaphtalin, unter Kühlung, mit (28 g) Phenol, (40 ccm) Eisessig und (40 ccm) Vitriolöl (Königs, *B.* 24, 180). Man lässt das Gemisch einen Tag lang stehen, verdünnt dann mit Wasser, übersättigt die Lösung mit $(NH_4)_2CO_3$, kocht den entstandenen Niederschlag 3 Stunden lang mit alkoholischem Kali und destillirt dann im Dampfstrom. Den alkalischen Rückstand säuert man an, löst den Niederschlag in Aether, wäscht das in den Aether Uebergegangene mit Soda und krystallisirt es dann aus Aether + Ligroïn um. — Nadeln (aus heifsem Ligroïn). Schmelzp.: 129—130°. Siedet oberhalb 320°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Methyläther $C_{17}H_{18}O = C_{10}H_{11}.C_6H_4.O.CH_3$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71° (Königs, Mai, *B.* 25, 2657). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol.

3. p-Isopropyloxystilben $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OH$.

Methyläther $C_{18}H_{20}O = C_{17}H_{17}O.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Isopropylphenyl-m-Cumarsäure (Magnanini, *G.* 15, 513). $C_3H_7.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OCH_3 = C_{17}H_{17}O.CH_3 + CO_2$. — Perlmutterglänzende Schuppen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 151—152°.

4. Isobutylhydroanthranol $C_{18}H_{20}O = C_6H_4\langle{C(C_4H_9).OH \atop CH_2}\rangle C_6H_4$. Nadeln. Schmelzpunkt: 71—72° (Liebermann).

5. Isoamylhydroanthranol $C_{19}H_{22}O = C_6H_4\langle{C(C_5H_{11}).OH \atop CH_2}\rangle C_6H_4$. Nadeln. Schmelzpunkt: 73—74° (Liebermann). Unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol u. s. w. Geht, schon beim Stehen über H_2SO_4, allmählich in Isoamylanthracen über.

K. Phenole $C_nH_{2n-18}O$.

I. Phenole $C_{14}H_{10}O$.

1. ***2-(m)-Anthrol*** $C_6H_4 . C_2H_2 . C_6H_3(OH)$. *B.* Beim Schmelzen von Anthracensulfonsäure $C_{14}H_9.SO_3H$ (aus Anthrachinonsulfonsäure dargestellt) mit Kali (Liebermann, *A.* 212, 49). Beim Kochen von Oxyanthrachinon mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Liebermann, *A.* 212, 26). — *D.* Das Schmelzen der Anthracensulfonsäure muss bei hoher Temperatur vorgenommen werden und wird unterbrochen, wenn eine Probe der Schmelze, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Säure, reichlich helle Flocken ausfallen lässt. Dann bringt man die Schmelze rasch zum Erstarren und übergiefst sie, unter Abkühlen, mit halbverdünnter Salzsäure. Das ausgefällte Anthrol wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (L.). — Hellederfarbige Blättchen oder Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Zersetzt sich bei 200°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löst sich in Kalilauge und Barytwasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, aber nicht in NH_3. Die alkoholische Lösung fluorescirt röthlich violett und färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler gelb. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung blau. In der eisessigsauren Lösung bringt eine kleine Menge rauchender Salpetersäure eine vorübergehende, charakteristische Grünfärbung hervor. Reducirt Silberlösung beim Erwärmen. Nimmt, beim Schmelzen mit Kali, keinen Sauerstoff auf. Das Acetat geht, beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, in 2-Oxyanthrachinonacetat über. Wird von Natrium + Alkohol zu Dihydroanthrol reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Acetamid auf 280°, Anthramin $C_{14}H_9.NH_2$. Die Alkyläther entstehen schon beim Kochen des Anthrols mit Alkoholen und HCl. — $(C_{14}H_9O)_2Hg + Hg_2Cl_2 + 4H_2O$ (Pouchet, *Bl.* 49, 982).

Methyläther $C_{15}H_{12}O = CH_3O.C_{14}H_9$. *B.* Beim Kochen von Anthrol mit Holzgeist und Salzsäure (Liebermann, Hagen, *B.* 15, 1427). — Schmelzp.: 175—178°. Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali sehr langsam zersetzt. Verkohlt beim Erhitzen mit 10procentiger Salzsäure gröfstentheils unter Bildung von etwas Anthrol.

Aethyläther $C_{16}H_{14}O = C_2H_5O.C_{14}H_9$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 145—146° (Liebermann, Hagen, *B.* 15, 1427). Siedet fast unzersetzt. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 160° nicht ein.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Mikroskopische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 198° (Liebermann). Schwer löslich in kaltem Eisessig, sehr leicht in Benzol.

Nitrosoanthron des Nitroanthrols $C_{14}H_8N_2O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH(NO)\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(NO_2).OH$.

Methyläther $C_{15}H_{10}N_2O_5 = CH_3O.OC_{14}H_7(NO_2)(NO)$. *B.* Beim Versetzen einer kalten eisessigsauren Lösung von Anthrolmethyläther mit abgeblasener, rauchender HNO_3 und Umkrystallisiren des gefällten Produktes aus Eisessig (Liebermann, Hagen, *B.* 15, 1430). — Gleicht dem Aethyläther.

Aethyläther $C_{16}H_{12}N_2O_5 = C_2H_5O.C_{14}H_7(NO_2)(NO)O$. *D.* Wie beim Methyläther (L., H.). — Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Wird bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig unlöslich. Unlöslich in Kalilauge. Unlöslich in kaltem Vitriolöl; löst sich darin in der Wärme mit Kirschfarbe (Liebermann). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, Nitrooxyanthrachinonäthyläther $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(NO_2).OC_2H_5$. Bei der Reduktion mit Sn und HCl entsteht Aminoanthroläthyläther (?) (Liebermann, Hagen, *B.* 15, 1795).

Anthrolsulfonsäure $C_{14}H_{10}SO_4 = OH.C_{14}H_8.SO_3H$. *B.* Beim Schmelzen von flavanthracendisulfonsaurem Natrium $C_{14}H_8(SO_2Na)_2$ mit 3—4 Thln. KOH, bis die Masse dünnflüssig wird (Schüler, *B.* 15, 1808). — Das Natriumsalz ist ein gelbes Krystallpulver, das sich in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löst mit gelbgrüner Fluorescenz. Die saure Lösung fluorescirt bläulich. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Flavol $C_{14}H_8(OH)_2$. — $Ba(C_{14}H_9SO_4)_2$ (bei 140°). Niederschlag, aus gelben, stark metallglänzenden Blättchen bestehend.

α- und *β*-Anthrol (?). *B.* Aus den beiden isomeren Anthracensulfonsäuren (erhalten durch Behandeln von Anthracen mit Schwefelsäure) sollen nach Linke (*J. pr.* [2] 11, 227), durch Schmelzen mit Kali, zwei isomere Anthrole entstehen.

α-Anthrol krystallisirt (aus wässerigem Alkohol) in hellgelben Nadeln, die sich bei 250° zersetzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Oxydirt sich in alkalischer Lösung, oder mit Wasser bei Luftzutritt gekocht, zu einem dunkelblauen Körper.

β-Anthrol bildet gelbliche Säulen, die sich etwas schwerer in Alkohol und Aether lösen wie *α*-Anthrol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

1. ***Anthranol*** $C_6H_4\langle{C(OH) \atop \dot{C}H}\rangle C_6H_4$. *B.* Bei der Reduktion von Anthrachinon mit HJ und Phosphor (LIEBERMANN, TOPF, *A.* 212, 6; *B.* 15, 1797). — *D.* Man trägt (25 g) Zinngranalien in ein siedendes Gemisch aus 10 g Anthrachinon und 500 g Eisessig ein und fügt von Zeit zu Zeit etwas rauchende Salzsäure hinzu, solange dadurch noch eine vorübergehende Braunfärbung der Flüssigkeit erfolgt. Man fällt die erkaltete, klare Lösung durch salzsäurehaltiges Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (LIEBERMANN, GIMBEL, *B.* 20, 1854). — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 163—170°. Leicht löslich in heifsem Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt bläulich. Zersetzt sich bei häufigem Umkrystallisiren. Löst sich kaum in kalten Alkalien, aber leicht beim Kochen, mit gelber Farbe und wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt. Die alkalische Lösung absorbirt Sauerstoff, und bei längerem Kochen wird viel Anthrachinon gebildet. Liefert mit Ammoniak bei 200° Mesoanthramin $C_{14}H_9.NH_2$. Chlor, in die Chloroformlösung von Anthranol geleitet, erzeugt Anthrachinonchlorid $C_{14}H_8Cl_2O$ (s. Anthrachinon). Liefert, mit Kalilauge und C_2H_5J, den Aethyläther $C_{14}H_9O.C_2H_5$ und Diäthylanthron $C_{18}H_{18}O$ (s. Ketone $C_nH_{2n-18}O$) und Aethylanthranoläthyläther $C_{16}H_{13}O.C_2H_5$. Brom, in eine Lösung von Anthranol in CS_2 gegossen, erzeugt Bromanthranol und dann Anthrachinonbromid $C_6H_4\langle{CO \atop CBr_2}\rangle C_6H_4$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Beim Kochen mit HJ und Phosphor wird Anthracenhydrür gebildet. Die Lösung in wenig kalt gehaltener, rauchender Salpetersäure scheidet, auf Wasserzusatz, einen orangefarbenen Niederschlag ab, dessen alkoholische Lösung, auf Zusatz eines Tropfens Alkali, prachtvoll violett wird. Eine verdünnte alkalische Lösung von Anthranol färbt sich auf Zusatz von Diazobenzolsulfonsäure intensiv violett (GOLDMANN, *B.* 21, 2507).

Aethyläther $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9O.C_2H_5$. *B.* Man kocht die Lösung von 15 g Anthranol in 15 g KOH und 50 g H_2O 10—12 Stunden lang mit 40 g C_2H_5J (GOLDMANN, *B.* 21, 1178). Man kocht das gefällte Oel mit Wasser, löst es alsdann in Aether, verdunstet die ätherische Lösung, übergiefst den Rückstand mit Ligroïn und kühlt stark ab, filtrirt vom ausgeschiedenen Diäthylanthron ab und verdunstet das Filtrat. — Flüssig. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig; die verdünnten Lösungen fluoresciren blau. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Anthrachinon oxydirt.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Nadeln. Schmelzp.: 126—131° (LIEBERMANN, TOPF).

Bromanthranol $C_6H_4\langle{C(OH) \atop \dot{C}Br}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Anthranol, gelöst in CS_2, und 1 Mol. Brom (GOLDMANN, *B.* 20, 2437). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 148—151°. Unlöslich in wässeriger Kalilauge. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu Anthrachinon oxydirt.

Dibromanthranoläthyläther $C_{16}H_{12}Br_2O = C_6H_4\langle{CBr(C_2H_5) \atop \dot{C}O}\rangle C_6H_3Br$ oder $C_6H_4\langle{C(O.C_2H_5) \atop \dot{C}Br}\rangle C_6H_3Br$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Anthranoläthyläther in CS_2 (GOLDMANN, *B.* 21, 1180). — Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Zerfällt, beim Kochen mit Eisessig, in HBr und einen Körper $C_{16}H_{13}BrO_2$, der (aus Benzol) in Nadeln krystallisirt und bei 135—138° schmilzt.

Aethylanthranoläthyläther $C_{18}H_{18}O = C_6H_4\langle{C(O.C_2H_5) \atop \dot{C}(C_2H_5)}\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Anthranoläther und Diäthylanthron, bei der Einwirkung von C_2H_5J und KOH auf Anthranol (GOLDMANN, *B.* 21, 2506). Das vom Diäthylanthron befreite Produkt wird, in heifser, alkoholischer Lösung, mit Pikrinsäure gefällt und der Niederschlag durch verd. NH_3 zersetzt. — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 77°. Sehr leicht löslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Die verd. Lösungen fluoresciren blau. Liefert mit CrO_3 (und Essigsäure) Aethyloxanthranol $C_{16}H_{13}O.OH$.

Pikrat $C_{18}H_{18}O.C_6H_3N_3O_7$. Feine, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Wird durch viel Alkohol zersetzt.

Propylanthranolpropyläther $C_{20}H_{22}O = C_6H_4\langle{C(C_3H_7) \atop \dot{C}(OC_3H_7}\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Dipropylanthron $C_{20}H_{22}O$, beim Kochen von Anthranol mit Kalilauge und Propyljodid (HALLGARTEN, *B.* 22, 1070). — *D.* Siehe Dipropylanthron (Ketone $C_nH_{2n-18}O$) (H.). Man dampft die Ligroïnlösung zur Trockne, trocknet den Rückstand bei 120°, löst in wenig absol. Alkohol und fällt mit einer heifsen Lösung von Pikrinsäure in absol. Alkohol. Das gebildete Pikrat kocht man wiederholt mit wässerigem Ammoniak. — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Unlöslich in Alkalien. Die verdünnten Lösungen

zeigen Fluorescenz. Wird von verdünnter Chromsäure, in der Kälte, zu Propyloxanthranol $C_{14}H_{16}O_2$ oxydirt. Mit heifser Chromsäurelösung entsteht Anthrachinon.

Pikrat $C_{20}H_{22}O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Violettroth. Zersetzt sich zwischen 90° und 100°.

3. ***Phenanthrol*** $C_{14}H_9.OH$. *B.* Durch Schmelzen mit α(?)-Phenanthrensulfonsäure mit Kali (REHS, *B.* 10, 1253). — Blau fluorescirende Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 112°. Etwas löslich in Wasser, schwer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118° (R.).

2. Methanthrol $C_{15}H_{12}O$. Siehe Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$.

Aminomethylanthranol $C_{15}H_{13}NO = C_6H_4\langle{C(OH) \atop CH}\rangle C_6H_2(CH_3).NH_2$. *B.* Bei ein- bis zweistündigem Erhitzen von Aminomethylanthrachinon $CH_3.C_{14}H_6O_2.NH_2$ (Schmelzp.: 202°) mit einem Gemisch aus 2 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und 1 Thl. rothem Phosphor (RÖMER, LINK, *B.* 16, 703). Man verdünnt mit Wasser und kocht das Ungelöste mit sehr verdünnter Salzsäure aus. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Sublimirt unter Zersetzung in rothen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig; die Lösungen fluoresciren schwach. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die beim Erwärmen purpurroth wird. Löslich in Kalilauge; die Lösung fluorescirt und scheidet an der Luft Aminomethylanthrachinon aus. — $C_{15}H_{13}NO.HCl + H_2O$. Fast weifse, glänzende Nadeln. Giebt an Wasser alle Säure ab.

Acetylderivat $C_{17}H_{15}NO_2 = C_{15}H_{12}NO.C_2H_3O$. Derbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 170° (R., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

3. Phenole $C_{16}H_{14}O$.

1. ***1,3-Dimethylanthranol*** $C_6H_4\langle{C(OH) \atop CH}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1,3-Dimethylanthrachinon mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 21). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

2. ***Aethylanthranol*** s. Aethylanthranol-Aethyläther S. 902.

4. Propylanthranol $C_{17}H_{16}O$ s. Propylanthranol-Propyläther S. 902.

L. Phenol $C_nH_{2n-20}O$.

Phenylnaphtol $C_{16}H_{12}O$.

Diaminophenylnaphtoläthyläther $C_{18}H_{18}N_2O = NH_2.C_6H_4.C_{10}H_5(NH_2).OC_2H_5$ (C_6H_4: OC_2H_5 : NH_2 = 1:3:4). *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzolazo-β-Naphtoläthyläther mit salzsaurem Zinnchlorür (WEINBERG, *B.* 20, 3178). — Flocken. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt grünblau. — $C_{18}H_{18}N_2O.2HCl$. Seideglänzende Nadeln.

Diacetylderivat $C_{22}H_{22}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_{16}H_9(NH.C_2H_3O).OC_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Aethyläthers $C_{18}H_{18}N_2O$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55, 604). — Feine, flache Nadeln. Schmilzt oberhalb 288°.

Diaminophenylnaphtoltriacetat $C_{22}H_{20}N_2O_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_{10}H_5(NH.C_2H_3O).OC_2H_3O$. *B.* Beim Behandeln einer kalten alkoholischen Lösung von Benzolazo-β-Naphtolacetat mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht Diaminophenylnaphtolacetat. Dasselbe liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, das Triacetylderivat (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55, 123). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°.

Diaminophenylnaphtolbenzoat $C_{23}H_{18}N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.C_{10}H_5(NH.C_7H_5O).OH$. *B.* Beim Behandeln einer kalten, alkoholischen Lösung von Benzolazo-β-Naphtolbenzoat mit salzsaurem Zinnchlorür (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55, 125). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol.

M. Phenole $C_nH_{2n-22}O$.

I. Phenole $C_{19}H_{16}O$.

1. ***o-Diphenylkresol*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus o-Aminotriphenylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.NH_2$ mit HNO_2 (O. FISCHER, FRÄNKEL, *A.* 241, 367). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 118°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diaminodiphenylkresol $C_{19}H_{18}N_2O = OH.C_6H_4.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Bei 30—40stündigem Erhitzen von 6 g Salicylaldehyd mit 14 g Anilinsulfat und 10 g $ZnCl_2$ auf 100—110° (RENOUF, *B.* 16, 1307). Durch Destillation des Rohproduktes erst mit Wasser und dann mit Sodalösung werden überschüssiger Salicylaldehyd und Anilin entfernt. Die freie Base entzieht man dem Rückstand durch Aether, löst sie dann in Benzol und entfernt aus der Benzollösung, durch Ligroïn, zunächst Beimengungen. — Krystallisirt, mit 1 Mol. Benzol, in Nadeln.

Tetramethyldiaminodiphenylkresol $C_{23}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen von 10 Thln. Salicylaldehyd mit 22—25 Thln. Dimethylanilin und 20 Thln. $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (O. FISCHER, *B.* 14, 2522). Das unangegriffene Dimethylanilin wird abdestillirt und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroïn, leicht in Benzol und in siedendem Alkohol. Wird, in schwach saurer Lösung, von MnO_2 oder PbO_2 in einen grünen Farbstoff (Salicylaldehydgrün) verwandelt. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen.

Acetat $C_{25}H_{28}N_2O_2 = C_{23}H_{25}(C_2H_3O)N_2O$. Irisirende Blättchen. Schmelzp.: 144° (F.). Giebt bei der Oxydation einen grünen Farbstoff.

2. ***p-Diphenylkresol*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.OH$. **Diaminodiphenylkresolmethyläther** $C_{20}H_{20}N_2O = (NH_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Schütteln von 50 g Anisaldehyd mit 45 g Anilin und 100 g Salzsäure (MAZZARA, POSSETTO, *G.* 15, 57). — Scheidet sich aus der Lösung in Toluol, mit 1 Mol. Toluol, das bei 70° entweicht, in Krusten aus.

Tetramethyldiaminodiphenylkresol $C_{23}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. *D.* Aus p-Oxybenzaldehyd, Dimethylanilin und $ZnCl_2$, wie bei der o-Verbindung (O. FISCHER). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Färbt sich beim Schmelzen roth. Spurenweise löslich in Wasser, sehr schwer in Ligroïn, leicht in Benzol. Löst sich in sehr verdünnter Natronlauge; aus dieser Lösung wird durch koncentrirte Lauge das Natriumsalz gefällt. Kocht man die alkoholische Lösung des Tetramethyldiaminodiphenylkresols mit Chloranil, so färbt sie sich violettroth und auf Zusatz von Essigsäure oder sehr verdünnten Mineralsäuren intensiv grün. Die Lösung ist im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden rothviolett. Durch NH_3 wird die grüne Lösung wieder rothviolett.

Acetat $C_{25}H_{28}N_2O_2 = C_{23}H_{25}(C_2H_3O)N_2O$. Glänzende, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (FISCHER). Liefert, bei der Oxydation, einen grünen Farbstoff, dessen Lösungen keinen Dichroismus zeigen.

Triaminodiphenylkresolsulfon $C_{38}H_{36}N_6SO_2 = [(NH_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_3(NH_2)]_2SO_2$. *B.* Beim Behandeln von Hexanitrotriphenylcarbinolsulfon $[(C_6H_4.NO_2)_2.CH.C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$ mit überschüssigem Zinkpulver und Essigsäure (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 511). — Schwärzt sich oberhalb 100°.

2. Diphenylmethylkresol $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH[2].C_6H_3(CH_3)[1].OH[4]$.

Tetramethyldiaminodiphenylmethylkresol $C_{24}H_{28}N_2O$. a. ***Derivat*** $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.CH[2].C_6H_3(CH_3)[1].OH[1]$. *B.* Aus 36 g Tetramethyltriaminodiphenyltolylmethan (Schmelzp.: 160°) mit (7 g) $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure (NÖLTING, POLONOWSKY, *B.* 24, 3130). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Ligroïn.

Tetramethyltriaminodiphenylmethoxyltolylmethan $C_{25}H_{31}N_3O = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.CH[1].C_6H_2(CH_3)[1].(OCH_3)[4].NH_2[5]$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von (10 g) Tetramethyldiaminobenzhydrol mit (5,3 g) Aminokresolmethyläther $CH_3O[4].CH_3(CH_3)[1].NH_2[3]$ und (10,3 g) Salzsäure (von 36%) (NÖLTING, SCHWARTZ, *B.* 24, 3142). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol.

b. ***Derivat*** $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.CH[3].C_6H_3(CH_3)[1].OH[4]$. *B.* Aus Tetramethyltriaminodiphenyltolylmethan (Schmelzp.: 180°) und HNO_2 (NÖLTING, POLONOWSKY, *B.* 24, 3131). Aus Homosalicylaldehyd (CH_3:CHO:OH = 1:3:4), Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (N., P.). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 129—130°).

3. Phenol $C_{22}H_{22}O$.

Tetramethylhexaphenyläthyläther $C_{44}H_{42}O = C(C_6H_5)_3.C(CH_3)_2.O.C(CH_3)_2.C(C_6H_5)_3$. *B.* Bei 4tägigem Kochen eines Gemisches aus Acetonchloroformäther $[(CH_3)_2.CCl.CH_3]_2O$, Benzol (in grofsem Ueberschuss) und $AlCl_3$ (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 525). — Oel. Siedep.: 256°.

4. Dibenzylthymol $C_{24}H_{26}O = (C_6H_5.CH_2)_2.C_6H(CH_3)(OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Benzylthymol $C_{17}H_{20}O$, beim Behandeln eines Gemenges von Thymol und Benzylchlorid

mit Zinkfeilspänen (MAZZARA, *G.* 11, 350). — *D.* Siehe Benzylthymol. Die Rückstände von der Darstellung des Benzylthymols werden im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende, prismatische Blättchen oder Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 76°; 112° (M., *G.* 11, 436). Unlöslich in Wasser und Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbliche Färbung, die beim Erhitzen intensiv roth wird.

Methyläther $C_{25}H_{28}O = CH_3O.C_{24}H_{25}$. Lange Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 89—90° (M., *G.* 11, 434).

Acetat $C_{26}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2.C_{24}H_{25}$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—85° (M., *G.* 11, 349).

N. Phenole $C_nH_{2n-24}O$ bis $C_nH_{2n-30}O$.

1. Dihydrobenzylanthranol $C_{21}H_{18}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_2.C_6H_5)\\CH(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von Benzyloxanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_7H_7)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit Zinkstaub und NH_3 oder mit Natriumamalgam (und Alkohol) (BACH, *B.* 23, 2528). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). Zersetzt sich bei 130—140°. Oxydirt sich, an der Luft, zu Anthrachinon. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Essigsäure, in Benzylanthracen und Wasser.

2. Benzylanthranol $C_{21}H_{16}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Brombenzylenanthron $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(:CBr.C_6H_5)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, gelöst in Alkohol, und Natriumamalgam (BACH, *B.* 23, 2529). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183—184°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Oxydirt sich an der Luft zu Benzyloxanthranol.

3. 1,2,3-Triphenylphenol $C_{24}H_{18}O = (C_6H_5)_3.C_6H_2.OH$. *B.* Aus dem Acetat (s. u.) und alkoholischem Kali (SMITH, *B.* 26, 68). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Kalilauge. Wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Acetat $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3.C_6H_2.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von Ketoxytetrahydrobenzol mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid und Eisessig (SMITH). $C_{24}H_{20}O_2 + C_2H_4O_2 = C_{26}H_{20}O_2 + 2H_2O$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 189°.

VII. Phenole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Im Folgenden sind nur diejenigen Phenole mit zwei Atomen Sauerstoff abgehandelt, welche zwei Hydroxylgruppen im aromatischen Kerne enthalten. Es sind also zweiwerthige Körper, die sich mit zwei Molekülen einer einbasischen Säure u. s. w. verbinden. Von einigen dieser Phenole sind einstweilen nur die Anhydride bekannt, entstanden durch Verlust von $1H_2O$ aus dem Molekül des Phenols. Die betreffenden Körper sind bei den entsprechenden Phenolen abgehandelt, z. B. das Phenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_{10}O$ bei den Phenolen $C_nH_{2n-20}O_2$; ebenso sind das Diphenylenoxyd $(C_6H_4)_2O$ und seine Derivate $C_{12}H_8S$, $C_{12}H_8S_2$ u. s. w. bei den Phenolen $C_nH_{2n-14}O_2$ beschrieben.

A. Phenol $C_nH_{2n-2}O_2$.

Chlortetrahydroresorcin $C_6H_9ClO_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2 \quad CO\\CH_2.CH(OH)\end{matrix}\right\rangle CHCl$. *B.* Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine Lösung von Dihydroresorcin in $CHCl_3$ (MERLING, *A.* 278, 41). — Krystallpulver. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wasser spaltet in Dihydroresorcin und HCl.

B. Phenol $C_nH_{2n-4}O_2$.

Dihydroresorcin $C_6H_8O_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2 \quad CO\\CH_2.C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$; s. Cyclohexandion(1,3) I, S. 1022. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 kg Natriumamalgam (von 2%), unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2, in eine siedende Lösung von 100 g Res-

orcin in 1 l Wasser (MERLING, *A.* 278, 28). Man setzt alle vier Stunden je 100 ccm Wasser hinzu, kühlt zum Schluss ab und leitet CO_2 bis zur beginnenden Ausscheidung von $NaHCO_3$ ein. Man entfernt unangegriffenes Resorcin durch sechsmaliges Ausschütteln mit je 1 l Aether, säuert die wässerige Lösung mit H_2SO_4 an, filtrirt und schüttelt das Filtrat erst mit 300 ccm, dann zehnmal mit je 1 l Aether aus. — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 104—106°, unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und siedendem Benzol, sehr schwer in absol. Aether, CS_2 und Ligroïn. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. $FeCl_3$ erzeugt eine intensiv violettrothe Färbung. Bei anhaltendem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt entsteht ein Körper $C_{12}H_{14}O_3$ (s. u.). $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zunächst zu Glutarsäure und CO_2, dann weiter zu Bernsteinsäure und Oxalsäure. Verbindet sich mit (2 Mol.) NH_3O und mit HCN. Liefert mit 1 Mol. Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, überschüssiges Phenylhydrazin erzeugt Benzolazodihydroresorcinphenylhydrazon. Aus dem Silbersalz und Jodiden entstehen Aether, die aber, schon durch kaltes Wasser, verseift weden. Noch unbeständiger ist das (Mono-) Acetylderivat. HCl-Gas erzeugt Chlortetrahydroresorcin. Brom erzeugt ein unbeständiges Dibromid, das mit Wasser Bromdihydroresorcin liefert. Verbindet sich mit Aldehyden. Reducirt Silberlösung, unter Spiegelbildung. — $Na.C_6H_7O_2$ (bei 110°). Zerfliefsliche Krystallmasse. — $Ca(C_6H_7O_2)_2$ (bei 110°). Krystallmasse. Unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_6H_7O_2)_2$ (bei 110°). — $Ag.C_6H_7O_2$. Niederschlag; glänzende Nadeln.

Dioxim $C_6H_{10}N_2O_2 + 2H_2O = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(:N.OH)\\CH_2.C(:N.OH)\end{matrix}\right\rangle CH_2 + 2H_2O$. Glänzende Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt auch mit 1 Mol. H_2O. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 154—157° (MERLING). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Natrium (und Alkohol) zu 1,3-Diaminocyklohexan reducirt. — $C_6H_{10}N_2O_2.HCl$. Blättchen.

Körper $C_{12}H_{14}O_3$. *B.* Bei anhaltendem Schmelzen von Dihydroresorcin (MERLING, *A.* 278, 30). — Gelbe, glasartige Masse. Unlöslich in Wasser und Soda, löslich in Natronlauge.

Formylidendihydroresorcin $C_{13}H_{16}O_4 = (C_6H_7O_2)_2CH_2$. *B.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Dihydroresorcin und Formaldehyd (MERLING, *A.* 278, 30). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in Soda.

Bromdihydroresorcin $C_6H_7BrO_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2 \quad CO\\CH_2.C(OH)\end{matrix}\right\rangle CBr$. *B.* Man tröpfelt 1 Mol. Brom zu einer kalten Lösung von Dihydroresorcin in $CHCl_3$ und kocht das entstandene Dibromid mit Wasser (MERLING, *A.* 278, 42). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol); grofse glänzende Blätter (aus Chlorbenzol). Schmilzt bei 166°, unter Abspaltung von HBr. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser — $Na.C_6H_6BrO_2$. Glänzende Krystalle.

Dihydroresorcinphenylhydrazon $C_{12}H_{14}N_2O = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(:N_2H.C_6H_5)\\CH_2 \qquad C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 176—177° (MERLING, *A.* 278, 39). Leicht löslich in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Benzolazodihydroresorcinphenylhydrazon $C_{18}H_{18}N_4 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(:N_2H.C_6H_5)\\CH_2.C(N:N.C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Bei einige Minuten langem Erhitzen auf 100° von 1 g Dihydroresorcin, gelöst in Eisessig, mit 3 g Phenylhydrazin (MERLING, *A.* 278, 41). Man giefst in, mit HCl schwach angesäuertes, Eiswasser und saugt schnell ab. — Granatrothe Prismen mit stahlblauem Reflex (aus Alkohol).

C. Phenole $C_nH_{2n-6}O_2 = C_nH_{2n-8}(OH)_2$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ können durch indirekte Oxydation der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ dargestellt werden, z. B. durch Schmelzen der Haloïdsubstitutionsprodukte oder der Sulfonsäuren dieser Phenole mit Kali. $C_6H_4Br(OH) + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KBr$. Auch durch Behandeln der Aminoderivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit salpetriger Säure erhält man die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Diese Reaktion gelingt übrigens gut nur bei denjenigen Aminophenolen, in welchen die Aminogruppe zum Hydroxyl sich in der m-Stellung befindet (KNECHT, *A.* 215, 92). Schon bei den Aminophenolen, in welchen $OH:NH_2 = 1:4$ ist, gelingt die Reaktion schwer und bei den Amidophenolen mit $OH:NH_2 = 1:2$ noch viel schwerer. Es entstehen in diesem Falle grofse Mengen von Nebenprodukten. Glatt reagirt aber HNO_2 auf die Aether der Aminophenole. $CH_3O.C_6H_4.NH_2 + HNO_2 = CH_3O.C_6H_4.N.N.OH + H_2O = CH_3O.C_6H_4.OH + N_2 + H_2O$. Man erhitzt dann die gebildeten

Aether mit konc. HCl auf 160°. $CH_3O.C_6H_4.OH + HCl = CH_3Cl + C_6H_4(OH)_2$. Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} gewinnt man die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ durch Schmelzen der Disulfonsäure oder der substituirten Monosulfonsäuren jener Kohlenwasserstoffe mit Kali. $C_6H_4(SO_3H)_2 + 2KHO = C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3$. — $C_6H_4Cl.SO_3K + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + K_2SO_3 + KCl$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ entstehen ferner bei der trockenen Destillation der einbasisch-dreiatomigen Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$. $(OH)_2.C_6H_3.CO_2H = C_6H_4(OH)_2 + CO_2$ und bei der Reduktion der Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ (mit schwefliger Säure u. s. w.). $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(OH)_2$.

Ganz wie bei den einatomigen Phenolen, können auch an mehratomige Phenole (vermittelst Eisessig + Vitriolöl) ungesättigte Kohlenwasserstoffe angelagert werden. $C_6H_4(OH)_2 + 2C_5H_{10} = (C_5H_{11})_2.C_6H_2(OH)_2$.

Zweiatomige (und dreiatomige) Phenole mit Hydroxylgruppen in der m-Stellung (z. B. Resorcin, Orcin, Phloroglucin) liefern, beim Kochen mit Kali, Alkyljodide (und Alkohol), nicht blos Alkyle, wie die einatomigen Phenole, sondern es erfolgt auch Substitution von Wasserstoff durch Alkyle im Kern (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 144; 11, 297). Man kann dies durch eine Verschiebung des Wasserstoffes der Hydroxyle erklären.

I. $\begin{matrix} CH.CH:C.OH \\ \dot{C}HC(OH).\dot{C}H \end{matrix} = \begin{matrix} CH:CH.CO \\ \dot{C}H:C(OH).\dot{C}H_2 \end{matrix}$. — II. $\begin{matrix} CH:CH.CO \\ \dot{C}H:C(OH).\dot{C}H_2 \end{matrix} + 3C_2H_5J + 3KOH =$
$\begin{matrix} CH:CH \quad\quad CO \\ \dot{C}H:C(OC_2H_5).\dot{C}(C_2H_5)_2 \end{matrix} + 3KJ + 3H_2O$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ sind unzersetzt flüchtig und in Wasser meist bedeutend leichter löslich als die einatomigen Phenole. Sie verbinden sich, nach Art der Letzteren, mit Basen und mit Säuren. Die Verbindungen mit Erden (SrO) sind meist in Wasser löslich, während die Monoalkyläther (mit SrO) schwer oder unlösliche Salze bilden (Trennung der Phendiole von ihren Monoalkyläthern) (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 703). Auch durch Alkoholradikale können beide Hydroxylwasserstoffatome vertreten werden. Die Darstellung aller dieser Derivate erfolgt ganz wie bei den entsprechenden Derivaten der einatomigen Phenole. Die Bildung von Säureestern geschieht zweckmäſsig, wie bei den Phenolen, durch Uebergieſsen eines Gemenges der Oxyphenole und Säuren mit $POCl_3$. Ganz wie in den einatomigen Phenolen können auch in den zweiatomigen Phenolen die Hydroxyle gegen NH_2 ausgetauscht werden. Erhitzt man z. B. Resorcin (oder Hydrochinon) mit Anilin, unter Zusatz von $CaCl_2$ (oder $ZnCl_2$), so resultirt ein phenylirtes Aminophenol und bei überschüssigem Anilin ein diphenylirtes Phenylendiamin. I. $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5.NH_2 = OH.C_6H_4.NH(C_6H_5) + H_2O$. — II. $C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$.

Eigenthümlich ist das Verhalten der 1,2- und 1,3-Phendiole $C_nH_{2n-6}O_2$ gegen Eisenchlorid. Dieses bewirkt in den Lösungen jener Oxyphenole charakteristische Färbungen (violett, grün...). Das p-Oxyphenol $C_6H_4O_2$ wird von Eisenchlorid einfach zu Chinon $C_6H_4O_2$ oxydirt. Diese Reaktion kommt allen Oxyphenolen zu, welche durch Reduktion aus Chinonen entstehen. Es folgt daraus aber noch nicht, dass alle Oxyphenole, welche durch Eisenchlorid in Chinone übergeführt werden, zur p-Reihe gehören, da es augenscheinlich Chinone giebt, in welchen die Sauerstoffatome nicht die p-Stellung einnehmen. Die Oxyphenole, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch ein (Alkohol-)Radikal vertreten ist, geben die gleiche Färbung wie die Stammsubstanz, sind aber beide Hydroxyle durch Radikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung mehr.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Resorcin $1,3-C_6H_4(OH)_2$ entsteht ein complicirtes Azoderivat, gebildet durch Substitution von Wasserstoff, in drei Molekülen Resorcin, durch Stickstoff. Da auch Orcin $C_7H_8O_2$ die gleiche Reaktion zeigt, so scheint dies Verhalten für die m-Oxyphenole $C_nH_{2n-6}O_2$ charakteristisch zu sein. Bei der Einwirkung von wässeriger salpetriger Säure auf Resorcin oder Orcin entstehen Nitrosoderivate.

Gegen ein Gemenge von Aepfelsäure und Vitriolöl verhalten sich die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ wie die Phenole $C_nH_{2n-6}O$ (s. Bd. I, 741; II, 698).

I. Phenole $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

1. ***Brenzkatechin (1,2-Phendiol).*** *V.* Normal im Pferdeharn als Brenzkatechinschwefelsäure; auch im Menschenharn (BAUMANN, *H.* 1, 244; *J. Th.* 1875, 134). Erscheint reichlicher im Harn nach Eingabe von Benzol (NENCKI, GIACOSA, *H.* 4, 335; SCHMIEDEBERG, *H.* 6, 189), Phenol oder phenolschwefelsaurem Kalium (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 3, 157). In den herbstlichen Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea *Mich.*) (GORUP, *B.*

4, 906); in verschiedenen Kinosorten (FLÜCKIGER, *B.* 5, 1). — *B.* Beim Schmelzen von Jodphenol (aus Salicylsäure gewonnen) (LAUTEMANN, *A.* 120, 315), von o-Jodphenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322), o-Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 643) mit Kali. Beim Schmelzen von o-Bromphenol mit Kali entstehen Resorcin und wenig Brenzkatechin; ebenso werden aus m-Bromphenol Brenzkatechin und Resorcin erhalten (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Entsteht, neben Resorcin und Phloroglucin, beim Schmelzen von Phenol mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 419). Entsteht, neben Hydrochinon und Chinon, bei der Oxydation von Phenol durch H_2O_2 (MARTINON, *Bl.* 43, 157). Bei der trockenen Destillation von Moringerbsäure (WAGNER, *A.* 76, 351; 80, 316), Katechin (ZWENGER, *A.* 37, 327), des wässerigen Heidelbeerextraktes (von Vaccinium Myrtillus) und überhaupt der eisengrünenden Gerbstoffe, neben Hydrochinon (ULOTH, *A.* 111, 215). Protokatechusäure zerfällt bei der Destillation glatt in CO_2 und Brenzkatechin (STRECKER, *A.* 118, 285). Bei der trockenen Destillation des Holzes, daher im rohen Holzessig (PETTENKOFER, *J.* 1854, 651) zu 0,1—0,2 % (BUCHNER, *A.* 96, 188). Beim Erhitzen von Filtrirpapier, Stärke oder Rohrzucker mit Wasser auf 200—280° (HOPPE, *B.* 4, 15); von Piperonylsäure mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 143). Beim Schmelzen von Guajakharz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 352), von Benzoësäure (HL., B., *A.* 134, 282) mit Aetzkali oder der in Aether löslichen bituminösen Bestandteile der Braunkohle (SCHINNERER, MORAWSKI, *B.* 5, 185) mit Aetznatron. Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzolhexachlorid (oder $C_6H_6.Br_6$) mit 50 Thln. Wasser auf 200°, neben 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$ und gechlorten Phenolen (resp. $C_6H_3Br_3$ und gebromten Phenolen) (MEUNIER, *A. ch.* [6] 10, 266). — *D.* Man kocht 100 g Guajakol (den bei 200—205° siedenden Antheil des rheinischen Buchenholzkreosotes) mit 150 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) eine Stunde lang an einem (auf 60° erwärmten) Kühler, gielst dann nochmals 50—75 g HJ hinzu und kocht eine Stunde lang. Man verdünnt mit dem dreifachen Vol. Wasser, schüttelt sechsmal mit Aether aus und krystallisirt das in den Aether übergegangene Brenzkatechin aus Benzol um (BAEYER, *B.* 8, 153; PERKIN, *Soc.* 57, 587). — Man schmilzt o-Phenolsulfonsäure mit (24 Mol.) Kali bei 330—360° (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 308). — Breite Blätter (aus Benzol); prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104° (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 365). Siedep.: 240—245°. Spec. Gew. = 1,344 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Mol.-Verbrennungswärme = 684,9 Cal. (bei konst. Vol.) (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Lösungswärme in Wasser und Neutralisationswärme: WERNER, *Ж.* 18, 28; FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 69. Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* 43. 544. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (EISSFELDT, *A.* 92, 103). Löslich in kaltem Benzol (Trennung von Hydrochinon). Reducirt leicht die Lösung edler Metalle und scheidet aus FEHLING'scher Lösung, beim Erwärmen, Kupferoxydul ab. Alkalische Brenzkatechinlösungen bräunen sich rasch an der Luft. Mit Bleizucker entsteht ein weifser Niederschlag (Unterschied von Hydrochinon, das durch Bleizucker nicht gefällt wird). Liefert mit PCl_3 die Verbindung $C_6H_4O_2.PCl$ und mit $POCl_3$ die Verbindungen $C_{18}H_{12}P_2O_8$ und $C_6H_4ClPO_3$. Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Brenzkatechin entstehen Tetrachlorbrenzkatechin und Hexachlordiketohexen $C_6Cl_6O_2$ (siehe Bd. I, 1023). Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Brenzkatechinlösung entsteht Carboxytartronsäure $C_4H_6O_8$. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und Ameisensäure auf 115° entsteht Trioxyaurin $C_{19}H_{14}O_6$. Liefert, beim Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser auf 140°, Protokatechusäure, neben etwas Brenzkatechin-o-Carbonsäure $C_7H_6O_4$. Verbindet sich mit o-Aminophenol, bei 270°, zu Phenazoxin $C_6H_4\langle{NH \atop O}\rangle C_6H_4$. Beim Erhitzen mit o-Aminothiophenol auf 240° entsteht Thiodiphenylamin $C_{12}H_8S.NH$ (S. 805).

Reaktion auf Brenzkatechin. Eine wässerige Brenzkatechinlösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung schön violettroth wird (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 353). Am besten wendet man eine Lösung von 4 Thln. Eisenchlorid in 100 Thln. Wasser an und setzt später Natriumdicarbonat hinzu (EBSTEIN, MÜLLER, *Fr.* 15, 465).

Quantitative Bestimmung. Man fällt eine wässerige Lösung von Brenzkatechin mit einer koncentrirten Bleizuckerlösung, wäscht den Niederschlag von $C_6H_4O_2.Pb$ 5—6 mal mit Wasser, trocknet ihn dann bei 100° und wägt (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 320). — $Pb.C_6H_4O_2$. Weifser Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in Essigsäure (ZWENGER).

$Na.C_6H_5O_2$ und $Na_2.C_6H_4O_2$ werden erhalten durch Auflösen von (1 oder 2 At.) Natrium in einer Lösung von Brenzkatechin in absol. Alkohol (FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 66); Lösungswärme: FORCRAND. — $C_6H_4\langle{O \atop O}\rangle Sb.OH$. Prismen. Unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w., löslich in Natronlauge und HCl (CAUSSE, *Bl.* [3] 7, 245).

Verbindung mit Hexamethylenamin $C_6H_{12}N_4.2C_6H_6O_2$. Nadeln. Verkohlt gegen 140°, ohne zu schmelzen (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 281).

Pikrat $C_6H_6O_2.C_6H_3N_3O_7$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 122° (GÖDIKE, *B.* 26, 3044). Resorcin und Hydrochinon liefern keine Pikrate.

Methyläther (Guajakol) $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *V.* Im Buchenholzkreosote (HLASIWETZ, *A.* 106, 362; GORUP, *A.* 143, 151). Im Holztheerkreosot (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 703). — *B.* Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes (SOBRERO, *A.* 48, 19; DEVILLE, PELLETIER, *A.* 52, 403; VÖLCKEL, *A.* 89, 349). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Kalkhydrat (TIEMANN, *B.* 8, 1123). Beim Erhitzen gleicher Moleküle Brenzkatechin, Aetzkali und methylschwefelsaurem Kalium auf 170—180° (GORUP, *A.* 147, 248). — *D.* Aus Pyrokatechin mit Natrium (gelöst in Holzgeist) und CH_3J (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 9, 142). Wird vom gleichzeitig gebildetem Dimethyläther durch Natronlauge getrennt und durch Ausfrieren (mit CH_3Cl) gereinigt. — Rhomboëdrische Prismen. Schmelzp.: 31—32°; Siedep.: 205,1°; spec. Gew. = 1,1534 bei 0° (flüssig); 1,143 bei 15° (B., CH.). 1 ccm löst sich bei 15° in 60 ccm Wasser (MARFORI, *G.* 20, 541). Reaktionen des Guajakols: MARFORI, *G.* 20, 542. Mol.-Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 277. Riecht angenehm aromatisch. Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, in Methyljodid (H. MÜLLER, *J.* 1864, 525) und Brenzkatechin (GORUP, *A.* 143, 166). Auch beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Brenzkatechin (PROBST, *Z.* 1867, 280). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anisol $C_6H_5.OCH_3$ (MARASSE, *A.* 152, 64). PCl_5 erzeugt o-Chloranisol (FISCHLI, *B.* 11, 1463). Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (GORUP, *A.* 147, 248). Verbindet sich mit Alkalien; die Salze sind sehr unbeständig, namentlich an der Luft. — $K.C_7H_7O_2 + C_7H_8O_2 + H_2O$. *D.* Durch Eintragen von Kalium in, auf 90° erhitztes, Guajakol (GORUP, *A.* 143, 149). — Glänzende Prismen (aus absolutem Alkohol). Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Völlig löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Aether. — $K.C_7H_7O_2 + 2H_2O$ (GORUP). — $C_7H_7O_2.Pb(OH)$. Flockiger Niederschlag (SOBRERO; VÖLCKEL).

Pikrat $C_7H_8O_2.C_6H_3N_3O_7$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 86° (GÖDIKE).

Dimethyläther (Veratrol) $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *B.* Beim Glühen von Veratrinsäure mit Baryt (MERCK, *A.* 108, 60; KOELLE, *A.* 159, 243). Aus Guajakolkalium und Methyljodid (MARASSE, *A.* 152, 74). — Erstarrt bei +15° krystallinisch. Siedep.: 205—206° (MARASSE). Spec. Gew. = 1,086 bei 15° (MERCK). Mol. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 277.

Methyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_5$. *D.* Aus Guajakol, KOH und Aethyljodid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2017). — Flüssig. Siedep.: 213°. Mol. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 277.

Aethyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben anderen Körpern, bei der trockenen Destillation von diäthylätherprotokatechusaurem Calcium (HEINISCH, *M.* 15, 237). — Flüssig. Siedep.: 240—241°.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation von Diäthylätherprotokatechusäure mit Kalk (KOELLE, *A.* 159, 246). — Krystalle. Schmelzp.: 43—45° (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 152).

Methylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_3H_7$. *B.* Bei der trockenen Destillation oon Methylpropylätherprotokatechusäure (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Flüssig. Siedepunkt: 240—245°.

Methylcetyläther $C_{23}H_{40}O_2 = CH_3O.C_6H_4.O.C_{16}H_{33}$. Feine Nadeln; Schmelzp.: 54°; Mol.-Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 273.

Aethylenäther $C_8H_8O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O.CH_2\\ O.CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Bei neunstündigem Erhitzen auf 100° von 27,5 g Brenzkatechin mit 35 g KOH, 60 g Aethylenbromid und 4 ccm Wasser (VORLÄNDER, *A.* 280, 205). — Oel. Siedep.: 216°; 124° bei 25 mm. Mischbar in Alkohol u. s. w.

Diglycidäther $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4\left[O.CH_2.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ O\end{matrix}\right.\right]_2$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 120° von (1 Mol.) Brenzkatechin mit (2 Mol.) Epichlorhydrin und einer wässerigen Lösung von (etwas weniger als 2 Mol.) KOH (LINDEMAN, *B.* 24, 2149). — Fettglänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Guajakolglykosid $C_{13}H_{18}O_7 = CH_3O.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5$. *B.* Bei dreitägigem Stehen einer Lösung von trockenem Guajakolkalium und Acetochlorhydrose in absolutem Alkohol (MICHAEL, *Am.* 6, 339). $CH_3O.C_6H_4O.K + C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + 4C_2H_6O = C_{13}H_{18}O_7 + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156,5—157°. Schmeckt sehr bitter. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und heifsem

Benzol, unlöslich in Aether. Wird, durch Kalilauge und noch leichter durch verdünnte Säuren, in Glykose und Guajakol zerlegt.

Brenzkatechinchlorphosphin $C_6H_4\langle{O \atop O}\rangle PCl$. *B.* Entsteht, neben Brenzkatechinphosphin, bei zwölfstündigem Kochen von 20 g Brenzkatechin mit 200 g reinem PCl_3 (KNAUER, *B.* 27, 2569). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Krystallinisch. Schmelzp.: 130°. Siedep.: 140° bei 65 mm. Wird von Wasser lebhaft zerlegt in Brenzkatechin, HCl und H_3PO_3.

Brenzkatechinphosphin $C_{18}H_{12}P_2O_6 = \left(C_6H_4\langle{O \atop O}\right)_3P_2$. *B.* Siehe Brenzkatechinchlorphosphin (KNAUER). $3C_6H_4(OH)_2 + 2PCl_3 = C_{18}H_{12}P_2O_6 + 6HCl$. — Flüssig. Siedet, im Vakuum, oberhalb 260°; spec. Gew. = 1,353 bei 15°. Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt in Brenzkatechin und H_3PO_3.

Brenzkatechinphosphinoxyd $C_{18}H_{12}P_2O_8 = \left(C_6H_4\langle{O \atop O}\right)_3P_2O_2$. *B.* Bei 18stündigem Kochen von 20 g Brenzkatechin mit 200 g $POCl_3$ (KNAUER, *B.* 27, 2571). Man destillirt das Produkt im Vakuum. — Harzige Flüssigkeit. Siedet, im Vakuum, oberhalb 300°. Wird von heifsem Wasser in Brenzkatechin und H_3PO_4 zerlegt. Beim Kochen mit $POCl_3$ entsteht die Verbindung $C_6H_4ClPO_3$.

Brenzkatechinoxychlorphosphin $C_6H_4ClPO_3 = C_6H_4\langle{O \atop O}\rangle POCl$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Brenzkatechinphosphinoxyd mit überschüssigem $POCl_3$ (KNAUER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 162° bei 55 mm. Wird von Wasser heftig zerlegt in Brenzkatechin, HCl und H_3PO_4.

Brenzkatechindiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln (NACHBAUR, *A.* 107, 246).

Methylacetester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3O_2$. *B.* Aus Guajakol und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2020). — Flüssig. Siedep.: 235—240°.

Methylchloressigester $C_9H_9ClO_3 = CH_3O.C_6H_4.O.CO.CH_2Cl$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 50°; Siedep.: 258—259° (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 161).

Carbonat $C_7H_4O_3 = CO_3.C_6H_4$. *B.* Durch Behandeln von Brenzkatechin mit festem Kali und Chlorameisensäureester (BENDER, *B.* 13, 697). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 118° (B.). Siedep.: 225—230° (M. WALLACH, *A.* 226, 84). Zerfällt, beim Kochen mit o-Toluidin, in Brenzkatechin und Ditolylharnstoff.

Guajakolcarbonat $C_{15}H_{14}O_5 = CO(O.C_6H_4.OCH_3)_2$. Schmelzp.: 86° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 704).

Carbamidsäureester $C_8H_8N_2O_4 = (NH_2.CO_2)_2.C_6H_4$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Brenzkatechin (GATTERMANN, *A.* 244, 45). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Phenylcarbamidsäureester $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_6H_4$. *B.* Aus Brenzkatechin und Phenylcarbonimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2429). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; etwas löslich in Ligroïn und Benzol.

Guajakolcarbamat $C_8H_9NO_3 = NH_2.CO_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Guajakol (GATTERMANN, *A.* 244, 44). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°.

Guajakolglykolsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Chloressigsäure, Guajakol und Natronlauge (von 20%) (CUTOLO, *G.* 24 [1] 63). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tetrachlorbrenzkatechin $C_6H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine heifse, eisessigsaure Lösung von Brenzkatechin (ZINCKE, *B.* 20, 1779). Beim Behandeln von Hexachlorcyclohexendion (4,5), gelöst in Eisessig, mit $SnCl_2$ (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2729). — Feine Nadeln (aus heifsem, verd. Alkohol). Schmelzp.: 194—195°. Schwer löslich in Ligroïn. Wird durch Chlor oder HNO_3 (in Gegenwart von Essigsäure) zu Tetrachlor-o-Chinon $C_6Cl_4O_2$ oxydirt.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2$. Breite, dicke Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 190° (ZINCKE, KÜSTER).

Hexachlorbrenzkatechin $C_6Cl_6O_2$ siehe Hexachlordiketohexen s. Bd. I, S. 1023 und 1024.

Dibrombrenzkatechin $C_6H_4Br_2O_2$. **Dimethyläther (Dibromveratrol)** $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Veratrol (MERCK, *A.* 108, 61) oder auf Veratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 137). — Prismen. Schmelzp.: 83—84° (MATSMOTO); 92° (MERCK). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Der beim Bromiren einer alkoholischen Veratrollösung erhaltene Aether $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$ krystallisirt in Prismen (aus Alkohol) und schmilzt bei 92—93°. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Ist vielleicht isomer mit der aus Veratrinsäure entstehenden Verbindung, die bei 83—84° schmilzt (NIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2018).

Tribrombrenzkatechin $C_6H_3Br_3O_2$. **Methyläther** (**Tribromguajakol**) $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3O.C_6HBr_3.OH$. *D.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Brom und Guajakol (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2017). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116° (HILL, JENKINS, *Am.* 15, 164). Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Tetrabrombrenzkatechin $C_6Br_4(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Protokatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100°, im Rohr (STENHOUSE, *A.* 177, 187). Beim Zusammenreiben von Brenzkatechin mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 251). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 187° (S.); 192—193° (ZINCKE, *B.* 20, 1777). Wird von Chlor, Brom oder HNO_3, in Gegenwart von Eisessig, zu Tetrabrom-o-Chinon $C_6Br_4O_2$ oxydirt. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

5-Nitrosobrenzkatechin $C_6H_5NO_3 = (OH)_2.C_6H_3(NO)$. **1-Methyläther, p-Nitrosoguajakol** $C_7H_7NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NO).OH$. *B.* Beim Kochen von p-Nitrosomethyl-o-anisidin $CH_3O.C_6H_3(NO).NH.CH_3$ mit Natronlauge (BEST, *A.* 255, 184). — Nadeln oder Säulen. Verpufft bei 140—150°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Hydroxylamin erzeugt Methoxylchinondioxim.

Nitrobrenzkatechin $C_6H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. a. ***Flüchtiges 3-Nitrobrenzkatechin.*** *D.* Die Lösung von 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Aether wird mit 4 ccm rauchender Salpetersäure versetzt, die Flüssigkeit nach 24 Stunden mit Wasser ausgeschüttelt und die ätherische Schicht verdunstet. Den Rückstand destillirt man mit Wasser, wobei (3)-Nitrobrenzkatechin übergeht, und (4)-Nitrobrenzkatechin zurück bleibt. Das wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 3, 386). — Lange, weiche, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86°. In Wasser ziemlich leicht löslich. Färbt sich mit Alkalien purpurroth. Giebt mit Baryt einen rothen Niederschlag, welcher durch mehr Baryt blauviolett wird. Koncentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt CO_2 und Oxalsäure.

b. ***Nichtflüchtiges 4(?)-Nitrobrenzkatechin.*** *D.* Siehe (3)-Nitrobrenzkatechin (WESELSKY, BENEDIKT). Man löst je 4 g Brenzkatechin und 20 g KNO_2 in 150 ccm Wasser und fügt überschüssige, verdünnte Schwefelsäure hinzu. Dann schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um (BENEDIKT, *B.* 11, 362). — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 168° (W., B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer in Benzol. Löst sich in Kalilauge mit Purpurfarbe (empfindliche Reaktion). Färbt gebeizte Zeuge. — $Ba.C_6H_3NO_4 + 3H_2O$. Dunkelrothe Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Dimethyläther (**Nitroveratrol**) $C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Veratrol mit rauchender Salpetersäure (MERCK, *A.* 108, 60). Entsteht, neben Dimethylätbernitroprotokatechusäure, beim Erwärmen von Dimethylätherprotokatechusäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 939; 11, 131). — Gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 95—96° (T., M.). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Methylenäther $C_7H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)O_2.CH_2$. *B.* Entsteht, neben Nitropiperonylsäure, bei kurzem Kochen von Piperonylsäure mit koncentrirter Salpetersäure (HESSE, JOBST, *A.* 199, 73). — Blassgelbe, sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Unlöslich in $KHCO_3$ (Trennung von Nitropiperonylsäure).

Nitrobrenzkatechinäthylenäther $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NO_2)O_2.C_2H_4$. *B.* Beim Eintröpfeln von 0,8 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51), vermischt mit 10 ccm Eisessig, in die Lösung von 2 g Brenzkatechinäthylenäther in 20 ccm Eisessig (VORLÄNDER, *A.* 280, 206). Man lässt zwei Stunden stehen. — Nädelchen. Schmelzp.: 121°.

Dinitrobrenzkatechin $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. a. ***4, 5-Dinitroderivat.*** **Methyläther** (**Dinitroguajakol**) $C_7H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Bei mehrstündigem Einleiten von salpetriger Säure in eine durch Eis gekühlte Lösung von 10 g Guajakol in 100—130 ccm Aether (HERZIG, *M.* 3, 825). Man setzt das Einleiten von HNO_2 fort, bis CO_2 zu entweichen anfängt, dann schüttelt man den Aether mit eiskaltem Wasser aus und neutralisirt die wässerige Lösung mit eiskalter Sodalösung, wobei etwas carboxytartronsaures Natrium ausfällt. Die ätherische Schicht versetzt man mit Wasser, bis sich der Aether völlig löst, und krystallisirt den erhaltenen Ninderschlag aus verd. Alkohol

um. Beim Kochen von Trinitro-o-Dimethylanisidin $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3,CH_2.NO_2)$ mit Natronlauge (GRIMAUX, LEFÈVRE, *Bl.* [3] 6, 418). — Goldglänzende, platte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Ziemlich leicht löslich in warmem, verdünntem Alkohol.

Dimethyläther (**Dinitroveratrol**) $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Veratrol (MERCK, *A.* 108, 60). Beim Kochen von m-Hemipinsäure mit konc. Salpetersäure (ROSSIN, *M.* 12, 491). Entsteht auch beim Nitriren von Veratrumsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 939; HEINISCH, *M.* 15, 233). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 131—132° (R.); 128,2—128,3° (H.). Sehr leicht löslich in Weingeist.

Methylenäther $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2O_2.CH_2$. *B.* Beim Eintragen von Piperonylsäure in, durch Schnee gekühlte, rauchende Salpetersäure (HESSE, JOBST, *A.* 199, 75). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 101°. Löst sich gut in heifsem Wasser, wenig in kaltem, mäfsig in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Unlöslich in $KHCO_3$ (Trennung von Nitropiperonylsäure).

b. ***3,5-Dinitrobrenzkatechin.*** *B.* Das Diacetat entsteht beim Eintragen von 1 Thl. Brenzkatechindiacetat in 8 Thle. gut gekühlte, höchst konc. HNO_3 NIETZKI, MOLL, *B.* 26, 2183). Man verseift das Diacetat durch Lösen in kaltem Vitriolöl und Fällen mit Wasser. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Beim Eintragen in gekühlte Salpeterschwefelsäure entsteht Nitranilsäure.

Dinitrobrenzkatechindiacetat $C_{10}H_8N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124° (NIETZKI, MOLL, *B.* 26, 2183).

Trinitrobrenzkatechin $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. **Dimethyläther** (**Trinitroveratrol**) $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Nitroveratrol mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 940). Ebenso aus Veratrumsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 131). — Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen rothe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Krystalle.

4(?)-Aminobrenzkatechin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 4(?)-Nitrobrenzkatechin mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *B.* 11, 363). — Das freie Aminobrenzkatechin färbt sich an der Luft sofort dunkelviolett. — $C_6H_7NO_2.HCl$. Lange, dunkelgefärbte Nadeln.

Dimethyläther $C_8H_{11}NO_2 = NH_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. *B.* Aus 4(?)-Nitroveratrol oder Nitroveratrumsäure mit salzsaurem Zinnchlorür (HEINISCH, *M.* 15, 230). — Feine, gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 80—82°. — $C_8H_{11}NO_2.HCl$. — $(C_8H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 208°.

Methylenäther $C_7H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3.O_2.CH_2$. *B.* Aus Nitrobrenzkatechinmethylenäther (oder aus Nitropiperonylsäure) mit Zinn und Salzsäure (HESSE, *A.* 199, 341). — Bräunliches Oel von stark basischer Reaktion. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Blättchen oder platte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung.

Diaminobrenzkatechin $C_6H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. a. ***4,5-Diaminoderivat.*** **Methyläther** (**Diaminoguajakol**) $C_7H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)_2.OCH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4,5-Dinitroguajakol mit Zinn und Salzsäure (HERZIG, *M.* 3, 827). — Das freie Diaminoguajakol ist äufserst unbeständig. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich an der Luft roth und durch Eisenchlorid violettroth. In der koncentrirten, wässerigen Lösung werden durch Eisenchlorid braunrothe, metallglänzende Blättchen gefällt. Brom bewirkt eine Ausscheidung von Hexabromaceton C_3Br_6O und Bromdichromazin. — $C_7H_{10}N_2O_2.2HCl.SnCl_2 + H_2O$. Feine, silberglänzende Nadeln (H.).

Dimethyläther $C_8H_{12}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2(OCH_3)_2$. *B.* Aus Dinitroveratrol mit salzsaurem Zinnchlorür (HEINISCH, *M.* 15, 233). — $C_8H_{12}N_2O_2.2HCl$. Krystallflitter. Verliert, im Exsiccator, allmählich 1 Mol. HCl.

Methylenäther $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2.O_2.CH_2$ (?). *B.* Aus Dinitrobrenzkatechinmethylenäther mit Zinn und Salzsäure (HESSE, *A.* 199, 343). — Die freie Base ist krystallinisch, wenig beständig. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättern; seine wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün. Die Lösung des Salzes in koncentrirter H_2SO_4 färbt sich, auf Zusatz von etwas Wasser, blau.

b. ***3,5-Diaminobrenzkatechin.*** *B.* Durch Reduktion von 3,5-Dinitrobrenzkatechin mit salzsaurem $SnCl_2$ (NIETZKI, MOLL, *B.* 26, 2184). — Geht, aus dem Hydrochlorid abgeschieden, sofort in Diiminobrenzkatechin über. — $C_6H_8N_2O_2.2HCl$ (über H_2SO_4).

Diiminobrenzkatechin $C_6H_6N_2O_2 = (OH)_2.C_6H_2(NH)_2$. *B.* Man zersetzt Diaminobrenzkatechinhydrochlorid durch NH_3 (NIETZKI, MOLL, *B.* 26, 2184). — Stahlblaue Nadeln.

Thiobrenzkatechin (1,2-Phenolthiol) $C_6H_6SO = OH.C_6H_4.SH$. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes des Dioxyphenyldisulfids $Na.C_{12}H_9S_2O_2$ (s. u.) mit Wasser und Natriumamalgam (HAITINGER, *M.* 4, 170). Sowie eine Wasserstoffentwickelung erfolgt, säuert man mit H_2SO_4 an und destillirt das ausgefällte Oel, nach dem Trocknen. Beim Erhitzen von Oxyphenylxanthogensäureäthylester (erhalten aus Diazo-o-Oxybenzolchlorid und xanthogensaurem Kalium) mit alkoholischem Natriumsulfid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 192). Aus Dioxyphenyltrisulfid $C_{12}H_{10}S_3O_2$ (s. u.) mit Zinkstaub (und verdünnter H_2SO_4) (PURGOTTI, *G.* 22 [2] 618). — Aeufserst intensiv riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch zu einer dem Phenol ähnlichen Krystallmasse, die bei $+5^0$ bis 6^0 schmilzt. Spec. Gw. = 1,2373bei 0^0; 1,1889 bei 100^0. Siedep.: 216—217° (kor.) bei 750,7 mm. Wenig löslich in Wasser, löslich in Aether. Die wässerige Lösung trübt sich, auf Zusatz von wenig Eisenchlorid, unter vorübergehender, schwach violetter Färbung. Fügt man etwas Soda hinzu, so entsteht eine intensiv grüne Färbung, welche durch Natron intensiv roth wird. Wird von Oxydationsmitteln in Dioxyphenyldisulfid umgewandelt; diese Oxydation erfolgt auch ziemlich rasch beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft. Reagirt sauer; zerlegt Carbonate. Das Bleisalz ist ein gelber Niederschlag, der sich nicht in verdünnten Säuren löst. Es liefert bei der trockenen Destillation Phenol. — Reagirt, auf die Haut gebracht, ätzend.

Dioxythiobenzol $C_{12}H_{10}SO_2 = (OH.C_6H_4)_2S$. *B.* Durch Behandeln von p-Dibromdioxythiobenzol $C_{12}H_8Br_2SO_2$ (s. u.) mit Zinkstaub und Kalilauge (TASSINARI, *G.* 17, 92). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 128—129°. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

p-Dibromdioxythiobenzol $C_{12}H_8Br_2SO_2 = (OH.C_6H_3Br)_2S$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von p-Bromphenol und SCl_2 in CS_2 (TASSINARI, *G.* 17, 91). — Schmelzp.: 175—176°.

Dioxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_4 = (OH.C_6H_4)_2.SO_2$. *B.* Bei der Oxydation von Dioxythiobenzol (TASSINARI, *G.* 19, 345). — Schmelzp.: 186—187°.

Dioxyphenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2O_2 = OH.C_6H_4.S.S.C_6H_4.OH$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von (2 Mol.) trockenem Phenolnatrium mit (1 At.) Schwefel auf 180—200° (HAITINGER). Man versetzt die Schmelze mit mäfsig verdünnter H_2SO_4 und destillirt, solange das Destillat mit Bleisalzen eine gelbe Fällung giebt. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt und zum Syrup eingedampft. Beim Stehen desselben scheidet sich das Salz $C_{12}H_9S_2O_2.Na$ ab, das man mit kaltem Wasser wäscht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man zerlegt dasselbe mit H_2SO_4 und Aether. — Das Chlorid der o-Anisolsulfonsäure $CH_3O.C_6H_4.SO_2Cl$ wird von Zink und Salzsäure in ein Merkaptan $CH_3O.C_6H_4.SH$ (?) umgewandelt, das mit Eisenchlorid den Dimethyläther des Dioxyphenyldisulfids liefert (HAITINGER). — Schwach riechendes, dickes Oel, das oberhalb 200°, unter totaler Zersetzung, zu sieden anfängt. Unlöslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam zu Thiobrenzkatechin reducirt; ebenso beim Schmelzen mit Kali. Das Natriumsalz giebt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die sich alle in verdünnter Essigsäure lösen und, im trockenen Zustande, mit Vitriolöl zusammengebracht, eine intensive bläulichgrüne Färbung erzeugen. — $Na.C_{12}H_9S_2O_2 + 6H_2O$. Farblose Krystallkrusten, die sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. — $K.C_{12}H_9S_2O_2 + 5H_2O$. Verliert bei 100° $3H_2O$. Fängt bei 120—130°, unter schwacher Zersetzung, zu schmelzen an. Beim Auflösen in 1 Mol. KOH und Verdunsten im Vakuum erhält man das Dikaliumsalz in feinen, seideglänzenden Nadeln. Es wird durch CO_2 in das Monokaliumsalz zurückverwandelt. — $Pb.C_6H_4SO$. Eigelber Niederschlag.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}S_2O_2 = C_{12}H_8S_2(OCH_3)_2$. *D.* Man kocht ein Gemenge des primären Natriumsalzes, (1 Mol.) Natron, (2 Mol.) Methyljodid und Holzgeist (HAITINGER). — Kleine, derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (kor.). Zersetzt sich beim Destilliren. Liefert mit CrO_3 und Eisessig o-Anisolsulfonsäure $CH_3O.C_6H_4.SO_3H$.

Dioxyphenyltrisulfid $C_{12}H_{10}S_3O_2 = (OH.C_6H_4.S)_2S$. *B.* Beim Eintragen von o-Diazophenolchloridlösung in eine wässerige Lösung von Na_2S (PURGOTTI, *G.* 22 [2] 615). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Wird von Zinkstaub (+ verd. H_2SO_4) in Thiobrenzkatechin übergeführt.

Diacetat $C_{16}H_{14}S_3O_4 = (C_2H_3O_2.C_6H_4.S)_2S$. Amorph (PURGOTTI).

Diphenylendisulfid $C_{12}H_8S_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Phenylsulfid und Thiophenol, bei der trockenen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (STENHOUSE, *A.* 149, 252) und bei der Einwirkung von (1 Thl.) P_2S_5 auf (2 Thle.) Phenol (GRAEBE, *A.* 179, 178). Entsteht, neben Phenylsulfid, beim Behandeln von Benzol mit Chlorschwefel, in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 530).

Ebenso aus Benzol, Schwefel und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 438). Beim Erhitzen von Phenylendiazosulfid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}>N$ auf 200—250° (JACOBSON, NEY, *B.* 22, 910). — Monokline (FRIEDEL, *A. ch.* [6] 14, 439) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154 bis 155°; Siedep.: 360° (GRAEBE); 364—366° (FR., CR.). Unlöslich in Wasser, löslich in 400 Thln. kaltem Alkohol (STENHOUSE); ziemlich leicht löslich in CS_2, Benzol, Aether. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Liefert, bei der Oxydation, ein Sulfon $C_{12}H_8S_2O_2$ und dann $C_{12}H_8S_2O_4$. Wird von HJ und Phosphor bei 200° nicht angegriffen. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, sind ohne Einwirkung.

Tetrabromid $C_{12}H_8S_2.Br_4$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Diphenylendisulfid in CS_2 (STENHOUSE). — Schwarze Prismen. Ziemlich löslich in CS_2 und CCl_4. Verliert das Brom langsam an trockener Luft, rasch und unter Entwickelung von HBr an feuchter.

Diphenylendisulfoxyd $C_{12}H_8S_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylendisulfid mit (wenig) CrO_3 und Eisessig (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 440). — Kleine, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 241°. Schwer löslich in Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe.

Diphenylendisulfon $C_{12}H_8S_2O_4$. *D.* Durch Oxydation von Diphenylendisulfid mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE). — Säulen oder Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 325° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 440). Destillirt und sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und Benzol. Indifferent. Giebt, beim Glühen mit Natronkalk, Benzol und etwas Biphenyl.

Brenzkatechinsulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H$.

a. ***3-Sulfonsäure.*** *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Brenzkatechin mit 10 g koncentrirter Schwefelsäure (COUSIN, *Bl.* [3] 11, 103). — Sehr zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. — K.Ā. Seideglänzende Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b. ***4-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Schmelzen von 2,4-Phenoldisulfonsäure mit Aetzkali (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1260). — Krystallinisch, zerfließlich. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Säure und ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine äußerst intensive, tiefgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda, durch Blau und Violett in Roth übergeht. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natron entstehen Protokatechusäure und Brenzkatechin. — $Na.C_6H_5SO_5 + H_2O$. Prismen. — $K.C_6H_5SO_5$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol von 70% (Unterschied und Trennung von K_2SO_4), schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_6H_5SO_5)_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser.

Brenzkatechinschwefelsäuren $OH.C_6H_4.O.SO_2.OH$ und $C_6H_4(O.SO_3H)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Brenzkatechinkalium mit gepulvertem Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ entstehen die beiden Salze $C_6H_4(SO_4K)_2$ und $C_6H_5O(SO_4K)$, von denen nur das Letztere in absolutem Alkohol löslich ist (BAUMANN, *B.* 11, 1913). — $K.C_6H_5SO_5$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Brenzkatechin-3,5(?)-Disulfonsäure $C_6H_6S_2O_8 = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Bei ½stündigem Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Brenzkatechin mit 5 Thln. rauch. Schwefelsäure (mit 30%) (COUSIN, *Bl.* [3] 11, 104). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Kleine Prismen.

2. ***m-Dioxybenzol, Resorcin.*** *B.* Beim Schmelzen von m-Jodphenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322), von p- oder m-Benzoldisulfonsäure (GARRICK, *Z.* 1869, 551; BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1483) mit Kali. Aus m-Aminophenol und salpetriger Säure (BANTLIN, *B.* 11, 2101). Infolge molekularer Umlagerung entsteht Resorcin auch beim Schmelzen von p-Chlorbenzolsulfonsäure (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* 6, 376), von Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 301), von p-, o- (und m-) Bromphenol (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1177; 8, 362) mit Kali. p-Bromphenol liefert hierbei nur Resorcin, m- und o-Bromphenol liefern daneben noch Brenzkatechin. Resorcin entsteht ferner: beim Schmelzen von Phenol mit Natron (neben Brenzkatechin und Phloroglucin) (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 420), von Galbanumharz, Ammoniakgummiharz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 354). Asa foetida (HL., B., *A.* 138, 63), Acaroïdharz, Sagapenum (HL., B., *A.* 139, 78) mit Aetzkali. Bei der trockenen Destillation von Brasilienholzextrakt (KOPP, *B.* 6, 447). Beim Schmelzen von Sappanholzextrakt mit Natron (SCHREDER, *B.* 5, 572). — *D.* Man schmilzt m-Benzoldisulfonsäure mit Aetzkali oder mit Natron. Mit Kali erfolgt die Umwandlung rascher und bei niederer Temperatur (235—270°) (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 319).

Darstellung im Groſsen: BINDSCHEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1137; SCHOOP, *Zeitschr. f. chem. Ind.* 1887 (2), 1; MÜHLHÄUSER, *D.* 263, 154.

Nadeln (aus Benzol). Krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder Aether in Tafeln oder kurzen, dicken Säulen des rhombischen Systems (GROTH, *J.* 1870, 2). Schmelzp.: 110° (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1178), 119° (CALDERON, *Bl.* 29, 234). Siedep.: 276,5° (CALDERON). Spec. Gew. = 1,2728 bei 0°, = 1,2717 bei 15°, = 1,1923 bei 118°, = 1,1435 bei 178° (C.). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,17953—0,0₃82.(t—110,2) (R. SCHIFF, *A.* 223, 264). Mol. Verbrennungswärme = 683,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Neutralisationswärme: WERNER, *Ж.* 18, 27; FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 69. Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* 43, 543. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 86,4 Thle., von 12,5° 147,3 Thle., von 30° 228,6 Thle. Resorcin (CALDERON, *Bl.* 29, 234). Spec. Gew. der wässerigen Resorcinlösung: CALDERON, *J.* 1877, 46. Resorcin löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether; es ist unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Schmeckt intensiv süſs. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Beim Eintragen von Natriumamalgam, im CO_2-Strom, in eine siedende wässerige Lösung von Resorcin entsteht Dihydroresorcin. Beim Schmelzen von Resorcin mit Natron entsteht Phloroglucin und daneben etwas Brenzkatechin und Diresorcin $C_{12}H_6(OH)_4$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 504). Liefert mit salpetriger Säure Resazoïn (S. 931). PCl_3 erzeugt die Verbindung $C_6H_4Cl_4P_2O_2$ und $POCl_3$ die Verbindung $C_6H_4Cl_4P_2O_4$. Beim Erwärmen mit einem Gemisch aus 3 Vol. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) entsteht eine kantharidengrünglänzende Verbindung $C_{36}H_{25}BrN_2O_{10}$, die sich in Alkohol mit rother und in Natronlauge mit blauer Farbe löst (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1873). Giebt, beim Behandeln mit Aetzkali und Chlorameisensäureester, Mono- und Diäthylresorcinäther (CUSTER, *B.* 13, 697). Durch Behandeln von Resorcin (oder Resorcinäthern) mit Säuren (oder Säurechloriden) und wasserentziehenden Mitteln ($ZnCl_2$, H_2SO_4) entstehen Oxyketone, resp. Säureanhydride. $CH_3.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. — $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO + 2H_2O$. Mit Essigsäure und $ZnCl_2$ entsteht bei 145° Resacetophenon $C_2H_3O.C_6H_3(OH)_2$; erhitzt man stärker, so wird Resaceteïn, neben wenig Acetfluoresceïn, gebildet. Aus Resorcin und Acetessigäther (oder Citronensäure) entsteht, in Gegenwart von etwas H_2SO_4, Resocyanin (s. Säure $C_{10}H_{10}O_4$). Beim Erhitzen von (1 Mol.) Weinsäure mit (2 Mol.) Resorcin und (1%) Vitriolöl auf 165° entsteht Resorcintartreïn, ein dunkelolivengrün schimmerndes Pulver, das sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst; die Lösung zeigt eine äuſserst starke Fluorescenz, wie Resorcinphtaleïn. In Alkohol löst sich der Körper leicht, schwierig in heiſsem Wasser (FRAUDE, *B.* 14, 2558). Trägt man bei 200° getrocknetes Natriumäthylat in ein Gemisch aus Resorcin und Diäthyloxalat ein, so entsteht ein Körper $C_{14}H_{10}O_6$, der bei 253—256° unter Zersetzung schmilzt und mit Essigsäureanhydrid ein bei 125—127° schmelzendes Acetylderivat liefert (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 510). Beim Kochen von Resorcin mit Natronlauge und Schwefel resultirt ein Körper $C_6H_4O_2S_2$ (s. S. 934). Beim Erhitzen von 2 Thln. Resorcin mit 1 Thl. Nitrobenzol und 20 Thln. Vitriolöl auf 150° entstehen mehrere Farbstoffe. Die wässerige Lösung des Produktes wird auf Zusatz der kleinsten Menge NH_3 fuchsinroth gefärbt und fluorescirt zinnoberroth (äuſserst empfindliche Reaktion auf Basen) (BRUNNER, *B.* 15, 174). Beim Erhitzen von Resorcin mit Harnstoff auf 250° wird Cyanursäuredioxyphenylenäther (S. 918) gebildet. Beim Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak auf 200° entsteht m-Dioxydiphenylamin $NH(C_6H_4.OH)_2$ und bei 280° m-Phenylendiamin. Beim Erhitzen mit Chlorcalciumanilin auf 260—280° geht Resorcin glatt in m-Phenylaminophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ über (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2345). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BAEYER, *B.* 19, 163). Resorcin und Oxalsäure s. S. 936. Resorcin und Aldehyde siehe Bd. I, S. 910. Resorcin verbindet sich, in Gegenwart von HCl, mit Aceton zu Acetonresorcin $(CH_3)_2.C(O.C_6H_4.OH)_2$. Blauer Farbstoff (Lakmoïd) aus Resorcin und $NaNO_2$: TRAUB, HOCK, *B.* 17, 2615. Lakmoïd entsteht auch aus Resorcin, NH_3 und etwas H_2O_2 (WURSTER, *B.* 20, 2938).

Reaktionen. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette, ins Schwärzliche ziehende Färbung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 354). — Man erhitzt Resorcin mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid einige Minuten lang bis nahe zum Kochen des Anhydrids. Es entsteht eine gelbrothe Schmelze, welche, in verdünnter Natronlauge gelöst, eine grüne Fluorescenz zeigt (Bildung von Fluoresceïn). (Höchst empfindliche Probe auf Resorcin. BAEYER, *A.* 183, 8). — Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine wässerige Resorcinlösung scheidet sich sehr bald nadelförmiges Tribromresorcin breiartig ab. — Man verestzt eine ätherische Resorcinlösung mit einigen Tropfen salpetrige Säure haltiger Salpetersäure, lässt 24 Stunden stehen und übergieſst dann die ausgeschiedenen braunrothen Krystalle von Resazoïn mit Ammoniak. Die Krystalle lösen sich mit blauvioletter Farbe

(WESELSKY, *A.* 162, 276), oder: man trägt in Vitriolöl etwas zerriebenes Natriumnitrit und dann Resorcin ein, erwärmt kurze Zeit, auf dem Wasserbade, giefst hierauf in Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Fuselöl aus. Dieses färbt sich carmoisinroth und fluorescirt zinnoberroth (BINDSCHEDLER, *M.* 5, 168). — Man befeuchtet ein (im Reagenzglase befindliches) Gemisch von KNO_2, $KHSO_4$ und Gyps mit Wasser, giebt die Resorcinlösung hinzu und erwärmt: die Flüssigkeit wird chromgrün, und im oberen Theile des Rohres setzen sich fuchsinrothe Tropfen an (BORNTRÄGER, *Fr.* 29, 573). — Aehnlich, wie bei Phenol (GUARESCHI, *G.* 3, 402), färbt sich eine mit $CHCl_3$ versetzte Lösung von Resorcin in Kalilauge, beim Erwärmen, roth (REUTHER, *Fr.* 30, 718).

Quantitative Bestimmung. Man versetzt mit titrirtem Bromwasser und bestimmt das überschüssige Brom durch KJ und $Na_2S_2O_3$. Verfahren wie bei der Bestimmung von Phenol (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 322).

Verbindungen des Resorcins mit Basen. Resorcin wird durch Bleizucker nicht gefällt (Unterschied von Brenzkatechin). — $C_6H_6O_2.NH_3$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Resorcin in absolutem Aether (MALIN, *A.* 138, 80). Krystalle. Zerfliefst an der Luft und färbt sich grün, dann indigoblau. Bleibt eine mit überschüssigem Ammoniak und Soda versetzte Resorcinlösung einige Tage an der Luft stehen, so entsteht ein orceïnartiger Körper, der aus der Lösung, durch Säuren, in rothbraunen, metallglänzenden Flocken gefällt wird. — $Na.C_6H_5O_2$ und $Na_2.C_6H_4O_2$. Lösungs- und Bildungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 69. — $Al_2Cl_4.C_6H_4O_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 Thln. $AlCl_3$ in eine kochende Lösung von 1 Thl. Resorcin in 8 bis 10 Thln. CS_2 (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2934). — Dickes, rothbraunes Oel. Ziemlich leicht löslich in heifsem CS_2. Wird von Wasser heftig zersetzt in Resorcin und Aluminiumoxychlorid.

Verbindung mit Hexamethylenamin $C_6H_6O_2.C_6H_{12}N_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 190—200°, ohne zu schmelzen (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 281).

Methyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus Resorcin, (1 Mol.) Aetzkali und (1 Mol.) methylschwefelsaurem Kalium bei 160° (HABERMANN, *B.* 10, 868). Wird leichter dargestellt aus Resorcin, Holzgeist, (1 Mol.) Natrium und CH_3J (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2362). — *D.* Man erhitzt ein Gemisch aus gleichen Molekülen Resorcin, Holzgeist und $KHSO_4$ 10 Stunden lang auf 180° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 151). — Flüssig. Wird bei —17,5° zähflüssig. Siedep.: 243—244°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwerer als Wasser. Nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Löslich in 10procentiger Natronlauge (Trennung von Dimethyläther). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Monomethyläthers mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure entstehen zwei Farbstoffe und zwei isomere Nitroresorcinmonomethyläther.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *B.* Wie der Monomethyläther (HABERMANN). — Erstarrt nicht bei —17,5°. Siedep.: 214—215° bei 759,4 mm; spec. Gew. = 1,0803 bei 0°/4°; 1,0317 bei 55,8°/4°; 1,0104 bei 79,2°/4°; 0,9566 bei 135,5°/4°; 0,8752 bei 215°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 562). Mol. Verbrennungswärme = 1022,97 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 27). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt, in ätherischer Lösung, mit salpetriger Salpetersäure behandelt, dieselben zwei Nitroresorcinmonomethyläther wie Resorcinmonomethyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. Lange, schiefe Prismen; Schmelzp.: 12,4°; Siedep.: 234,4—235,2° (kor.) bei 756 mm (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 301; vgl. BARTH, *B.* 11, 1569; *J.* 1872, 546; PUKALL, *B.* 20, 1141). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Mit Isoamylnitrit und HCl oder mit salpetriger Schwefelsäure entsteht 4-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Methyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther, $C_2H_5.KSO_4$ und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* 5, 489). — Flüssig. Siedep.: 216°.

Triäthylresorcinäthyläther $C_{14}H_{22}O_2 = C_{12}H_{17}O.OC_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem und wiederholtem Kochen von Resorcin mit KOH, C_2H_5J (und Alkohol) (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 298). — Flüssig. Siedep.: 160—169° bei 14—20 mm. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Bei zweistündigem Kochen mit HCl (von 20%) entsteht daraus **Triäthylresorcin** $C_{12}H_{18}O_2$, das (aus verdünntem Alkohol) in Nadeln krystallisirt, bei 183—185° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn löst. Es liefert ein **Acetylderivat** $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{17}O_2.C_2H_3O$, das (aus Ligroïn) in monoklinen (KÖCHLIN, *M.* 11, 309) Prismen krystallisirt, bei 63—65° schmilzt.

Methylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_3H_7$. *B.* Aus $CH_3O.C_6H_4.OH$, $C_3H_7.KSO_4$ und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* 5, 489). — Flüssig. Siedep.: 226°.

Dipropyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(OC_3H_7)_2$. Siedep.: 251° (KARIOF, *B.* 13, 1677).

Methylisobutyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OCH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus $CH_3O.C_6H_4.OH$, $C_4H_9.KSO_4$ und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* 5, 490). — Flüssig. Siedepunkt: 234°.

Methylisoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OCH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus $CH_3O.C_6H_4.OH$, $C_5H_{11}.KSO_4$ und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* 5, 490). — Flüssig. Siedep.: 236—237°.

Diisoamyläther $C_{16}H_{26}O_2 = C_6H_4(OC_5H_{11})_2$. Schmelzp.: 47°; Brechungsvermögen: COSTA, *G.* 19, 496.

Bis-Trichlorvinyläther $C_{10}H_4Cl_6O_2 = C_6H_4(OCCl:CCl_2)_2$. *B.* Aus Resorcindiacetat und PCl_5 (MICHAEL, *Am.* 9, 210). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 53—54°.

Orthoessigsäureäther $C_{20}H_{18}O_6 = CH_3.C(O.C_6H_4.OH)_3$. *B.* Bei einwöchentlichem Kochen einer wässerigen Lösung von (3 Mol.) Resorcin, (3 Mol.) NaOH und (1 Mol.) $CH_3.CCl_3$ (HEIBER, *B.* 24, 3684). — Eigelb. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 155—159°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Benzol.

2,4-Tetranitrodiphenylresorcin $C_{18}H_{10}N_4O_{10} = C_6H_4[OC_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Beim Stehen der alkoholischen Lösung von Resorcin, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* 24, 3586). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 184°. Sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Anilin entsteht 2,4-Dinitrodiphenylamin.

Pentanitrodiphenylresorcin $C_{18}H_9N_5O_{12} = C_{18}H_9O_2(NO_2)_5$. *B.* Aus Tetranitrodiphenylresorcin und rauchender Salpetersäure in der Kälte (NIETKI, SCHÜNDELEN, *B.* 24, 3587). — Schmelzp.: 68°. Beim Kochen mit Anilin entsteht 2,4-Dinitrodiphenylamin.

Hexanitrodiphenylresorcin $C_{18}H_8N_6O_{14} = C_{18}H_8O_2(NO_2)_6$. *B.* Aus Tetranitrodiphenylresorcin und Salpeterschwefelsäure in der Wärme (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* 24, 3587). — Schmelzp.: 220°. Beim Kochen mit Anilin entsteht 2,4-Dinitrodiphenylamin.

Resorcinäther $C_{12}H_{10}O_3 = O.(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit koncentrirter Schwefelsäure im Rohr (BARTH, *A.* 164, 122); beim Behandeln von Resorcin mit rauchender Schwefelsäure (KOPP, *B.* 6, 447; ANNAHEIM, *B.* 10, 976) oder mit Kohlensäure und Natrium (BÖTTINGER, *B.* 9, 182; BARTH, *B.* 9, 308). Beim Erhitzen von Resorcindisulfonsäure mit (2 Mol.) Resorcin auf 190° (HAZURA, JULIUS, *M.* 5, 191). Beim Erhitzen von Phenanthrendisulfonsäure mit Resorcin auf 200° (HAZURA, JULIUS; vgl. E. FISCHER, *B.* 13, 317). — *D.* Man erhitzt einige Stunden lang je 20 g Resorcin mit 25 g rauch. Salzsäure, im Rohr, auf 180°. Das ausgeschiedene Harz wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und in Alkohol (von 96%) gelöst. Durch alkoholische Bleizuckerlösung wird nun der Resorcinäther gefällt, während ein anderer Körper $C_{24}H_{18}O_5$ gelöst bleibt. Die Bleiverbindung des Resorcinäthers zerlegt man durch Lösung in Eisessig und Fällen mit Salzsäure oder durch Uebergießen mit Alkohol und Einleiten von Schwefelwasserstoff (BARTH, WEIDEL, *B.* 10, 1464). — Braunrothes, amorphes Pulver, das beim Drücken einen grünen Metallglanz annimmt. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol. Unzersetzt löslich in koncentrirter Schwefelsäure. Löslich in Natronlauge mit tief dunkelrother Farbe. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Resorcin übergeführt. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure wird Isophtalsäure gebildet.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_5 = C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_3$. *B.* Aus Resorcinäther und Acetylchlorid bei 100° (BARTH, WEIDEL). — Dunkelbraunroth. Löslich in Alkalien mit rothvioletter Farbe.

Tetrabromresorcinäther $C_{12}H_6Br_4O_3$. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Resorcinäther mit Brom (BARTH, WEIDEL). — Rothbraunes Pulver, löslich in Alkohol und Alkalien.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_5 = 4C_6H_6O_2 - 3H_2O$. *B.* und *D.* Siehe Resorcinäther (BARTH, WEIDEL, *B.* 10, 1469). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin. Wird von Salpetersäure zu Isophtalsäure oxydirt.

Diacetat $C_{28}H_{22}O_7 = C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2O_5$. Zimmtbraunes Pulver (B., W.). Kaum löslich in Alkalien, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Hexabromderivat $C_{24}H_{12}Br_6O_5$. Hellrothes Pulver, schwer löslich in Alkalien, leicht in Alkohol und Eisessig (BR., W.).

Resorcin-bis-Chlorphosphin $C_6H_4Cl_4P_2O_2 = C_6H_4(O.PCl_2)_2$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von 25 g Resorcin mit 250 g PCl_3 (KNAUER, *B.* 27, 2566). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Flüssig; raucht an der Luft. Siedep.: 240° bei 56 mm; spec. Gew. = 1,5696 bei 18°. Wird von Wasser leicht in Resorcin und H_3PO_3 zersetzt.

Resorcin-bis-Oxychlorphosphin $C_6H_4Cl_4P_2O_4 = C_6H_4(O.POCl_2)_2$. *B.* Bei zwölfstündigem Kochen von 40 g Resorcin mit 160 g $POCl_3$ (KNAUER, *B.* 27, 2567). Man destillirt das Produkt im Vakuum. — Oel. Siedep.: 216° bei 75 mm; 263° bei 115 mm; spec. Gew. = 1,643 bei 15°. Raucht stark an der Luft. Wird von Wasser in Resorcin, HCl und H_3PO_4 zerlegt. Mit Alkohol entsteht der Ester $C_{14}H_{24}P_2O_8$.

Resorcinphosphinsäuretetraäthylester $C_{14}H_{24}P_2O_8 = C_6H_4[PO_2(OC_2H_5)_2]_2$. B. Beim Eintröpfeln von Resorcin-bis-Oxychlorphosphin in Alkohol (KNAUER). Man verdunstet die Lösung im Vakuum, über Natronkalk und H_2SO_4. — Syrup. Nicht flüchtig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Resorcin, Alkohol und H_3PO_4.

Resorcindiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Resorcin und Acetylchlorid (MALIN, *A.* 138, 78). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 273° bei 708 mm (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 149). Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 278° (i. D.) (TYPKE, *B.* 16, 552). Liefert mit PCl_5 den Aether $C_6H_4(OC_2Cl_3)_2$.

Methylätheracetat $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_3O$. *D.* Aus dem Methyläther und Essigsäureanhydrid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 152). — Flüssig. Siedep.: 254—256°.

Carbonat $C_7H_4O_3 = CO_3.C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von Resorcin mit $COCl_2$; entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von Resorcin, krystallisirter Cyanursäure und Chlorzink auf 200° (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 14, 1753). — Roth, amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol.

Resorcindikohlensäureäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Resorcinkalium mit Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* 226, 84; vgl. BENDER, *B.* 13, 697). — Dickes Oel. Siedep.: 298—302°; 258—260° bei 200—220 mm.

Carbamidsaures Resorcin $C_8H_8N_2O_4 = (NH_2.CO_2)_2C_6H_4$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Resorcin (GATTERMANN, *A.* 244, 45). — Nadeln. Schmelzp.: 194°.

Resorcinallophanat $C_8H_8N_2O_4 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in eine Lösung von Resorcin in absolutem Aether (TRAUBE, *B.* 22, 1579). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 120°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Phenylcarbamidsaures Resorcin $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_6H_4$. *B.* Aus Resorcin und Phenylcarbonimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2429). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Unlöslich in Ligroïn; leichter löslich in Alkohol, als in Aether und $CHCl_3$.

o-Tolylcarbamidsaures Resorcin $C_{22}H_{20}N_2O_4 = (CH_3.C_6H_4.NH.CO_2)_2C_6H_4$. *B.* Aus o-Tolylcarbonimid und Resorcin bei 120° (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1088). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°.

Cyanursäuredioxyphenylenäther $C_{30}H_{20}N_6O_8 + 6H_2O = \frac{(CN)_3.(O.C_6H_4.OH)_2}{(CN)_3.(O.C_6H_4.OH)_2}$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Harnstoff, im Kohlensäurestrome, auf 250° (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 13, 1619). — Olivenbraunes, amorphes Pulver. Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 360°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Resorcindiacetsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4.(O.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) Resorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Schwachgelbe, kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 193—193,5°. Giebt mit Brom ein Dibromderivat. — $Ag_2.C_{10}H_8O_6$.

Resorcinglyoxylsäure $C_{14}H_{12}O_6 = \frac{OH.C_6H_4.O}{OH.C_6H_4.O}\rangle CH.CO_2H$ (s. die Verbindung $C_8H_6O_3$ (s. u.). *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Glyoxylsäure mit Resorcin; beim Stehen einer Lösung von 100 g Resorcin in 1 l Wasser mit 50 g Chloralhydrat und 20 g $NaHSO_4$ (CAUSSE, *A. ch.* [7] 1, 107). — Seideglänzende Nadeln. Verliert bei 70—80° 1 Mol. H_2O. Zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol u. s. w.

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2.C_6H_4.O)_2.CH.CO_2H$. Krystalle. Schmilzt bei 252° zu einer rothen Flüssigkeit (CAUSSE).

Benzolsulfonsaures Resorcin $C_{18}H_{14}SO_6 = C_6H_4(O.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Resorcin (gelöst in verd. Natron) und Benzolsulfonsäurechlorid (GEORGESCU, *B.* 24, 417). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70°.

Resorcin und Aldehyde. **Verbindung** $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3.CH(O.C_6H_4.OH)_2$. *B.* In ein, auf dem Wasserbade erwärmtes, Gemisch aus 50 g Resorcin und 500 ccm 10procentiger

Schwefelsäure gießt man alle 5 Minuten je 5 ccm eines Gemisches aus 1 g Aldehyd (gelöst in dem 10—12fachen Volumen Wasser) und 9 g 10procentiger Schwefelsäure. Sowie 300 ccm Aldehydlösung verbraucht sind, und sich Krystalle ausscheiden, lässt man das Gemisch einige Tage stehen (CAUSSE, *A. ch.* [7] 1, 99). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen, dabei Resorcin entwickelnd. Unlöslich in Wasser, absolutem Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Alkohol, krystallisirt aber nicht unzersetzt aus. Geht bei 120° in ein rothes Pulver $C_{28}H_{26}O_7$ über, das, mit absolutem Aether in Berührung, sich in große, braune Krystalle umwandelt. Absorbirt, in alkoholischer Lösung, 2 Mol. NH_3. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_{14}O_4$ mit Kalilauge wird Resorcin abgespalten; auch beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 300° im Wasserstoffstrome wird Resorcin gebildet.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_{14}O_4$ mit Essigsäureanhydrid auf 100—140° (CAUSSE). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 282°.

Verbindung $C_8H_6O_3$ (vgl. Resorcinglyoxylsäure) (S. 918). *B.* Bei 12—24stündigem Kochen eines Gemisches von 5 Thln. Chloralhydrat, 10 Thln. Resorcin und 40 Thln. Wasser (MICHAEL, COMEY, *Am.* 5, 350). $C_6H_4(OH)_2 + 2CCl_3.CHO + H_2O = C_8H_6O_3 + CCl_3.CO_2H + 3HCl$. Der erhaltene Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Feine gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Etwas löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol oder Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird an der Luft blau. Leicht löslich in Alkalien; die Lösung bräunt sich augenblicklich an der Luft.

MICHAEL, RYDER (*Am.* 9, 136) geben dem Körper die Formel $C_{20}H_{18}O_8 = [(OH)_2.C_6H_3]_3C.CH(OH)_2$ und dem Acetylderivat die Formel $[(C_2H_3O_2)_2.C_6H_3]_3.C.CHO$. Von $KMnO_4$ und Eisessig wird dieses Acetylderivat in eine

Verbindung $C_{20}H_{16}O_8 = [(OH)_2.C_6H_3]_3.C.CO_2H$ umgewandelt, die (aus Essigsäure) in Prismen krystallisirt, bei 210° schmilzt und sich nicht in Wasser oder Alkohol löst.

Diacetat $C_{12}H_{10}O_5 = C_8H_4O_3(C_2H_3O)_2$. *D.* Aus der Verbindung $C_8H_6O_3$, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (MICHAEL, COMEY). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Dibenzoat $C_{22}H_{14}O_5 = C_8H_4O_3(C_7H_5O)_2$. Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (M., C.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Verbindungen von Resorcin mit Furfurol und Bittermandelöl: BAEYER, *B.* 5, 26.

Acetonresorcin $C_{15}H_{16}O_4 + H_2O = (CH_3)_2.C(O.C_6H_4.OH)_2 + H_2O$. *B.* Durch Schütteln von 50 g Resorcin mit 100 g Aceton und 50 g rauch. Salzsäure (CAUSSE, *Bl.* [3] 7, 564). — Mikroskopische Krystalle; die wasserfreie Verbindung krystallisirt in kleinen Prismen. Schmelzp.: 212—213°. Zerfällt, in der Hitze, unter Abspaltung von Resorcin und Aceton. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol und in absol. Aether. Löslich in Soda.

Phosphat $C_{15}H_{18}P_2O_{10} = C_{15}H_{14}O_4(H_2PO_3)_2$. Krystallpulver, erhalten aus Acetonresorcin und $POCl_3$ (CAUSSE).

Diacetat $C_{19}H_{20}O_6 = C_{15}H_{14}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 126° (CAUSSE).

Dibenzoat $C_{29}H_{24}O_6 = C_{15}H_{14}O_2(C_7H_5O_2)_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 115° (CAUSSE).

Resorcin und Zuckerarten. **Arabinoseresorcin** $C_{11}H_{14}O_6$. *B.* Man leitet in die gekühlte Lösung von 5 Thln. Arabinose und 3,7 Thln. Resorcin in 6 Thln. Wasser HCl-Gas ein (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* 27, 1356). Sobald sich Resorcin ausscheidet, erwärmt man auf 25°, kühlt wieder ab und setzt das Einleiten von HCl fort, bis die Lösung bei 10° gesättigt ist. Man lässt 15 Stunden lang, unterhalb 10° stehen und gießt in die 10fache Menge absol. Alkohols. Aus dem alkoholischen Filtrat kann, durch Zusatz von Aether, eine weitere Menge des Körpers gewonnen werden. — Amorphes Pulver. Verkohlt gegen 275°. Sehr leicht löslich in Wasser, äußerst schwer in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Liefert kein Phenylhydrazon. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt. FEHLING'sche Lösung erzeugt eine intensiv rothviolette Färbung.

Glykoseresorcin $C_{12}H_{16}O_7$. *B.* Beim Sättigen einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Glykose und 1,5 Mol. Resorcin mit HCl-Gas (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* 27, 1359). — Amorphes Pulver. Verd. HCl spaltet in der Wärme zum Theil in Resorcin und Glykose. FEHLING'sche Lösung erzeugt eine intensiv rothviolette Färbung.

Substitutionsprodukte des Resorcins. **Chlorresorcin** $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) SO_2Cl_2 in eine Lösung von (1 Mol.) Resorcin in der 3—4fachen Menge absoluten Aethers (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 89°. Siedep.: 255—256°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,

CS_2. Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Kochen.

Dimethyläther $C_8H_9ClO_2 = C_6H_3Cl(OCH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindimethyläther (HÖNIG, *B.* 11, 1039). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in kaltem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Dichlorresorcin $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. *B.* Beim Zusammenreiben von Resorcin mit (2 Mol.) $SO_2.Cl_2$ (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 328). Man reinigt das Produkt durch Sublimiren. — Lange, rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 77°; Siedep.: 249°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, CS_2. Zerfliefst im Aetherdampf. Färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 160° nicht angegriffen.

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *D.* Wie der Monochlorresorcindimethyläther (HÖNIG). — Gelbliches Oel. Färbt sich oberhalb 90° dunkler und zersetzt sich völlig bei 140°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig.

Trichlorresorcin $C_6HCl_3(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Resorcin mit überschüssigem Sulfurylchlorid auf 100°; beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Resorcinlösung (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 336). — *D.* Man leitet in eine Lösung von 100 g Resorcin in 250 ccm Eisessig einen raschen Chlosstrom, so dass die Lösung sich stark erwärmt, ohne zu sieden. Erstarrt eine herausgenommene Probe beim Herausnehmen, so giefst man die Lösung in eine Schale, lässt erkalten, saugt den Niederschlag möglichst gut ab und krystallisirt ihn dann aus heifsem Wasser um (BENEDIKT, *M.* 4, 224). Beim Uebergiefsen von Pentachlor-m-Diketo-R-Hexen (Bd. I, 1023) mit einer koncentrirten Kaliumdisulfitlösung (CLAASSEN, *B.* 11, 1441) oder mit $SnCl_2$-Lösung (ZINCKE, *B.* 23, 3776). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Sublimirt unter bedeutender Zersetzung. Giebt, bei der Oxydation mit einer alkoholischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, gelbe Krystalle $C_6H_2Cl_2O_3$ (?), die bei 60° schmelzen (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1307).

Diacetylderivat $C_{10}H_7Cl_3O_4 = C_6HCl_3(OC_2H_3O)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116° (ZINCKE).

Tetrachlorresorcin $C_6H_2Cl_4O_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hexachlorcyclohexendion (4,6) mit $SnCl_2$-Lösung (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2689). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dipropyläther $C_{12}H_{14}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_3H_7)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Resorcindipropyläther in Eisessig (KARIOF, *B.* 13, 1678). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Zersetzt sich bei 100°.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 145° (Z., F.).

4(?)-Bromresorcin $C_6H_5BrO_2 = C_6H_3Br(OH)_2$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von 1 Thl. Brom-2,4-Dioxybenzoësäure mit 50 Thln. Wasser (ZEHENTER, *M.* 8, 293). Man säuert die filtrirte Lösung stark mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit verd. Ammoniumcarbonat gewaschen und dann langsam verdunstet. Den krystallinischen Rückstand giefst man ab, löst ihn in Wasser, fällt durch ein paar Tropfen Bleiessig und entbleit das Filtrat durch H_2S. Die wässerige Lösung wird nun mit Aether ausgeschüttelt. — Warzen. Schmelzp.: 91°. Sublimirt nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Aether, weniger in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett und durch NH_3 grasgrün bis bläulich gefärbt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° entweicht alles Brom als HBr. Beim Kochen mit Pottaschelösung, unter Zusatz von etwas $SnCl_2$, entsteht 2,4-Dioxybenzoësäure.

Dipropyläther $C_{12}H_{17}BrO_2 = C_6H_3Br(OC_3H_7)_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindipropyläther (KARIOF, *B.* 13, 1679). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Dibromresorcin $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. a. ***3-Dibromresorcin*** $C_6H_4Br_2O_2 + H_2O$. *B.* Beim Vermischen von, in viel CS_2 vertheiltem, Resorcin mit einer Lösung von Brom in CS_2 (ZEHENTER, *M.* 8, 296). Man kühlt gut ab und setzt nur solange Brom hinzu, als noch rasch Entfärbung erfolgt. Dann wird rasch das unzersetzte Resorcin abfiltrirt. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110—112°. Sublimirt im Kohlensäurestrome bei 120—130° fast unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Kochen mit Pottaschelösung, unter Zusatz von etwas $SnCl_2$, entsteht 2,4-Dioxybenzoësäure.

Dimethyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von wenig überschüssigem Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindimethyläther (HÖNIG, *B.* 11,

1041). — Rhomische Krystalle. Schmelzp.: 137—138° (H.), 141° (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2365). Etwas schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindiäthyläther entstehen zwei Dibromderivate (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 303).

1. *α-Derivat.* Entsteht in überwiegender Menge. Lange, dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°.

2. *β-Derivat.* Nädelchen. Schmelzp.: 75—77°. Leichter löslich in Alkohol und Essigsäure als das α-Derivat.

b. *α-Dibromresorcin.* *B.* Entsteht, neben Dibrommonoresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5$, beim Erhitzen von Eosinkalium mit (20 Thln.) 50procentiger Natronlauge auf 140°. Aus der alkalischen Lösung wird, durch verdünnte Salzsäure, das Phtaleïn gefällt und aus dem Filtrat, durch Aether, das Dibromresorcin ausgezogen (BAEYER, *A.* 183, 57; HOFMANN, *B.* 8, 64). $C_{20}H_8Br_4O_5$ (Eosin) + $2H_2O = C_{14}H_8Br_2O_5 + C_6H_4Br_2O_2$. — Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 93—93°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Leicht löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid vorübergehend eine violette, bald schmutzig werdende Färbung.

c. *β-Dibromresorcin.* *B.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Dibrom-2,4-Dioxybenzoësäure mit 30 Thln. Wasser (ZEHENTER, *M.* 2, 478). Man neutralisirt die Lösung mit Ammoniumcarbonat und schüttelt sie dann mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82—85°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die bald verschwindet, und dann einen rothbraunen Niederschlag. Wird durch Bleizucker gefällt.

Dibromresorcindiacetsäure $C_{10}H_8Br_2O_6 = C_6H_2Br_2(O.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wässerige Lösung von Resorcindiacetsäure (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Nadeln; schmilzt bei 249—250° unter Bräunung.

Tribromresorcin $C_6H_3Br_3O_2 + xH_2O = C_6HBr_3(OH)_2 + xH_2O$. *B.* Aus Resorcin und Bromwasser (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 357). — *D.* Man vermischt die Lösungen von 50 g Resorcin in 2 l Wasser und von 72 ccm Brom in 1 l roher Salpetersäure und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. Oder: man tröpfelt (2 Atome) Brom in eine Lösung von 1 Thl. Resorcin in 5 Thln. Eisessig (BENEDIKT, *M.* 4, 227). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 111° (BENEDIKT, *B.* 11, 2168). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Methyläther $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3O.C_6HBr_3.OH$. *D.* Durch Bromiren von Resorcinmethyläther in eisessigsaurer Lösung (BENEDIKT, *M.* 1, 368). — Schmelzp.: 99° (B.), 104° (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2364).

Acetat $C_8H_5Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.C_2H_3O_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Resorcindiacetat mit Bromwasser (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). — Kleine Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 114°.

Diacetat $C_{10}H_7Br_3O_4 = C_6HBr_3(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Pentabromresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* 11, 1439). — Nadeln. Schmelzp.: 108°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Tetrabromresorcin $C_6H_2Br_4O_2 = C_6Br_4(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Pentabromresorcin mit koncentrirter Schwefelsäure (CLAASSEN, *B.* 11, 1440). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 163° (C.); 167° (BENEDIKT, *M.* 1, 366). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser.

Diacetat $C_{10}H_6Br_4O_4 = C_6Br_4(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN). — Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Carbonat $C_7Br_4O_3 = CO_3.C_6Br_4$. *D.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Resorcincarbonat mit Brom (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 14, 1753). — Hellrothe Flocken. Leicht löslich in Aether.

Pentabromresorcin $C_6HBr_5O_2$. *B.* Beim Eintragen einer koncentrirten wässerigen Resorcinlösung in, mit Wasser übergossenes, überschüssiges Brom (STENHOUSE, *A.* 163, 184). — Grofse, tetragonale Krystalle (aus CS_2) (RAMMELSBERG, *A.* 169, 256). Schmelzp.: 113.5°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung scheidet aus KJ Jod ab und giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Jodsilber. Zerfällt bei 160° glatt in Brom und Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$ (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 256); bei 130° hinterbleibt $(C_6HBr_3O_2)_x$. Wird von Jodwasserstoffsäure in Tribromresorcin übergeführt (ST.); ebenso durch H_2S, $SnCl_2$ und beim Erwärmen mit absolutem Alkohol (BENEDIKT, *M.* 1, 351). Dieselbe Reduktion erfolgt durch Aldehyd in der Kälte oder beim Kochen mit Ameisensäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Tribrom. resorcindiacetat gebildet. Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht Tetra-

bromresorcin. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt Zersetzung und Bildung von Bromoform ein. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Tribromresorcin und dann Resorcin gebildet. Beim Erwärmen mit Anlilin erhält man Tribromanilin und Tribromresorcin. Beim Zusammenschmelzen mit Phenol entstehen Tribromphenol und Tribromresorcin (BENEDIKT, *B.* 11, 2168).

Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pentabromresorcin auf 160° oder beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Silbernitrat (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 261). — Orangegelbe, kleine Nadeln. Zersetzt sich bei 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht mit Brom. Verliert bei 220—230° Brom unter Hinterlassung eines amorphen, in Aether leicht löslichen Körpers $C_{12}H_2Br_4O_4$ (BENEDIKT, *M.* 1, 350). Lässt sich nicht in Tribromresorcin überführen. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromdiresorcin $C_{12}H_2Br_4(OH)_4$ reducirt (BENEDIKT, *B.* 11, 2170).

Hexabromresorcin $C_6Br_6O_2$. *D.* Aus Tetrabromresorcin und Brom, wie bei Hexabromphenol (BENEDIKT, *M.* 1, 366). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 136°; spec. Gew. = 3,188 bei 16,5°. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromresorcin reducirt.

Chlordibromresorcin $C_6H_3ClBr_2O_2 = C_6HClBr_2(OH)_2$. a. ***α-Verbindung.*** *B.* Aus Monochlorresorcin und Bromwasser bei 80° (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 325). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser.

b. ***β-Verbindung.*** *B.* Beim Erwärmen von Dichlortribromresorcin mit $NaHSO_3$ (BENEDIKT, *M.* 4, 227). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 86°.

Dichlorbromresorcin $C_6H_3Cl_2BrO_2 = C_6HCl_2Br(OH)_2$. *B.* Aus Dichlorresorcin und Bromwasser (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 330). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser.

Dichlortribromresorcin $C_6HCl_2Br_3O_2$. *D.* Man leitet Chlor in Tribromresorcin, das mit wässeriger Salzsäure übergossen ist, bis der anfangs voluminöse Niederschlag pulverig geworden ist, bläst dann Luft hindurch und krystallisirt den Niederschlag zweimal aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *M.* 4, 227). — Kleine, gelbe Krystalle, die unzersetzt schmelzen. Wird von $NaHSO_3$ in Chlordibromresorcin umgewandelt. Verliert bei 175° 2 At. Brom und hinterlässt Dichloroxydichlordibromphenochinon $C_{12}H_2Cl_4Br_2O_4$, das aus $CHCl_3$ krystallisirt, sich in Aether nicht löst und oberhalb 200° unter Zersetzung schmilzt. Bei 220—230° verliert dieser Körper 2 Atome Brom. Von Sn + HCl wird er zu Dichlordibromtetraoxybiphenyl $(OH)_2C_6HClBr.C_6HClBr(OH)_2$ reducirt, das aus Eisessig krystallisirt und bei 265° unter Zersetzung schmilzt.

Trichlordibromresorcin $C_6HCl_3Br_2O_2$. *D.* Man vertheilt Trichlorresorcin in wässeriger Salzsäure, fügt überschüssiges Bromwasser hinzu und krystallisirt den Niederschlag zweimal aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *M.* 4, 225; vgl. STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1308). — Kleine, gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 100°. Verliert bei 130—140° 2 Atome Brom. Wird von $NaHSO_3$ oder von Sn + HCl in Trichlorresorcin zurückverwandelt.

Monojodresorcin $C_6H_5JO_2 = C_6H_3J(OH)_2$. *D.* Man versetzt die Lösung von 10 Thln. Resorcin und 24 Thln. Jod in 60 Thln. Aether, nach und nach, mit 110 Thln. Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* 171, 311). — Rhomboëdrische Prismen. Schmelzp.: 67°.

Trijodresorcin $C_6H_3J_3O_2$. a. ***α-Verbindung*** $C_6HJ_3(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Resorcinlösung mit Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 9, 1752). Beim Eintragen einer wässerigen Lösung von 2 Thln. Resorcin in eine Lösung von 3 Thln. Kaliumjodat in Wasser, der man vorher eine Lösung von 12 Thln. Jod in Jodkalium zugesetzt hat (CLAASSEN, *B.* 11, 1442). Man löst (1 Mol.) Resorcin in Wasser, giebt (6—7 Mol.) KJ hinzu, macht mit Alkali alkalisch, verdünnt stark und setzt die theoretische Menge Chlorkalklösung und dann HCl hinzu (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 324). Das gefällte Trijodresorcin wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 145° (M., N.). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Trinitroresorcin.

Diacetat $C_{10}H_7J_3O_4 = C_6HJ_3(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Trijodresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN). — Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***Dijodresorcinjod.*** *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Resorcinlösung mit einer Lösung von Jod (in KJ) entsteht ein violettrother Niederschlag $OK.C_6H_2J_2.OJ$ (MESSINGER, VORTMANN, *B.* 22, 2320); Säuren scheiden daraus das freie Dijodresorcinjod ab, das sich in Alkohol und Aether leicht löst.

4-Nitrosoresorcin $C_6H_5NO_3 + H_2O = C_6H_3(NO)(OH)_2 + H_2O$. *D.* Zu einer Lösung von 1 Thl. Resorcin in 5—10 Thln. Alkohol fügt man (1 Mol.) Natronlauge und dann, unter Abkühlen, allmählich (1 Mol.) Isoamylnitrit. Sowie der gebildete Niederschlag von Nitrosoresorcinsalz sich nicht mehr vermehrt, wird er abfiltrirt, mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und bei 35° getrocknet. Man löst ihn in wenig Wasser und setzt verd. H_2SO_4 in geringem Ueberschusse hinzu. Das im Filtrat vom ursprünglichen Niederschlage enthaltene Nitrosoresorcin gewinnt man durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether (Fèvre, *Bl.* 39, 585). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 112°, wird bei 148° ganz schwarz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Aether und Eisessig, unlöslich in Benzol und CS_2. Wird von salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol oder Aether, in Dinitroresorcin übergeführt; mit Salpetersäure entsteht Trinitroresorcin. Alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt zu 4-Nitroresorcin. Wird von $SnCl_2$ zu Aminoresorcin reducirt. Liefert, beim Vermischen mit Resorcin und Vitriolöl, Resorufin (S. 932). Liefert mit Anilinacetat die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (S. 933). Eisenoxydulsalze bewirken in neutralen Lösungen von Nitrosoresorcin eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet. Färbt gebeizte Zeuge. Verhält sich wie eine einbasische Säure.

Salze: Fèvre. — $NH_4.C_6H_4NO_3 + 2H_2O$. Rother, flockiger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.C_6H_4NO_3$. *D.* Man mischt (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Resorcin in möglichst koncentrirter alkoholischer Lösung und gießt, unter beständigem Rühren, (1 Mol.) Isoamylnitrit hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird zerrieben und mit Aether gewaschen (Walker, *B.* 17, 401). — Kleine, rothe Nadeln (aus Aceton). — $K.C_6H_4NO_3 + H_2O$. Kleine Prismen (bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung). Scheidet sich aus der Lösung in Aceton als gelbes Pulver ab. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Pb(C_6H_4NO_3)_2$. Rother, amorpher Niederschlag. — $Ag.C_6H_4NO_3$. Feine, braune Nadeln.

Nebenprodukte der Darstellung von Nitrosoresorcin. **Farbstoff** $C_{18}H_{15}NO_6$. *D.* Die Waschwässer von der Darstellung des Nitrosoresorcins (aus Mononatriumresorcin, Isoamylnitrit und verdünnter Schwefelsäure) scheiden, beim Stehen, Krusten ab, die man in NH_3 löst, daraus mit HCl ausfällt und dann mit Aether behandelt. Hierbei löst sich der Farbstoff $C_{18}H_{15}NO_6$; ungelöst bleibt ein **Farbstoff**, der sich in Alkalien mit schmutzig violetter Farbe löst (Brunner, Robert, *B.* 18, 374). — Kantharidengrüne Masse, löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe und rehbrauner Fluorescenz.

3-Aethyläther $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO).OH$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther (Aronheim, *B.* 12, 31). — *D.* Eine Lösung von 1 Thl. Resorcindiäthyläther und 1 Thl. Isoamylnitrit in 5 Thln. Alkohol wird mit 10 Thln. einer eiskalten Mischung gleicher Volume Alkohol und Salzsäure vermischt und, nach einigen Stunden der Niederschlag abfiltrirt (Weselsky, Benedikt, *M.* 1, 896). Darstellung nach Kraus: *M.* 12, 371. — Dünne Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne vorher zu schmelzen.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_6H_3(NO)(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Monoäthyläther, beim Auflösen von 1 Thl. Resorcindiäthyläther in 10 Thln. Eisessig, Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas und Hinzufügen von (2 Mol.) KNO_2, unter Abkühlen (Kraus, *M.* 12, 373). Wird von Monoäthyläther durch Kalilauge getrennt. — Krystalle. Unlöslich in Kali. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol.

2,4-Dinitrosoresorcin $C_6H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$. *B.* In eine fast auf 0° abgekühlte Lösung von (1 Mol.) Resorcin in der 50fachen Menge Wasser giebt man (2 Mol.) Essigsäure und dann (2 Mol.) gelöstes Kaliumnitrit hinzu. Nach 1/4 Stunde gießt man die Masse in (2 Mol.) verdünnte Schwefelsäure, filtrirt nach 1 Stunde ab und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol (von 50%) um (Fitz, *B.* 8, 631). — Gelblichgraue oder gelblichbraune Blättchen. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (Kostanecki, *B.* 22, 1345). Verpufft bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Wird schon von verdünnter, kalter Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Dichinoyltetroxim $C_6H_6N_4O_4$. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Diaminoresorcin. Ziemlich starke Säure. Wird als Solidgrün oder Chlorine in der Färberei benutzt. — $NH_4.C_6H_3N_2O_4$. — $Na.C_6H_3N_2O_4$. *D.* Man löst Dinitroresorcin in Natronlauge und leitet in die Lösung längere Zeit CO_2 ein. — Schwer lösliches, dunkelgrünes Krystallpulver. — Auch das saure Kaliumsalz krystallisirt, alle anderen Salze sind amorph.

1,2,3,4-Dichinoyltetroximanhydrid $C_6H_2N_4O_2 = C_6H_2\left[\left\langle{N \atop N}\right\rangle O\right]_2$. *B.* Dinitrosoresorcin verbindet sich mit Hydroxylamin zu Dichinoyltetroxim. Wird dieses mit Essig-

säureanhydrid gekocht, so entsteht das Anhydrid $C_6H_2N_4O_2$ (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* 20, 1610). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 61°.

Nitroresorcin $C_6H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen als Nebenprodukt, bei der Bereitung von Resazoïn, durch Behandeln einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure. — *D.* Die ätherischen Filtrate von der Darstellung des Resazoïns werden mit Kalilauge geschüttelt, die Kalilösung mit H_2SO_4 angesäuert und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei nur 2-Nitroresorcin überdestillirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 887).

a. ***2-Nitroresorcin.*** Orangerothe Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 85° (WESELSKY, BENEDIKT). Destillirbar. Riecht intensiv nach o-Nitrophenol.

b. ***4-Nitroresorcin.*** Entsteht auch beim Behandeln von 4-Nitrosoresorcin mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge (EHRLICH, *M.* 8, 426). — Citronengelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 115° (W., B.). Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Nitroresorcinsulfonsäure und Dinitroresorcinäther $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2O$. — $C_6H_3(NO_2)O_2.Ba + 5H_2O$. Orangerothe, trikline (?) Krystalle. — $[C_6H_3(NO_2)(OH)O]_2Ba + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in eine heifse, wässerige Lösung des neutralen Salzes. — Dunkelgoldgelbe, kleine Nadeln. — $[C_6H_4(NO_2)O_2]_2Ba + 2C_6H_3(NO_2)(OH)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

Methyläther $C_7H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. a. 1-Methyläther. *B.* Entsteht, neben dem 3-Monomethyläther und einem Farbstoffe, beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Resorcinmono- oder Dimethyläther mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT). Die ätherische Lösung wird mit Kalilauge geschüttelt, die Kalilösung mit H_2SO_4 übersättigt und die filtrirte saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasser. Hierbei geht nur der 1-Aether über. — Schmelzp.: 95°.

b. 3-Methyläther. Schmelzp.: 144° (W., B.).

Aethyläther $C_8H_9NO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).OH$. a. 1-Aethyläther. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Resorcinmono- oder -diäthyläther mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure; aus 4-Nitroresorcin mit Kali und $C_2H_5.SO_4K$ bei 140° (W., B.). — Schwefelgelbe, intensiv riechende Nadeln. Schmelzp.: 79°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

b. 3-Aethyläther. *B.* Entsteht wie der analoge Monomethyläther und auch beim Einleiten von salpetiger Säure in, mit Aether übergossenen, Nitrosoresorcinmonoäthyläther (W., B.). — Nadeln oder Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 131°.

4-Dinitroresorcinäther $C_{12}H_8N_2O_7 + H_2O = O[C_6H_3(NO_2).OH]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitroresorcin mit Vitriolöl (HAZURA, *M.* 4, 610). — *D.* Man löst je 1 g 4-Nitroresorcin in $2^1/_2$ ccm rauchender Schwefelsäure, giefst die Lösung sofort in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (HAZURA, JULIUS, *M.* 5, 188). — Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in hellrosarothen, wasserfreien Nadeln oder mit $1H_2O$ in braunrothen Warzen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. — $Ba(C_{12}H_7N_2O_7)_2 + 2H_2O$. Braungelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_6N_2O_7 + 5^1/_2H_2O$. Braungelbe, perlmutterglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Diacetat $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_3(NO_2).(OC_2H_3O)_2$. *B.* Aus 4-Nitroresorcin und Acetylchlorid (ERRERA, *G.* 15, 273). — Dünne, längliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90 bis 91°. Liefert (in ätherischer Lösung) mit Brom (und etwas Jod) Dibromnitroresorcin.

4-Nitroso-2-Nitroresorcin $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_2(NO,NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) 2-Nitroresorcin, (1 Mol.) Natronlauge (von $10^0/_0$) und (1 Mol.) Natriumnitrit in kalte, verd. Schwefelsäure (DE LA HARPE, REVERDIN, *B.* 21, 1405). — Nadeln (aus Alkohol). Verpufft heftig oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch $FeSO_4$ intensiv grün gefärbt.

Dinitroresorcin $C_6H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. a. ***(v)-2,4-Dinitroresorcin.*** *B.* Beim Behandeln von Dinitrosoresorcin mit salpetriger Säure (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 323) oder mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* 21, 3122) (Darstellung von 2,4-Dinitroresorcin). Beim Kochen von Dinitrodimethylaminophenol mit verdünnter Kalilauge (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 814). $N(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH + H_2O = NH(CH_3)_2 + C_6H_4N_2O_6$. Beim Kochen von 2,4-Dinitro-3-Aminophenol mit wässeriger Kalilauge (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 7, 98). — *D.* Man leitet salpetrige Saure (dargestellt aus As_2O_3 und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,40) in ein Gemisch von 1 Thl. Dinitrosoresorcin und 10 Thln. Aether ein, wäscht die Lösung mit Wasser, destillirt den meisten

Aether ab und lässt den Rest an der Luft verdunsten. Der Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Benedikt, Hübl). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 142°. Theilweise sublimirbar. Zerfliefst in Weingeist. Wird beim Erwärmen, selbst mit sehr verdünnter Salpetersäure, in Trinitroresorcin übergeführt.

Salze: Lippmann, Fleissner. — $K_2.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}$. Kleine, gelbe Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Hellrother Niederschlag.

Dimethyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1,3,5-Tribromdinitrobenzol mit Natriummethylat (Jackson, Warren, *Am.* 13, 179). — Krystallisirt (aus Aethylalkohol) mit 1 Mol. C_2H_6O in Nadeln; krystallisirt auch ohne Alkohol in monoklinen Prismen, die bei 167° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei zehn Minuten langem Kochen von 10 g s-Tribromdinitrobenzol mit 20 ccm Benzol und der Lösung von 1,7 g Natrium in 45 ccm absolutem Alkohol (Jackson, Warren). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°.

b. ***(s)-4,6-Dinitroresorcin.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel Tetranitrodiresorcin, beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässeriger Kalilauge, wird aber ausschliefslich gebildet beim Erwärmen dieses Körpers mit alkoholischer Kalilauge (Benedikt, Hübl). Beim Eintragen von Resorcindiacetat in das 4—5fache Volumen stark gekühlter, rauchender Salpetersäure entstehen Dinitroresorcin und Dinitroresorcindiacetat (Typke, *B.* 16, 552). Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und zerlegt ihn dann durch $^1/_2$stündiges Kochen mit Salzsäure (von 30%). Man krystallisirt das freie Dinitroresorcin erst aus viel siedendem Wasser und dann aus Essigäther um. — Glasglänzende, gelbliche Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 212,5° (T.); 214,5° (Schiaparelli, Abelli, *B.* 16, 872). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heifsem Eisessig, schwieriger in Benzol und Alkohol. Sublimirbar. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert, aber mit Salpeterschwefelsäure entsteht Strychninsäure.

Salze: Typke. — Das neutrale Ammoniaksalz krystallisirt in bläulichen Nadeln, die sich ziemlich schwer in Wasser lösen. — $Ba(C_6H_3N_2O_6)_2$. Goldgelbe Nädelchen. Explodirt in der Hitze. — $Ba.C_6H_2N_2O_6$. Karminrothe, glänzende Schuppen. Spurenweise löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem. — $Ag_2.C_6H_2N_2O_6$. Niederschlag, aus braunen Nadeln bestehend.

Dimethyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Resorcindimethyläther mit koncentrirter Salpetersäure und Ausschütteln der Lösung mit Aether (Hönig, *B.* 11, 1041). — Schwach rothbraune Kryställchen. Schmelzp.: 67°.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Nitrosoresorcinäthyläther in koncentrirter Salpetersäure (Aronheim, *B.* 12, 32). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter und mit intensiv gelber Farbe in heifsem.

Trinitroresorcin $C_6H_3N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. a. ***2,4,6-Trinitroresorcin, Styphninsäure.*** *B.* Bei längerer Einwirkung von rauch. Salpetersäure auf m-Nitrophenol (Bantlin, *B.* 11, 2101). Bei der Einwirkung von rauch. Salpetersäure auf β- oder γ-Trinitrophenol in der Wärme (Henriques, *A.* 215, 340). Beim Behandeln von Resorcin mit Salpeterschwefelsäure (Stenhouse, *J.* 1871, 477). Bei längerem Kochen von Fernambukholzextrakt (Chevreul, *Gilberts Annalen* 44, 148), Euxanthon (Erdmann, *A.* 60, 245), Ammoniakgummi, Asa foetida, Galbanum, Sagapenum, wässerigem Sandel- oder Gelbholzextrakt (Will, Böttger, *A.* 58, 269), Peucedanin (Bothe, *A.* 72, 311), Ostruthin (Gorup, *A.* 183, 336) mit Salpetersäure. Beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (Griess, *B.* 7, 1224). Beim Kochen von Trinitrodimethyl-m-Phenylendiamin mit verdünnter Kalilauge (Romburgh, *R.* 7, 6). $C_6H(NO_2)_3(NH.CH_3)_2 + 2H_2O = C_6H_3N_3O_8 + 2NH_2.CH_3$. Bei der Oxydation von Dinitrosoresorcin durch verdünnte HNO_3 (Fitz, *B.* 8, 631). Aus 2,4-Dinitroresorcin mit verdünnter HNO_3; aus 4,6-Dinitroresorcin mit Salpeterschwefelsäure (Kostanecki, Feinstein, *B.* 21, 3121). — *D.* Aus Resorcin. Man löst 1 Thl. Resorcin in 5—6 Thln. koncentrirter H_2SO_4 bei 40°, kühlt auf 10—12° ab und setzt allmählich 4 Thle. Salpetersäure hinzu, anfangs Säure mit 10% Wasser, dann reine und zuletzt rauchende Salpetersäure. Nach 24 Stunden wird die Masse in $1^1/_2$—2 Vol. Wasser gegossen (Merz, Zetter, *B.* 12, 681, 2037). — Man erwärmt Dinitroresorcin mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure, 10 Thle. Wasser) (Benedikt, Hübl, *M.* 2, 326). — Aus Sappanholzextrakt. Man trägt in 20 Vol. Salpetersäure (in einer Retorte befindlich), vom spec. Gew. = 1,36, allmählich 120 Vol. des koncentrirten wässerigen Extraktes ein, digerirt

3—4 Stunden lang und verdampft die Lösung zum Syrup. Den Syrup giefst man nach und nach in 4 Vol. heifse Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), wäscht den Rest des Syrups durch 4 Vol. Salpetersäure nach, digerirt 4—5 Stunden lang und destillirt dann 3 Vol. Säure ab. Den Retorteninhalt versetzt man mit 8 Vol. Wasser und filtrirt die gefällte Styphninsäure ab. Sie wird in 16 Thln. kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Pottasche übersättigt und das ausgeschiedene Kaliumsalz, nach dem Umkrystallisiren, durch Salpetersäure zerlegt (STENHOUSE, *A.* 141, 224). Fernambukholzextrakt giebt über 18% Styphninsäure (BÖTTGER, WILL, *A.* 58, 298). — Grofse, schwefelgelbe, hexagonale Krystalle (aus wässerigem Alkohol (DITSCHEINER, *A.* 158, 246). Schmelzp.: 175,5°. Löst sich in 156 Thln. Wasser von 14° und wird daraus schon durch kleine Mengen einer starken Säure gefällt. Löslich in 88 Thln. Wasser von 62°; leicht löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäure und Brom, viel Brompikrin $C(NO_2)Br_3$; beim Einleiten von Bromdampf in die wässerige Lösung von saurem styphninsauren Natrium entstehen Brompikrin und Dibromnitroäthylen (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2046). Starke, zweibasische Säure; die Salze verpuffen beim Erhitzen stärker als Pikrate.

Salze: BÖTTGER, WILL. — $NH_4.C_6H_2N_3O_8$. — $(NH_4)_2.C_6HN_3O_8$. Orangefarbene Nadeln; in Wasser leichter löslich als das Monoammoniaksalz. — $Na_2.C_6HN_3O_8 + 2^1/_2H_2O$. — $K.C_6H_2N_3O_8 + H_2O$. Haarfeine, hellgelbe Nadeln. — $K_2.C_6HN_3O_8 + H_2O$. Kleine orangegelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in ätzkali- oder pottaschehaltigem Wasser. Verliert bei 100° nicht das Krystallwasser (GRAEBE, *A.* 254, 294). Ist bei 120° wasserfrei (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 817). — $Ca.C_6HN_3O_8 + 3^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Sr.C_6HN_3O_8 + 2H_2O$. — $Ba.C_6HN_3O_8 + 3H_2O$. Kleine, gelbe, rhombische Prismen. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich (GRIESS; STENHOUSE). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (SALKOWSKI, *B.* 8, 637). — $Pb.C_6HN_3O_8 + Pb(OH)_2$. *B.* Beim Fällen von Styphninsäure mit Bleizucker. — Hellgelber, flockiger Niederschlag (B., W.; ERDMANN). — $Mn(C_6H_2N_3O_8)_2 + 12H_2O$. — $Co.C_6HN_3O_8 + 3^1/_2H_2O$. — $Co.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + H_2O$. — $Ni.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + 3H_2O$. — $Cu.C_6HN_3O_8 + 4H_2O$. — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8(NH_4)_2 + 7H_2O$. — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + 4H_2O$. — $Ag_2.C_6HN_3O_8 + H_2O$. Hellgelbe, schwer lösliche Nadeln.

Styphninsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O_2$. Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 698).

Styphninsaures Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3N_3O_8$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzpunkt: 159° (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1863).

Dimethyläther $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Resorcindimethyläther in dem gleichen Volumen Salpetersäure in kalt gehaltene, koncentrirte Schwefelsäure (HÖNIG, *B.* 11, 1042). — Blättchen. Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus styphninsaurem Silber und Aethyljodid (STENHOUSE, *A.* 141, 226). — Lange Blätter, die sich am Licht rasch orangebraun färben. Schmelzp.: 120,5°. Löslich in Alkohol und Aether, noch leichter in Benzol, wenig löslich in CS_2.

Resorcinindophan $C_9H_4N_4O_6$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man in eine 70—80° warme Lösung von 100 g styphninsaurem Kalium in 1 l Wasser allmählich eine 40—50° warme Lösung von 20 g Cyankalium in 100 ccm Wasser einträgt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Abfliefsende rein grün ist. Dann löst man den Niederschlag in wenig warmem Wasser, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt das ausfallende Indophan durch Lösen in kochendem Wasser und Fällen mit Salzsäure (SCHREDER, *A.* 163, 298). — Kleine, metallglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe. Unlöslich in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in koncentrirter Schwefelsäure. Verpufft schwach beim Erhitzen. Entwickelt, beim Glühen mit Natronkalk, $^3/_4$ seines Stickstoffs als Ammoniak. Acetylchlorid ist ohne Einwirkung. — $Na_2.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Schwarzbraun, krystallinisch, metallglänzend. Explodirt beim Erhitzen ziemlich heftig. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Pottasche, ausgefällt. — $Ba.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Dunkler Niederschlag.

Tetranitroresorcin (?) $C_6H_2N_4O_{10} = C_6(NO_2)_4.(OH)_2$ (?). *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Nitriren von γ-Dinitrophenol (HENRIQUES, *A.* 215, 335, s. β-Trinitrophenol S. 692). — Farblose oder gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 166°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.C_6N_4O_{10} + 6H_2O$. Goldgelbe, seideglänzende Nadeln. Wird bei 120° kirschroth (Unterschied vom styphninsauren Baryum).

2-Chlor-4,6-Dinitroresorcin $C_6H_3ClN_2O_6 = C_6HCl(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Eisessig angerührtes, 4,6 Dinitroresorcin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 495).

Beim Behandeln von Chlordioxychinondioxim mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 41, 90). — Lange, hellgelbe, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182°.

Dibromnitrosoresorcin $C_6H_3Br_2NO_3 + 2H_2O = C_6HBr_2(NO)(OH)_2 + 2H_2O$. *D.* Man löst 1 Thl. Nitrosoresorcin in 100—120 Thln. heifsen Wassers, unter Zusatz von etwas Alkohol, und fügt, sobald die Temperatur auf 40° gesunken ist, etwas mehr als die theoretische Menge Bromwasser (von 5%) hinzu. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (FÈVRE, *Bl.* 39, 590). — Gelbliche Nadeln. Bräunt sich bei 138° und zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in kaltem Wasser, Aether und Essigsäure; unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert. Giebt mit Eisenoxydulsalzen eine grüne Färbung. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Bromdinitroresorcin umgewandelt.

Brom-4-Nitroresorcin $C_6H_4BrNO_4 = C_6H_2Br(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von 4-Nitroresorcin; bei der Einwirkung von salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Tribromresorcin (WESELSKY, *A.* 164, 7). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147°. — $Ba(C_6H_3BrNO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_4 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2).OH$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine essigsaure Lösung von 4-Nitroresorcin-1-Aethyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 898). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}BrNO_4 = C_6H_2BrNO_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tribromnitroresorcindiäthyläther mit Natriumäthylat (JACKSON, WARREN, *Am.* 15, 641). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Bromdinitroresorcin $C_6H_3BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von 4,6-Dinitroresorcin mit Brom (TYPKE, *B.* 16, 555). — Schwefelgelbe Nadeln (aus starker Essigsäure). Schmelzp.: 192,5°.

Dieselbe Verbindung (?) entsteht, wenn man zur Lösung von 10 g Dibromnitrosoresorcin in 400 ccm Wasser 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) fügt und auf 60° erwärmt (FÈVRE, *Bl.* 39, 591). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter theilweisem Sublimiren, bei 193°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, etwas leichter in kochendem Alkohol und in $CHCl_3$, leicht in Aceton. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein in kleinen durchsichtigen Prismen krystallisirendes **Acetylderivat,** das bei 135° schmilzt. — $(NH_4)_2.C_6HBrN_2O_6 + H_2O$. Gelbe Nadeln mit schwach violettem Reflex. — $Na_2.C_6HBrN_2O_6 + 2H_2O$. Dunkelrothe Tafeln (aus schwachem Alkohol). — $K_2.C_6HBrN_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Kleine röthliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_6HBrN_2O_6 + 3H_2O$. Kleine, rothe Prismen (aus siedendem Wasser). Wenig löslich in Wasser.

Bromdinitroresorcindimethyläther $C_8H_7BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *B.* Wie der Diäthyläther (JACKSON, WARREN, *Am.* 13, 178). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 237—238°.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei 2—3tägigem Stehen von 20 g 1,3,5-Tribromdinitrobenzol (gelöst in 40 ccm Benzol + 90 ccm absolutem Alkohol) mit der Lösung von 3,4 g Natrium in absoluten Alkohol (JACKSON, WARREN, *Am.* 13, 167). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Geht, durch Kochen mit Natriumäthylat, in Dinitroresorcindiäthyläther über.

Diphenyläther $C_{18}H_{11}BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OC_6H_5)_2$. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 165°.

Dibromnitroresorcin $C_6H_3Br_2NO_4 = C_6HBr_2(NO_2)(OH)_2$. a. ***4,6-Dibrom-2-Nitroresorcin.*** *D.* Durch Bromiren von 2-Nitroresorcin (WESELSKY, BENEDIKT). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 117°.

b. ***2,6-Dibrom-4-Nitroresorcin.*** Der **3-Aethyläther** $C_2H_5O.C_6HBr_2(NO_2).OH$ entsteht beim Bromiren von 4-Nitroresorcin-3-Monoäthyläther (WESELSKY, BENEDIKT). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 69°.

Tribromnitroresorcin $C_6Br_3(NO_2)(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_6Br_3NO_4 = C_6Br_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *B.* Wie der Diäthyläther (JACKSON, WARREN, *Am.* 13, 188). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Mäfsig löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn.

Diäthyläther $C_{10}H_{10}Br_3NO_4 = C_6Br_3(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 10 g s-Tribromtrinitrobenzol mit der Lösung von 1,5 g Natrium in absolutem Alkohol (JACKSON, WARREN, *Am.* 13, 188; 15, 618). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entsteht Bromnitroresorcindiäthyläther.

Dijodnitroresorcin $C_6H_3J_2NO_4 = C_6HJ_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitroresorcin, abwechselnd, mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* 174, 111). — Goldgelbe Nadeln.

Aminoresorcin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. a. *2-Aminoresorcin.* **Diäthyläther** $C_{10}H_{15}NO_2 = NH_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von o-Benzolazoresorcindiäthyläther $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$ mit salzsaurem Zinnchlorür (PUKALL, *B.* 20, 1148). — Flimmernde Blättchen. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Oxydirt sich leicht an der Luft zu $C_{18}H_{20}N_2O_3$ (s. u.). — $C_{10}H_{15}NO_2.HCl$. Nadeln. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser; die Lösung wird durch $PtCl_4$ schmutzig braun gefärbt.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2O_3$. *B.* Bei 1—2stündigem Durchleiten von Luft durch eine wässerige Lösung von salzsaurem o-Aminoresorcindiäthyläther (PUKALL, *B.* 20, 1149). $2C_{10}H_{15}NO_2 + O_2 = C_{18}H_{20}N_2O_3 + C_2H_5.OH + 2H_2O$. — Tiefbraunrothe Nadeln. Schmelzpunkt: 207°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

2,4-Dinitrophenyläther $C_{12}H_9N_3O_6 = (OH)_2.C_6H_3.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2-Aminoresorcin, gelöst in Alkohol, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumacetat (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* 24, 3589). — Braune Nadeln. Schmelzp.: 183°.

b. *4-Aminoresorcin.* *B.* Aus 4-Nitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 164, 6). Beim Behandeln von Benzolazoresorcin mit Sn und HCl (R. MEYER, KREIS, *B.* 16, 1330). $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2 + H_4 = NH_2.C_6H_3(OH)_2 + C_6H_5.NH_2$. — Das freie Aminoresorcin ist sehr unbeständig. — $C_6H_7NO_2.HCl + 2H_2O$. Grofse, schiefprismatische Krystalle. Die wässerige (konc.) Lösung giebt mit koncentrirtem Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung und dann einen fast schwarzen Niederschlag.

Methyläther $C_7H_9NO_2 = OH.C_6H_3(NH_2).OCH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzolazoresorcinmonomethyläther mit salzsaurem Zinnchlorür (BECHHOLD, *B.* 22, 2382). — Nadeln. Schmelzp.: 137—138°.

Dimethyläther $C_8H_{11}NO_2 = NH_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Benzolazoresorcindimethyläther mit salzsaurem Zinnchlorür (BECHHOLD, *B.* 22, 2378). — Schmelzp.: 39—40°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ smaragdgrün gefärbt. Wird von Chromsäuregemisch zu Methoxylchinon $CH_3O.C_6H_3.O_2$ oxydirt. — $C_8H_{11}NO_2.HCl$. Sublimirt bei 110° in Nadeln. Schmilzt bei 224° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{10}H_{13}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(OCH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Dimethyläthers und Essigsäureanhydrids (BECHHOLD). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 115—116°.

Tetramethoxyldiphenylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O_4S = CS[NH.C_6H_3(OCH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethoxylphenylsenföl, bei zwölfstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem 4-Aminoresorcindimethyläther mit (1 Mol.) KOH und überschüssigem CS_2 (BECHHOLD, *B.* 22, 2380). Man destillirt den Alkohol und CS_2 ab und reinigt den Rückstand durch wiederholtes Auswaschen mit lauwarmem Alkohol. — Schmelzp.: 159—160°. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Dimethoxylphenylsenföl $C_9H_9NO_2S = CS.N.C_6H_3(OCH_3)_2$. *B.* Siehe Tetramethoxyldiphenylthioharnstoff; entsteht leichter durch zehnstündiges Erhitzen dieses Thioharnstoffes mit koncentrirter HCl, auf dem Wasserbade (BECHHOLD). Man reinigt den Körper durch Destillation im Dampfstrome. — Gelbe, metallglänzende Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 57°.

4-Aminoresorcin-1(?)-Aethyläther $C_8H_{11}NO_2 = OH.C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von p-Benzolazoresorcinmonoäthyläther, in alkoholischer Lösung, mit salzsaurem Zinnchlorür (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1135). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen der Salze färben sich an der Luft schnell violettroth.

Diäthyläther $C_{10}H_{15}NO_2 = NH_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Benzolazoresorcindiäthyläther mit salzsaurem Zinnchlorür (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1124). Man entfernt das gelöste Zinn durch H_2S, übersättigt die entzinnte Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, so lange noch Anilin übergeht. Dann schüttelt man den nicht flüchtigen Rückstand mit Aether, verdunstet den Aether und übergiefst den Rückstand mit koncentrirter HCl. Das ausgefällte Hydrochlorid wird, in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre, durch Soda zerlegt. — Nadeln. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 250—252°. Die Salze sind in Wasser äufserst löslich; sie oxydiren sich, in wässeriger Lösung, sehr rasch an der Luft. Mit Eisenchlorid entsteht die Verbindung $C_{18}H_{21}NO_5$ (s. u.). Chromsäuregemisch oxydirt zu Aethoxylchinon $C_2H_5O.C_6H_3O_2$. — $C_{10}H_{15}NO_2.HCl$. Die unbeständigere Modifikation dieses Salzes entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Aminoresorcindiäthyläther. Sie oxydirt

sich leichter an der Luft, als die beständigere Modifikation, und liefert mit $PtCl_4$ nur eine braunschwarze Färbung. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung im Kohlensäurestrome oder durch Umkrystallisiren aus wenig, mäfsig verdünnter, heifser Salzsäure entsteht die beständigere Modifikation. Sie reducirt nicht so rasch Silberlösung, und ihre wässerige Lösung färbt sich nicht so rasch an der Luft blau, wie die unbeständigere Modifikation. Mit $PtCl_4$ liefert sie ein krystallisirtes Doppelsalz. Durch rasches Abkühlen einer Lösung der beständigeren Modifikation in wenig koncentrirter HCl entsteht die unbeständigere Form. Beide Modifikationen schmelzen bei 198°. — $(C_{10}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 169,5°.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus salzsaurem Aminoresorcindiäthyläther und Essigsäureanhydrid (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1127). — Asbestartige Nadeln. Schmelzp.: 120,5°.

Verbindung $C_{18}H_{21}NO_5 = \begin{array}{c}(C_2H_5O)_2.C_6H_3.NH.C.CO:CH \\ C_2H_5O.\ddot{C}.CO:CH\end{array}$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von je 5 g salzsaurem Aminoresorcindiäthyläther in 2 l Wasser mit einer verdünnten Eisenchloridlösung (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1129). $2NH_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2 + O_2 = C_{18}H_{21}NO_5 + NH_3 + C_2H_5.OH$. — Lange, dunkelstahlblaue, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 170°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren. Schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe. Wird durch H_2S, $SnCl_2$, CO_2 in ein sehr leicht oxydirbares Reduktionsprodukt umgewandelt. Beim Kochen mit Alkohol und verdünnter H_2SO_4 wird Aminoresorcindiäthyläther abgespalten. Chromsäuregemisch oxydirt zu Oxychinonäthyläther $C_2H_5O.C_6H_3O_2$.

c. ***5-Aminoresorcin (Phloramin).*** *B.* Bei 2—3 tägigem Stehen von 10 g entwässertem Phloroglucin mit 45 ccm wässerigem NH_3 (bei 0° gesättigt), in, mit Wasserstoff angefüllten, Röhren (HLASIWETZ, *A.* 119, 202; POLLAK, *M.* 14, 419). Man verdunstet im Vakuum. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 146—152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in NH_3 und Phloroglucin. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_6H_7NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln. — $C_6H_7NO_2.HNO_3$ (bei 100°). Bronzefarbene Blättchen oder Nadeln. — $(C_6H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Triacetylderivat $C_{12}H_{13}NO_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.NH.C_2H_3O$. Krystallpulver. Schmelzpunkt: 119—121° (POLLAK, *M.* 14, 422). Fast unlöslich in Ligroïn.

Diaminoresorcin $C_6H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. a. ***2,4-Diaminoresorcin.*** *B.* Aus 2,4-Dinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (FITZ, *B.* 8, 633). Benzoldisazoresorcin zerfällt mit Sn + HCl, in Anilin und Diaminoresorcin (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 881). Aus Nitrosonitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (DE LA HARPE, REVERDIN, *B.* 21, 1405). — Das freie Diaminoresorcin färbt sich an der Luft rasch braun. Es wird durch Eisenchlorid violettblau gefärbt; mit NH_3 färbt es sich auch violett, scheidet aber an der Luft keine Krystalle ab (Unterschied von 4,6-Diaminoresorcin) (TYPKE, *B.* 16, 556). Schüttelt man eine kleine Menge des in $CHCl_3$ suspendirten salzsauren Salzes mit 2—3 Tropfen Natronlauge und giebt dann Wasser hinzu, so färbt sich die Lösung kornblumenblau (L., K.). — $C_6H_8N_2O_2.2HCl$ (L., K.). — $C_6H_8N_2O_2.H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die rasch in schmutzigbraun übergeht (F.).

b. ***4,6-Diaminoresorcin.*** *B.* Beim Behandeln von 4,6-Dinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (TYPKE, *B.* 16, 555). s-Resorcindisazobenzol zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Anilin und 4,6-Diaminoresorcin (KOSTANECKI, *B.* 21, 3116). — Oxydirt sich sehr leicht; aus der ammoniakalischen Lösung scheiden sich, beim Einleiten von Luft, Krystalle von Diiminoresorcin aus. Koncentrirte HNO_3 erzeugt Nitrodiiminoresorcin. Beim Erhitzen von Diaminoresorcinsulfat mit o-Aminophenol entsteht Triphendioxazin $C_{18}H_{10}N_2O_2$. Wird durch Eisenchlorid fuchsinroth gefärbt. — $C_6H_8N_2O_2.2HCl$. Flache, glasglänzende Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser (T.). — $C_6H_8N_2O_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (K.).

Thiocarbodiaminoresorcin $C_8H_4N_2S_2O_2 = SH.C\langle{O \atop N}\rangle C_6H_2\langle{O \atop N}\rangle C.SH$. *B.* Entsteht, neben Carbanildiaminoresorcin, bei achtstündigem Erhitzen auf 150—155° von (1 Thl.) s-Resorcindisazobenzol mit (2—3 Thln.) CS_2 (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3239). Man entzieht dem Produkte, durch verdünnte Natronlauge das Thiocarbodiaminoresorcin und reinigt dasselbe durch wiederholtes Lösen in Soda und Fällen durch Salzsäure. — Amorphes Pulver. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 270°. Anilin erzeugt bei 180° Carbanildiaminoresorcin.

Carbanildiaminoresorcin $C_{20}H_{14}N_4O_2 = C_6H_5.NH.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{O}_{N}\rangle C.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Thiocarbodiaminoresorcin, bei achtstündigem Erhitzen auf 150—155° von (1 Thl.) s-Resorcindisazobenzol mit (2—3 Thln.) CS_2 (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3239). Man extrahirt den vom Natron nicht gelösten Rückstand mit heifser Salzsäure. — Amorph. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, oberhalb 270°. — Pikrat $C_{20}H_{14}N_4O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelber, amorpher Niederschlag.

Diiminoresorcin $C_6H_6N_2O_2 = (OH)_2.C_6H_2(NH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Luft in eine, mit überschüssigem NH_3 versetzte, Lösung von salzsaurem 4,6-Diaminoresorcin (TYPKE). — Kleine, dem Cu_2O ähnliche Flitterchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge und in HCl mit Fuchsinfarbe. Wird von Sn und HCl in 4,6-Diaminoresorcin zurück verwandelt. Löst sich in Natronlauge, dabei in NH_3 und s-Dioxychinon zerfallend.

Triaminoresorcin $C_6H_9N_3O_2 = C_6H(NH_2)_3(OH)_2$. *B.* Aus Trinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 158, 247). — Das freie Triaminoresorcin ist höchst unbeständig. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt Aminodiiminoresorcin. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl.SnCl_2 + H_2O$. Feine Prismen.

Aminodiiminoresorcin $C_6H_7N_3O_2 + H_2O = (OH)_2.C_6H(NH_2)\langle{}^{NH}_{NH} + H_2O$. *B.* Das salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Triaminoresorcin ab oder beim Durchleiten von Luft durch salzsaures Triaminoresorcin (SCHREDER, *A.* 158, 250). — Das freie Aminodiiminoresorcin wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit NH_3 erhalten. Es bildet grüne, metallglänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in verdünnter Kalilauge mit blauer Farbe. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Sulzsäure auf 170° Trioxychinon $C_6H(OH)_3O_2$. — $C_6H_7N_3O_2.HCl$. Rothe Nadeln. In Wasser nicht besonders löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

2-Chlor-4,6-Diaminoresorcin $C_6H_7ClN_2O_2 = (OH)_2.C_6HCl(NH_2)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlordinitroresorcin mit salzsaurem Zinnchlorür (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 495). Beim Behandeln von Chlordioxychinondioxim mit salzsaurem Zinnchlorür (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 41, 90). — Oxydirt sich leicht zu Chloraminooxychinonimid.

Chloraminooxychinonimid $C_6H_5ClN_2O_2 = C_6HCl(NH_2)_2.O_2$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem 2-Chlor-4,6-Diaminoresorcin mit $FeCl_3$ oder beim Einleiten von Luft in die ammoniakalische Lösung desselben (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 496). — Braunviolette Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und in sehr verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Natronlauge. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht Chlordioxychinon.

Dibromaminoresorcindiäthyläther $C_{10}H_{13}Br_2NO_2 = NH_2.C_6HBr_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus salzsaurem 4-Aminoresorcindiäthyläther und Brom, beide gelöst in Eisessig (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1126). — Bräunliche, glänzende Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Wird von Eisenchlorid und alkoholischem Kali nicht angegriffen.

4-Nitro-2-Aminoresorcin $C_6H_6N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2$. *D.* Man löst 50 g 2,4-Dinitroresorcin in 350 ccm absolutem Alkohol, giebt 150 ccm wässeriges Ammoniak hinzu, erwärmt auf 70° und leitet H_2S ein, bis Alles gelöst ist. Dann lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in Wasser und fällt genau mit H_2SO_4. Das freie Nitroaminoresorcin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 324). — Schwarzbraune Krystalle. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. — Das Ammoniaksalz bildet kleine, dunkelviolette Krystalle. — Das Baryumsalz ist ein schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $(C_6H_6N_2O_4)_2.H_2SO_4$. Kleine, bräunliche Nadeln, leicht löslich in Wasser.

4,6-Dinitro-2-Aminoresorcin $C_6H_5N_3O_6 = C_6H(NO_2)_2(NH_2)(OH)_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Styphninsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (BENEDIKT, HÜBL). — Kupferrothe Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 190°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Schwer löslich in verdünnten Säuren, leicht in Vitriolöl und in Alkalien. Aus der Lösung in Vitriolöl wird, durch Wasser, freies Dinitroaminoresorcin gefällt.

Anilinodinitroresorcindimethyläther $C_{14}H_{13}N_3O_6 = NH(C_6H_5).C_6H(NO_2)_2.(OCH_3)_2$. *B.* Bei zwölfstündigem Erhitzen oberhalb 100° von Bromdinitroresorcindimethyläther (Schmelzp.: 237°) mit überschüssigem Anilin (JACKSON, WARREN, *Am.* 13, 177). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

2-Nitro-4,6-Diiminoresorcin $C_6H_5N_3O_4 = OH.C_6H(NH_2)(NO_2)\langle{}^{O}_{NH}$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) in ein Gemisch aus 1 Thl. schwefelsaurem 4,6-Diaminoresorcinsulfat und 6—8 Thln. Eisessig (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1659). — Dunkelgelbe Nadeln. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in NH_3 und Nitrodioxychinon.

Chlor-α-Pentaresorcindichroïnäther $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$. *B.* Bei ½ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eines Gemisches aus 15 g Resorcin, 60 g Wasser, 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) und 60 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 2479). Man fällt durch Wasser. — Dunkelviolette, metallglänzende Masse. Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Wasser mit violetter, in Alkalien mit blauer Farbe.

Oktacetylderivat $C_{82}H_{64}ClN_3O_{26} = C_{66}H_{40}ClN_3O_{18}(C_2H_3O)_8$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 120° von 1 Thl. $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$ mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat (BRUNNER, CHUIT). — Roth, amorph. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Brom-α-Tetraresorcindichroïnäther $C_{48}H_{35}BrN_2O_{13}$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 15 g Resorcin mit 70 ccm Wasser, 60 ccm HBr (spec. Gew. = 1,49) und 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 2480). Man fällt mit Wasser. — Braunviolette, metallglänzende Masse. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in heißem Wasser, Alkalien und in konc. Säuren mit blauer Farbe. Geht bei 120° in ein Anhydrid $C_{48}H_{33}BrN_2O_{12}$ über.

Hexacetylderivat $C_{60}H_{47}BrN_2O_{19} = C_{48}H_{29}BrN_2O_{13}(C_2H_3O)_6$. Orangerothes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 120° (BRUNNER, CHUIT). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Azoderivate des Resorcins: WESELSKY, *A.* 162, 273.

Resazurin, Resazoïn (Diazoresorcin, Azoresorcin) $C_{12}H_7NO_4 = O.C_6H_3\langle{}^{O.O}_{N}\rangle C_6H_3.OH$. *B.* Aus Resorcin und salpetriger Säure; aus Resorcin und NO_2 (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889; BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1849). Man versetzt eine Lösung von (1 Mol.) Nitrosoresorcin und (1 Mol.) Resorcin in kaltem Alkohol mit (1 Mol.) MnO_2 und fügt dann, unter Kühlung, (2 Mol.) verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. Wasser) hinzu. Sobald ein Tropfen auf Filtrirpapier mit NH_3 einen rein blauen Fleck ohne gelblich grünen Rand bildet, filtrirt man und fällt das Filtrat mit Wasser (NIETZKI, *B.* 24, 3367). — *D.* Man löst je 10 g Resorcin in 500 ccm Aether und giebt 6 ccm rother Salpetersäure hinzu (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 607). Nach zweitägigem Stehen, in der Kälte, wird der Aether abgegossen (in demselben ist Nitroresorcin enthalten). Die abgeschiedenen Krystalle werden zerrieben, mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit einer ziemlich koncentrirten Sodalösung angerieben, wobei Resazurinnatrium auskrystallisirt, und Resorufin in Lösung bleibt (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3022). — Dunkelrothe, kleine Krystalle mit grünem Metallglanze (aus Essigäther). Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig; unlöslich in Wasser und Aether. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den Salzen der Erden dunkelviolette Niederschläge. Verdünnte Mineralsäuren sind ohne Wirkung. Durch Acetylchlorid entstehen die Verbindung $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$ (s. S. 933) und $C_{12}H_9Cl_2N_3O$ (s. S. 933); mit Acetylchlorid und Natriumacetat erhält man Acetylresorufin. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 210° wird Resorufin (S. 931) gebildet; mit koncentrirter HCl erhält man, bei 100° im Rohr, salzsaures Azoresorufyl. Durch Sn + HCl wird Hydroresorufin gebildet, während durch Zn + HCl (oder Schwefelammonium) Tetrahydroazoresorufin entsteht. Alkalische Reduktionsmittel führen das Resazurin in Resorufin über. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Tetrazoresorcin. Entwickelt, beim Glühen mit Natronkalk, allen Stickstoff als NH_3. Wird, in alkalischer Lösung, von $KMnO_4$ oder H_2O_2 zu Oxyresazoïn oxydirt. — $Na.C_{12}H_6NO_4$. Lange, grünglänzende Nadeln (N., D., M.). Ziemlich leicht löslich in reinem Wasser, schwer in Soda. Die Lösung ist blau und fluorescirt ziegelroth. — $Ba(C_{12}H_6NO_4)_2$. Schwer lösliche, braun schillernde Nadeln.

Aethyläther $C_{14}H_{11}NO_4 = C_{12}H_6NO_4.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln von Resazurin mit Alkohol und HCl (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER). — Sehr feine, rothbraune Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 212°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Azofarbstoff aus Resorcinäthyläther $C_{24}H_{20}N_2O_6$ = **Resazurin-Aethyläther** (?). *B.* Scheidet sich unlöslich ab, beim Eintragen von 3 ccm mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 8 g Resorcinmonoäthyläther in 500 g

trockenen Aethers (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 893). — Bordeauxrothe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 230°. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter Kalilauge; schwer löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Sublimirt unzersetzt.

Acetylderivat $C_{14}H_9NO_5 = C_{12}H_6NO_4.C_2H_3O$. *B.* Aus 1 Thl. Resazurinnatrium, 1 Thl. Natriumacetat und 12—15 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3024). — Lange, rubinrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°.

Tetrabromresazurin $C_{12}H_3Br_4NO_4$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Resazurinnatrium mit einer alkalischen Bromlösung (8 At. Brom enthaltend) und säuert dann an (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3025; vgl. BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1862; WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 613). — Wird durch Reduktionsmittel in Tetrabromresorufin übergeführt. — $Na.C_{12}H_2Br_4NO_4 + 2H_2O$. Grünglänzende Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). — $K.C_{12}H_2Br_4NO_4 + 2H_2O$.

Trinitroazoresorcin $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$ s. salpetersaures Tetrazoresorcin S. 933.

Nitrodiazoresorcin. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Nitroaminoresorcin in verd. Schwefelsäure mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 328). — Brauner, krystallinischer Niederschlag; lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Dinitrodiazoresorcin $C_6H_2N_4O_6 = C_6H(NO_2)_2(OH)\langle{}^{O}_{N}\rangle N$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man 5 g Nitro- oder Dinitroaminoresorcin in 150 ccm (mit 5 Vol. Wasser) verdünnter Schwefelsäure löst, überschüssiges Kaliumnitrit hinzusetzt und kocht (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 327). — Die freie Säure, durch Lösen des Kaliumsalzes in Vitriolöl abgeschieden, bildet gelbe, trikline Krystalle. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt sie (2 Atome) Stickstoff, und die Lösung hält nun 4,6-Dinitroresorcin und Tetranitrodiresorcin. — $K.C_6HN_4O_6 + H_2O$. Braune Prismen mit blauem Flächenschimmer (aus verdünnter, wässeriger Lösung). Krystallisirt, aus sehr koncentrirter wässeriger Lösung oder beim Versetzen mit Alkohol, wasserfrei in feinen, langen, gelben Nadeln.

α-Tetranitrodiresorcin $C_{12}H_6N_4O_{12} = (OH)_2.C_6H(NO_2)_2.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässeriger Kalilauge (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 329). Man fällt die Lösung mit Säure und löst den Niederschlag in absolutem Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt zunächst Tetranitrodiresorcin und dann 4,6-Dinitroresorcin. — Glänzende Krystallkörner. Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Krystallisirt unverändert aus kochender Salpetersäure. — $K_2.C_{12}H_4N_4O_{12}$. Wird durch Neutralisiren des Tetranitrodiresorcins mit K_2CO_3 in glänzenden, rothen Nadeln erhalten. Versetzt man die Lösung mit KOH, so erhält man metallglänzende, dunkelgrüne Nadeln des neutralen Salzes.

Oxyresazoïn $C_{18}H_{12}N_2O_7$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 10 g Resazurin in 500 ccm Kalilauge (von 10%) mit 500 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (von 3%) (EHRLICH, *M.* 8, 426). Sobald keine Gasblasen mehr entweichen, filtrirt man, fällt das erkaltete Filtrat durch verdünnte H_2SO_4 und kocht den Niederschlag mit Alkohol (von 50%) aus, der das Oxyresazoïn auflöst. — Bräunliche Nadeln oder Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich in koncentrirter HCl und Eisessig und wird daraus durch Wasser gefällt. Löst sich in Natronlauge und NH_3 mit röthlich gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Wird, durch Zinkstaub und NH_3, in eine Verbindung $C_{18}H_{16}N_2O_7$ umgewandelt.

Verbindung $C_{18}H_{16}N_2O_7$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Oxyresazoïn in 10 Thln. NH_3 und 7 Thln. Wasser mit Zinkstaub (EHRLICH, *M.* 8, 428). Man fällt die Lösung durch verdünnte H_2SO_4. — Lange Nadeln.

Resorufin (Diazoresorufin) $C_{12}H_7NO_3 = O.C_6H_3\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_3.OH$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Resazurin in koncentrirter Schwefelsäure auf 210° und giefst sie dann in Wasser. Der Niederschlag wird aus koncentrirter Salzsäure umkrystallisirt (WESELSKY). Beim Vermischen eines Gemisches aus 2 Thln. Nitrosoresorcin und 1 Thl. Resorcin mit Vitriolöl (FÈVRE, *Bl.* 39, 593). Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von Resazurin mit Zinkstaub oder mit $NaHSO_3$ (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 608). Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von 5 g Resorcin in 15 g Vitriolöl mit 40 g Nitrosylschwefelsäure (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1850). Bei allmählichem Erhitzen eines Gemisches aus 5 g Resorcin, 2,5 g Nitrobenzol und 75 g Vitriolöl auf 170° (BRUNNER, *B.* 15, 174; 17, 1850). Daneben entsteht p-Aminophenol-o-Sulfonsäure (BR., KR., *B.* 17, 1867). Durch Erwärmen eines Gemisches von Nitrosophenol und Resorcin oder Nitrosoresorcin und Phenol mit Vitriolöl (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3035). Beim Eintragen von Braunstein in ein Gemisch aus p-Aminophenol, Resorcin und Vitriolöl oder aus α-Aminoresorcin,

Phenol und Vitriolöl (N., D., M.). — *D.* Siehe Resazurin. Man kocht 1 Thl. Resazurin mit 2 Thln. Eisenchlorür und 10 Thln. rauchender Salzsäure und fällt die klare Lösung mit Wasser (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 609). — Kleine, dunkelrothe, glänzende Körner (aus verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. = 1,13). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist blauviolett. Sehr leicht löslich in Alkalien; die Lösung ist carmoisinroth und zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz. Geht durch Reduktion in Hydroresorufin über. Brom erzeugt ein Tetrabromderivat.

Aethyläther $C_{14}H_{11}NO_3 = C_{12}H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcinmonoäthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 893; NIETZKI, MÄCKLER, *B.* 23, 719). Die filtrirte ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Kalilauge von den Nitroresorcinäthern befreit. Aus dem Silbersalze und C_2H_5J (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3028). — Lebhaft orangerothe Krystallnadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Kalilauge, löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe.

Acetylderivat $C_{14}H_9NO_4 = C_{12}H_6NO_3.C_2H_3O$. *B.* Durch Kochen von Resorufin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 611). Ebenso, bei längerem Kochen, aus Resazurin (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3029). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°. Sublimirbar.

Tetrabromresorufin (fluorescirendes Resorcinblau) $C_{12}H_3Br_4NO_3$. *B.* Man versetzt Resorufin mit einer alkalischen Bromlösung (8 At. Brom enthaltend) und säuert dann an (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3030; vgl. BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1863; WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 612). — Braune Nadeln (aus Toluol). Sehr schwer löslich in Alkohol. — $Na.C_{12}H_2Br_4NO_3 + 2H_2O$. Grünglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

Verbindung $C_{12}H_9Cl_2NO_3 = C_{12}H_8ClNO_3.HCl$. *B.* Entsteht, neben $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$ (s. u.), bei einstündigem Erhitzen von Resazurin mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (WESELSKY, *A.* 162, 288; BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1854). Das Produkt wird mit Acetylchlorid und dann mit Alkohol gewaschen. Im Alkohol löst sich der Körper $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$. — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, löslich in kochenden Alkalien mit Veilchenfarbe.

Verbindung $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_3Cl.N.O_2C_6H_4\\C_6H_3(OC_2H_5).N.O_2.C_6H_4\end{matrix}\right..2HCl$. *B.* Siehe die Verbindung $C_{12}H_9Cl_2NO_3$ (s. o.). Das alkoholische Filtrat von der Darstellung dieser Verbindung wird verdunstet, der Rückstand wiederholt mit Alkohol verdampft und dann in Aether gelöst (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1855). — Amorphe, grünliche Substanz. Löst sich in Alkalien zu einer rothen, fluorescirenden Lösung.

Salzsaures Azoresorufyl $C_{24}H_{14}Cl_2N_2O_5.2HCl$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von Resazurin mit rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 100° (BRUNNER, KRÄMER, *B*, 17, 1858; vgl. dagegen WESELSKY, *A.* 162, 278). Man fällt das Gemisch mit Wasser, behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Aether und verdunstet die ätherische Lösung. — Rothe, metallglänzende Blättchen.

Salzsaures Tetrahydroazoresorufin $C_{24}H_{20}N_2O_7.2HCl$. *B.* Beim Erwärmen von Resazurin mit Zink und koncentrirter HCl (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1862). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. — Dunkelblaue, kupferglänzende Krystalle. Hinterlässt bei 100° Resorufin. Mit Sn + HCl entsteht Hydroazoresorufinäther.

Salzsaures Hydroresorufin $C_{12}H_9NO_3$. *B.* Beim Behandeln von Resorufin oder Resazurin mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 162, 279; BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1859). — Das Hydrochlorid bildet grüne, silberglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, löslich in Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Geht, beim Erwärmen im Luftstrom, vollständig in Resorufin über. Bei 100° verliert das Salz das Krystallwasser und HCl. Beim Glühen des Salzes mit Zinkstaub entsteht viel Diphenylamin (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3033).

Triacetylderivat $C_{18}H_{15}NO_6 = C_{12}H_6NO_3(C_2H_3O)_3$. *B.* Beim Kochen des Hydrochlorids, des Hydrorufins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3031). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Eisessig.

Salpetersaures Tetrazoresorcin $C_{18}H_6N_7O_{15} = C_{18}H_6N_4O_6(NO_3)_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Resazurin mit koncentrirter Salpetersäure (WESELSKY, *A.* 162, 281). — Metallglänzende, rothe Nadeln. Löslich in Wasser, Aether und besonders in Alkohol mit indigoblauer Farbe. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, erst in salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin und dann in salzsaures Hydraminotetrazoresorufin über.

Nach BRUNNER und KRÄMER (*B.* 17, 1865) ist diese Verbindung Trinitroazoresorcin $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$. Sie stellen dieselbe dar durch vorsichtiges Erwärmen von 4 g Resazurin mit 40 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37). Sowie die Entwickelung von NO_2 anfängt, wird nicht mehr erwärmt und das Gemisch stehen gelassen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit sich mit NH_3 braunroth färbt. Man filtrirt alsdann und stellt das Filtrat in Eiswasser. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit verdünnter Salpetersäure gewaschen.

Salpetersaures Tetrazoresorufin $C_{36}H_6N_{14}O_{27} = C_{36}H_6N_8O_9(NO_3)_6$. *B.* Beim Erhitzen von Resorufin mit koncentrirter Salpetersäure (WESELSKY, *A.* 162, 283). — Kurze, feine, dunkelrothe Nadeln (aus koncentrirter Salpetersäure). Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether, mit $11H_2O$, in Nadeln vom Aussehen des Kaliumpermanganates. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether mit Purpurfarbe. Verhält sich gegen Zinn und Salzsäure wie salpetersaures Tetrazoresorcin.

Nach BRUNNER und KRÄMER (*B.* 17, 1865; 18, 587) ist dieser Körper Hexanitroazoresorufin $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$.

Hexacetyltetrazoresorufinchlorid (?) $C_{36}(C_2H_3O)_6N_{14}O_{27}.Cl_{12}$. *B.* Beim Erhitzen von $C_{12}H_9Cl_2NO_3$ (s. S. 933) mit koncentrirter Salpetersäure (WESELSKY, *A.* 162, 290). — Purpurrothe Krystallblättchen.

Salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin $C_{18}H_8N_7O_{15} = C_{18}H_8N_4O_6(NO_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von salpetersaurem Tetrazoresorcin oder salpetersaurem Tetrazoresorufin mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 162, 285). — Kleine, rothe, sandige Krystalle (aus absolutem Alkohol). Wird von verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in Tetrazoresorcin zurückverwandelt.

Formel: $C_{24}H_{14}(NH_2)_6N_2O_7.6HCl$ (BRUNNER, *B.* 18, 588).

Salzsaures Hydramidotetrazoresorufin $C_{36}H_{43}Cl_9N_{14}O_9$. *B.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf salpetersaures Tetrazoresorcin oder Tetrazoresorufin (WESELSKY, *A.* 162, 286). — Farblose, lange Nadeln. Röthet sich an der Luft. Löst sich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

Formel: $C_{48}H_{34}(NH_2)_{12}N_4O_{13}.12HCl$ (BRUNNER, *B.* 18, 587).

Hydrimidotetrazoresorufin $C_{36}H_{28}N_{14}O_9 + H_2O$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Lösung des salzsauren Hydramidotetrazoresorufins (WESELSKY, *A.* 162, 287). — Grüne Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich mit weinrother Farbe in koncentrirter Salzsäure und Salpetersäure.

Formel: $C_{12}H_6(NH_2)_3NO_6$ (BRUNNER, *B.* 18, 588).

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6[O.H.OH.NC_6H_5.H.NH(C_6H_5)]$ (?). *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus (1 Mol.) Nitroresorcin, (1 Mol.) Anilin, 2 Thln. Eisessig und 10 Thln. Alkohol auf 70° (FÈVRE, *Bl.* 39, 594). $C_6H_3(NO)(OH)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{14}N_2O_2 + NH_3 + H_2O$. Der gebildete Niederschlag wird mit schwachem Alkohol gewaschen und wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. — Stahlblaue, kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 238—239°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol. Löst sich in konc. HCl oder HNO_3 mit blauer Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Holzgeist + Vitriolöl, in Anilin und Oxyanilinochinonmethyläther $NH(C_6H_5).C_6H_2.OCH_3$, der (aus verd. Alkohol) in braunen, glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 189° schmilzt (O. FISCHER, HEPP, *A.* 262, 253). Wird von Sn + HCl nur sehr langsam angegriffen.

Resorcinblau (gebildet durch Schmelzen von Resorcin mit $NaNO_2$): BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 534.

m-Phenetolsulfhydrat (m-Thiophenetol) $C_8H_{10}SO = C_2H_5O.C_6H_4.SH$. *B.* Aus m-Phenetolsulfonsäurechlorid mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 (DELISLE, LAGAI, *B.* 23, 3394). — Flüssig. Siedep.: 238—239°. Färbt sich beim Erwärmen mit wenig Vitriolöl gelb, dann roth, grün und zuletzt tiefblau.

Di-m-Phenetoldisulfid $C_{16}H_{18}S_2O_2 = [C_2H_5O.C_6H_4.S—]_2$. *B.* Beim Versetzen von m-Thiophenetolnatrium mit (1 Mol.) alkoholischer Jodlösung (DELISLE, SCHWALM, *B.* 25, 2983). Beim Erwärmen von m-Thiophenetolacetessigsäureäthylester (s. u.) (D., SCH.). — Krystalle. Schmelzp.: 42—43°.

m-Thiophenetolacetessigsäureäthylester $C_{14}H_{18}SO_4 = CH_3.CO.CH(S.C_6H_4.OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Thiophenetolnatrium und Chloracetessigester (DELISLE, SCHWALM, *B.* 25, 2983). — Oel. Zersetzt sich beim Stehen. Beim Erwärmen entsteht Di-m-Phenetoldisulfid $[C_2H_5O.C_6H_4.S—]_2$.

Thioresorcin $C_6H_6S_2 = C_6H_4(SH)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418; KÖRNER, MONSELISE, *G.* 6, 140). — Krystalle. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 243°. Riecht durchdringend. — $Pb.C_6H_4S_2$. Orangefarbener Niederschlag.

Dimethyläther $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(SCH_3)_2$. *B.* Aus $C_6H_4.S_2Pb$ und CH_3J (OBERMEYER, *B.* 20, 2927). — Flüssig. Siedep.: 278°.

Phenylendiäthyldisulfon $C_{10}H_{14}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium, $C_2H_5.Br$ und Alkohol bei 100° (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 449). — Glasglänzende Tafeln. Schmelzp.: 142°. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

Phenylenäthylendisulfon $C_8H_8S_2O_4 = C_6H_4\langle{SO_2 \atop SO_2}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium, Aethylenbromid und Alkohol (OTTO). — Kleine Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Leicht löslich in warmer Kalilauge.

Resorcinrhodanid $C_8H_4N_2S_2 = C_6H_4(CNS)_2$. *B.* Aus Thioresorcinblei und Jodcyan, in alkoholischer Lösung, bei 100° (GABRIEL, *B.* 10, 184). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, schwerer in kaltem Alkohol. Unzersetzt löslich in kalter koncentrirter Schwefelsäure.

Nitroresorcinrhodanid $C_8H_3N_3S_2O_2 = C_6H_3(NO_2)(CNS)_2$. *B.* Beim Behandeln von Resorcinrhodanid mit Salpeterschwefelsäure (GABRIEL). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—150,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol oder CS_2, besser in heifsem Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Nitrobenzol.

Phenylen-m-Disulfacetsäure $C_{10}H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Thioresorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1639). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 127°.

Verbindung $C_6H_4O_2S_2 = (OH)_2.C_6H_2\langle{S \atop S}$ (?). Beim Erwärmen von (1 Mol.) Resorcin mit der wässerigen Lösung von (3 Mol.) Natron und (3 Mol.) Schwefel (LANGE, *B.* 21, 263). Man fällt die Lösung durch HCl. — Gelbes Pulver. Verkohlt vor dem Schmelzen. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien, Soda und in Alkalisulfiden.

Schwefelsäurederivate des Resorcins.

1. **Resorcinsulfonsäure** $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H$. *B.* Beim Schmelzen von (1 Thl.) resorcindisulfonsaurem Kalium mit (4 Thln.) Aetzkali, bis zum Eintritt einer starken Wasserstoffentwickelung (H. FISCHER, *M.* 2, 337). Man neutralisirt die Schmelze mit Essigsäure, fällt die unveränderte Resorcindisulfonsäure durch überschüssiges Baryt aus, leitet dann CO_2 ein und fällt endlich die Monosulfonsäure durch Bleiessig. — $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Krystalle. Wird nicht gefällt durch Baryum- oder Bleiacetat.

Dieselbe (?) **Resorcinsulfonsäure** entsteht durch Vermischen von Resorcin mit Schwefelsäure (von 66° B.), in der Kälte (DARZENS, DUBOIS, *Bl.* [3] 7, 713). — $Ba(C_6H_5SO_5)_2$. Wenig löslich in Alkohol.

Guajakolsulfonsäure $C_7H_8SO_5 = CH_3O.C_6H_3(OH).SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Guajakol in Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2019). — Das Kaliumsalz der einen Säure ist in Alkohol von 96% unlöslich, aus Alkohol von 60% krystallisirt es in Prismen. Es entspricht der Formel $K.C_7H_7SO_5$ und giebt, in wässeriger Lösung, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. — Das Kaliumsalz der anderen Säure ist amorph, leicht löslich in Alkohol.

2. **Resorcinschwefelsäure** $C_6H_6SO_5 = OH.C_6H_4O.SO_2.OH$. *D.* Man schüttelt sechs Stunden lang eine Lösung von 20 Thln. Resorcin und 20 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser mit 45 Thln. gepulvertem $K_2S_2O_7$. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und giebt das doppelte Volumen Alkohol (von 90%) hinzu. Zum Filtrat (vom K_2SO_4) fügt man das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu und erhält dadurch einen Niederschlag von dischwefelsaurem Salze. Das Filtrat enthält das resorcinschwefelsaure Salz. Es wird mit H_2SO_4 annähernd neutralisirt (BAUMANN, *B.* 11, 1911). — $K.C_6H_5SO_5$. Trikline Tafeln. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon beim Stehen.

Resorcinmethylätherschwefelsaures Kalium $(CH_3O).C_6H_4.SO_4K$. *D.* Man trägt in eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 2,25 Thln. KOH und wenig Wasser allmählich 5,2 Thle. $K_2S_2O_7$ ein und fällt die Lösung erst mit Alkohol und hierauf mit Aether (TIEMANN, PARISIUS, *B.* 13, 2364; TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2019). — Feine Blättchen, löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. Ist in alkalischer Lösung beständig; wird von Säuren leicht in $KHSO_4$ und Resorcinmethyläther zerlegt.

3. **Resorcindischwefelsäure** $C_6H_6S_2O_8 = C_6H_4(O.SO_2.OH)_2$. *B.* und *D.* Siehe Resorcinschwefelsäure (BAUMANN). — $K_2.C_6H_4S_2O_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Erwärmen mit Essigsäure nicht zersetzt, durch Salzsäure wird aber, in der Hitze, vollkommene Spaltung in Resorcin und Schwefelsäure bewirkt. Geht, beim Erhitzen auf 160°, in Resorcinsulfonsäuresalz über. — $Ba.C_6H_4S_2O_8$. Nadeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt.

4. **Resorcindisulfonsäure** $C_6H_6S_2O_8 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *B.* Aus Resorcin und H_2SO_4 (PICCARD, HUMBERT, *B.* 9, 1480). — *D.* Man trägt 1 Thl. Resorcin in 2 Thle. eines Gemenges von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid ein, verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und entfernt die freie Schwefelsäure durch $PbCO_3$ (TEDESCHI, *B.* 12, 1267). — Man zerreibt 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Vitriolöl, bringt die nach einiger Zeit erstarrte Krystallmasse auf poröse Thonplatten und bindet dann die freie Säure an Baryt (H. FISCHER, *M.* 2, 331). — Zerfliefsliche Krystallmasse; zersetzt sich schon bei 100° (T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; fast unlöslich in kaltem Vitriolöl. Wird von Eisenchlorid rubinroth gefärbt. Brom bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in H_2SO_4 und Tribromresorcin. Giebt, beim Schmelzen mit Kali (oder Natron), erst Resorcinmonosulfonsäure und dann Phloroglucin. Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes mit Kaliumnitrit und dann mit Essigsäure, so scheiden sich dunkelviolette Nadeln eines stickstoffhaltigen Sulfonsäuresalzes aus. Durch Behandeln desselben mit Alkohol und koncentrirter Salzsäure erhält man gelbe Schuppen eines anderen Sulfonsäuresalzes (FISCHER).

Salze: FISCHER; TEDESCHI. — $Na_2.C_6H_4S_2O_8 + H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz (F.). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Breite, monokline Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (T.). Krystallisirt, in der Kälte, mit $4H_2O$ (F.). — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 3^1/_2 H_2O$. Monokline Krystalle (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Aufbewahren (T.). — $Ba_2.C_6H_2S_2O_8 + 4H_2O$. Wird durch Versetzen des Monobaryumsalzes mit Baryt in atlasglänzenden Nadeln gefällt. Unlöslich in Wasser. Hält $5H_2O$ (PICCARD, HUMBERT). — $Pb_2.C_6H_2S_2O_8 + 4H_2O$. Schuppen, unlöslich in Wasser (F.). — $Cu.C_6H_4S_2O_8 + 10H_2O$. Blaugrüne, trikline Krystalle (F.).

Isoresorcindisulfonsäure. *B.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Zinn und Salzsäure in Diaminobenzoldisulfonsäure übergeführt und letztere mit salpetriger Säure behandelt (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Leicht lösliche, lange, vierseitige Nadeln. — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 2H_2O$. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol krystallinisch gefällt.

5. **Resorcintrisulfonsäure** $(OH)_2.C_6H(SO_3H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Resorcindisulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PICCARD, HUMBERT, *B.* 10, 182). — Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Das basische Calciumsalz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Essigsäure. — $Ba_3.(C_6H_3S_3O_{11})_2 + 3^1/_2 H_2O$. Unlöslich in Wasser und Salzsäure.

6. **Dichlorresorcinsulfonsäure** $(OH)_2.C_6HCl_2.SO_3H$. *B.* Durch Auflösen des Anhydrids (s. u.) in Kaliumcarbonat und Zerlegen des Kaliumsalzes mit Salzsäure (und Alkohol) (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 334). — Pulver. Geht, beim Behandeln mit $SO_2.Cl_2$, in das Anhydrid über. — $Ba(C_6H_3Cl_2SO_5)_2$. Unlösliches Pulver.

Anhydrid $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 = (OH)_2.C_6HCl_2.SO_2.O.SO_2.C_6HCl_2(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Dichlorresorcin in 4 Thle. $SO_2.Cl_2$ (REINHARD). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, dabei in Dichlorresorcinsulfonsäure übergehend.

7. **Jodresorcinsulfonsäure** $(OH)_2.C_6H_2J.SO_3H$. *D.* Aus resorcinsulfonsaurem Kalium und Jod, wie Jodresorcindisulfonsäure (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_4JSO_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

8. **Jodresorcindisulfonsäure** $(OH)_2.C_6HJ(SO_3H)_2$. *D.* Man verreibt 30 g resorcindisulfonsaures Kalium mit 33 g Jod, giebt 200—300 ccm, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzten, Weingeist hinzu und digerirt 6 Stunden lang bei 100°. Dann entfernt man das freie Jod durch Aetheralkohol und krystallisirt das zurückbleibende Kaliumsalz aus Wasser um (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_3JS_2O_8$. Lange Nadeln.

9. **Dijodresorcinsulfonsäure** $C_6H_4J_2SO_5$. *B.* Aus Resorcinsulfonsäure (dargestellt aus Resorcin und H_2SO_4) mit Jod und HJO_3 (DARZENS, DUBOIS, *Bl.* [3] 7, 713). — $K.C_6H_3J_2SO_5$. Krystallpulver. Löslich in 5 Thln. Wasser bei 15°.

10. **Nitrosoresorcindisulfonsäure** $C_6H_5NS_2O_9 = (SO_3H)_2.C_6H(NO)(OH)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintröpfeln einer Lösung von (20 g) KNO_2 in (50 ccm) Wasser in eine Lösung von (100 g) resorcindisulfonsaurem Kalium und (15 ccm) Eisessig in (400 ccm) Wasser (ULZER, *M.* 9, 1127). — $K_3.C_6H_2NO_9$ (über Schwefelsäure getrocknet). Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol.

11. **4-Nitroresorcinsulfonsäure** $C_6H_5NSO_7 + 1^1/_2 H_2O = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).SO_3H + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 15 g 4-Nitroresorcin mit 13,7 ccm H_2SO_4 auf 80—90° (HAZURA, *M.* 4, 610). — Gelblichweifse Schuppen. Schmelzp.: 124—125°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Brom Dibromnitroresorcin. — $Ba(C_6H_4NSO_7)_2 + 4H_2O$. Grofse, schwefelgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_6H_3NSO_7 + 2H_2O$. Fällt beim Versetzen des einbasischen

Salzes mit Baryt in citronengelben Schuppen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Löst man das zweibasische Salz in viel heifsem Wasser und giebt überschüssige, kochende Barytlösung hinzu, so scheidet sich das Salz $Ba_3(C_6H_2NSO_7)_2 + 10H_2O$ in blutrothen Nadeln aus, die unlöslich in Wasser sind.

12. **Nitroresorcindisulfonsäure** $C_6H_5NS_2O_{10} = (OH)_2.C_6H(NO_2).(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation von nitrosoresorcindisulfonsaurem Kalium durch Wasserstoffsuperoxyd oder Chamäleonlösung (ULZER, *M.* 9, 1129). — $K_2.C_6H_3NS_2O_{10}$. Goldgelbe Säulen. Eisenchlorid bewirkt eine dunkelrothe Färbung.

13. **4-Amidoresorcinsulfonsäure** $C_6H_7NSO_5 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2).SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitroresorcinsulfonsäure mit Sn und HCl (HAZURA, *M.* 4, 613). — Trimetrische Krystalle (H.). Grünlich schillernde Blättchen (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1870). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Lösung in Kali färbt sich rasch blau, später grün und endlich schwarz. Eisenchlorid bewirkt einen braunen Niederschlag, der auf Zusatz von Soda braunviolett wird.

14. **Aminoresorcindisulfonsäure** $C_6H_7NS_2O_8 + 3H_2O = (OH)_2.C_6H(NH_2).(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *B.* Aus nitroresorcindisulfonsaurem Kalium mit Zinn und Salzsäure (ULZER, *M.* 9, 1130). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $K.C_6H_6NS_2O_8$. Feine Nadeln (aus Wasser).

Resorcin und Oxalsäure. a. **Resorcinoxaleïn** $C_{20}H_{14}O_7 = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right\rangle C[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) entwässerter Oxalsäure, im Rohr auf 200°. Das Produkt wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (CLAUS, *B.* 10, 1305; 14, 2563). — Feines, rothes, äufserst hygroskopisches Pulver. Löslich in Alkohol und in Eisessig. Verliert bei 100° Wasser, geht aber erst bei 150° völlig in das Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6$ über. Leicht löslich in Alkalien; die koncentrirten Lösungen sind intensiv roth bis braun. Beim Verdünnen bis zur schwachgelben Färbung zeigen die Lösungen eine intensiv moosgrüne Fluorescenz. Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Oxalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Phenol und Benzol gebildet. Wird von Zinkstaub, in alkalischer oder essigsaurer Lösung, in einen farblosen Körper übergeführt, der an der Luft rasch wieder in Resorcinoxaleïn übergeht. Mit überschüssigem Brom entsteht Pentabromresorcinoxaleïn. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt zunächst Tetranitroresorcinoxaleïn; mit überschüssiger Säure erhält man Trinitroresorcin und Oxalsäure. Resorcinoxaleïn löst sich in Vitriolöl mit smaragdgrüner Farbe und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Erwärmt man die Lösung aber auf 110°, so entsteht Resorcinoxaleïntrisulfonsäure.

Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6 = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Beim Erwärmen von Resorcinoxaleïn auf 150° (CLAUS, *B.* 14, 2565). — In Alkohol viel schwieriger löslich als Resorcinoxaleïn, kaum löslich in Aether. Beim Behandeln von Resorcinoxaleïn mit Säuren, Brom u. s. w. entstehen immer Derivate des Anhydrids.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_8 = C_{20}H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Durch Kochen von Resorcinoxaleïn mit Essigsäureanhydrid (CL.). — Gelbroth.

Triacetat $C_{26}H_{18}O_9 = C_{20}H_9O_3(C_2H_3O_2)_3$. *D.* Durch Erhitzen von Resorcinoxaleïn mit Essigsäureanhydrid auf 150°. — Farblos.

Pentabromresorcinoxaleïn $C_{20}H_7Br_5O_6$. *D.* Durch längeres Kochen einer Lösung von Resorcinoxaleïn in CS_2 mit Brom (CLAUS). — Dunkelrothes Pulver. Schmilzt nicht bei 230°. Verbindet sich leicht mit Basen. Die alkoholische Lösung des Körpers giebt mit Barytwasser einen dunkelrothen Niederschlag $Ba(C_{20}H_6Br_5O_6)_2$, der, beim Behandeln mit CO_2, die Hälfte des Baryts verliert.

Tetranitroresorcinoxaleïn $C_{20}H_8(NO_2)_4O_6$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Resorcinoxaleïn mit rauchender Salpetersäure (CLAUS). — Dunkelroth. Verpufft oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Aether; ist nach dem Trocknen darin unlöslich.

Resorcinoxaleïntrisulfonsäure $C_{20}H_9O_6(SO_3H)_3$. *D.* Durch Erwärmen von Resorcinoxaleïn mit Vitriolöl auf 100° (CLAUS). — Dunkelrother Syrup, der erst bei sehr langem Sieden äufserst zerfliefsliche Krystallaggregate abscheidet. — $Ba_5(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ als rothes Krystallpulver erhalten. Beim Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein dunkelrothes, unlösliches Pulver (basisches Salz?). — $Pb_5(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Dunkelrother Niederschlag, durch Fällen der freien Säure durch Bleizucker erhalten. — $Pb_4.C_{20}H_6S_3O_{16}$.

b. **Verbindungen** $C_{14}H_8O_5$. *B.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) krystallisirter Oxalsäure und einer der Oxalsäure gleichen Menge Schwefelsäure auf 120° entstehen zwei isomere Körper $C_{14}H_8O_5$, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in heifsem Alkohol getrennt werden können (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1184). Vielleicht ist einer dieser Körper identisch mit Resaurin (s. Ketone $C_nH_{2n-24}O$).

α-Verbindung. Der in Alkohol schwerer lösliche Körper $C_{14}H_8O_5$ ist hellgelb, amorph, sehr leicht löslich in Kalilauge. Diese Lösung ist gelbroth und zeigt eine grüne Fluorescenz.

β-Verbindung. Dunkelbraun. Die Lösung in Kali ist braun und fluorescirt nicht.

3. ***p-Dioxybenzol (Hydrochinon).*** *B.* Bei der trockenen Destillation der Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 152), Oxysalicylsäure (DEMOLE, *B.* 7, 1441; RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* 8, 788; HLASIWETZ, *A.* 175, 67). Bei der Reduktion von Chinon (WÖHLER). Beim Behandeln von Arbutin mit Emulsin (KAWALIER, *A.* 84, 358) oder mit verdünnter Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 107, 229). Beim Erhitzen von p-Diazoanisolsulfat $C_6H_4(OCH_3)N_2.HSO_4$ mit Wasser auf 140° (SALKOWSKI, *B.* 7, 1010); beim Kochen von p-Diazophenolsulfat mit Wasser, welchem 10—15% koncentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden ist (WESELSKY, SCHULER, *B.* 9, 1160). Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin (HEPP, *B.* 10, 1654). $C_6H_4(NO)(OH) + NH_3O = C_6H_4(OH)_2 + N_2 + H_2O$. Beim Schmelzen von p-Jodphenol mit Kali (KÖRNER, *Z.* 1866, 662 und 731). Bei der Oxydation von Anilin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Bei der Elektrolyse einer mit verd. H_2SO_4 versetzten alkoholischen Lösung von Benzol (GATTERMANN, FRIEDRICHS, *B.* 27, 1942). Hydrochinon entsteht, neben anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Hydrochinondicarbonsäure (HERRMANN, *A.* 211, 336) und bei der Destillation bernsteinsaurer Salze (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 207). Phenol, einem Hunde auf die Haut gepinselt, geht in den Harn als Hydrochinonschwefelsäure über (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 3, 156). Erscheint, neben Brenzkatechin, im Harn von mit Benzol gefütterten Hunden (BAUMANN, *H.* 6, 190). — *D.* In eine frisch (aus Anilin, H_2SO_4 und $Na_2Cr_2O_7$) bereitete Chinonlösung leitet man SO_2 ein, bis die Flüssigkeit, auch nach längerem Stehen, freie schweflige Säure enthält. Dann filtrirt man und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (NIETZKI, *A.* 215, 127; *B.* 19, 1468). Zur Reinigung kocht man das Hydrochinon mit Wasser und Thierkohle, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure (EKSTRAND, *B.* 11, 713).

Hydrochinon ist dimorph (LEHMANN, *J.* 1877, 566). Aus wässeriger Lösung krystallisirt die stabile Form in langen, hexagonalen Prismen (GROTH, *B.* 3, 450). Die labile Form wird beim Sublimiren erhalten und bildet monokline Blättchen. Schmelzp.: 169° (HLASIWETZ, *A.* 175, 68, 177, 336). Spec. Gew. = 1,326 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563. Mol.-Verbrennungswärme = 685,2 Cal. (BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [6] 13, 337); 683,0 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Neutralisationswärme, Lösungswärme: WERNER, *Ж.* 18, 28; FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 69. Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* 43, 545. Schmeckt schwach süfslich. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 5,85 Thle. und bei 28,5° 9,45 Thle. Hydrochinon. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol. Verändert sich nicht bei der Destillation (BARTH, *A.* 159, 238). Zerfällt beim Durchleiten durch ein schwach glühendes Rohr, in Wasserstoff und Chinon (HESSE, *A.* 114, 297). Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Chromsäure, Silbernitrat u. s. w.) sehr leicht in Chinon übergeführt. Auch die Aether des Hydrochinons geben, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Chinon. Liefert mit NH_3O, in salzsaurer Lösung, Chinondioxim $C_6H_4(N.OH)_2$. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung entsteht Nitranilsäure. Hydrochinon reducirt Silbernitratlösung beim Erwärmen und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Alkalische Hydrochinonlösungen bräunen sich an der Luft. Bleibt beim Schmelzen mit Aetzkali unverändert (WÖLZ, *A.* 168, 91). Beim Schmelzen mit viel Natron entstehen Oxyhydrochinon, *δ*-Hexaoxydiphenyl und Dihydrochinon. Liefert mit PCl_5 die Verbindung $C_6H_4(OPCl_2)_2$ und mit $POCl_3$ die Verbindung $C_6H_4(OPOCl_2)_2$. Mit Acetylchlorid wird Hydrochinondiacetat gebildet, neben einem amorphen Körper $C_{24}H_{22}O_{11}$ (?), der in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich ist (SCHEID). Giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Verbindet sich direkt mit H_2S und SO_2. — Verhalten des Hydrochinons: HESSE, *A.* 200, 241.

$Na.C_6H_5O_2$ und $Na_2.C_6H_4O_2$. Lösungs- und Bildungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 69. — $C_6H_6O_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Hydrochinon in einer mäfsig koncentrirten, warmen Bleizuckerlösung (WÖHLER, *A.* 69, 299). — Schiefe, rhombische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Verbindungen mit Schwefelwasserstoff (Wöhler, *A.* 69, 297). a. Rhomboëdrisches Sulfhydrat $3C_6H_6O_2.H_2S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung. — Geruchlose Rhomboëder. Entwickelt beim Uebergiefsen mit Wasser den Geruch nach H_2S und zersetzt sich beim Kochen damit rasch in H_2S und Hydrochinon.

b. Prismatisches Sulfhydrat $4C_6H_6O_2.H_2S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine 40° warme, gesättigte Hydrochinonlösung. — Sehr lange Prismen.

Die bei der Einwirkung von H_2S auf Chinon (s. dieses) entstehenden schwefelhaltigen Körper sind vielleicht ebenfalls Derivate des Hydrochinons.

Verbindung mit schwefliger Säure $3C_6H_6O_2.SO_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung (Clemm, *A.* 110, 357, vgl. Hesse, *A.* 114, 300). — Gelbe, rhomboëdrische Krystalle. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verbindung mit Aceton $C_6H_6O_2.C_3H_6O$. Krystalle. Verliert an der Luft oder über H_2SO_4, im Vakuum, sehr schnell das Aceton. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Aether (Habermann, *M.* 5, 329).

Verbindung mit Blausäure $3C_6H_6O_2.HCN$. Glänzende Nadeln (Mylius, *B.* 19, 1008). Verliert, beim Erwärmen oder beim Uebergiefsen mit Wasser, die Blausäure.

Hydrochinondiammonium $C_6H_6O_2.N_2H_4$. *B.* Durch Eintröpfeln von 3 g Hydrazinhydrat in eine ätherische Lösung von 3,5 g Hydrochinon (Curtius, Thun, *J. pr.* [2] 44, 191). — Blättchen. Schmilzt bei 154° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, dabei in die Komponenten zerfallend.

Verbindung mit Diäthylendiamin $C_6H_6O_2 + C_4H_8(NH)_2$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 195° (Schmidt, Wichmann, *B.* 24, 3242).

Verbindung mit Hexamethylenamin $C_6H_{12}N_4.C_6H_6O_2$. Mikroskopische Krystalle (Moschatos, Tollens, *A.* 272, 282).

Verbindung mit Anilin $C_6H_6O_2.2C_6H_7N$. *D.* Durch Kochen der Komponenten (Hebebrand, *B.* 15, 1973). — Grofse, glimmerähnliche Blättchen. Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Verliert an der Luft Anilin. Wird beim Kochen mit Benzol zersetzt.

Verbindung mit p-Toluidin $C_6H_6O_2.2C_7H_9N$. Schmelzp.: 95—98° (Hebebrand).

Methyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Kochen von Arbutin mit verdünnter Schwefelsäure; entsteht, neben dem Dimethyläther, beim Erhitzen von Hydrochinon mit Kali und methylschwefelsaurem Kalium auf 170° (Hlasiwetz, Habermann, *A.* 177, 338). — *D.* Man erhitzt 2 Thle. Hydrochinon mit 1 Thl. Aetzkali, 3 Thln. Methyljodid und etwas Holzgeist auf 110—115° (Hesse, *A.* 200, 254). — Rhombische Blätter oder auch prismatische Tafeln. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 243°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied und Trennung vom Dimethyläther). Reichlich löslich in kaltem Benzol (Unterschied von Hydrochinon). Giebt mit Eisenchlorid kein grünes Chinhydron. Reducirt Silberlösung beim Erhitzen. — $K.C_7H_7O_2$. Fällt als Krystallpulver nieder beim Vermischen der alkoholischen Lösungen des Methyläthers und KHO mit viel Aether (Michael, *Am.* 5, 177).

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *D.* Man kocht 78 Thle. Hydrochinon mit 93 g KOH und 234 g CH_3J (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter 200 mm Ueberdruck (Mühlhäuser, *A.* 207, 252). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 55—56° (Hlasiwetz, Habermann). Mol.-Verbrennungswärme = 1015,076 Cal. (Stohmann u. A., *J. pr.* [2] 35, 27).

Aethyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.OC_2H_5$. *V.* In kleiner Menge im Sternanisöl (Oswald, *Privatmitth.*). — *B.* Beim Kochen von schwefelsaurem p-Diazophenetolsulfat $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.HSO_4$ mit verdünnter Schwefelsäure (Hantzsch, *J. pr.* [2] 22, 462). Aus Hydrochinon, KOH und C_2H_5J (Wichelhaus, *B.* 12, 1501). — Breite, sehr dünne, atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 66°; Siedep.: 246—247° (H.). Merklich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Methyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_5$. *D.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol. Hydrochinonmonomethyläther mit 1 Mol. KOH und 1 Mol. äthylschwefelsaurem Kalium 5—6 Stunden lang auf 160—170°, säuert dann das Produkt mit H_2SO_4 an und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand abermals mit Wasser destillirt (Fiala, *M.* 5, 233). — Fettglänzende, krystallinische Masse. Schmelzp.: 39°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in kaltem, absolutem Alkohol. Riecht nach Fenchelöl.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *B.* Man löst 1 Thl. Natrium in 8 Thln. absolutem Alkohol, giebt Hydrochinon und (2 Mol.) Aethylbromid hinzu und erhitzt, unter Druck, auf 100° (NIETZKI, *A.* 215, 145). — Sehr flüchtige, anisartig riechende Blättchen. Schmelzp.: 71—72° (WICHELHAUS, *B.* 12, 1502). Destillirt fast unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Methylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_3H_7$. *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther, KOH und $C_3H_7.SO_4K$ (FIALA, *M.* 5, 234). — Krystallblätter. Schmelzp.: 24°. Riecht fenchelartig. Leicht löslich in absol. Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylpropyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.OC_3H_7$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 36° (FIALA, *M.* 6, 910).

Methylisobutyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 227—230° (FIALA, *M.* 5, 235). Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylisobutyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.OC_4H_9$. Krystallblätter. Schmelzp.: 39° (FIALA, *M.* 6, 910).

Propylisobutyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_3H_7O.C_6H_4.OC_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 244—245° (FIALA, *M.* 6, 911).

Diisobutyläther $C_{14}H_{22}O_2 = C_6H_4(OC_4H_9)_2$. *D.* Aus Hydrochinon, Kali und isobutylschwefelsaurem Kali bei 150° (SCHUBERT, *M.* 3, 680). — Fettglänzende Blätter. Siedepunkt: 262°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methylisoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 234—237° (FIALA, *M.* 6, 910).

Aethylisoamyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.OC_5H_{11}$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 251—252° (FIALA, *M.* 6, 911).

Diisoamyläther $C_{16}H_{26}O_2 = C_6H_4(O.C_5H_{11})_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65° (KÖNIGS, MAI, *B.* 25, 2652).

Trichlorvinyläther $C_8H_5Cl_3O_2 = OH.C_6H_4.O.CCl:CCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrochinondiacetat mit PCl_5 (MICHAEL, *Am.* 9, 211). Man destillirt das Produkt im Dampfstrome. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66—66,5°. Nicht destillirbar. Löst sich in warmen Alkalien.

Hydrochinonglycereïn (Farbstoff aus Hydrochinon, Glycerin und H_2SO_4): REICHL, *J.* 1880, 620.

Bromphenyläther $C_{12}H_9BrO_2 = OH.C_6H_4.O.C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von p-Diazophenolsulfat mit Bromwasserstoffsäure (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 473). $2OH.C_6H_4.N_2.HSO_4 + HBr = C_{12}H_9BrO_2 + 2H_2SO_4 + N_4$. — Aeufserst durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 182—186°. Nicht mischbar mit Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Wird von Bromwasserstoffsäure bei 100°, im Rohre, nicht angegriffen.

2,4-Tetranitrodiphenyläther $C_{18}H_{10}N_4O_{10} = C_6H_4[O.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Aus Hydrochinon, gelöst in Alkohol, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* 24, 3588). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Sehr schwer löslich.

Hexanitrodiphenyläther $C_{18}H_8N_6O_{14} = C_{18}H_8O_2(NO_2)_6$. *B.* Aus dem Tetranitrodiphenyläther und rauchender Salpetersäure (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* 24, 3588). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 190°.

Heptanitrodiphenyläther schmilzt bei 190° (NIETZKI, SCHÜNDELEN).

Dibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(OCH_2.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 128° (COLSON, *Bl.* [3] 1, 347). Löslich in 40 Thln. kochenden Alkohols, kaum löslich in kaltem Aether und Essigsäure.

Aethylen-bis-Hydrochinon $C_{14}H_{14}O_4 = C_2H_4(O.C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von 16,5 g Hydrochinon mit 30 g Aethylenbromid und der Lösung von 6,9 g Natrium in 103,5 g absol. Alkohol (VORLÄNDER, *A.* 280, 201). Man fällt mit Essigsäure und entzieht dem Niederschlag, durch verd. Natronlauge, das Aethylen-bis-Hydrochinon. — Silberglänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 219—220° unter Zersetzung. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Diäthyläther $C_{18}H_{22}O_4 = C_2H_4(OC_6H_4.OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylen-bis-Hydrochinon, Natriumäthylat und Aethyljodid (VORLÄNDER, *A.* 280, 203). — Feine Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 149°. Unlöslich in Aether.

Hydrochinonäther (?) $C_{12}H_{10}O_3 = O(C_6H_4.OH)_2$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf Phenol (ETARD, *Bl.* 28, 276). — Amorphes, weifses Pulver. Erweicht unterhalb 100°. Geht bei der Oxydation in Chinon über.

Hydrochinon-bis-Chlorphosphin $C_6H_4Cl_4P_2O_2 = C_6H_4(O.PCl_2)_2$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von 25 g Hydrochinon mit 250 g PCl_3 (KNAUER, *B.* 27, 2568). — Krystallinisch. Schmelzp.: 65°; Siedep.: 200° bei 65 mm. Wird von Wasser sofort in Hydrochinon, HCl und H_3PO_3 zerlegt.

Hydrochinon-bis-Oxychlorphosphin $C_6H_4Cl_4P_2O_4 = C_6H_4(O.POCl_2)_2$. *B.* Bei 12stündigem Kochen von 40 g Hydrochinon mit 160 g $POCl_3$ (KNAUER, *B.* 27, 2568). — Krystallmasse. Schmelzp.: 123°; Siedep.: 270° bei 70 mm. Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt in Hydrochinon, HCl und H_3PO_4. Absol. Alkohol erzeugt **Hydrochinonphosphinsäureäthylester** $C_{14}H_{24}P_2O_8 = C_6H_4[O.PO(OC_2H_5)_2]_2$ (dickflüssig; löslich in Wasser; zerfällt bei der Destillation im Vakuum, unter Abspaltung von Hydrochinondiäthyläther).

Ameisensaures Hydrochinon $4C_6H_6O_2.CH_2O_2$. *B.* Durch Zusammenbringen der Komponenten (MYLIUS, *B.* 19, 1003). — Spieſse. Schmilzt bei 60° unter Verlust von Ameisensäure. Auch beim Lösen in Wasser tritt Spaltung ein.

Erhitzt man 1 Thl. Hydrochinon mit 2 Thln. krystallisirter Ameisensäure 3—4 Stunden lang, im Rohr, auf 250°, so erhält man Nadeln, die schon beim Uebergieſsen mit Wasser CO entwickeln, während die Lösung Hydrochinon und etwas Ameisensäure enthält. Die Nadeln sind ein Gemisch aus ameisensaurem Hydrochinon und Hydrochinonameisensäureanhydrid (MYLIUS).

Hydrochinonäthylenätherdiacetat $C_{18}H_{18}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.OC_2H_3O)_2$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 137—138° (VORLÄNDER, *A.* 280, 203). Kaum löslich in Aether.

Bis-Bromacetat $C_{18}H_{16}Br_2O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.O.C_2H_2BrO)_2$. Glänzende, lange Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (VORLÄNDER). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Hydrochinon und Essigsäureanhydrid (RAKOWSKI, *N. Handw.* 2, 560; HESSE, *A.* 200, 244) oder Acetylchlorid (NIETZKI, *B.* 11, 470). Beim Kochen von 1 Thl. Chinon mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, *A.* 209, 128). — Blätter oder Tafeln. Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aether schwerer in Alkohol und heiſsem Wasser. Sublimirt in Nadeln. Wird schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt. Liefert mit PCl_5 den Aether $OH.C_6H_4.OC_2Cl_3$. Mit Jodsäure entsteht Dijodchinon.

Bis-Chloracetat $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_6H_4(O.CO.CH_2Cl)_2$. Fettglänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123° (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 162).

Dipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_3H_5O_2)_2$. Groſse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (HESSE, *A.* 200, 246). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Aceton.

Dicarbonäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen von Hydrochinon mit festem Kali und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* 13, 697). — Groſse Nadeln. Schmelzp.: 101° (BENDER); Siedep.: 310° (M. WALLACH, *A.* 226, 85). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Säuren und Alkalien, in der Wärme, nicht angegriffen.

Benzolsulfonsaures Hydrochinon $C_{18}H_{14}S_2O_6 = C_6H_4(O.SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Hydrochinon, gelöst in verd. Natron, und Benzolsulfonsäurechlorid (GEORGESCU, *B.* 24, 418). — Schmelzp.: 120—121°.

Carbamidsaures Hydrochinon $C_8H_8N_2O_4 = (NH_2.CO_2)_2.C_6H_4$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Hydrochinon (GATTERMANN, *A.* 244, 45). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 236°.

Phenylcarbamidsaures Hydrochinon $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_6H_4$. *B.* Aus Hydrochinon und Phenylcarbonimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2429). — Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich unter Zersetzung bei 200° und schmilzt bei 205—207°. Unlöslich in Benzol.

o-Tolylcarbamidsaures Hydrochinon $C_{22}H_{20}N_2O_4 = (CH_3.C_6H_4.NH.CO_2)_2.C_6H_4$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206,5° (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1088).

Chlorhydrochinon $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. *B.* Beim Uebergieſsen von Chinon mit koncentrirter Salzsäure (WÖHLER, *A.* 51, 155). Aus Chlorchinon und schwefliger Säure (STÄDELER, *A.* 69, 307). — *D.* Man leitet trockenes Salzsäuregas in eine nicht zu koncentrirte Lösung von Chinon in wasserfreiem Chloroform, bis der zuerst gefällte braune Niederschlag weiſs geworden ist, trocknet den Niederschlag im Exsiccator über Paraffin und Kali und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 138). — Monokline Blättchen. Schmelzp.: 103—104° (H. SCHULTZ, *B.* 15, 654). Schmelzp.: 106°; siedet fast unzersetzt bei 263° (L., SCH.). Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, ziemlich leicht

in heifsem. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt, beim Erwärmen mit H_2SO_4 und Phtalsäureanhydrid auf 130°, ein gechlortes Chinizarin.

Verbindung mit Anilin $C_6H_5ClO_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Glänzende Blättchen oder dünne Tafeln. Schmelzp.: 92° (NIEMEYER, *A.* 228, 327). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in heifsem Benzol und in Alkohol, weniger in Ligroïn.

Verbindung mit p-Toluidin. Schmelzp.: 90° (N., *A.* 228, 327).

Monoacetat $C_8H_7ClO_3 = OH.C_6H_3Cl.OC_2H_3O$. *B.* Aus Chinon und Acetylchlorid (CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1886, 1671). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 62°.

Diacetat $C_{10}H_9ClO_4 = C_6H_3Cl(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chinon mit Acetylchlorid (H. SCHULZ, *B.* 15, 654). — Trikline Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 72° (LEVY, SCHULTZ). Schmelzp.: 99° (SCHEID, *A.* 218, 216). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Aether und in kaltem Alkohol.

Dichlorhydrochinon $C_6H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$. a. ***2,5-Dichlorhydrochinon.*** *B.* Beim Erhitzen von 2,5-Dichlorchinon mit wässeriger, schwefliger Säure (STÄDELER, *A.* 69, 312). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Chlorchinon in $CHCl_3$ (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 148). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 166° (L., SCH.); 172° (KRAFFT, *B.* 10, 800). Sublimirbar. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Verbindung mit Anilin $C_6H_4Cl_2O_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:112—113° (NIEMEYER, *A.* 228, 328).

Verbindung mit p-Toluidin. Schmelzp.: 114—115° (NIEMEYER).

Diacetat $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. Beim Erwärmen von Chinon oder Chlorchinon mit Acetylchlorid (H. SCHULTZ, *B.* 15, 653). — Glänzende, monokline Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 141° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 148). Unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser, leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol.

b. ***2,6-Dichlorhydrochinon.*** *B.* Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf 2,6-Dichlorchinon (FAUST, *A.* 149, 155). — Krystallisirt (aus wässerigem Alkohol) in schwach gelblichen Blättern und schmilzt bei 157—158°.

Verbindung mit p-Toluidin. Schmelzp.: 72—73° (NIEMEYER, *A.* 228, 328).

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondimethyläther (HABERMANN, *B.* 11, 1034). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126° (H.); 131° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 22 [2] 59). Sublimirbar. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in kochendem und in Alkohol und Aether.

Diisobutyläther $C_{14}H_{20}Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OC_4H_9)_2$. *D.* Durch Chloriren von Hydrochinondiisobutyläther (SCHUBERT, *M.* 3, 682). — Glänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. Haarfeine, glänzende Nädelchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 66,5° (LEVY, *B.* 16, 1445). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 85—86° und bei sehr langsamem Erhitzen bei 111—113° (L., *Soc.* 61, 560).

2,3,5-Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OH)_2$. *B.* Aus Trichlorchinon und schwefliger Säure (STÄDELER, *A.* 69, 321; GRAEBE, *A.* 146, 25; STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 214). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol (KRAFFT, *B.* 10, 797; CARIUS, *A.* 142, 129). Entsteht, neben Tetrachlorhydrochinon, beim Kochen von 2,5- oder 2,6-Dichlorchinon mit Salzsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 153). — *D.* Aus käuflichem Chloranil (s. Tetrachlorhydrochinon). — Grofse, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 134°. Löslich in 160 Thln. Wasser von 15° (STENHOUSE). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt in Blättchen. Alkalische Lösungen bräunen sich an der Luft; bei längerem Stehen (mit Kalilauge) entsteht Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$. Natriumamalgam wirkt nur sehr schwer ein. Mit PCl_5 entstehen C_6HCl_5 und C_6Cl_6 (G.). — $Pb.C_6HCl_3O_2$. Niederschlag, löslich in Essigsäure (GRÄBE).

Verbindungen mit Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 328). 1. $C_6H_3Cl_3O_2 + C_6H_5.NH_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 60°. — 2. $C_6H_3Cl_3O_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 67°.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 68,5° (GRÄBE).

Diacetat $C_{10}H_7Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_2H_3O_2)_2$. Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 153° (GRÄBE).

Tetrachlorhydrochinon $C_6H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Tetrachlorchinon (STÄDELER, *A.* 69, 327); bei längerem Kochen von Chloranil mit koncentrirter Salzsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 155). — *D.* Man erhitzt 10 g Chloranil mit 15 ccm H_2O, 1 g rothem Phosphor und 3 ccm Jodwasserstoffsäure (von 50%) auf

dem Wasserbade (GRÄBE, *A.* 146, 9; 263, 29). Man leitet Salzsäuregas in eine Lösung von Trichlorchinon in Essigsäure (NIEMEYER, *A.* 228, 324). — Feine, glänzende, monokline Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 232° (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2316). Sublimirt, im Luftstrome erhitzt, in langen, platten Nadeln, unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in CS_2, CCl_4 und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether; schwer in Eisessig. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen bräunen sich an der Luft. Reducirt Silberlösung. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Chloranil übergeführt. Giebt mit Bleizucker einen Niederschlag. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol. — $K_2.C_6Cl_4O_2$ bildet sich beim Auflösen von Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge. Die Lösung zersetzt sich rasch und scheidet, nach längerem Stehen, chloranilsaures Kalium $K_2.C_6Cl_2O_4$ aus (GRÄBE).

Verbindung mit Hydrazin $C_6H_2Cl_4O_2.N_2H_4$. *B.* Entsteht auch beim Behandeln von Chloranil mit N_2H_4 (PURGOTTI, *G.* 24 [1] 582). — Nadeln. Schmilzt bei 183° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Verbindung mit Anilin $C_6H_2Cl_4O_2 + C_6H_5.NH_2$. Grofse, glänzende Blätter oder Tafeln. Schmelzp.: 115° (NIEMEYER, *A.* 228, 329).

Dimethyläther $C_8H_6Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OCH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit Chlor (HABERMANN, *B.* 11, 1035). — Nadeln. Schmelzp.: 164° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 22 [2] 60). Leicht löslich in Eisessig und in heifsem Alkohol, weniger löslich in Aether. Sublimirt unzersetzt.

Diäthyläther $C_{10}H_{10}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Tetrachlorhydrochinon, Aetzkali, Aethyljodid und Alkohol bei 130—140° (GRÄBE, *A.* 146, 19). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112°. Sublimirt unzersetzt. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt in kalter, rauchender Salpetersäure; wird durch kochende Kalilauge nicht verändert.

Methyläthyläther $C_9H_8Cl_4O_2 = CH_3O.C_6Cl_4.OC_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinonmethyläther (FIALA, *M.* 6, 912). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Sublimirbar. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwerer in Alkohol und Eisessig.

Diisobutyläther $C_{14}H_{18}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_4H_9)_2$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther (SCHUBERT, *M.* 3, 682). – Seideglänzende, lange Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2$. Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 245° (GRÄBE). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Kochende Kalilauge wirkt sehr langsam ein. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Chloranil.

Bromhydrochinon $C_6H_5BrO_2 = C_6H_3Br(OH)_2$. *B.* Aus Chinon und koncentrirter Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Aus Hydrochinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 105). — *D.* Man trägt eine Lösung von (1 Mol.) Brom in $CHCl_3$ in eine Lösung von Hydrochinon in einem Gemisch von 2—3 Thln. Aether und 1 Thl. $CHCl_3$ langsam ein, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um (SARAUW). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirt in Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn und Chloroform. Wird von Eisenchloridlösung zu Bromchinon oxydirt.

Dimethyläther $C_8H_9BrO_2 = C_6H_3Br(OCH_3)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (12 g) Hydrochinondimethyläther in (40 g) Eisessig tropfenweise mit (12 g) Brom, gelöst in wenig Eisessig, und fügt dann (9—10 ccm) Wasser hinzu (NÖLTING, WERNER, *B.* 23, 3250). Man filtrirt, destillirt aus dem Filtrat den Eisessig ab und fraktionnirt den Rückstand. Man kühlt den bei 250—260° siedenden Antheil auf 15° ab, filtrirt und destillirt das Filtrat im Dampfstrom. — Oel. Siedep.: 262—263° (kor.); spec. Gew. = 1,445 bei 15°, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Diacetat $C_{10}H_9BrO_4 = C_6H_3Br(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Bromhydrochinon und Essigsäureanhydrid; beim Erwärmen von Chinon mit Acetylbromid (s. Dibromhydrochinondiacetat) (H. SCHULZ, *B.* 15, 655). — Warzenförmig vereinigte Krystalle. Schmelzp.: 71—73°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und warmem Ligroïn.

Dibromhydrochinon $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. a. ***2,5(?)-Dibromhydrochinon.*** *B.* Durch Eintragen von 3 Thln. Brom, gelöst in dem doppelten Volumen Eisessig, in eine heifse Lösung von 1 Thl. Hydrochinon in Eisessig (BENEDIKT, *M.* 1, 345). Entsteht auch, neben Monobromhydrochinon, beim Erhitzen von Chinon mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Beim Behandeln von Bromchinon mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°); aus Chinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 107). — Lange Nadeln (aus siedendem Waser), Körner (aus Benzol). Schmelzp : 186° (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas weniger in Ligroïn, CS_2, $CHCl_3$

und Benzol. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird beim Erwärmen mit Alkalien nicht verändert. Liefert, beim Behandeln mit Bromwasser, Dibromchinon.

Methyläther $C_7H_6Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.OCH_3$. *B.* Beim Bromiren von Hydrochinonmethyläther (BENEDIKT, *M.* 1, 368).

Dimethyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine kochende Lösung von Hydrochinondimethyläther in Eisessig (HABERMANN, *B.* 11, 1036). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 142°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in siedendem Eisessig, weniger in Alkohol und Aether.

Methyläthyläther $C_9H_{10}Br_2O_2 = CH_3O.C_6H_2Br_2.OC_2H_5$. *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Hydrochinonmethyläthyläther und Brom (FIALA, *M.* 6, 913). — Fettglänzende Schuppen (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig, schwer in Alkohol.

Diisobutyläther $C_{14}H_{20}Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OC_4H_9)_2$. *D.* Man trägt Brom in eine essigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther ein und trennt das gebildete Produkt vom, mit entstandenem, Bromanil durch Lösen in Ligroïn (SCHUBERT, *M.* 3, 684). — Quadratische Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Aether, in heifsem Eisessig und Alkohol.

Diacetat $C_{10}H_8Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Dibromhydrochinon und Essigsäureanhydrid. Entsteht, neben Bromhydrochinondiacetat, beim Erwärmen von Chinon mit Acetylbromid (H. SCHULZ, *B.* 15, 654). Unterscheidet sich vom Bromhydrochinondiacetat durch seine viel geringere Löslichkeit in Alkohol. — Feine Nädelchen. Schmelzpunkt: 159,5—161°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und heifsem Ligroïn, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und warmem Eisessig.

b. ***2.6-Dibromhydrochinon.*** *B.* Aus 2,6-Dibromchinon und SO_2 (LING, *Soc.* 61, 562). — Blättchen. Schmelzp.: 163—164°.

Ein Dibromhydrochinon scheint auch beim Kochen von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N$ mit Chlorcalciumlösung (vom Siedep.: 120—125°) zu entstehen (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 464).

Tribromhydrochinon $C_6H_3Br_3O_2 = C_6HBr_3(OH)_2$. *B.* Aus Hydrochinon und Brom, in Gegenwart von Eisessig; entsteht, neben Tetrabromhydrochinon, beim Behandeln von Dibromchinon mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure oder von Chinon mit (2 Mol.) Brom (in Gegenwart von Eisessig) (SARAUW, *A.* 209, 116). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 136°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem (Trennung von Tetrabromhydrochinon). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn. Die aus $CHCl_3$ ausgeschiedenen Krystalle sind chloroformhaltig. Wird von Eisenchlorid zu Tribromchinon oxydirt.

Tetrabromhydrochinon $C_6H_2Br_4O_2 = C_6Br_4(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von, in Alkohol vertheiltem, Bromanil $C_6Br_4O_2$ mit SO_2 (STENHOUSE, *A.* 91, 310) oder zweckmäfsig durch Digeriren von Bromanil mit Jodwasserstoffsäure und weifsem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). Entsteht auch, neben wenig Tribromhydrochinon, bei der Einwirkung von koncentrirter Bromwasserstoffsäure auf Tribromchinon und beim Behandeln von Hydrochinon, in eisessigsaurer Lösung, mit Brom, in der Kälte (SARAUW, *A.* 209, 122). — *D.* Man erwärmt eine eisessigsaure Lösung von Bromanil mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (SARAUW). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 244° (SARAUW). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid zu Bromanil oxydirt.

Chlorbromhydrochinon $C_6H_4ClBrO_2 = C_6H_2ClBr(OH)_2$. a. ***2,5(?)-Chlorbromhydrochinon.*** *B.* Beim Erwärmen von Chlorchinon mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 160). Das Diacetat entsteht beim Vermischen von Chlorchinon mit Acetylbromid (H. SCHULZ, *B.* 15, 656). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in heifsem Wasser, schwer in kaltem Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation, Chlorbromchinon (Schmelzp.: 172°).

Diacetat $C_{10}H_8ClBrO_4 = C_6H_2ClBr(C_2H_3O_2)_2$. Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 145 bis 146° (SCHULZ). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heifsem Eisessig.

b. ***2,6-Chlorbromhydrochinon.*** *B.* Aus 2,6-Chlorbromchinon und SO_2 (LING, *Soc.* 61, 562). — Schmelzp.: 154—155°.

Chlortribromhydrochinon $C_6H_2ClBr_3O_2 = C_6ClBr_3(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Chlortribromchinon mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (LING, *Soc.* 51, 784). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 234°.

Diacetat $C_{10}H_6ClBr_3O_4 = C_6ClBr_3(OC_2H_3O)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 273° (LING, BAKER, *Soc.* 61, 592).

Dichlorbromhydrochinon $C_6H_3Cl_2BrO_2 = C_6HCl_2Br(OH)_2$. a. ***2,5-Dichlorbromhydrochinon*** $C_6H_3Cl_2BrO_2 + H_2O$. *B.* Aus 2,5-Dichlorbromchinon und SO_2 (LING, *Soc.* 61, 565). Entsteht, neben 2,5-Dichlordibromhydrochinon, aus 2,6-Dichlorchinon und rauch. HBr (LING). — Glänzende, prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124 bis 126°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 133,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem $CHCl_3$ und CS_2.

Diacetat $C_{10}H_7Cl_2BrO_4 = C_6HCl_2BrO_2(C_2H_3O)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 158—159° (LING).

b. ***2,6-Dichlorbromhydrochinon.*** *B.* Aus 2,6-Dichlorbromchinon und CS_2 (LING, *Soc.* 61, 567). Aus 2,6-Dichlorchinon und rauch. HBr (LING). Bei mehrstündigem Stehen von 2,6-Dichlorhydrochinon, vertheilt in der 20fachen Menge CS_2, mit (1 Mol.) Brom (L.). — Nadeln. Schmelzp.: 135°.

Diacetat $C_{10}H_7Cl_2BrO_4 = C_6HCl_2BrO_2(C_2H_3O)_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 173—174°. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol und Benzol.

2,5-Dichlor-3,6-Dibromhydrochinon $C_6H_2Cl_2Br_2O_2 = C_6Cl_2Br_2(OH)_2$. *B.* Aus 2,5-Dichlorbromhydrochinon, gelöst in (5 Thln.) CCl_4 und (1 Mol.) Brom (LING, *Soc.* 61, 578). Aus p-Dichlordibromchinon und Zinnchlorür (KRAUSE, *B.* 12, 54; LEVY, *B.* 18, 2368; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2280). — Breite, flache Nadeln (aus Alkohol); monokline (LIWEH, *J.* 1886, 1267) Prismen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 234°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_2Br_2O_4 = C_6Cl_2Br_2O_2(C_2H_3O)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 265—266° (LING). Sehr schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_2Br_2O_4 = C_6Cl_2Br_2(O.C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 268—270° (HANTZSCH, SCHNITER).

Trichlorbromhydrochinon $C_6H_2Cl_3BrO_2 = C_6BrCl_3(OH)_2$. *B.* Beim Digeriren von Trichlorbromchinon mit Jodwasserstoffsäure und weißem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 219). Beim Behandeln von Trichlorchinon mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 161). — Monokline (*A.* 210, 161) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und verdünntem Alkohol.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_3BrO_4 = C_6Cl_3Br(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln (aus Eisessig. Schmelzp.: 261 bis 262° (LING, BAKER, *Soc.* 61, 593).

2,6-Dijodhydrochinon $C_6H_4J_2O_2 = C_6H_2J_2(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dijodchinon mit $SnCl_2$ und Salzsäure (R. SEIFERT, *J. pr.* [2] 28, 438). Beim Einleiten von SO_2 in, unter Wasser befindliches, Dijodchinon (METZELER, *B.* 21, 2555). — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 144—145° (S.); 142,5° (M.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol.

Diacetat $C_{10}H_8J_2O_4 = C_6H_2J_2(C_2H_3O_2)_2$. Rhombische Täfelchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (METZELER, *B.* 21, 2556). Leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum löslich in kaltem Benzol und Eisessig.

Nitrohydrochinon $C_6H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 35 g o-Nitrophenol mit 50 g NaOH und 50 g überschwefelsaurem Ammoniak $NH_4.SO_4$ (gelöst in $1\frac{1}{2}$ l Wasser) (ELBS, *J. pr.* [2] 48, 179). Man säuert mit verd. H_2SO_4, verjagt freies Nitrophenol im Dampfstrome und zieht dann mit Wasser aus. — Rothe Körner oder Pyramiden (aus Wasser). Schmelzp.: 133—134°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Methyläther $C_7H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *D.* Durch Behandeln von Hydrochinonmethyläther mit rother Salpetersäure, in ätherischer Lösung (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 369). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 83°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dimethyläther $C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *D.* Man übergießt Hydrochinondimethyläther mit Wasser von 40—50°, fügt $\frac{1}{10}$—$\frac{1}{8}$ Vol. gewöhnliche Salpetersäure hinzu und schüttelt (HABERMANN, *B.* 11, 1037). Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Hydrochinondimethyläther in 4—5 Thln. Eisessig allmählich mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 253). Aus Nitrohydrochinon mit KOH (gelöst in Holzgeist) und CH_3J (ELBS, *J. pr.* [2] 48, 183). — Goldgelbe Nadeln (aus 50 procentigem Weingeist). Schmelzp.: 71,5° (M.). Sublimirt in mikroskopischen Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Weingeist (von 50%). Chlor wirkt auf eine 50° warme, eisessigsaure Lösung des Aethers ein und liefert Krystalle von Trichlornitrohydrochinondimethyläther (?).

Aethyläther $C_8H_9NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *D.* Wie der Methyläther (W., B.). — Hochgelbe Nadeln. Schmelzp.: 83°.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *D.* Man löst Hydrochinondiäthyläther in 4—5 Thln. Eisessig und setzt allmählich ein gleiches Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzu (NIETZKI, *A.* 215, 146). — Goldgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol von 60%). Schmelzp.: 49°. Fast unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss löslich in heifsem Alkohol. Verhalten bei der Reduktion: siehe Azohydrochinon.

Dibenzyläther $C_{20}H_{17}NO_4 = C_6H_3(NO_2)(O.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Man löst 1 Thl. Hydrochinondibenzyläther in 10—12 Thln. Eisessig bei 30°, giefst in die Lösung die Hälfte des Volumens an Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) und erhitzt (COLSON, *Bl.* [3] 1, 348). — Schmelzp.: 78°. Löslich in 12 Thln. absol. Aether und in weniger als 8 Thln. kochendem Alkohol (von 95%).

Diacetat $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_3(NO_2)(C_2H_3O_2)_2$. Tafeln oder flache Prismen (aus verd. Weingeist). Schmilzt gegen 86° (ELBS).

Dipropionat $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_3(NO_2)(C_3H_5O_2)_2$. *B.* Durch Auflösen von Hydrochinondipropionat in rauchender Salpetersäure (HESSE, *A.* 200, 247). — Blassgelbe Blätter (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und starkem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Färbt sich mit Natronlauge roth.

Dinitrohydrochinon $C_6H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(OH)_2$. a. ***2,5-Dinitrohydrochinon*** $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Kochen von Dinitroarbutin mit verd. Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 118, 293). Beim Auflösen von Dinitrohydrochinondiacetat in kalter, verdünnter Natronlauge (NIETZKI, *A.* 215, 143). Man säuert die violette, alkalische Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Goldglänzende, flache Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung bei 135—136°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Nitranilsäure). Die sauren Salze geben dunkelgelbe, die neutralen Salze violette Lösungen. Die ammoniakalische Lösung wird beim Kochen, unter Ammoniakverlust, purpurroth und hinterlässt beim Verdunsten metallgrüne Krystalle. Färbt die Haut intensiv carminroth. — $Ba.C_6H_2N_2O_6$. Feine, violettschwarze, kupferglänzende Nadeln. In heifsem Wasser äufserst schwer löslich.

Methyläther $C_7H_6N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.OCH_3$. *D.* Wie bei Mononitrohydrochinonmethyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). Bleibt bei der Destillation des Produktes mit Wasser, weil nicht flüchtig, zurück. — Trübgrünliche, flache Nadeln. Schmelzpunkt: 102°. Das **Kaliumsalz** bildet lange, lebhaft grünglänzende Nadeln.

Dimethyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *D.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure (HABERMANN, *B.* 11, 1037). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

Ist nach NIETZKI, RECHBERG (*B.* 23, 1216) ein Gemenge zweier Isomeren, die sich durch Essigäther trennen lassen, und von denen das eine (**o-Derivat**) bei 177°, das andere (**p-Derivat**) bei 202° schmilzt.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *D.* Wie der Methyläther (W., B.). — Bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Methyläthyläther $C_9H_{10}N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von koncentrirter Salpetersäure in eine Eisessiglösung von Hydrochinonmethyläthyläther (FIALA, *M.* 6, 914). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aether, Benzol und Ligroïn.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen eines Gemenges von 1 Thl. Hydrochinondiäthyläther und 5 Thln. Eisessig in das gleiche Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) entstehen zwei Dinitrohydrochinondiäthyläther, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (NIETZKI, *A.* 215, 149).

2,3-(α)-Dinitrodiäthyläther. Entsteht in vorwiegender Menge. Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser. Liefert, mit Zinkstaub und Essigsäure, ein leicht zersetzliches Reduktionsprodukt. Wird die salzsaure Lösung des letzteren mit $NaNO_2$ versetzt, so fällt ein grauer Niederschlag aus, der beim Kochen mit Alkohol eine Verbindung $C_{10}H_{13}N_3O_2$ liefert, die aus Essigsäure in langen, flachen Nadeln krystallisirt und bei 233° schmilzt. Der Körper ist sehr beständig; löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Verbindet sich nicht mit Säuren, verhält sich aber gegen Basen wie ein Phenol.

2,5-(β)-Dinitrodiäthyläther. Gleicht dem 2,3-Diäthyläther, ist aber in Alkohol schwerer löslich. Schmelzp.: 176°.

Diacetat $C_{10}H_8N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Auflösen von Hydrochinondiacetat in 5—6 Thln. kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (NIETZKI, *A.* 215, 143). —

Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96° (HESSE, *A.* 200, 245). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und starkem Alkohol. Löst sich in kalter Natronlauge mit rother Farbe, die rasch tief blauviolett wird. Wird schon durch kalte, verdünnte Natronlauge verseift.

b. ***2,3(?)-Dinitrohydrochinon.*** **Methyläther** $C_7H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Dinitroanisidin $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ (dargestellt durch Nitriren von p-Acetaminophenolmethyläther) mit Aethylnitrit (WENDER, *G.* 19, 221). — Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Dimethyläther und Diäthyläther s. S. 946.

Trinitrohydrochinon $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. koncentrirter Schwefelsäure (HABERMANN, *B.* 11, 1038). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem (von 80%). Liefert mit alkoholischem NH_3 bei 110° 2,6-Dinitro-1,3-Diamino-4-Anisol.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *D.* Wie der Methyläther. Beide isomeren Dinitrohydrochinondiäthyläther gehen, beim Auflösen in einem abgekühlten Gemisch aus 1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure, in denselben Trinitrohydrochinondiäthyläther über (NIETZKI, *A.* 215, 153). — Lange, schwefelgelbe Nadeln, die sich am Lichte schnell orangegelb färben. Schmelzp.: 130° (N.). Unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether und Benzol etwas leichter löslich, als die Dinitrohydrochinondiäthyläther. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 120°, in die Verbindung $C_8H_{10}N_4O_5 = (OC_2H_5).C_6H(NO_2)_2(NH_2)_2$ über, die (aus Eisessig) in mennigrothen, blauschillernden Blättchen krystallisirt, bei 245° schmilzt, in Alkohol sehr wenig löslich und in Wasser unlöslich ist. Schwer löslich in heißem Eisessig. Kocht man den Körper $C_8H_{10}N_4O_5$ mit verdünnter Kalilauge, so entweicht Ammoniak, und aus der alkalischen Lösung wird, durch Säuren, ein Körper $C_8H_8N_2O_7 = (OC_2H_5).C_6H(NO_2)_2(OH)_2$ gefällt. Derselbe krystallirt (aus Alkohol) in goldgelben, violett schimmernden Prismen und schmilzt bei 143° unter schwacher Verpuffung. Er löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien. Bildet meist schwer lösliche Salze. — $K_2.C_8H_6N_2O_7$. Braungelbe, kugelige Aggregate. Leicht löslich in Wasser. — Erwärmt man Trinitrohydrochinondiäthyläther einige Stunden lang mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade und übersättigt dann mit HCl, so fällt ein Gemenge von Aminoazobenzol und dem Diäthyläther $(C_2H_5O)_2.C_6H(NO_2)_2.NH(C_6H_5)$ aus.

Tetranitrohydrochinon $C_6(NO_2)_4(OH)_2$. **Diisobutyläther** $C_{14}H_{18}N_4O_{10} = C_6N_4O_8[O.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther erst mit rauchender Salpetersäure und dann mit Vitriolöl (SCHUBERT, *M.* 3, 686). — Lange, dünne Nadeln (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und heißem Eisessig.

Bromnitrohydrochinon $C_6H_4BrNO_4 = (OH)_2.C_6H_2Br.NO_2$. **Dimethyläther** $C_8H_8BrNO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2Br.NO_2$. *B.* Aus Bromhydrochinondimethyläther, gelöst in Essigsäure, und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (NÖLTING, WERNER, *B.* 23, 3250). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152—153°.

Aminohydrochinon $NH_2.C_6H_3(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_{11}NO_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Nitrohydrochinondimethyläther (MAGATTI, *B.* 14, 71; MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 254; BÄSSLER, *B.* 17, 2119). — Atlasglänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 81°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in heißem und in Alkohol. Liefert mit salpetriger Säure einige Oeltropfen (Pyrogalloldimethyläther?), wesentlich aber ein Harz, das sich sehr leicht in verdünnten Säuren löst, mit fuchsinrother Farbe (MAGATTI, *G.* 11, 355). — $C_8H_{11}NO_2.HCl$. Lange, dünne, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (MÜHLHÄUSER).

Aethyläther $C_8H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).OH$. *D.* Durch Reduktion von Nitrohydrochinonäthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). — $C_8H_{11}NO_2.HCl$. Große, compakte Krystalle.

Dimethyläther des Trimethylaminohydrochinonjodids $C_{11}H_{18}NJO_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3.N(CH_3)_3J$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 1 Thl. Aminohydrochinondimethyläther mit 1 Thl. Methyljodid und etwas Holzgeist auf 150° (BÄSSLER, *B.* 17, 2122). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Wasser; schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Durch Ag_2O entsteht daraus die freie Base $C_{11}H_{18}NO_2.OH$, welche in Wasser ungemein lösliche Nadeln bildet. — $C_{11}H_{18}NO_2.Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 172°. — $(C_{11}H_{18}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetaminohydrochinondimethyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Aminohydrochinondimethyläther und Essigsäureanhydrid (Bässler, *B.* 17, 2121). — Silberglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 91°.

Nitracetaminohydrochinondimethyläther $C_{10}H_{12}N_2O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in eine koncentrirte wässerige Lösung von Aceataminohydrochinondimethyläther (Bässler, *B.* 17, 2121). — Nadeln. Schmelzp.: 164°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Dimethyläther des a-Dioxythiocarbanilids $C_{15}H_{16}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_3(OCH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Aminohydrochinondimethyläthers mit Phenylsenföl (Bässler, *B.* 17, 2123). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in warmem Alkohol oder Benzol; löslich in Salzsäure.

Tetramethyläther des Tetroxythiocarbanilids $C_{17}H_{20}N_2SO_4 = CS[(CH_3O)_2.C_6H_3.NH]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Aminohydrochinondimethyläther mit CS_2 und KOH (Bässler, *B.* 17, 2123). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in warmem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Diaminohydrochinon $C_6H_8N_2O_2 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. a. ***2,3-Diaminohydrochinon.*** *B.* Durch Erhitzen von 2,3-Dinitrohydrochinon mit salzsaurem Zinnchlorür (Nietzki, Preusser, *B.* 19, 2247). — Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_6H_8N_2O_2.2HCl$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure.

Dimethyläther $C_8H_{12}N_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2)_2$ (Kariof, *B.* 13, 1676; Nietzki, Rechberg, *B.* 23, 1216).

Diacetaminohydrochinon $C_{10}H_{12}N_2O_4 = (OH)_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Siehe das Tetracetylderivat (Nietzki, Preusser, *B.* 19, 2249). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 240°.

Tetracetyldiaminohydrochinon $C_{14}H_{16}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Diaminohydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Nietzki, Preusser, *B.* 19, 2248). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 216°. Wenig löslich in Wasser oder Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in verdünnten Alkalien scheidet, beim Einblasen von Luft, gelbe Nadeln von Diacetyldiaminochinon aus, das durch $SnCl_2$ in Diacetaminohydrochinon umgewandelt wird. Aus einer alkalischen Lösung von Diacetaminohydrochinon wird, durch Eisenchlorid, wieder dasselbe Oxydationsprodukt gebildet.

b. ***2,5-Diaminohydrochinon.*** *B.* Beim Behandeln von 2,5-Dioxychinondioxim mit salzsaurem Zinnchlorür (Nietzki, Schmidt, *B.* 22, 1656). — Geht, durch Oxydation (durch $FeCl_3$ u. s. w.), leicht in die Verbindung $C_6H_6N_2O_2$ über. Mit koncentrirter HNO_3 entsteht Nitrodiiminohydrochinon. — $C_6H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Schwer lösliche Nadeln.

Diäthyläther $C_{10}H_{16}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2,5-Dinitrohydrochinondiäthyläther mit einem Gemisch aus $SnCl_2$, koncentrirter Salzsäure und Alkohol (Nietzki, Rechberg, *B.* 23, 1211). — $FeCl_3$ oxydirt zu Dioxychinondiäthyläther.

Tetracetat $C_{14}H_{16}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 225° (N., Schw.). Geht, durch Oxydation (mit $FeCl_3$), in den Körper $C_8H_7NO_4$ über.

Verbindung $C_6H_6N_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von 2,5-Diaminohydrochinon mit $FeCl_3$ oder beim Einleiten von Luft in dessen ammoniakalische Lösung (Nietzki, Schmidt, *B.* 22, 1656). — Violett schimmernde Nadeln.

Acetaminooxychinon $C_8H_7NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_2(OH).O_2$ (?). *B.* Man erwärmt das Tetracetat $C_{14}H_{16}N_2O_6$ (s. o.) mit Soda, säuert dann an und fügt $FeCl_3$ hinzu (Nietzki, Schmidt, *B.* 22, 1657). — Goldgelbe Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 170°. Sublimirt unzersetzt.

2-Chlor-3,6-Diaminohydrochinon $C_6H_7ClN_2O_2 = (NH_2)_2.C_6HCl(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Chlordioxychinondiimid $C_6H_5ClN_2O_2$ mit salzsaurem Zinnchlorür (Kehrmann, Tiesler, *J. pr.* [2] 40, 489). — Höchst unbeständig. — $C_6H_7ClN_2O_2.HCl$. Nadeln. Krystallisirt, aus kalten Lösungen, in grofsen, wasserhaltigen Prismen.

Diacetaminoderivat $C_{10}H_{11}ClN_2O_4 = (OH)_2.C_6HCl.(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Schütteln von Chlor-p-Diacetaminochinon mit salzsaurem Zinnchlorür (Kehrmann, Tiesler). — Kurze Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt gegen 300°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetracetylderivat $C_{14}H_{15}ClN_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6HCl.(NH.C_2H_3O)_2$. Atlasglänzende Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 255° (K., T.).

Chlordianilinohydrochinon $C_{18}H_{15}ClN_2O_2 = (OH)_2.C_6HCl(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Chlordianilinochinon $C_6HCl(NH.C_6H_5)_2O_2$ mit koncentrirter Zinnchlorürlösung

und etwas Alkohol (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 181). — Feine Nädelchen. Zersetzt sich zwischen 220—225°. Ist, im feuchten Zustande, äufserst unbeständig und oxydirt sich rasch zu Chlordianilinochinon.

Dichlordiaminohydrochinon $C_6H_6Cl_2N_2O_2 = (OH)_2.C_6Cl_2(NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Chloranilamid $C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2O_2$ mit sehr koncentrirter Zinnchlorürlösung (KNAPP, SCHULTZ). Ist die Zinnchlorürlösung nicht genügend koncentrirt, oder fehlt es an Salzsäure, so entsteht ein blauer, gelatinöser Farbstoff, der unlöslich in Wasser ist, sich aber etwas in Alkohol löst mit violetter Farbe. — Feine Nadeln. Sehr löslich in Wasser. Oxydirt sich, in wässeriger Lösung, rasch zu Chloranilamid. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, einen in langen Nadeln krystallisirenden Körper $C_{18}H_{20}N_2O_6$, der bei 225° schmilzt und sich sehr schwer in Alkohol löst.

Dichlordianilinohydrochinon $C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_2 = (OH)_2.C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Chloranilanilid $C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2O_2$ mit koncentrirter Zinnchlorürlösung und Alkohol (KNAPP, SCHULTZ). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Oxydirt sich sehr leicht zu Chloranilanilid.

2-Anilino-3,5-Dinitrohydrochinon $C_6H_5.NH.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. **1-Aethyläther** $C_{14}H_{13}N_3O_6 = C_{12}H_8N_3O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Diäthyläthers (s. u.) mit Kalilauge (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3824). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. — $K.C_{14}H_{12}N_3O_6$. Kantharidenglänzende Blättchen.

Diäthyläther $C_{16}H_{17}N_3O_6 = (C_6H_5).NH.C_6H(NO_2)_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt Trinitrohydrochinondiäthyläther einige Stunden lang mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade und übersättigt dann mit HCl (NIETZKI, *A.* 215, 56). Man kocht den entstandenen Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser, zur Entfernung von gleichzeitig gebildetem Aminoazobenzol. — Alizarinrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in den Monoäthyläther und $C_2H_5.OH$.

3,6-Dioxy-2,4-Dinitrophenyldiäthylätherdimethylphenylendiamin $C_{18}H_{22}N_4O_6 = N(CH_3)_2.C_6H_4.NH.C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. a. ***m-Derivat.*** *B.* Aus Dimethyl-m-Phenylendiamin, gelöst in Alkohol, mit Trinitrohydrochinondiäthyläther (und Natriumacetat) (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3830). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von (2 Mol.) Dimethyl-p-Phenylendiaminhydrochlorid, gelöst in Alkohol, mit (1 Mol.) Trinitrohydrochinondiäthyläther und Natriumacetat (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3826). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°.

Dioxydimethyldiaminophenazindiäthyläther $C_{18}H_{22}N_4O_2$

= [Strukturformel: Phenazinring mit OC_2H_5 oben und unten, —N— Brücken, NH_2 links, $N(CH_3)_2$ rechts]. *B.* Man reducirt (20 g) 3,5-Dinitro-2-Dimethylamino-p-Phenylaminohydrochinondiäthyläther mit salzsaurem $SnCl_2$, verjagt die Salzsäure, leitet H_2S ein und neutralisirt das Filtrat von SnS mit $CaCO_3$. Die neutrale Lösung versetzt man mit (2 g) Kalkhydrat und kocht sie mit (40 g) Braunstein (von 60%), bis die Färbung der Lösung eine bräunliche geworden ist (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3827). — Grüne, glänzende Nadeln (aus Alkohol). — Pikrat $C_{18}H_{22}N_4O_2.C_6H_3N_3O_7$. Grün schillernde Nadeln (aus Alkohol).

Acetylderivat $C_{20}H_{24}N_4O_3 = C_{18}H_{21}N_4O_2.C_2H_3O$. Hellrothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179° (NIETZKI, KAUFMANN).

3,6-Dioxy-2,4-Dinitrophenyläthylätheracetyl-p-Phenylendiamin $C_{16}H_{16}N_4O_7 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.NH.C_6H(NO_2)_2(OH).OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Diäthylätheracetylderivats (s. u.) mit verdünntem alkoholischen Kali (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3829). — Gelbbraune Nadeln. Schmelzp.: 206°. Leicht löslich in Alkohol.

3,6-Dioxy-2,4-Dinitrophenyldiäthyläther-1-Acetyl-p-Phenylendiamin $C_{18}H_{20}N_4O_7 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.NH.C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Monoacetyl-p-Phenylendiamin, gelöst in Alkohol, mit Trinitrohydrochinondiäthyläther und Natriumacetat (NIETZKI, KAUFMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Kochen mit verdünntem alkoholischen Kali wird eine Aethylgruppe eliminirt. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge entsteht ein Dinitrooxyhydrochinonäthyläther.

3,6-Dioxy-2,4-Dinitrophenyldiäthyläther-1-Naphtylamin $C_{20}H_{19}N_3O_6 = C_{10}H_7.NH.C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben α-Aminoazonaphtalin, beim Kochen von α-Naphtylamin, gelöst in Alkohol, mit Trinitrohydrochinondiäthyläther und Natriumacetat

(NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3830). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-2,5-Diiminohydrochinon $C_6H_5N_3O_4 = (OH)_2.C_6H(NO_2)(NH)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in ein Gemisch aus 1 Thl. schwefelsaurem 2,5-Diaminohydrochinon und 8 Thln. Eisessig (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1658). Man mäfsigt die eintretende Reaktion durch Kühlen und fällt, nach einiger Zeit, durch Wasser. — Kleine, orangerothe Nadeln oder kurze Prismen (aus Alkohol). Beständig gegen salpetrige Säure und Salpetersäure. Wird von $SnCl_2$ zu Triaminohydrochinon reducirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in NH_3 und Nitro-s-Dioxychinon.

Triaminohydrochinon $C_6H_9N_3O_2 = (OH)_2.C_6H(NH_2)_3$. *B.* Beim Behandeln von Nitrodiiminohydrochinon mit salzsaurem Zinnchlorür (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1658). — $(C_6H_9N_3O_2)_2.3H_2SO_4$. Nadeln.

3,6-Dioxy-2,4-Diamino-5-Diphenylamindiäthyläther $C_{16}H_{21}N_3O_2 = C_6H_5.NH.C_6H(NH_2)_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3,6-Dioxy-2,4-Dinitrodiphenylamindiäthyläther mit $SnCl_2 + HCl$ (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3825). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 77°. — $C_{16}H_{21}N_3O_2.2HCl$. Nadeln.

Diacetylderivat $C_{20}H_{23}N_3O_8$ = [Ring: oben OC_2H_5; rechts oben — $N.C_6H_5$; rechts unten $N:C_2H_3$; links unten $C_2H_3O.HN$; unten OC_2H_5]. *B.* Beim Erhitzen von Dioxydiaminodiphenylamindiäthyläther mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3826). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Tetraminohydrochinon $C_6H_{10}N_4O_2 = (OH)_2.C_6(NH_2)_4$. *B.* Beim Erwärmen von Dinitrodiaminochinon mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (NIETZKI, *B.* 20, 2117). — $C_6H_{10}N_4O_2.4HCl$. Blättchen. Die freie Base färbt sich an der Luft schnell violett. Beim Kochen mit Natronlauge und MnO_2 entsteht Krokonsäure.

Monothiohydrochinon, Phenolthiol $C_6H_6SO = C_6H_4(OH).SH$. *B.* Beim Erhitzen von Xanthogensäuremonothiohydrochinon (erhalten aus p-Diazophenolchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium) mit alkoholischem Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 193). Man destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und leitet in die filtrirte Lösung CO_2 ein. Man schüttelt mit Aether, verdunstet die Aetherlösung und erwärmt den öligen Rückstand 4—5 Stunden lang mit Zink und Schwefelsäure. Man schüttelt wieder mit Aether aus und destillirt das in den Aether übergegangene Thiohydrochinon im Vakuum. — Krystallmasse. Schmelzp.: 29—30°; Siedep.: 166—168° bei 45 mm. Löslich in Wasser. Die Lösung in Vitriolöl ist blaugrün. Erzeugt auf der Haut kleine Bläschen. Riecht äufserst intensiv. — $Pb(C_6H_5SO)_2$. Gelber Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_{10}SO$. a. ***Aethoxylphenylmerkaptan (?)*** $C_6H_4(OC_2H_5).SH$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von (1,26 g) Monothiohydrochinon mit (1,56 g) C_2H_5J und (0,56 g) KOH und Alkohol (LEUCKART). — Schmelzp.: 40—41°. Siedep.: 275—277°. Oxydirt sich an der Luft. Bleiessig erzeugt einen gelben Niederschlag.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4.SH$. *B.* Durch Reduktion von p-Phenetolsulfonsäurechlorid mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (LAGAI, *B.* 25, 1838). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 232,5°. — $C_2H_5O.C_6H_4.S.HgCl$. Niederschlag; silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

b. ***Thioäthyläther*** $C_6H_4(OH).S.C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von (1 Mol.) Bleimonothiohydrochinon mit (2 Mol.) C_2H_5J und Alkohol (LEUCKART). — Krystallmasse. Schmelzp.: 40—41°; Siedep.: 282—287°. Wird durch Bleiessig nicht gefällt.

Acetat $C_8H_8SO_2 = C_6H_4(SH)O.C_2H_3O$. *B.* Durch Reduktion von p-Oxyphenyldisulfiddiacetat $(C_2H_3O_2.C_6H_4S—)_2$ mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei 45° (LEUCKART). — Flüssig. Siedep.: 275—280°. — $Pb(C_8H_7SO_2)_2$. Orangefarbener Niederschlag.

Diacetat $C_{10}H_{10}SO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Monothiohydrochinon und Acetylchlorid bei 120—130° (LEUCKART). — Kleine, perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 65,5—66°.

Dithiohydrochinon, Phendithiol $C_6H_6S_2 = C_6H_4(SH)_2$. *B.* Aus p-Benzoldisulfonsäurechlorid mit Zinn- und Salzsäure (KÖRNER, MONSELISE, *G.* 6, 142). Man diazotirt p-Aminophenyldisulfid, fügt zur Lösung äthylxanthogensaures Kalium und verseift das hierbei abgeschiedene Oel durch Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 205). — Sechsseitige Blättchen.

Schmelzp.: 98°. Oxydirt sich allmählich an der Luft zu p-Phenylendisulfid. — Die **Bleiverbindung** ist ein orangerother Niederschlag.

p-Dioxythiobenzol (**Dioxydiphenylsulfid**) $C_{12}H_{10}SO_2 = S(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Thioanilin $(NH_2.C_6H_4)_2S$ (S. 803) mit salpetriger Säure (KRAFFT, *B.* 7, 1165; KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 821). Beim allmählichen Vermischen der stark abgekühlten, verdünnten Lösungen von Phenol und SCl_2 in CS_2 (TASSINARI, *G.* 17, 83). $2C_6H_5.OH + SCl_2 = (OH.C_6H_4)_2S + 2HCl$. Man kocht die ausgeschiedene Substanz mit Wasser, um anhängendes Phenol zu verjagen, löst dann in möglichst wenig Kalilauge, verdünnt die Lösung mit dem fünffachen Vol. ausgekochten und erkalteten Wassers und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch CO_2. Hierbei fällt zuerst Harz und dann Dioxythiobenzol aus, das man aus Wasser umkrystallisirt. Entsteht auch bei der Einwirkung von $SOCl_2$ auf Phenol (TASSINARI, *G.* 20, 363). — Silberglänzende Blättchen (aus kaltem Alkohol). Monokline (NEGRI, *G.* 20, 363) Krystalle. Schmelzp.: 150° (F.); 151—151,5° (KR., SCH.); 140° (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1896). Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft. Sublimirt unzersetzt beim Erhitzen im Vakuum auf 170—180°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in CS_2, sehr leicht in Alkohol und Aether und in Kalilauge. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Geht, durch Oxydation, in Oxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_4$ (S. 839) über.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4S = S(C_6H_4.O.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus p-Dioxythiophenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TASSINARI, *G.* 17, 85). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 92—94°.

Dioxydiphenylsulfoxyd $C_{12}H_{10}SO_3 = [C_6H_4(OH)_2]SO$. *B.* Beim Schmelzen von Rubbadin (S. 657) mit Natron (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1893). Man kocht die Schmelze erst mit reinem, dann mit angesäuertem Wasser aus. Den Rückstand löst man in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit $NaHCO_3$-Lösung. — Graugelbes, sandiges Pulver (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton, schwer in heifsem $CHCl_3$, unlöslich in CS_2, Ligroïn und Benzol. Beim Schmelzen mit Natrium entsteht Dioxydiphenylsulfid. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 200° entsteht polymeres Dioxydiphenylsulfoxyd.

Diacetylderivat $C_{16}H_{14}SO_5 = [C_6H_4(O.C_2H_3O)]_2.SO$. Graugelbes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 110,5° (SCHALL, UHL). Leicht löslich in $CHCl_3$, Essigäther und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, unlöslich in CS_2.

Polymeres Dioxydiphenylsulfoxyd $(C_{12}H_{10}SO_3)_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 200° von Dioxydiphenylsulfoxyd mit verdünnter HCl (SCHALL, UHL, *B.* 25, 1895). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt gegen 188°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol, mäfsig löslich in heifsem Eisessig, leicht in heifsem Alkohol, Essigäther und Phenol.

p-Oxyphenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2O_2 = (C_6H_4.OH)_2S_2$. *B.* Beim Schütteln von Monothiohydrochinon mit $FeCl_3$-Lösung (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 196). Beim Stehen an der Luft einer Lösung von Monothiohydrochinon in alkoholischem Ammoniak (L.). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°. Aufserordentlich löslich in Alkohol und Aether. Unverändert löslich in verdünntem Natron und daraus durch CO_2 fällbar.

Diacetat $C_{16}H_{14}S_2O_4 = (C_6H_4O.C_2H_3O)_2S_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (LEUCKART).

p-Phenylendisulfid $(C_6H_4S_2)_x$. *B.* Durch Oxydation von Dithiohydrochinon mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 206). — Unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Dithiohydrochinon.

Dihydrochinonsulfonsäure $C_{12}H_{16}SO_9$. *B.* Beim Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure (HESSE, *A.* 110, 201). — $Ba(C_{12}H_{15}SO_9)_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol. Reducirt Silberlösung.

Hydrochinonsulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Hydrochinon mit 8 Thln. eines Gemisches aus gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure drei Stunden-lang auf 50°, verdünnt dann mit Wasser, sättigt kochend heifs mit $BaCO_3$ und fällt die Lösung mit K_2CO_3. Die Lösung des Kaliumsalzes wird, unter dem Aspirator, stark koncentrirt und dann mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt. Man filtrirt und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol, bei Luftabschluss (SEYDA, *B.* 16, 688; vgl. HESSE, *A.* 114, 301). — Zerfliefsliche, körnige Krystalle. Mit Eisenchlorid giebt die freie Säure eine vorübergehend blaue Färbung, das Baryumsalz eine tiefblaue (namentlich in alkoholischer Lösung beständige) Färbung, die beim Erwärmen gelblichgrün und dann tiefbraun wird. Das Baryumsalz scheidet aus $AgNO_3$ Silber und aus $Hg_2(NO_3)_2$ Quecksilber aus. Regenerirt, beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit NH_3 auf

180°, Hydrochinon. — $K.C_6H_5SO_5$. Lange, wasserhelle, monokline Oktaëder. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung nicht gefällt durch Alkohol (Unterschied vom β-disulfonsaurem Salz). — $Ba.\bar{A}_2$. Amorphes Pulver. Leicht löslich in warmem Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung nicht durch Alkohol gefällt (Unterschied vom β-disulfonsauren Salz). — $Zn.A_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Hydrochinonschwefelsäure $C_6H_6SO_5 = OH.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Hydrochinonkalium mit $K_2S_2O_7$ entsteht das Salz $OH.C_6H_4.SO_4K$. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln (Baumann, *B.* 11, 1913).

Trichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_5 = (OH)_2.C_6Cl_3.SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, neben euthiochronsaurem Kalium, beim Auflösen von Trichlorchinon in einer erwärmten Lösung von Kaliumsulfit. Beim Erkalten scheidet sich das trichlorhydrochinonsaure Salz zunächst aus (Graebe, *A.* 146, 55). — Zerfliefsliche, lange Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. — $K.C_6H_2Cl_3SO_5 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. In heifsem Wasser sehr löslich, etwas weniger in kaltem. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Reducirt Silberlösung. Geht bei längerem Stehen mit Aetzkali, an der Luft, in Chlordioxychinonsulfonsäuresalz $C_6Cl(OK)_2(SO_3K)O_2$ über.

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6H_3ClSO_7 = (OH)_2.C_6Cl(SO_3H)O_2$. *B.* des Kaliumsalzes s. Trichlorhydrochinonsulfonsäure (Graebe). — $C_6Cl(OK)_2(SO_3K)O_2 + 2H_2O$. Rothe Nadeln. Sehr löslich in Wasser, weniger in alkalischer Flüssigkeit, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Chlorcalcium einen in Wasser unlöslichen, rothvioletten Niederschlag. Fügt man zu einer koncentrirten Lösung des Kaliumsalzes Salzsäure, so scheidet sich das saure Kaliumsalz $C_6Cl(OH)_2(SO_3K)O_2$ in gelben Blättchen aus. Dasselbe ist in salzsäurehaltigem Wasser viel weniger löslich als in reinem, reagirt stark sauer und ist (bei 120° getrocknet) wasserfrei. Durch Zinn und Salzsäure entsteht aus beiden Kaliumsalzen ein farbloses Salz $[C_6Cl(OH)_4.SO_3K?]$, das, durch Oxydation, wieder in das saure Salze der Chlordioxychinonsulfonsäure übergeht.

Hydrochinondisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_8 = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. a. ***α-Säure.*** *B.* Beim Uebergiefsen von Chinasäure mit rauchender Schwefelsäure (Hesse, *A.* 110, 195). $C_7H_{12}O_6 + 2SO_3 = C_6H_6S_2O_8 + CO + 3H_2O$. — Syrup. leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet nur neutrale Salze. Die in Wasser löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung und reduciren Silberlösung. Beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure entsteht Chinizarin $C_{14}H_8O_4$. — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + 1^1/_2H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist. — $Pb.\bar{A} + Pb(OH)_2$. *B.* Beim Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker. — Fast unlöslich in Wasser und Essigsäure.

b. ***β-Säure.*** *B.* Beim Erhitzen von thiochronsaurem Kalium mit Wasser auf 130 bis 140° (Graebe, *A.* 146, 43). $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 3H_2O = C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 3KHSO_4$. — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Hydrochinon mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure 1 Stunde lang auf 100—110° (Seyda, *A.* 16, 690). — Lange, dicke, zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether. Giebt, beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure, Chinizarin. Eisenchlorid färbt die Lösung des Kaliumsalzes tief dunkelblau. Das Kaliumsalz reducirt, bei Siedehitze, die Lösungen von $HgCl_2$ und $AgNO_3$. Regenerirt, beim Schmelzen mit Kali, Hydrochinon. — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + 4H_2O$. Säulen. Sehr löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem; unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. Glänzende Nadeln oder tafelförmige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (S.). — $Zn.\bar{A} + 6H_2O$. Nadeln oder lange Säulen. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (S.). — $Pb.C_6H_4S_2O_8 + 3Pb(OH)_2$ (?). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker. Leicht löslich in Essigsäure.

c. ***γ-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von p-Aminophenoldisulfonsäure mit salpetriger Säure (Wilsing, *B.* 215, 239). — Amorph. Die Lösung des Kaliumsalzes wird durch Eisenchlorid violett gefärbt, reducirt sofort Silberlösung und wird durch $BaCl_2$ und Bleiessig gefällt. — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + H_2O$. Gelbrothe, glänzende Krusten; leicht löslich in Wasser.

Hydrochinondimethylätherdisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_8 = (CH_3O)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Hydrochinondimethyläther mit überschüssigem Vitriolöl auf 125° (Kariof, *B.* 13, 1673). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfliefst an der Luft. Die Salze werden durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt. Sie sind leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $(NH_4)_2.C_8H_8S_2O_8$ (bei 100° im Vakuum getrocknet). Grofse Prismen. — $K_2.\bar{A}$ (bei 100° im Vakuum

getrocknet). Grofse Tafeln. — Ba.Ā (bei 100° im Vakuum getrocknet). Amorph. — Zn.Ā (bei 100°). Seideglänzende Nadeln. — Das Bleisalz ist ein amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Dichlorhydrochinondisulfonsäure $C_6H_4Cl_2S_2O_8 = (OH)_2.C_6Cl_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen von Chloranil $C_6Cl_4O_2$ in eine verdünnte Lösung von Kaliumdisulfit (Hesse, *A.* 114, 324; Greiff, *J.* 1863, 392). $C_6Cl_4O_2 + 3KHSO_3 + H_2O = C_6H_2Cl_2S_2O_8.K_2 + 2HCl + HKSO_4$. — Die freie Säure zersetzt sich beim Eindampfen. Die Säure und ihre löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung. Beim Kochen mit Alkalien nehmen die Salze Sauerstoff aus der Luft auf und gehen in euthiochronsaure Salze über.

Salze: Hesse. — $(NH_4)_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8 + 2H_2O$. Blättchen und Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und in kochendem Alkohol. — $K_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8 + 2H_2O$. Schuppen oder rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb_2.C_6Cl_2S_2O_8 + Pb(OH)_2$ (bei 110°). Blassgelber, amorpher Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure.

Dibromhydrochinondisulfonsäure $C_6H_4Br_2S_2O_8 = OH_2.C_6Br_2(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von 1 g Bromanil in 40 ccm einer Lösung von 2,8 g $KHSO_3$ in Wasser (Graebe, Weltner, *A.* 263, 38). — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Thiochronsäure $C_6H_6S_5O_{17} = OH.C_6(SO_4H)(SO_3H)_4$. *B.* Beim Eintragen von Chloranil in eine koncentrirte Lösung von Kaliumdisulfit (Hesse, *A.* 114, 313), oder zweckmäfsiger in Kaliumsulfit (Graebe, *A.* 146, 40), weil dann weniger Dichlorhydrochinonsulfonsäuresalz daneben entsteht. $C_6Cl_4O_2 + 5K_2SO_3 + H_2O = C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4.4KCl + KHO$. Man trennt beide Salze durch Schlämmen, da das thiochronsaure Salz viel schwerer als das Dichlorhydrochinonsalz ist, krystallisirt aus Wasser um und kocht mit Alkohol aus. — $C_6HS_5O_{17}.K_5 + 4H_2O$. Gelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol. Verliert bei 130° $3H_2O$. Wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Reducirt Silberlösung. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140°, beim Kochen mit Salzsäure oder mit Zinkstaub und beim Behandeln mit Natriumamalgam und Salzsäure in Hydrochinondisulfonsäuresalz über. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge entsteht euthiochronsaures Alkali. — Beim Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ entsteht ein gelber Niederschlag eines basischen Salzes.

Euthiochronsäure (**Dioxychinondisulfonsäure**) $C_6H_4S_2O_{10} = (OH)_2.C_6(SO_3H)_2O_2$. *B.* Beim Kochen von thiochronsaurem oder dichlorhydrochinondisulfonsaurem Kalium mit Kalilauge. I. $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 2KHO = C_6(OK)_2(SO_3K)_2O_2 + 3KHSO_3$. — II. $C_6Cl_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2KHO + O = C_6(OK)_2(SO_3K)_2O_2 + 2HCl + H_2O$ (Hesse, *A.* 114, 318; Greiff, *J.* 1863, 392; Graebe, *A.* 146, 46). — Lange, gelbe, zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (Graebe), kaum löslich in Aether (Hesse). — $Na_4.C_6S_2O_{10} + H_2O$ (bei 150°). *B.* Durch Kochen von thiochronsaurem Kalium mit Natronlauge (Greiff). — $K_4.C_6S_2O_{10} + 2H_2O$. Citronengelbe, mikroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Aetzkali fällbar. Unlöslich in Alkohol. Verliert bei 130—170° $1H_2O$. Wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. — $C_6(OH)(OK)(SO_3K)_2O_2 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Tetrakaliumsalzes mit wenig Salzäure (Hesse). — Kleine, orangerothe, vierseitige Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Ba_2.C_6S_2O_{10} + 4H_2O$. Ochergelber Niederschlag. Leicht löslich in Salzsäure. — $Ag_4.C_6S_2O_{10}$. Amorpher, ochergelber Niederschlag.

Hydroeuthiochronsäure $C_6H_6S_2O_{10} = (OH)_4.C_6(SO_3H)_2$. *B.* Beim Kochen von euthiochronsaurem Kalium mit Zinn und Salzsäure entsteht hydroeuthiochronsaures Kalium (Graebe, *A.* 146, 50). — $Na_2.C_6H_4S_2O_{10} + 2H_2O$. Säulen. — $K_2.C_6H_4S_2O_{10} + 2H_2O$. Säulen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. Die Lösungen werden an der Luft rasch roth, indem saure Salze der Euthiochronsäure entstehen. Bei Gegenwart von Alkalien entstehen neutrale euthiochronsaure Salze. Wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt. Reducirt Silberlösung augenblicklich.

Derivate unbekannter Konstitution.

Phenol $C_6H_3Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_8H_7Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OCH_3)_2$. *B.* Aus Hydrocotoïn (oder Protocotoïn) und PCl_5 (Ciamician, Silber, *B.* 24, 2980). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Bromdinitrooxyphenol $C_6H_3BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Bromdinitrophenylendiamin mit Kalilauge (Körner, *G.* 4, 416). — Grofse, chromgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Aether. Starke Säure. — Das Monokaliumsalz bildet lange, citronengelbe Nadeln; das Dikaliumsalz hell pomeranzengelbe Nadeln.

Dioxybenzolsulfonsäure $(OH)_2.C_6H_3.SO_3H + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenoldisulfonsäure mit Aetzkali auf 240° (SENHOFER, *J.* 1879, 749). — Nadeln (aus Wasser). Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Ist bei 100° wasserfrei; schmilzt bei 280°. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Leicht lösliche, rhombische Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 27H_2O$. Grofse Prismen; verliert bei 100° $16H_2O$ und weitere $6H_2O$ bei 190°. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange, dünne Blättchen; leicht löslich. Verliert bei 120° $6H_2O$.

Chloraminodithiophenol $C_6H_6ClNS_2 = C_6H_2Cl(NH_2)(SH)_2$. *B.* Bei der Reduktion des Chlorids der m-Chlornitrobenzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (ALLERT, *B.* 14, 1436). — Das salzsaure Salz bildet fleischfarbene Krystallwarzen. Es reagirt nicht mit Ameisensäure, enthält daher wohl keine SH-Gruppe neben der Aminogruppe gelagert.

2. Phenole $C_7H_8O_2 = CH_3.C_6H_3(OH)_2$.

1. ***2,3-Isohomobrenzkatechin, Methylphendiol (2,3)*** $CH_3.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen des entsprechenden Methyläthers (s. u.) mit 6 Thln. rauchender Salzsäure auf 160° (LIMPACH, *B.* 24, 4137). — Krystalle. Schmelzp.: 47°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 238—240°. Leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ vorübergehend grün gefärbt.

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = C_7H_7O_2.CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-2-Kresolmethyläther durch HNO_2 (LIMPACH, *B.* 24, 4136). — Krystalle. Schmelzp.: 39°: Siedep.: 209°.

Aethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_7O_2.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 214° (LIMPACH).

2. ***Methylphendiol (2, 4) (Kresorcin).*** *B.* Beim Versetzen von salzsaurem 2-Amino-4-Kresol mit $NaNO_2$ und Kochen der Lösung mit verdünnter H_2SO_4 (KNECHT, *A.* 215, 92). Beim Behandeln von 4-Amino-2-Kresol mit salpetriger Säure (WALLACH, *B.* 15, 2835). Beim Erhitzen von 2,4-Toluoldisulfonsäure mit Kali (HAKANSON, *B.* 5, 1087; NÖLTING, *B.* 19, 136). — Kugelige Krystallaggregate (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103—104°; Siedep.: 267—270°. Neutralisationswärme (durch NaOH): FORCRAND, *Bl.* [3] 11, 383. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Verhält sich gegen Brom, Bleizucker und Silbernitrat ganz wie Resorcin. Giebt, beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid, einen dem Fluoresceïn gleichenden Körper. Giebt mit Eisenchlorid eine grünblaue, nicht beständige Färbung. Giebt mit Nitrobenzol und H_2SO_4 keine solche Farbenreaktion wie Resorcin. Die Lösung in verdünntem Natron färbt sich an der Luft rosaroth, dann bräunlich. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft röthlich und zuletzt blau. Mit Chlorkalk entsteht eine gelbe Färbung (NEVILLE, WINTHER). Liefert, mit salpetriger Säure, ein Dinitrosoderivat.

3,5-Dinitrosokresorcin $C_7H_6N_2O_4 = CH_3.C_6H(NO)_2(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Kresorcin mit salpetriger Säure (KOSTANECKI, *B.* 20, 3135). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Verpufft, im Kapillarrohr, oberhalb 160°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Färbt gebeizte Zeuge wie Dinitrosoresorcin.

3, 5-Dinitrokresorcin $C_7H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Kresorcin in 4 Thle. kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3); entsteht auch bei der Oxydation von Dinitrosokresorcin mit HNO_3 (KOSTANECKI, *B.* 20, 3136). — Lange, gelbe Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 90°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Dithiokresorcin $C_7H_8S_2 = CH_3.C_6H_3(SH)_2$. Schmelzp.: 36—37°; Siedep.: 263° (KLASON, *B.* 20, 355).

3. ***Hydrotoluchinon, Methylphendiol (2,5).*** *B.* Bei der Reduktion von Toluchinon $C_7H_6O_2$ mit schwefliger Säure (NIETZKI, *A.* 215, 159). Bei der Oxydation von o-Toluidin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1935). Beim Behandeln von 5-Amino-2-Kresol mit salpetriger Säure (NEVILLE, WINTHER, *B.* 15, 2979). — *D.* Aus o-Toluidin. Man reducirt Toluchinon mit SO_2 und zieht das gebildete Hydrotoluchinon mit Aether aus. Es wird aus hochsiedendem Benzol umkrystallisirt (NIETZKI). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 124°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Wird durch Oxydationsmittel leicht in Toluchinon übergeführt. Löslich in Alkalien. Giebt mit Natronlauge eine blaugrüne Färbung, die sehr schnell in eine dunkelbraune übergeht. Chlorkalk erzeugt eine blaugrüne Färbung, die in braun übergeht; mit schwacher Chlorkalklösung entsteht nur eine bräunlichrothe Färbung. Eisenchlorid erzeugt eine bräunlichrothe, Chloroform und Natronlauge eine braune Farbe. Liefert mit Braunstein (+ H_2SO_4 und Essigsäure) Dioxyditolylchinon $C_{14}H_{12}O_4$ (s. u.).

Verbindung mit Anilin $C_7H_8O_2.2C_6H_7N$. *D.* Durch Kochen von Hydrotoluchinon mit Anilin (HEBEBRAND, *B.* 15, 1974). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 82—85°.

Verbindung mit p-Toluidin. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 90° (HEBEBRAND).

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_7H_6.OCH_3$. *B.* Entsteht, neben dem Dimethyläther, beim Erhitzen von (12 Thln.) Hydrotoluchinon, mit (8 Thln.) Natron, (30 Thln.) Methyljodid und (100 Thln.) Holzgeist auf 100° (NIETZKI). — Blätter. Schmelzp.: 72°; Siedepunkt: 240—245°. Löslich in Natronlauge. Geht, bei der Oxydation, leicht in Toluchinon über.

Bei der Darstellung des Monomethyläthers entsteht zunächst ein Oel, aus welchem, durch Abkühlen im Kältegemisch, der bei 72° schmelzende Aether abgeschieden wird. Das hierbei abgepresste Oel ist wahrscheinlich ein isomerer Monomethyläther. Es löst sich in Natronlauge und liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, dasselbe Oxydationsprodukt wie der Dimethyläther (NIETZKI).

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_6(OCH_3)_2$. Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei +15° schmelzen (NIETZKI). Siedep.: 214—218°. Mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied von Monomethyläther). Unlöslich in Alkalien.

Diäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Krystallmasse. Schmelzp.: 8—9°; Siedep.: 247—249° (kor.) (NÖLTING, WERNER, *B.* 23, 3247). Spec. Gew. = 1,0134 bei 15°. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Chromsäuregemisch zu Dioxyditolylchinondiäthyläther $C_{18}H_{20}O_4$ (s. u.) oxydirt.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 52° (NIETZKI).

Dioxyditolylchinon $C_{14}H_{12}O_4 = \begin{matrix} OH.C_7H_5.O \\ OH.\dot{C}_7H_5.\dot{O} \end{matrix}$. *B.* In die eiskalte Lösung von 15 g Hydrotoluchinon in 48 ccm Eisessig trägt man 12 g gepulverten Braunstein ein und tröpfelt dann, innerhalb einer Stunde, ein kaltes Gemisch von 7,5 ccm Vitriolöl und 15 ccm Eisessig (BRUNNER, *M.* 10, 174). Man fällt mit Eiswasser und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit 200 ccm Weingeist aus. — Schwarze Krystalle mit grünem Metallglanze. Geht, durch Reduktionsmittel, in Tetroxyditolyl $C_{14}H_{14}O_4$ über.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_3O.C_7H_5.O \\ CH_3O.\dot{C}_7H_5.\dot{O} \end{matrix}$. *B.* Man löst 1 Thl. Hydrotoluchinondimethyläther in 12 Thln. Eisessig, 8 Thln. Wasser und 3 Thln. Schwefelsäure und setzt der kalten Lösung 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$ in Stücken zu (NIETZKI, *A.* 215, 161). — Fällt aus der eisessigsauren Lösung, auf Zusatz von Wasser, in gelbrothen Nadeln nieder. Beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung werden lange, sehr dünne, fast schwarze Nadeln erhalten. Schmelzp.: 153°. Sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich mit gelbrother Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Geht, beim Erwärmen mit wässerigem, Schwefelammonium über in den Aether $C_{14}H_{12}O_4(CH_3)_2$ (s. u.).

Diäthyläther $C_{18}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_2H_5O.C_7H_5.O \\ C_2H_5O.\dot{C}_7H_5.\dot{O} \end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Hydrotoluchinondiäthyläther in (30—40 ccm) Eisessig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, fügt (15 g) Vitriolöl hinzu und versetzt die gekühlte Lösung mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von (11,5 g) $Na_2Cr_2O_7$ (NÖLTING, WERNER, *B.* 23, 3247). — Grünlichschwarze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium oder SO_2 zu α-Tetraoxyditolyldiäthyläther reducirt.

α-**Tetraoxyditolyl** $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.C_6H_2(OH)_2.CH_3$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Dioxyditolylchinon mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure (BRUNNER, *M.* 10, 175). — Weingelbe Prismen (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt bei 202° unter Braunfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser und Aether, fast unlöslich in Benzol. Wird durch Oxydationsmittel ($FeCl_3$, Jod) zunächst in das Chinhydron $C_{28}H_{24}O_8$ und dann in das Chinon $C_{14}H_{10}O_4$ übergeführt.

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = \begin{matrix} CH_3O.C_7H_5.OH \\ CH_3O.\dot{C}_7H_5.OH \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Dioxyditolylchinondimethyläther mit wässerigem $(NH_4)_2S$ (NIETZKI, *A.* 215, 161). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 173°. Unlöslich in Wasser; die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft schnell roth. Wird durch Oxydationsmittel in die Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ übergeführt. Zerfällt, beim Erhitzen mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 190°, in Methylchlorid und β-Tetraoxyditolyl.

Tetramethyläther $C_{18}H_{22}O_4 = C_{14}H_{10}O_4(CH_3)_4$. *B.* Aus α-Tetraoxyditolyl mit Natriummethylat und CH_3J (BRUNNER, *M.* 10, 177). — Prismen und Tafeln (aus Alkohol).

Schmelzp.: 129°. Sublimirt unzersetzt. Nicht destillirbar. Schwer löslich in kaltem Weingeist.

Diäthyläther $C_{18}H_{22}O_4 = \frac{CH_3.C_6H_2(OH).OC_2H_5}{CH_3.C_6H_2(OH).OC_2H_5}$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine siedende alkoholische Lösung von Dioxyditolylchinondiäthyläther (s. o.) (NÖLTING, WERNER, *B.* 23, 3248). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Geht, durch Oxydation, leicht wieder in Dioxyditolylchinondiäthyläther über.

Diacetylderivat des Dimethyläthers $C_{20}H_{22}O_6 = \frac{CH_3.C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_3O)}{CH_3.C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_3O)}$. Nadeln. Schmelzp.: 123° (NÖLTING, WERNER, *B.* 23, 3249). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol und in Eisessig.

Tetracetat $C_{22}H_{22}O_8 = C_{14}H_{10}O_4(C_2H_3O)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 135° (BRUNNER).

β-**Tetraoxyditolyl** (?) $C_{14}H_{12}O_3 + H_2O = O\langle{C_7H_5(OH) \atop C_7H_5(OH)} + H_2O$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dioxyditolylchinondimethyläther mit 8—10 Thln. koncentrirter HCl auf 190° (NIETZKI, *A.* 215, 161). — Glänzende Blätter (aus wässerigem Alkohol). Wird bei 120° wasserfrei. Schmelzp.: 232°. Sublimirt, schon unter dem Schmelzpunkte, in Blättchen. Unlöslich in Wasser. Löslich in viel heißem Benzol; beim Erkalten krystallisiren lange, flache, benzolhaltige Nadeln.

Ditolyldichinon $C_{14}H_{10}O_4 = {CH_3.C_6H_2 \atop CH_3.C_6H_2}>O_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen von *α*-Tetraoxyditolyl mit einer konc. alkoholischen Lösung von $FeCl_3$, im Ueberschusse (BRUNNER, *M.* 10, 181). Man fällt mit Wasser. — Gelbe, glänzende Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 163°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol.

Ditolyldichinonhydron $C_{28}H_{24}O_8 = C_{14}H_{10}O_4 + C_{14}H_{14}O_4$. *B.* Eine alkoholische Lösung von *α*-Tetraoxyditolyl wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und dann 31,5 ccm einer 15 procentigen Eisenchloridlösung zugefügt. Man filtrirt nach einigen Stunden ab (BRUNNER, *M.* 10, 180). Durch Vermischen der heißen alkoholischen Lösungen von *α*-Tetraoxyditolyl und Ditolyldichinon (BRUNNER). — Blauviolette Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—220°. Schwer löslich.

Chlorhydrotoluchinon $C_7H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_2Cl(OH)_2$. a. ***α*-Derivat.** *B.* Beim Erhitzen von Chlortoluchinon mit wässeriger, schwefliger Säure auf 100°, im Rohr (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 929). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 115°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

b. ***β*-Derivat.** *B.* Bei 12—24 stündigem Stehen von Toluchinon mit höchst konc. HCl (SCHNITER, *B.* 20, 2285). Man krystallisirt das Produkt erst aus Ligroïn und dann aus Wasser um. — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ in heißem Wasser.

Dichlorhydrotoluchinon $C_7H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6HCl_2(OH)_2$. a. ***o*-Derivat.** *B.* Beim Erhitzen von o-Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2$ mit wässeriger, schwefliger Säure, im Rohr, auf 100° (SOUTHWORTH, *A.* 168, 284). — Federige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 119—121°. Sublimirt leicht in glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

b. ***Dichlorhydrotoluchinon.*** *B.* Bei der Reduktion von Dichlortoluchinon (erhalten aus zweifach-gechlortem o-Kresol und CrO_3) (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 928). Aus *β*-Chlortoluchinon (Schmelzp.: 105°) und HCl (SCHNITER, *B.* 20, 2288). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 120°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

c. ***m*-Derivat** $C_7H_6Cl_2O_2 + 2H_2O$. Bildet sich rasch beim Vermischen von m-Dichlortoluchinon mit wässeriger, schwefliger Säure (SOUTHWORTH). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 167—169°. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Kalilauge mit tief rother Farbe.

Das **Acetylderivat** krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 122—124° (SOUTHWORTH).

Dasselbe (?) ***Dichlorhydrotoluchinon*** entsteht durch Reduktion von Dichlortoluchinon (gebildet durch Oxydation von Dichlor-m-Kresol mit Chromsäuregemisch) (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 931). — Nadeln. Schmelzp.: 171°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Trichlorhydrotoluchinon $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlortoluchinon mit wässeriger, schwefliger Säure, im Rohr, auf 100° (BORGMANN, *A.*

152, 251; SOUTHWORTH; HAYDUCK, *A.* 172, 211). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 211—212° (B.; S.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1603). Sublimirt unzersetzt. Färbt sich im feuchten Zustande an der Luft grün. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe. Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Derivate BORGMANN.

Diäthyläther $C_{11}H_{13}Cl_3O_2 = C_7H_3Cl_3(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 107° (B.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Sublimirbar.

Diacetat $C_{11}H_9Cl_3O_4 = C_7H_3Cl_3(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Trichlorhydrotoluchinon und Acetylchlorid bei 100° (BORGMANN). — Sublimirt in säulenförmigen Nadeln. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von warmer Natronlauge nicht angegriffen.

Tetrachlorhydrotoluchinon $C_7H_4Cl_4O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrachlortoluchinon mit schwefliger Säure (BRÄUNINGER, *A.* 185, 353). — Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, schwer in Wasser.

Bromhydrotoluchinon $C_7H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br(OH)_2$. a. ***3-Bromderivat.*** *B.* Bei der Reduktion von 3-Bromtoluchinon mit $SnCl_2$ und Salzsäure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 327). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Das **Acetylderivat** schmilzt bei 57°.

b. ***4-Bromderivat.*** *B.* Aus Toluchinon und HBr (SCHNITER, *B.* 20, 2286). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 176—179° unter Zersetzung (CLARK, *Am.* 14, 569).

3,6-Dibromhydrotoluchinon $C_7H_6Br_2O_2 = CH_3.C_6HBr_2(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Dibromtoluchinon (Schmelzp.: 115°) mit schwefliger Säure (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] 39, 60). — Nadeln oder monokline (KRAATZ, *J. pr.* [2] 39, 61) Tafeln. Schmelzpunkt: 117°.

Tribromhydrotoluchinon $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Bei längerer Einwirkung von wässeriger, schwefliger Säure auf Tribromtoluchinon (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 471). — Blättchen. Schmelzp.: 201—202°. Wird von Eisenchlorid zu Tribromchinon oxydirt.

Chlorbromhydrotoluchinon $C_7H_6ClBrO_2 = CH_3.C_6HClBr(OH)_2$. a. ***α-Derivat.*** *B.* β-Chlortoluchinon und HBr (SCHNITER, *B.* 20, 2286). — Krystallisirt (aus Wasser) mit $1H_2O$, das an der Luft entweicht. Schmilzt, wasserfrei, bei 123°. Erheblich (aber langsam) löslich in Wasser und Ligroïn, weniger in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether.

b. ***β-Derivat*** $C_7H_6ClBrO_2 + H_2O$. *B.* Aus β-Bromtoluchinon und HCl (SCHNITER, *B.* 20, 2287). — Lange, wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Sublimirt von 105° an.

3-Jodhydrotoluchinon $C_7H_7JO_2 = CH_3.C_6H_2J(OH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von 3-Jodtoluchinon mit salzsaurem $SnCl_2$ (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 398). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich in kochendem Wasser.

4,6-Dinitrohydrotoluchinon $C_7H_6N_2O_6 + H_2O = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Durch Verseifen des Acetylderivats (s. u.) mit (2 Mol.) Natronlauge (von 3—4%) (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] 39, 387). — Große, gelbrothe Prismen oder Tafeln (aus Alkohol von 50%); krystallisirt auch wasserfrei in quadratischen Tafeln (aus $CHCl_3$) oder in Nadeln (aus Benzol), die bei 149—153° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in starkem Alkohol. — $K.C_7H_5N_2O_6$. Rothbraune Nadeln mit grünem Reflex.

2-Acetylderivat $C_9H_8N_2O_7 = C_7H_5N_2O_6.C_2H_3O$. *B.* Beim Versetzen von eiskalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) mit Diacetylhydrotoluchinon (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] 39, 385). — Citronengelbe, glänzende Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 144—146°. Schwer löslich in heißem Wasser, in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. — $K.C_9H_7N_2O_7$. Granatrothe Prismen. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Nitroaminohydrotoluchinon $C_7H_8N_2O_4 = CH_3.C_6H(NO_2,NH_2)(OH)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von (1 Mol.) Dinitrohydrotoluchinon, gelöst in alkoholischer Salzsäure, mit (3 Mol.) $SnCl_2$ (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] 39, 389). — $C_7H_8N_2O_4.HCl$. Goldbraune, lange Nadeln (aus heißer, verdünnter Salzsäure).

4,6-Diaminohydrotoluchinon $C_7H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H(NH_2,OH)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion einer Lösung von Dinitrohydrotoluchinon mit salzsaurem $SnCl_2$ (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] 39, 389). — $C_7H_{10}N_2O_2.HCl + 1(?)H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Salzsäure.

4. ***2,6-Dioxytoluol, Methylphendiol (2,6).*** *B.* Beim Behandeln von 6-Amino-2-Kresol mit salpetriger Säure (ULLMANN, *B.* 17, 1963). — Nadeln. Schmelzp.: 63—66°. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Giebt, mit Chlorkalklösung, eine fuchsinrothe Färbung, die rasch gelbbraun wird.

5. ***Homobrenzkatechin, Methylphendiol (3,4).*** *B.* Beim Erhitzen von Kresol $CH_3.C_6H_3(OCH_3)(OH)$ mit Jodwasserstoffsäure (H. MÜLLER, *J.* 1864, 525). Bei der trockenen Destillation von α-Homoprotokatechusäure $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$ (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 210). Aus 3-Nitro-4-Kresol durch Austausch von NO_2 gegen OH (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2983). Bei der trockenen Destillation von Berberinsäure $C_8H_8O_4$ (PERKINS, *Soc.* 55, 90). Im Kienrufse (BÉHAL, DESVIGNES, *Bl.* [3] 9, 144). — Schmelzp.: 51°; Siedep.: 251—252° bei 755 mm (B., D.); 210—215° bei 19 mm (COUSIN, *B.* 25 [2] 729). — Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt Silbernitrat und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Giebt, mit Eisenchlorid, eine grüne Färbung, die, auf Zusatz von wenig Ammoniak und Soda, in Rothviolett übergeht.

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$. a. ***3-Methyläther (Kreosol).*** *B.* Bei der trockenen Destillation des Buchenholzes (daher im Buchenholzkreosot) und des Guajakharzes (HLASIWETZ, *A.* 106, 339). Beim Glühen von α-Homovanillinsäure (OH). $C_6H_3(OCH_3).CH_2.CO_2H$ mit Kalk (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 206). — *D.* Die bei etwa 217—222° siedenden Antheile des Buchenholzkreosotes werden in dem gleichen Volumen Aether gelöst und mit dem gleichen Volumen koncentrirter wässeriger Natronlauge und dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Man schüttelt gut durch, hebt die Aetherschicht ab und schüttelt die alkalische Lösung nochmals mit Aether durch. Dann säuert man an und nimmt das freie Kreosol in Aether auf. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand destillirt (MENDELSOHN, *Dissertation.* Berlin 1877. S. 12). Das auf diese Weise gereinigte Kreosol löst man in dem gleichen Volumen Aether, giebt das doppelte Volumen einer höchst koncentrirten, alkoholischen Kalilösung hinzu und stellt in Eiswasser. Das ausgeschiedene Kreosolkalium wird nach einer Stunde abgepresst, dann mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt und das freie Kreosol durch Aether ausgeschüttelt (HLASIWETZ; MENDELSOHN). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 1,1112 bei 0° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 704). In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig. Verhält sich gegen Eisenchlorid wie Guajakol. Liefert, mit rauchender Jodwasserstoffsäure, oder beim Schmelzen mit Kali, Homobrenzkatechin (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2025).

Verbindungen mit Basen: HLASIWETZ. — $K.C_8H_9O_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. — $K.C_8H_9O_2 + C_8H_{10}O_2 + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Kalium in Kreosol. — Dünne Prismen oder Schuppen, von gleicher Löslichkeit in Alkohol und Aether, wie das neutrale Salz. Beim Auflösen in Wasser tritt Abscheidung von freiem Kreosol ein. — $(C_8H_9O_2)_2.Ba + 3H_2O$. Kleine Schuppen.

Pikrat $C_8H_{10}O_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 96° (GÖDIKE, *B.* 26, 3045).

b. ***4-Methyläther.*** *B.* Aus 3-Amido-4-Kresolmethyläther mit HNO_2 (LIMPACH, *B.* 22, 350). — Gelbes Oel. Siedet bei 185° unter partieller Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(OCH_3)_2$. *V.* Im Buchenholzkreosot (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 8, 1137). — *B.* Beim Schmelzen von Papaverin mit Kali (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 705). — *D.* Aus Kreosolkalium mit Methyljodid und Holzgeist (TIEMANN, MENDELSOHN). — Flüssig. Siedep.: 218°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Kaliumpermanganatlösung in Dimethylätherprotokatechusäure übergeführt.

3-Aethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).OC_2H_5$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 226—227°; spec. Gew. = 1,0928 bei 0° (COUSIN, *Bl.* [3] 9, 158).

Methyläthyläther (Aethylkreosol) $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_7H_6.OC_2H_5$. *B.* Aus Kreosolkalium und Aethyljodid (HLASIWETZ, *A.* 106, 352). — Flüssig. Siedep.: 223—224°; spec. Gew. = 1,032 bei 0° (COUSIN).

Diäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 228°; spec. Gew. = 1,0303 bei 0° (COUSIN).

Methylätheracetat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_7H_6.C_2H_3O_2$. *B.* Beim Kochen von Kreosol mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 58). — Flüssig. Siedep.: 246—248°. Geht, beim Behandeln mit Kaliumpermanganat, in Vanillinsäure über (TIEMANN, *B.* 9, 418).

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. Flüssig. Siedep.: 160—161° bei 70 mm, siedet nicht unzersetzt bei 263—264°, an der Luft (COUSIN).

2,5,6-Trichlorhomobrenzkatechin $C_7H_5Cl_3O_2 + H_2O = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 5 g Homobrenzkatechin in 50 ccm Eisessig

(Cousin, *Bl.* [3] 11, 735). — Nadeln (aus Essigsäure). Verliert, im Vakuum über H_2SO_4, das Krystallwasser und schmilzt dann bei 179—180°. Nicht unzersetzt flüchtig. Oxydationsmittel erzeugen die Verbindung $C_7H_3Cl_3O_2$.

Verbindung $C_7H_3Cl_3O_2 = CH_3.C\!\left\langle\begin{matrix}CCl:CCl\\CCl\,.\,CO\end{matrix}\right\rangle\!CO$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Trichlorhomobrenzkatechin in wenig absol. Alkohol mit einem Gemisch gleicher Theile Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und Eisessig (Cousin, *Bl.* [3] 11, 736). — Rothe, mikroskopische Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 97—98°.

2, 5, 6-Tribromhomobrenzkatechin $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3(OH)_2$. Seideglänzende, lange Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 162—164° (Cousin). Giebt, oxydirt, die Verbindung $C_7H_3Br_3O_2$.

Verbindung $C_7H_3Br_3O_2 = CH_3.C\!\left\langle\begin{matrix}CBr:CBr\\CBr\,.\,CO\end{matrix}\right\rangle\!CO$ (?). *B.* Analog der Verbindung $C_7H_3Cl_3O_2$ (s. o.) (Cousin). — Dunkelgranatrothe, mikroskopische Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 117—118°. Geht, durch Erhitzen mit SO_2 (und Alkohol), wieder in Tribrombrenzkatechin über.

Nitrohomobrenzkatechin $C_7H_7NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. a. *α-Derivat.* *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 11 g Homobrenzkatechin in 500 ccm Aether mit 4 ccm rauchender HNO_3 (Cousin, *Bl.* [3] 9, 53, 157). — Goldgelbe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 79—80°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

b. *β-Derivat.* *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 5 g Homobrenzkatechin in 150 ccm H_2O mit 18,5 g $NaNO_2$ und verd. HCl (Cousin). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt nicht unzersetzt gegen 180°. — $K.C_7H_6NO_4 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln.

4-Dioxythiotoluol $C_{14}H_{14}SO_2 = [OH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von (1 Mol.) Thio-p-Toluidin $[NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2S$ in (4 Mol.) HCl mit der verdünnten Lösung von (2 Mol.) $NaNO_2$, lässt 12 Stunden stehen, giebt dann Wasser hinzu und erhitzt langsam zum Kochen. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit NaCl, löst den durch NaCl gebildeten Niederschlag in Benzol und fällt mit Ligroïn (Truhlar, *B.* 20, 676). — Amorph. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol. Löst sich in Vitriolöl, das HNO_2 enthält, mit dunkelvioletter Farbe.

Ditoluylendisulfid $C_{14}H_{12}S_2 = CH_3.C_6H_3\!\left\langle\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\rangle\!C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Toluylendiazosulfid $CH_3.C_6H_3\!\left\langle\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\right\rangle\!N$ auf 200—250° (Jacobson, Ney, *B.* 22, 911). — Schmelzp.: 116°. Löst sich in Vitriolöl mit intensiver, königsblauer Farbe.

Homobrenzkatechinsulfonsäure $C_7H_8SO_5 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.SO_3H$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 g Homobrenzkatechin mit 20 g rauch. Schwefelsäure (mit 30% SO_3) (Cousin, *Bl.* [3] 11, 104). — Zerfließliche, lange Nadeln. Schmelzp.: 93—94°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $K.\bar{A} + H_2O$. Feine, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, glänzende Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Kreosolsulfonsäure $C_8H_{10}SO_5 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(OH).SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Kreosol mit koncentrirter Schwefelsäure auf 60° (Biechele, *A.* 151, 109). — Hellgelber, sehr hygroskopischer Syrup. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt (Tiemann, Koppe, *B.* 14, 2026). — $K.C_8H_9SO_5$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ba(C_8H_9SO_5)_2$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_8H_9SO_5)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorhydrotoluchinondisulfonsäure $C_7H_7ClS_2O_8 = C_7H_3Cl(OH)_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen von Trichlortoluchinon in eine koncentrirte Lösung von Kaliumdisulfit scheidet sich das Kaliumsalz aus (Borgmann, *A.* 152, 255). — $K_2.C_7H_5ClS_2O_8$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem; unlöslich in Alkohol.

6. ***Orcin, Methylphendiol (3, 5)*** $CH_3.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. (Luynes, *A. ch.* [4] 6, 184). *B.* Beim Kochen mehrerer Flechtensäuren mit Alkalien oder bei der trockenen Destillation derselben, z. B. Orsellinsäure ($C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2$), Lecanorsäure ($C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_7H_8O_2 + 2CO_2$). Beim Schmelzen von Aloë mit Aetzkali (Hlasiwetz, Barth, *A.* 134, 288). Beim Schmelzen von 4-Chlortoluol-3-Sulfonsäure mit Aetzkali (Vogt, Henninger, *A.* 165, 366). Durch Erhitzen von 3-Bromtoluol-5-Sulfonsäure, von Brom-m-Kresol, von 3,5-Dibromtoluol oder von Toluol-3,5-Disulfonsäure mit Kali auf 280—300° (Nevile, Winther, *B.* 15, 2990). Aus 5-Nitro-3-Kresol durch Austausch von NO_2 gegen OH (Nevile, Winther). s-Dioxyphenylessigsaures Silber zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Orcin (Cornelius, Pechmann, *B.* 19, 1451). $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_7H_8O_2$. Entsteht, in kleiner

Menge, beim Kochen von *αα*-Dimethylpyron $CO\langle{}^{CH:C(CH_3)}_{CH:C(CH_3)}\rangle O$ mit Barytlösung; beim Erhitzen von Dehydroacetsäure $C_8H_8O_4$ mit sehr koncentrirter Natronlauge auf 150° (COLLIE, MYERS, *Soc.* 63, 124). — *D.* Man kocht Erythrin mit schwach überschüssiger Kalkmilch in einem Kolben mit Steigrohr ½ Stunde lang, filtrirt, leitet in das Filtrat CO_2 oder neutralisirt genau mit Schwefelsäure und verdampft im Wasserbade fast bis zur Trockne. Benzol zieht aus dem Rückstande nur Orcin aus und hinterlässt Erythrit. Durch Schütteln der Benzollösung mit Wasser geht das Orcin in das Wasser über (STENHOUSE, *A.* 149, 291). — Rohes Orcin kann auch durch Destillation (namentlich im Vakuum—LUYNES) gereinigt werden (LAMPARTER, *A.* 134, 256). — Technische Darstellung des Orcins aus Toluol: VOGT, HENNINGER, *Bl.* 21, 373.

Nachweis von Orcin liefernden Flechten. Man kocht die Flechte einige Minuten lang mit 5-procentiger Kalilauge, gieſst die klare Lösung ab, fügt $CHCl_3$ hinzu und erwärmt 10 Minuten lang. Beim Verdünnen mit Wasser zeigt die Lösung eine starke grüngelbe Fluorescenz (H. SCHWARZ, *B.* 13, 543).

Quantitative Bestimmungen des Orcins (in den Flechten u. s. w.). Man setzt zu der sehr verdünnten Orcinlösung überschüssiges Bromwasser und ermittelt das überschüssige Brom durch Jodkaliumlösung. Alles Orcin fällt hierbei als Tribromorcin aus. Der Titer des Bromwassers wird auf reines Orcin gestellt (REYMANN, *B.* 8, 790).

Sechsseitige, monokline Säulen (MILLER; LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 761). Schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 58° (HESSE, *A.* 117, 323). Das wasserfreie Orcin schmilzt bei 106,5—108° (N., W.). Siedet bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 287—290° (DUMAS, *A.* 27, 143). Spec. Gew. = 1,2895 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: WERNER, BERTHELOT, *Bl.* 43, 544. Lösungswärme des wasserfreien Orcins = + 3,060 Cal.; Neutralisationswärme des wasserhaltigen Orcins (durch NaOH) = 8,246 Cal. für das erste Mol. NaOH, = 7,029 für das zweite Mol. NaOH (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 106). Molekulare Verbrennungswärme = 824,72 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 315). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Chloroform und CS_2, ziemlich löslich in Benzol. Versetzt man eine koncentrirte Orcinlösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung (oder $CaCl_2$) und erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten das Orcin fast vollständig in feinen Nadeln ab (LAMPARTER). Schmeckt süſs. Färbt sich an der Luft bald roth. Giebt mit Eisenchlorid eine violettschwarze Färbung. Chlorkalk erzeugt eine dunkelrothe Färbung, die bald gelb wird. Chlor erzeugt Trichlororcin, dann 1-Methylpentachlor-1-Cyclohexendion (3,5). HClO erzeugt eine Säure $C_7H_4Cl_4O_3$. Mit trockenem Brom wird Tribromorcin gebildet, mit Bromwasser Pentabromorcin, mit Chlorjod Trijodorcin. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Absorbirt, bei Gegenwart von NH_3, Sauerstoff und geht in Orceïn über. Salpetrige Säure, in eine ätherische Orcinlösung geleitet, erzeugt Azoorcin $C_{14}H_{11}NO_3$. In saurer Lösung entsteht Orcirufin. Beim Kochen mit Chinondichlorimid und Alkohol entsteht Orcirufamin $C_{13}H_{10}N_2O_2$. Bei anhaltender Einwirkung von Salpetersäure entsteht Oxalsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 270). Liefert, beim Schmelzen mit Natron, viel Resorcin, etwas Phloroglucin und Brenzkatechin, und Tetraoxydiphenylmethan $C_{13}H_8(OH)_4$; bei anhaltendem Schmelzen resultirt fast nur Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 645). Beim Behandeln eines Gemenges von Orcin und Eisessig mit $POCl_3$ wird Orcacetophenon $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO.CH_3$ gebildet; wendet man $ZnCl_2$, statt $POCl_3$, an, so resultiren Orcaceteïn $C_{18}H_{16}O_4$ und ein in Nadeln krystallisirender Körper $C_{27}H_{24}O_5$ (?) (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 55). Uebergieſst man ein Gemenge von wasserfreiem Orcin und Acetessigester mit wenig Vitriolöl, so entsteht das Anhydrid der Dimethylumbelliferonsäure $C_{11}H_{12}O_4$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 400° entstehen Toluol und Kresol (LUYNES, *J.* 1871, 480). Beim Behandeln von Orcin mit Chloroform und überschüssigem Alkali entstehen drei Aldehyde $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Aldehyde $C_9H_8O_4$; bei Anwendung kleiner Mengen Alkali resultirt Homofluoresceïn $C_{23}H_{18}O_5$, dessen feuerrothe Lösung in der alkalischen Flüssigkeit stark grüngelb fluorescirt (empfindliche Reaktion auf Orcin) (SCHWARZ, *B.* 13, 543). Orcin und Chlorschwefel: STENHOUSE, *A.* 149, 293.

Orcinammoniak $C_7H_8O_2.NH_3$. *D.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von (1 Thl.) Orcin in (4 Thln.) Aether (LUYNES). — Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Die Krystalle verändern sich nicht im Vakuum oder in trockenem Sauerstoffe. An der Luft ziehen sie Feuchtigkeit und Sauerstoff an und gehen in Orceïn über. — $C_7H_6O_2.Pb + PbO$. Beim Fällen von Orcin mit Bleiessig oder mit Ammoniak und Bleinitrat (DUMAS).

Pikrinsaures Orcin $C_7H_8O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Zerflieſst an der Luft. Wird durch Benzol in seine Komponenten zerlegt (LUYNES, *Z.* 1868, 703).

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = C_7H_7O.OCH_3$. *D.* Siehe den Dimethyläther. Die alkalische Lösung, welche Orcin und Orcinmethyläther enthält, wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, entfernt aus dem Rückstande, durch wenig Wasser, das meiste Orcin und destillirt (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2001; vgl. LUYNES, LIONET, *Z.* 1867, 561). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 273°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt sich an der Luft rasch braunroth.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = (CH_3O)_2C_6H_3(CH_3)$. *D.* Man kocht sechs Stunden lang ein Gemenge von 1 Thl. wasserfreiem Orcin, 1 Thl. KOH, 3 Thln. Methyljodid und Holzgeist, verdünnt dann mit Wasser und destillirt den Holzgeist ab. Der Rückstand wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit fünfprocentiger Kalilauge, wodurch das freie Orcin und der Orcinmonomethyläther entfernt werden (TIEMANN, STRENG). — Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 244°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_7O.OC_2H_5$. Flüssig (L., L.).

Diäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 16—16,5°; Siedep.: 251—252° (kor.) bei 747,5 mm (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 316; vgl. LUYNES, LIONET).

Triäthylorcinäthyläther $C_{15}H_{24}O_2 = CH_3.C_6H(C_2H_5)_3O.OC_2H_5$. *B.* Aus Orcin, KOH, C_2H_5J und Alkohol (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 318). — Flüssig. Siedep.: 175—180° bei 20 mm. Zerfällt, bei dreistündigem Kochen mit (10 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) in C_2H_5Cl und Triäthylorcin $C_{13}H_{20}O_2 = CH_3.C_6H(C_2H_5)_3O.OH$. Dieses krystallisirt (aus absol. Alkohol) in Nadeln, die bei 142—144° schmelzen und sich mäfsig leicht in Alkohol lösen. Das Triäthylorcinacetat $C_{15}H_{22}O_3 = CH_3.C_6H(C_2H_5)_3O.OC_2H_3O$ krystallisirt (aus Ligroïn) in monoklinen (KÖCHLIN, *M.* 11, 321) Säulen, die bei 71—73° schmelzen (HERZIG, ZEISEL).

Isoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_7H_7O.OC_5H_{11}$. Nadeln (L., L.).

Diisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6(OC_5H_{11})_2$. Syrup (L., L.).

Triisoamyläther $C_{22}H_{38}O_2 = C_7H_5(C_5H_{11})_3O_2$ (L., L.).

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Orcin und Acetylchlorid (LUYNES, *A. ch.* [4] 6, 195). — Nadeln. Schmelzp.: 25°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Dibutyrat $C_{15}H_{20}O_4 = C_7H_6(C_4H_7O_2)_2$. Flüssig (LUYNES).

Distearat $C_{43}H_{76}O_4 = C_7H_6(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (?). *B.* Aus Orcin und Stearinsäure bei 250° (BERTHELOT, *A.* 112, 363). — Wachsartig.

Orcin-o-Carbonat $C_{15}H_{12}O_4 = CO_4(C_6H_3.CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Orcin mit festem Kali und Chlorameisensäureester entsteht der Dicarbonäthylester $CH_3.C_6H_3(CO_3.C_2H_5)_2$, der bei der Destillation o-Carbonat liefert (BENDER, *B.* 13, 700). $2CH_3.C_6H_3(O.CO_2.C_2H_5)_2 = (CH_3.C_6H_3)_2.CO_4 + 2CO_3(C_2H_5)_2 + CO_2$. — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Schwer löslich in absolutem Alkohol.

Orcindikohlensäureäthylester $C_{13}H_{16}O_6 = CH_3.C_6H_3(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumorcin und Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* 226, 86). — Dickes Oel. Siedep.: 310—312°. Entwickelt beim Kochen CO_2.

Orcyldiglykolsäure $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3.C_6H_3.(OCH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches von 62 g Orcin, 100 g Chloressigsäure und 540 g Natronlauge (von 31%) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 162). — Krystallisirt (aus heifsem Wasser) in Flocken, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Schmelzp.: 216—217°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag. — $Na_2.C_{11}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Warzen, äufserst löslich in Wasser, viel schwerer in Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln, wenig löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Dünne Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_6 = C_{11}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl (SAARBACH). — Flockige Krystallmasse, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{11}H_{10}O_4(NH_2)_2$. Scheidet sich in körnigen Blättchen ab, wenn der Diäthylester mit konc. wässerigem Ammoniak überschichtet wird (S.). — Verbindet sich mit Salzsäure.

Nitroorcyldiglykolsäure $C_{11}H_{11}NO_8 = C_{11}H_{11}(NO_2)O_6$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Eintragen von 1 Thl. Orcyldiglykolsäure in 5 Thle. erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12). Beim Verdünnen des Produktes mit Wasser scheidet sich die α-Säure ab. Das Filtrat liefert, beim Eindampfen und Stehen im Exsiccator, Krystalle der β-Säure (SAARBACH).

a. ***α-Säure.*** Hellrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***β-Säure.*** Farblose, monokline Täfelchen (aus Alkohol).

Orcin und Acetaldehyd. **Verbindung** $C_{18}H_{20}O_4 = \frac{CH_3.C.C_6H_2(CH_3)(OH)_2}{CH_3.\ddot{C}.C_6H_2(CH_3)(OH)_2}$ (?). *B.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Orcin und Aldehyd, gelöst in der achtfachen Menge absoluten Alkohols, mit 3 Tropfen konc. HCl und Erwärmen zum Kochen (MICHAEL, COMEY, *Am.* 5, 349). — Gelbliche, runde Tafeln. Die Lösung in Natronlauge oxydirt sich rasch an der Luft.

Verbindung $C_{23}H_{24}O_8 = [CH_3.C_6H_2(OH)_2]_3C.CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen, in einer CO_2-Atmosphäre, von 10 Thln. Orcin mit 5 Thln. Chloralhydrat und 40 Thln. Wasser (MICHAEL, RYDER, *Am.* 9, 135). $3C_7H_8O_2 + C_2HCl_3O.H_2O = C_{23}H_{24}O_8 + 3HCl$. — Nadeln. Unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol. Liefert, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, ein bei 185° schmelzendes **Hexacetylderivat** $C_{35}H_{34}O_{13} = [CH_3.C_6H_2(O.C_2H_3O)_2]_3.C.CHO$.

Toluchinoyl-2,3,5-6-Tetroxim $C_7H_8N_4O_4 = CH_3.C_6H(N.OH)_4$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Dinitrosoorcin mit 15 ccm Alkohol und 2 g $NH_3O.HCl$ (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* 20, 1608). — Zersetzt sich gegen 210°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Geht, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, in das Anhydrid $C_7H_4N_4O_2$ über. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz zu $C_7H_4N_4O_4$ oxydirt.

Anhydrid $C_7H_4N_4O_2 = CH_3.C_6HN_4O_2$. *B.* Beim Kochen von Toludichinoyltetroxim mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* 20, 1609). Man fällt die Lösung durch Natron. — Flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 47°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Verbindung $C_7H_4N_4O_4 = CH_3.C_6H\left[\begin{matrix}N.O\\ \dot{N}.\dot{O}\end{matrix}\right]_2$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung von Toluchinoyltetroxim mit rothem Blutlaugensalz (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* 20, 1609). - Dünne Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 103°. Wenig beständig.

Trichlororcin $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Chloriren von Orcin (SCHUNCK, *A.* 54, 271; LUYNES). — *D.* Man leitet Chlor in eine gekühlte Lösung von 1 Thl. Orcin in 10 Thln. Eisessig, bis die anfangs dunkle Flüssigkeit anfängt gelb zu werden (ZINCKE, *B.* 26, 318). Man saugt nach einigen Stunden ab, erhitzt das Filtrat mit $SnCl_2$ und fällt mit verd. HCl. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 59° (SCH.). Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 127° (Z.). Krystallisirt aus Benzol in Würfeln.

Diacetat $C_{11}H_9Cl_3O_4 = CH_3.C_6Cl_3(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130—131° (ZINCKE). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nach STENHOUSE (*A.* 163, 175) entsteht, bei der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat, nur Pentachlororcin. Letzteres geht, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, in Trichlororcin über, das aus Wasser in langen Nadeln krystallisirt und bei 123° schmilzt. Es destillirt, selbst im Vakuum, nicht ohne Zersetzung. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Mäfsig löslich in heifsem Wasser und in CS_2, ziemlich löslich in Ligroïn, leichter in Benzol, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180°, in Orcin über. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz in ein Oxychinon $C_7H_4Cl_2O_3$ (s. u.) übergeführt.

Dichloroxytoluchinon (?) $C_7H_4Cl_2O_3 = CH_3.C_6Cl_2(OH).O_2$. *B.* Beim Behandeln von Trichlororcin mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1306). — Tiefgelbe Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Verbindet sich direkt mit HCl. Liefert mit SO_2 das farblose Hydrochinon $C_7H_6Cl_2O_3$, das sich mit dem Oxychinon zu einem Chinhydron verbindet, welches tiefpurpurbraune Krystalle bildet.

Pentachlororcin, Methylpentachlor-1-Cyclohexendion(3,5), 3,5-Diketomethylpentachlor-R-Hexen $C_7H_3Cl_5O = CH_3.\begin{matrix}C.CCl_2.CO\\ \ddot{C}Cl.CO.CCl_2\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Orcin mit überschüssigem Chlorhydrat oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (STENHOUSE, *A.* 163, 175). — *D.* Wie bei Pentachlor-m-Diketo-R-Hexen (ZINCKE, *B.* 26, 317). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 120,5°. Etwas löslich in kaltem Alkohol, mäfsig löslich in CS_2 und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und Aether, schwer in Ligroïn. Kaltes Wasser erzeugt allmählich Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure $C_7H_5Cl_5O_3$. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Trichlororcin. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 230° entstehen Heptachlortoluol $C_6Cl_5.CHCl_2$ und Hexachlorbenzol. Reduktionsmittel bewirken glatte Umwandlung in Trichlororcin. Scheidet aus Jodkalium Jod ab und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 265).

Bromorcin $C_7H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br(OH)_2$. *B.* Aus Orcin und (1 Mol.) Brom, in Wasser gelöst (LAMPARTER, *A.* 134, 258). — Krystalle. Schmelzp.: 135°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether.

Dibromorcin $C_7H_6Br_2O_2$. **Methyläther** $C_8H_8Br_2O_2 = CH_3O.C_6HBr_2.(CH_3).OH$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Orcinmethyläther mit Bromwasser (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2002). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°.

Dimethyläther $C_9H_{10}Br_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6HBr_2(CH_3)$. *D.* Aus Orcindimethyläther (in verdünntem Alkohol gelöst) und Bromwasser (TIEMANN, STRENG). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}Br_2O_2 = (C_2H_5O)_2.C_6HBr_2.CH_3$. *B.* Durch Bromiren von Orcindiäthyläther (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 316). — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 142—144°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Tribromorcin $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Aus Orcin und Bromwasser, in der Kälte (STENHOUSE, *A.* 68, 96) oder durch Behandeln mit CS_2 und trockenem Brom (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 298). — Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 98° (HESSE, *A.* 117, 313); 103° (LAMPARTER, *A.* 134, 258). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{11}H_9Br_3O_4 = C_7H_3Br_3(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Pentabromorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* 11, 1440). — Nadeln. Schmelzp.: 143°.

Pentabromorcin $C_7H_3Br_5O_2 = \begin{matrix} CH_3.C.CBr_2.CO \\ \ddot{C}Br.CO.\dot{C}Br_2 \end{matrix}$. *D.* Man giefst allmählich eine Lösung von 1 Thl. Orcin in ein Gemenge von 7 Thln. Brom und 200 Thln. Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus CS_2 um (STENHOUSE, *A.* 163, 180). — Grofse, blassgelbe, trikline Krystalle (RAMMELSBERG, *A.* 169, 255). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig löslich in CS_2 und Benzol. Geht, beim Behandeln mit einprocentiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Tribromorcin über. Verliert, beim Erhitzen auf 160°, zwei Atome Brom und ebenso beim Fällen mit alkoholischer Silberlösung (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 263). Der Rückstand des auf 160° erhitzten Pentabromorcins krystallisirt aus $CHCl_3$ in sehr kleinen, hellgelben Nadeln und entspricht der Formel $C_7H_3Br_3O_2$ (?). Beim Kochen von Pentabromorcin mit Ameisensäure entsteht Tribromorcin, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Tribromorcindiacetat (CLAASSEN, *B.* 11, 1440).

Trichlordibromorcin $C_7H_3Cl_3Br_2O_2$: STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1308.

Jodorcin $C_7H_7JO_2 = CH_3.C_6H_2J(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von (1 Thl.) Orcin in (6 Thln.) Aether mit (2 Thln.) Jod und Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* 171, 310). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 86,5°. Wenig löslich in CS_2 und kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Aether und in heifsem Alkohol, weniger in Benzol und in heifsem Ligroïn.

Trijodorcin $C_7H_5J_3O_2 = CH_3.C_6J_3(OH)_2$. *B.* Man trägt Chlorjod in überschüssiges Orcin, gelöst in viel Wasser, ein und krystallisirt den Niederschlag aus CS_2 um (STENHOUSE, *A.* 134, 312). — Breite, bräunliche Tafeln. Ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in CS_2 und noch leichter in Aether. Löst sich unter Zersetzung in ätzenden Alkalien.

Nitrosoorcin $C_7H_7NO_3 = CH_3.C_6H_2(NO)(OH)_2$. *D.* Man verdampft die wässerige Lösung von 12 g Orcin in 4 g NaOH zum Syrup und giebt, nach dem Erkalten, allmählich 12 g Isoamylnitrit hinzu. Man erwärmt das Gemisch so lange auf dem Wasserbade, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag giebt. Dann löst man das Produkt in wenig kaltem Wasser, säuert die filtrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4 an und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (KRÄMER, *B.* 17, 1883). — Gelbe Nadeln; schmilzt unter Verpuffung bei 157° (NIETZKI, MAEKLER, *B.* 23, 723). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, wenig in Wasser, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Erwärmen mit Orcin und Vitriolöl, Azoorcin.

2,4-(?)-Dinitrosoorcin $C_7H_6N_2O_4 = CH_3.C_6H(NO)_2.(OH)_2$. *D.* Man giefst allmählich 100 Thle. salpetrige Säurelösung (gebildet durch Auffangen der Dämpfe aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) und arseniger Säure in 250 g koncentrirter Schwefelsäure) in eine Lösung von 20 Thln. Orcin in 2000 Thln. Wasser. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, übergiefst ihn mit dem 10—15fachen Gewicht Weingeist und setzt vorsichtig alkoholisches Ammoniak in geringem Ueberschusse hinzu. Das gebildete Ammoniaksalz wird abgepresst und durch verdünnte Schwefelsäure, in der Kälte, zerlegt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 353). — Gelbliches Krystallpulver. Färbt sich bei 110° dunkel, ohne zu schmelzen. Wird von Salpetersäure in Dinitroorcin übergeführt. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht Toluchinoyltetroxim $C_7H_8N_4O_4$ (S. 962). — Verbindet sich mit Basen. Die Salze der Alkalien sind grün, krystallinisch, in Wasser löslich, wenig in Alkohol. Die Salze der Erden sind braune, amorphe Niederschläge.

Nitroorcin $C_7H_7NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf Orcin entstehen zwei isomere Nitroorcine, neben einer

Azoverbindung (WESELSKY, *B.* 7, 441). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Diazoresorcin (S. 931). Das ätherische Filtrat von der Azoverbindung wird destillirt und der Rückstand mit Wasser gekocht. Hierbei verflüchtigt sich α-Nitroorcin, welches man durch Sublimation reinigt.

a. ***α-4(?)-Nitroorcin.*** Feine, orangegelbe Nadeln. Sublimirt in langen, goldglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Das neutrale Bariumsalz bildet bronzefarbige Nadeln. — Das saure Salz $(C_7H_6NO_4)_2Ba$ wird durch Behandeln des neutralen Salzes mit CO_2 erhalten. — Grünlichbraune, metallglänzende Täfelchen.

b. ***β-2(?)-Nitroorcin*** $C_7H_7NO_4 + H_2O$. Dunkelcitronengelbe, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Weingeist und Aether. — $C_7H_5NO_4.Ba + 3H_2O$. Dunkelrothe, krümelige Krystalle. Geht, beim Behandeln mit CO_2, in das saure Salz $(C_7H_6NO_4)_2Ba + 8H_2O$ über, das in goldglänzenden Nadeln krystallisirt.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_4 = C_2H_5O.C_7H_5(NO_2).OH$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Orcinäthyläther mit rother, rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Nitroderivate, von denen nur das α-Derivat sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 371).

a. ***α-Aether.*** Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 54°.

b. ***β-Aether.*** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Dinitroorcin $C_7H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. a. ***2, 4 (?)-Dinitroorcin.*** *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Dinitrosoorcin in 4 Thln. kaltgehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Nach 24 Stunden fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, löst den (gewaschenen) Niederschlag in kaltem Aether, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 358). — Tiefgelbe, rhomboïdale Blättchen. Schmelzp.: 164,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, leicht löslich in heißem Benzol, sehr leicht in Aether. Löslich in 18 Thln. Alkohol bei 15°, fast unlöslich in Ligroïn. Verpufft bei raschem Erhitzen; lässt sich, bei vorsichtigem Erwärmen, sublimiren. Wird von heißer koncentrirter Salpetersäure in Trinitroorcin übergeführt. — $Ba.(C_7H_5N_2O_6)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — Das neutrale Baryumsalz ist roth und in Wasser fast unlöslich.

b. ***β-Dinitroorcin.*** *B.* Bei längerem Stehen von, mit NO_2 gesättigtem Toluol (LEEDS, *B.* 14, 483). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Giebt mit Baryt nur ein neutrales Salz.

Verbindung mit p-Toluidin $C_7H_9N.C_7H_6N_2O_6$. Lange, gelbrothe Nadeln; sehr löslich in Wasser (LEEDS).

Trinitroorcin $C_7H_5N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3.(OH)_2$. *B.* Durch Nitriren von Orcin (STENHOUSE). Aus Homopterocarpin und rauchender Salpetersäure (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *Bl.* 50, 643). — *D.* Man gießt die Lösung von je 6 g Orcin in 6 ccm Wasser von 50°, in kleinen Antheilen, in 40 ccm auf —10° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und diese Lösung dann in 120 ccm Schwefelsäure (auf —10° abgekühlt). Nach 15 bis 20 Minuten wird das Ganze in ein Gemenge von 300 ccm Wasser und 400 g Eis geschüttet, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus (40 Thln.) kochendem Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, *Z.* 1871, 227). — Man löst das Orcin in 5—6 Thln. koncentrirter H_2SO_4 bei 100° und zuletzt bei 150°, kühlt ab und setzt allmählich Salpetersäure von 90 %, zuletzt rauchende Salpetersäure hinzu (MERZ, ZELLER, *B.* 12, 2038). — Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 162° (ST.), bei 163,5° (MERZ, ZELLER) und zersetzt sich unmittelbar darauf unter schwacher Explosion. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem; wird aus der wässerigen Lösung, durch Zusatz einer starken Säure, fast vollständig ausgefällt. Leicht löslich in heißem Benzol, weniger in Aether und CS_2. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Wird durch Bleiessig vollständig gefällt. Koncentrirte heiße Salpetersäure oxydirt das Trinitroorcin zu Oxalsäure. — $K_2.C_7H_3N_3O_8$. Feine, orangefarbene Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser. Hält bei 120° $\frac{1}{2}H_2O$ (MERZ, ZELLER). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Pb.\bar{A}$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$.

Verbindung mit Naphtalin $C_7H_5N_3O_8 + C_{10}H_8$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 120° (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1863).

Dimethyläther $C_9H_9N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid. — Schmelzp.: 69,5° (STENHOUSE, *Z.* 1871, 229).

Diäthyläther $C_{11}H_{13}N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 61,5° (STENHOUSE). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Dibromnitroorcin $C_7H_5Br_2NO_4 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von β-Nitroorcin mit Brom (WESELSKY, *B.* 7, 444). — Gelbe Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 112° unter Abgabe von Brom. — $(C_7H_4Br_2NO_4)_2Ba + 2H_2O$. Rothe Nadeln.

Triaminoorcin $C_7H_{11}N_3O_2 = CH_3.C_6(NH_2)_3(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Trinitroorcin mit Zinn und Salzsäure (STENHOUSE, *A.* 167, 170). — Das salzsaure Salz bildet lange, zerfliefsliche Nadeln. Das freie Triaminoorcin geht an der Luft sofort in Aminodiiminoorcin über.

Aminodiiminoorcin $C_7H_9N_3O_2 + 2H_2O = CH_3.C_6(NH_2)(NH)_2(OH)_2 + 2H_2O$. *D.* Man bringt, in kleinen Antheilen, dreiprocentiges Natriumamalgam in eine Lösung von 1 Thl. Trinitroorcin in 40–50 Thln. Wasser und schüttelt die farblos gewordene Lösung, bis sie blau geworden ist. Dann fügt man überschüssige Salzsäure hinzu und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Salz mit schwach überschüssigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 167, 167). — Kleine, dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Etwas löslich in starkem Ammoniak, leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe. Zersetzt sich, beim Kochen mit Natronlauge, unter Entwickelung von Ammoniak. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Schwefelammonium, in Triaminoorcin über. — $C_7H_9N_3O_2.HCl + H_2O$. Lange, bräunlichrothe Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Aether, mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Salzsäure, fast vollständig ausgefällt. Das Salz löst sich aber leicht in warmer konc. Salzsäure. — $(C_7H_9N_3O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Purpurfarbige Blättchen, in Wasser weniger löslich als das Hydrochlorid. — Das oxalsaure und pikrinsaure Salz sind in Wasser wenig löslich.

Azoorcin $C_{14}H_{11}NO_3$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Orcinlösung (WESELSKY, *B.* 7, 440; KRÄMER, *B.* 17, 1882). $2C_7H_8O_2 + NHO_2 = C_{14}H_{11}NO_3 + 3H_2O$. — *D.* Wie bei Diazoresorcin (S. 931). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelbraune Krystalle. In Alkohol weniger leicht löslich als in Eisessig, unlöslich in Aether. Am leichtesten löslich, mit intensiver Purpurfarbe, in Wasser, dem eine Spur Alkali zugesetzt ist. Diese Lösung zeigt, bei grofser Verdünnung, eine zinnoberrothe Fluorescenz.

Azoorcin geht, beim Behandeln mit koncentrirter heifser Salpetersäure, in den **Körper** $C_{14}H_7N_5O_{10}$ über (WESELSKY). $C_{24}H_{11}NO_3 + N_2O_3 + 4HNO_3 = C_{14}H_7N_5O_{10} + 2NO_2 + 4H_2O$. Derselbe krystallisirt in zinnoberrothen Prismen, die sich in Wasser und Alkohol mit carmoisinrother Farbe lösen. Die ätherische Lösung zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz. Verpufft oberhalb 160°.

Orcirufin (α-**Orcindichroïn**) $C_{14}H_{11}NO_3$. *B.* Man löst, unter Abkühlung, 10 g Orcin in 10 g koncentrirter Schwefelsäure und giebt allmählich 40 g Nitritlösung (gebildet durch Auflösen von 1 Thl. KNO_2 in 20 Thln. koncentrirter Schwefelsäure) hinzu. Dann giefst man die Lösung in viel Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 7, 1100; NIETZKI, MÄKLER, *B.* 23, 718; vgl. KRÄMER, *B.* 17, 1879; BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 251). — Braune Nadeln (aus Aether). Die Lösung in Soda fluorescirt rothgelb. — $Na.C_{14}H_{10}NO_3$. Blauschillernde, ziemlich schwer lösliche Nadeln (N., M.).

Aethyläther $C_{16}H_{15}NO_3 = C_{14}H_{10}NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (NIETZKI, MÄKLER). — Feine, gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 269°.

Acetylderivat $C_{16}H_{13}NO_4 = C_{14}H_{10}NO_3.C_2H_3O$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204° (NIETZKI, MÄKLER).

Farbstoff $C_{21}H_{21}NO_7$. *B.* Entsteht, neben Orcirufin, beim Behandeln von Orcin mit salpetrigsäurehaltigem Vitriolöl (KRÄMER, *B.* 17, 1879). — Gleicht dem Orcirufin. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, ohne Fluorescenz.

Orcirufamin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = NH_2.C_6H_3\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3).O$. *B.* Man giefst eine Lösung von (1 Mol.) Chinondichlorimid in 20 Thln. heifsem Alkohol allmählich in eine warme, alkoholische Lösung von (1 Mol.) Orcin (NIETZKI, MÄKLER, *B.* 23, 724). Man erhitzt einige Stunden im Wasserbade, fügt dann viel Wasser hinzu und übersättigt mit NH_3. Den erhaltenen Niederschlag kocht man mit salzsäurehaltigem Wasser aus, versetzt die heifse Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und krystallisirt das gebildete Sulfat wiederholt aus verdünnter HCl um. — Braune Nadeln mit grünem Metallglanze. Fast unlöslich in Wasser. Die rothviolette Lösung in Alkalien fluorescirt orangegelb.

Acetylderivat $C_{15}H_{12}N_2O_3 = C_{13}H_9N_2O_2.C_2H_3O$. Kleine, braune Nadeln (aus Anilin) (NIETZKI, MÄKLER). Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Anilin.

Chlor-α-Orcindichroïn $C_{21}H_{20}ClNO_6$. *B.* Bei der Einwirkung von Königswasser auf Orcin (REYMANN, *B.* 13, 811). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus 10 g Orcin, 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) und 30 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) auf dem Wasserbade, bis eine lebhafte Reaktion eintritt, und fällt dann mit Wasser (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 2483). — Brauner, flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen grünlich und metallglänzend wird. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe.

Tetracetylderivat $C_{29}H_{28}ClNO_{10} = C_{21}H_{16}ClNO_6(C_2H_3O)_4$. Braun. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol (BRUNNER, CHUIT).

Brom-α-Orcindichroïn $C_{21}H_{20}BrNO_6$. *B.* Entsteht, neben $C_{56}H_{51}BrN_2O_{13}$, beim Erwärmen von 4 g Orcin mit 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) und 30 ccm HBr (spec. Gew. = 1,49) (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 2484). Sobald Gasentwickelung eintritt, fällt man mit Wasser, behandelt den Niederschlag mit Soda und verdunstet die Sodalösung. Aus dem Rückstand wird, durch absol. Alkohol, das Salz der Verbindung $C_{56}H_{51}BrN_2O_{13}$ ausgezogen, das man durch HCl zerlegt. Das vom Alkohol nicht gelöste Salz des Bromorcindichroïns zerlegt man durch HCl. Das gefällte Bromorcindichroïn wird mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdunstet. — Braunes Pulver. Löslich in Alkohol und in heifsem Wasser; löslich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Kaum löslich in Aether und Benzol.

Verbindung $C_{56}H_{51}BrN_2O_{13}$. *B.* Siehe Bromorcindichroïn (BRUNNER, CHUIT). — Roth; löslich in Aether. Löst sich in Alkalien mit pfirsichblüthrother Farbe.

Dithioorcin $C_7H_8S_2 = CH_3.C_6H_3(SH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 3,5-Toluoldisulfonsäurechlorid $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)_2$ mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Schmelzpunkt: 34,5—35°. — $C_7H_6S_2.Pb$.

Toluylendisulfacetsäure $C_{11}H_{12}S_2O_4 = CH_3.C_6H_3(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Dithioorcin, (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Nadeln. Schmelzp.: 151—151,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Orcindisulfonsäure $C_7H_8S_2O_8 = (OH)_2.C_6H(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Orcin mit überschüssiger koncentrirter Schwefelsäure auf 60—80° (HESSE, *A.* 117, 324). — Das Baryumsalz krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Von Eisenchlorid wird es purpurviolett gefärbt. — $C_7H_4S_2O_8.Pb_2 + 6^1/_2 H_2O$. Bräunliche, längliche Blättchen. Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Essigsäure. — $(C_7H_5S_2O_8)_2Pb_3 + 8H_2O$. Mikroskopische Prismen.

Orceïn. *B.* Bei der Oxydation von Orcin an der Luft, in Gegenwart von Ammoniak. Hauptbestandtheil der käuflichen Orseille (ROBIQUET, *A.* 15, 292; DUMAS, *A.* 27, 145; KANE, *A.* 39, 39).

Aus reinem Orcin entstehen nach LIEBERMANN (*B.* 7, 247; 8, 1649) durch NH_3 zwei Farbstoffe: 1. $C_{14}H_{13}NO_4$, und bei längerer Einwirkung des Ammoniaks: 2. $C_{14}H_{12}N_2O_3$.

Nach ZULKOWSKI und PETERS (*M.* 11, 231) entstehen beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von reinem Orcin an der Luft: Orceïn $C_{28}H_{24}N_2O_7$, der Körper $C_{21}H_{19}NO_5$ und ein lackmusartiger Farbstoff. Die Bildung dieser Körper erfolgt schon in drei bis vier Tagen, wenn man 100 Thle. krystallisirtes Orcin mit 27,3 Thln. wässerigem Ammoniak (mit 23% NH_3) und 1197 Thln. (dreiprocentiger) Wasserstoffsuperoxydlösung stehen lässt. Man saugt den gebildeten Niederschlag ab, versetzt ihn mit etwas überschüssiger Säure und filtrirt. Ungelöst bleibt Orceïn, in Lösung geht der Körper $C_{21}H_{19}NO_5$. Das Orceïn befreit man von dem beigemengten Körper $C_{21}H_{19}NO_5$ durch Aether und krystallisirt es dann aus Alkohol um.

Orceïn $C_{28}H_{24}N_2O_7$. Braune, mikroskopische Krystalle. Löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure mit karminrother Farbe, die, auf Zusatz von Alkalien, blauviolett wird. Unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2.

Verbindung $C_{21}H_{19}NO_5$. *D.* Siehe oben. Man engt das saure Filtrat von Orceïn auf dem Wasserbade ein und fällt dann mit NaCl. Der Niederschlag wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Braune Krystallmasse mit grünem Metallglanze. Löslich in Aether, sehr leicht löslich in kochendem Weingeist.

Resorceïn $C_{26}H_{20}N_2O_7$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 142 Thln. krystallisirtem Orcin, 110 Thln. Resorcin, 7,7 Thln. Ammoniak (mit 22% NH_3) und 3400 Thln. H_2O_2-Lösung (von 3%) (ZULKOWSKI, PETERS, *M.* 11, 2421). — Bronzeglänzende, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in wässerigem Alkohol mit Fuchsinfarbe, die durch Alkalien in blau übergeht.

7. ***β-Isorcin.*** Beim Erhitzen von 2,4-Toluoldisulfonsäure mit Aetzkali (SENHOFER, *A.* 164, 131). — Feine Nadeln. Hält $1H_2O$. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 260°. Schmeckt schwach süfs. Färbt sich nicht an der Luft. Giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Wird durch neutrale Metallsalze nicht gefällt, giebt aber mit Bleiessig einen Niederschlag.

Identisch mit Methylphendiol(2,4) (?).

Methylphendiolderivate unbekannter Konstitution.

o-Dioxydimethylthiobenzol $C_{14}H_{14}SO_2 = [CH_3.C_6H_3(OH)]_2S$. *B.* Durch Vermischen der stark abgekühlten Lösungen von o-Kresol und SCl_2 in CS_2 (TASSINARI, *G.* 17, 93). —

Krystalle. Schmelzp.: 123—124°. Siedet im Vakuum nicht unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol.

o-Dimethyloxysulfonbenzid $C_{14}H_{14}SO_4 = [CH_3.C_6H_3(OH)]_2SO_2$. *B.* Bei der Oxydation von o Dioxydimethylthiobenzol $C_{14}H_{14}SO_2$ (TASSINARI, *G.* 19, 346). — Schmilzt bei 236° unter Zersetzung.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}SO_6 = [CH_3.C_6H_3(OC_2H_3O)]_2SO_2$. Schmelzp.: 132—133° (TASSINARI).

p-Dioxydimethylthiobenzol $C_{14}H_{14}SO_2 = [CH_3.C_6H_3(OH)]_2S$. *B.* Durch Vermischen der eiskalten Lösungen von p-Kresol und SCl_2 in CS_2 (TASSINARI, *G.* 17, 93). — Schmelzp.: 117—118°.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}SO_4 = [CH_3.C_6H_3(C_2H_3O_2)]_2S$. Schmelzp.: 83—84° (TASSINARI, *G.* 19, 347).

Dimethyloxysulfobenzid $C_{14}H_{14}SO_4 = [CH_3.C_6H_3(OH)]_2SO_2$. *B.* Bei der Zerlegung des Diacetylderivates $C_{18}H_{18}SO_6$ (s. u.) durch alkoholisches Kali (TASSINARI, *G.* 19, 348). — Schmelzp.: 209°.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}SO_6 = [CH_3.C_6H_3(OC_2H_3O)]_2SO_2$. *B.* Bei der Oxydation des Diacetylderivates $C_{18}H_{18}SO_4$ durch $KMnO_4$ (TASSINARI). — Pulver. Schmelzp.: 206—208°. Schwer löslich in Alkohol.

3. Phenole $C_8H_{10}O_2$.

1. ***Aethylphendiol (3, 4)*** $C_2H_5.C_6H_3(OH)_2$. **Aethylguajakol, Aethylphendiol-3-Methyläther** $C_9H_{12}O_2 = OH.C_6H_3(C_2H_5).OCH_3$. *V.* Im Holztheerkreosot (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 704). — Siedep.: 229—230°; spec. Gew. = 1,0959 bei 0°. — Das **Carbonat** dieses Aethers schmilzt bei 108,5° und ist fast unlöslich in Aether.

2. ***Aethylresorcin*** $C_2H_5.C_6H_3(OH)_2$. **Diäthyläther** $C_{12}H_{18}O_2 = C_8H_8(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, aus Resorcin, C_2H_5J und alkoholischem Kali bei 100° (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 299). — Flüssig. Siedep.: 146—151° bei 20 mm.

Nitrosoäthylresorcinäthyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_2H_5.C_6H_2(NO)(OH).OC_2H_5$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Aethylresorcindiäthyläther auf (1 Mol.) $NaNO_2$ und dann tropfenweise mit HCl (KRAUS, *M.* 11, 378). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 150°, ohne zu schmelzen.

Aminoäthylresorcinäthyläther $C_{10}H_{15}NO_2 = C_2H_5.C_6H_2(NH_2)(OH).OC_2H_5$. *B.* Aus Nitrosoäthylresorcinäthyläther mit Sn + HCl (KRAUS, *M.* 11, 377). — Krystallinische Flocken. — $C_{10}H_{15}NO_2.HCl$. Blättchen.

3. ***1,2-Dimethylphendiol (3, 6), Hydro-o-Xylochinon*** $(CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von o-Xylochinon mit SO_2 (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2673). — Krusten (aus Wasser). Schmilzt bei 221° unter theilweiser Zersetzung.

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(OC_2H_5)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 68—69° (NÖLTING, WERNER, *B.* 23, 3252). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

4,5-Dichlorhydroxylochinon $C_8H_8Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Dichlor-o-Xylochinons (CLAUS, BERKEFELD, *J. pr.* [2] 43, 585). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 163—164°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w.

4. ***1,2-Dimethylphendiol (4,6) (?), 4,6 (?)-Dioxy-1,2-Xylol*** $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Schmelzen von o-Xyloldisulfonsäure mit Kali (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] 46, 156). — Nädelchen.

5. ***1,3-Dimethylphendiol (1,3), 2,4-Dioxy-1,3-Xylol*** $(CH_2)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 1,3-Xylol-2,4-Disulfonsäurechlorid mit Kali (WISCHIN, *B.* 23, 3114; PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] 46, 153). — Krystallmasse. Schmelzp.: 146—148° (W.); 149—150° (PF.). Sublimirt in feinen Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt.

6-Chlor-2,4-Dioxy-1,3-Xylol $C_8H_9ClO_2 = (CH_3)_2C_6HCl(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 4-Chlorxylol-2,6-Disulfonsäurechlorid mit KOH (WISCHIN, *B.* 23, 3117). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Wasser und Alkohol.

6-Brom-2,4-Dioxy-1,3-Xylol $C_8H_9BrO_2 = (CH_3)_2.C_6HBr(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 4-Bromxylol-2,6-Disulfonsäurechlorid mit KOH (WISCHIN, *B.* 23, 3116). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

6. ***1,3-Dimethylphendiol (2,5), Hydro-m-Xylochinon*** $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von m-Xylochinon (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151) — Schmelzp.: 149—151°.

7. ***2,6-Dioxyxylol (1,3).*** *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-m-Xylol-4-Sulfonsäure mit Aetzkali auf 230—250° (GUNDELACH, *Bl.* 28, 345). — Krystalle. Schmelzp.: 120°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine röthliche und mit Calciumhypochlorit eine rothe Färbung.

8. ***1,3-Dimethylphendiol (4,5), 4,5-Dioxy-1,3-Xylol (Xylocatechol)*** $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Der 4-Methyläther entsteht aus 5-Amino-1,3-4-Xylenolmethyläther und HNO_2 (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 63, 108). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

Methyläther $C_9H_{12}O_2 = OH.C_6H_2(CH_3)_2.OCH_3$. Flüssig. Siedep.: 227—228° (H., L.).

1,3-Dixylylendisulfid (4,5) $C_{16}H_{16}S_2 = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{S \atop S}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1,3-Xylylendiazo-(4)-Sulfid (5) $(CH_3)_2.C_6H_2\langle{N \atop S}\rangle N$ auf 200—250° (JACOBSON, NEY, *B.* 22, 910). — Schmelzp.: 118°.

9. ***1,3-Dimethylphendiol (4,6), m-Xylorcin*** $(CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *D.* Man versetzt eine stark gekühlte Lösung von (4 g) salzsaurem 6-Amino-1,3-4-Xylenol in verdünnter H_2SO_4 allmählich mit (1 Mol.) Natriumnitrit, verdünnt dann mit Wasser bis zu 1 l, giebt 120 g H_2SO_4 hinzu und kocht 2½ Stunden lang. Die Lösung wird hierauf mit Aether ausgeschüttelt (PFAFF, *B.* 16, 1138). — Mikroskopische Krystalle oder achteckige, gestreifte, monokline (FOCK, *B.* 19, 2324) Tafeln. Schmelzp.: 124,5—125° (PFAFF). Siedep.: 276—279° (KOSTANECKI, *B.* 19, 2324). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit $NaHCO_3$ bei 130° zu Xylorcincarbonsäure $C_9H_{10}O_3$.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$. Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 285—287° (PFAFF). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

10. ***1,4-Dimethylphendiol (3,5), β-Orcin*** $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Pikroerythrin mit Barytwasser (STENHOUSE, *A.* 68, 104; LAMPARTER, *A.* 134, 248; MENSCHUTKIN, *Bl.* 2, 428) oder von Barbatinsäure $C_{19}H_{20}O_7$ mit Kalk (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 287). Beim Behandeln von 6-Amino-1,4-2-Xylenol (dargestellt durch Reduktion von 6-Nitro-1,4-2-Xylenol [S. 760]) mit HNO_2 (KOSTANECKI, *B.* 19, 2321). — *D.* 1 Thl. roher Barbatinsäure wird 3—4 Stunden lang mit 1 Thl. CaO und 40 Thln. Wasser, bei möglichstem Luftabschluss, gekocht, die Lösung in die zur Neutralisation erforderliche Menge verdünnter Salzsäure filtrirt, mit Essigsäure stark angesäuert und verdunstet. Das ausgeschiedene β-Orcin wird in 50 Thln. kochendem Benzol gelöst, die Benzollösung koncentrirt und die abgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, GROVES). — Tetragonale Krystalle (MILLER, *A.* 68, 105). Schmelzp.: 163° (ST., GR.). Siedep.: 277—280° (K.). In Wasser viel weniger löslich als Orcin. Giebt mit Hypochloriten und NH_3 eine charakteristische, hellkarmoisinrothe Färbung. Färbt sich, in Gegenwart von NH_3, an der Luft äufserst rasch hellroth. Giebt, beim Erhitzen mit verd. Natronlauge und etwas $CHCl_3$, eine tiefrothe Färbung, mit grüner Fluorescenz. Liefert, mit Bromwasser, ein Tetrabromderivat, während bei Abschluss von Wasser nur Dibrom-β-Orcin gebildet wird. Salpetrige Säure erzeugt nur ein Mononitrosoderivat. Giebt mit Phtalsäureanhydrid keinen dem Fluoresceïn analogen Körper (KNECHT, *B.* 15, 1070).

Dichlor-β-Orcin $C_8H_8Cl_2O_2$. *D.* Durch Kochen von Tetrachlor-β-Orcin mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (STENHOUSE, GROVES). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 142°. Löslich in CS_2, Benzol und Aether.

Tetrachlor-β-Orcin $C_8H_6Cl_4O_2 = {CH_3.CCl.CO—CCl \atop CO.CCl_2.C.CH_3}$. *D.* Durch Eintragen einer Lösung von 1 Thl. β-Orcin in 50 Thln. siedendem Wasser in, auf 0° abgekühltes, überschüssiges Chlorwasser (STENHOUSE, GROVES). — Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 109°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

Dibrom-β-Orcin $C_8H_8Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2(OH)_2$. *D.* Man erwärmt 3 Thle. β-Orcin mit einer Lösung von 8 Thln. Brom in 800 Thln. CS_2 (STENHOUSE, GROVES). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 155°.

Tetrabrom-β-Orcin $C_8H_6Br_4O_2 = {CH_3.CBr.CO—CBr \atop CO.CBr_2.C.CH_3}$. *D.* Man behandelt Dibrom-β-Orcin mit Bromwasser (ST., G.). — Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in CS_2, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn.

Jod-β-Orcin $C_8H_9JO_2 = (CH_3)_2.C_6HJ(OH)_2$. *D.* Man löst in 50 Thln. trockenem Aether 1 Thl. β-Orcin und 2 Thle. Jod und setzt allmählich Bleioxyd hinzu (ST., G.). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°. Sehr löslich in CS_2, Aether und Benzol.

Nitroso-β-Orcin $C_8H_9(NO)_2O_2$. *D.* Man giefst die Lösung von 2 Thln. β-Orcin in 100 Thln. H_2O in eine Mischung von 7 Thln. Nitrosylschwefelsäure (S. 963) und 200 Thln. Wasser und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 100 Thln. Wasser (St., G.). — Kleine, rothe Prismen aus (Eisessig). Wenig löslich in CS_2 und Ligroïn, etwas mehr in heifsem Benzol, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem Eisessig. Mäfsig löslich in kochendem Wasser. Färbt gebeizte Zeuge.

11. ***1,4-Dimethylphendiol (2, 5), Hydrophloron (Hydro-p-Xylochinon)*** $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Phloron $C_8H_8O_2$ mit schwefliger Säure (Rad, *A.* 151, 164; Nietzki, *A.* 215, 169). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 212° (N.); 208° (Carstanjen, *J. pr.* [2] 23, 429). Sublimirt in Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; ziemlich leicht in kochendem Wasser und in kochendem Benzol (Unterschied von Hydrotoluchinon); schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Reducirt Silberlösung. Geht, beim Kochen mit Eisenchlorid oder mit verdünnter Salpetersäure, in Phloron über. Beim Behandeln von hydrophlorondiphosphorsaurem Kalium mit $KMnO_4$ entsteht Dioxyterephtalsäure.

Dimethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(OCH_3)_2$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 108° (Nölting, Werner, *B.* 23, 3251). Löslich in Alkohol und Aether. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(OC_2H_5)_2$. Glänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 105—106° (Städel, Hölz, *B.* 18, 2923); 111—112° (Nölting, Werner, *B.* 23, 3251). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$. *B.* Entsteht, neben Dichlorhydrophloron (Carstanjen), beim Auflösen von Phloron in koncentrirter Salzsäure; beim Behandeln von Chlorophloron mit SO_2 (Rad). — Nadeln. Schmelzp.: 147° (C.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Reducirt Silberlösung, in der Wärme.

Dichlorhydrophloron $C_8H_8Cl_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Dichlorphloron mit wässeriger, schwefliger Säure (Rad); aus Hydrophloron oder Chlorphloron und koncentrirter Salzsäure (Carstanjen). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 173—175° (C.). Die aus Chlorphloron dargestellte Verbindung krystallisirt in dunkelvioletten Blättchen, die bei 180° schmelzen (C.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Reducirt Silberlösung, in der Wärme, unter Spiegelbildung.

4. Phenole $C_9H_{12}O_2$.

1. ***Propylphendiol (3,4), (a)-Propylbrenzkatechin*** $C_3H_7.C_6H_3(OH)_2$. **Dihydroisoeugenolmethyläther** $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_3H_7$ (?). *B.* Durch Reduktion einer Lösung von Isoeugenolmethyläther in absol. Alkohol mit Natrium (Ciamician, Silber, *B.* 23, 1166). — Flüssig. Siedet gegen 246°.

Dibromderivat $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_3H_5Br_2$ s. Isoeugenolmethylätherdibromid.

Chlor-5-Aminohydroeugenol (3) $C_{10}H_{14}NClO_2 = C_3H_6Cl.C_6H_2(NH_2)(OCH_3).OH$. *B.* Beim Behandeln von Nitroeugenol $C_3H_5.C_6H_2(NO_2)(OCH_3).OH$ mit Sn und HCl (Weselsky, Benedikt, *M.* 3, 389). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°. Destillirbar. Löst sich in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung. — $C_{10}H_{14}NClO_2.HCl + H_2O$. Nadeln oder Blättchen.

Derivat $C_3H_5Br_2.C_6HBr_2.(OH).OCH_3$ s. S. 975.

2. ***Propylphendiol (3,4)*** $C_3H_7.C_6H_3(OH)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Cörulignol mit koncentrirter Salzsäure auf 140° (Pastrovich, *M.* 4, 190). — Dünne Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 56°. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

3-Methyläther (Cörulignol, Blauöl) $C_{10}H_{14}O_2 = OH.C_9H_{10}.OCH_3$. *V.* Im Buchenholztheeröl (Pastrovich, *M.* 4, 188). — *D.* Die bei etwa 240° siedenden Antheile des Buchenholztheeröles werden mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Oel wird fraktionnirt. — Kreosotähnlich riechendes Oel. Siedep.: 240—241° (kor.); spec. Gew. = 1,05645 bei 15°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; mit Alkohol, Aether und Essigsäure mischbar. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt. Die alkoholische Lösung wird durch Barytwasser blau, durch Eisenchlorid grün gefärbt. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid karmoisinroth gefällt.

Im Fichtentheerkreosot fanden Nencki und Sieber (*Privatmitth.*) einen Methyläther $C_3H_7.C_6H_3(OH).OCH_3$, der wahrscheinlich identisch mit Cörulignon ist. Derselbe liefert ein bei 59° schmelzendes Pikrat $C_{10}H_{14}O_2.C_6H_3N_3O_7$, das in rothen Nadeln krystallisirt. Beim Schmelzen jenes Methyläthers mit Kali wurde Brenzkatechin gebildet.

Methylätheracetat $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_9H_{10}.OC_2H_3O$. *D.* Man kocht 2 Tage lang 1 Thl. Essigsäureanhydrid mit 3 Thln. Cörulignol (PASTROVICH). — Dickflüssiges Oel, das einmal in Krystallen erhalten wurde. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 365°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Barytwasser rothviolett gefärbt.

Nitrocörulignol $C_{10}H_{13}NO_4 = OH.C_9H_9(NO_2).OCH_3$. *D.* Man kocht einige Zeit Cörulignol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12), behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Soda, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser und aus Alkohol um (PASTROVICH, *M.* 4, 191). — Honiggelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 124°.

Methylenäther $C_3H_7.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$ s. Dihydrosafrol.

3. ***1,2,4-Trimethylphendiol (3,6), Hydrocumochinon*** $(CH_3)_3.C_6H(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von Cumochinon $(CH_3)_3.C_6H.O_2$ (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1152). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_{10}(O.C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 112° (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* 27, 1430).

5-Chlorhydrocumochinon $C_9H_{11}ClO_2 = (CH_3)_3.C_6Cl(OH)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-1,2,4-Cumochinon und SO_2 (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* 27, 1429). — Nadeln. Schmelzp.: 202°.

Nitrohydrocumochinon $C_9H_{11}NO_4 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)(OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen, im Rohr, auf 100° von Nitrocumochinon mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von SO_2 und etwas Alkohol (NEF, *A.* 237, 18). — Goldgelbe, lange, breite Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 106°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

4. ***1,2,4-Trimethylphendiol (3,5), α-Trimethylresorcin*** $(CH_3)_3.C_6H(OH)_2$. *B.* Der Dimethyläther entsteht, neben anderen Körpern, aus Orcin, KOH, Holzgeist und CH_3J (KRAUS, *M.* 12, 203). — Schmelzp.: 156°. — Der **Dimethyläther** ist flüssig und siedet bei 141—144°.

5. ***Dimethylorcin*** $\begin{matrix}CH_3.C__CH - CO \\ CH:C(OH).\dot{C}(CH_3)_2\end{matrix}$ (?). *B.* Aus Orcin, KOH, Holzgeist und CH_3J (KRAUS, *M.* 12, 195). — Schmelzp.: 204°.

6. ***1,3,5-Trimethylphendiol, Mesorcin*** $(CH_3)_3.C_6H(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Aminomesitol $(CH_3)_3.C_6H(NH_2).OH$ mit (1 Mol.) Natriumnitrit und Aufkochen der Lösung (KNECHT, *A.* 215, 100). — Sublimirt in sehr dünnen, glänzenden Blättchen. Schmelzp.: 149—150°; Siedep.: 274,5—275,5° (kor.). Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol; ziemlich schwer in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid, unter vorübergehender Grünfärbung, einen grauen Niederschlag. Destillirt man die mit Eisenchlorid versetzte Lösung, so geht Oxyisoxylochinon über. Die wässerige Mesorcinlösung reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung und wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_{10}(C_2H_3O_2)_2$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 35° (kor.) (KNECHT). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

5. Phenole $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***1,2-Methylpropylphendiol (3,6).*** **4,5-Dibrom-1,2-Cymohydrochinon** $C_{10}H_{12}Br_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(C_3H_7)(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Dibrom-1,2-Cymochinon (CLAUS, RAPS, *J. pr.* [2] 43, 577). — Nädelchen. Schmelzp.: 131°. Sublimirbar.

2. ***1,3-Methylpropylphendiol (2,5).*** **4,6-Dibrom-1,3-Cymohydrochinon** $C_{10}H_{12}Br_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(C_3H_7)(OH)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dibrom-m-Cymochinon mit $SnCl_2$ (+ HCl) (CLAUS HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 573). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3. ***1,4-Methylpropylphendiol (2,5).*** **3,6-Dibrom-1,4-Cymohydrochinon** $C_{10}H_{12}Br_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(C_3H_7)(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Dibromcymochinons (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 580). — Nadeln. Schmelzp.: 138—139°.

4. ***1,4-Methylmethoäthylphendiol (2,5), Oxythymol (Hydrothymochinon*** $(CH_3)_2CH.C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. *V.* Das ätherische Oel aus der Wurzel von Arnica montana besteht zu $^4/_5$ aus Hydrothymochinondimethyläther und zu $^1/_5$ aus isobuttersaurem Phloryl $C_4H_7O_2.C_8H_9$ (SIGEL, *A.* 170, 363). — *B.* Beim Behandeln von Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$

mit SO_2 (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 54; LALLEMAND, *A.* 101, 121; 102, 121). — Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (C.). Siedep.: 290° (L.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Geht durch Oxydationsmittel in Thymochinon über. Beim Behandeln von hydrothymochinondiphosphorsaurem Kalium mit $KMnO_4$ entsteht Dioxyterephtalsäure.

Dimethyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{12}(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 248—250°; spec. Gew. = 0,998 bei 22° (REYCHLER, *Bl.* [3] 7, 33).

6-Chlorhydrothymochinon $C_{10}H_{13}ClO_2 = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)(OH)_2$. *B.* Man trägt, unter Abkühlen, Thymochinon in, bei 0° gesättigte, Salzsäure ein und krystallisirt, nach 24 Stunden, den gebildeten Niederschlag aus Ligroïn um (SCHNITER, *B.* 20, 1317). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Diacetat $C_{14}H_{17}ClO_4 = C_{10}H_{11}Cl(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Thymochinon mit 2 Thln. Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (H. SCHULZ, *B.* 15, 657). — Grofse, wasserhelle Krystalle (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Ligroïn.

6-Bromhydrothymochinon $C_{10}H_{13}BrO_2 = CH_3.C_6HBr(C_3H_7)(OH)_2$. *B.* Aus Thymochinon und HBr (SCHNITER, *B.* 20, 1318). — Nadeln. Schmelzp.: 58°. Liefert, bei der Oxydation, β-Bromthymochinon (Schmelzp.: 45°).

Diacetat $C_{14}H_{17}BrO_4 = C_{10}H_{11}Br(C_2H_3O_2)_2$. Rhomboëderartige Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91° (H. SCHULZ). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwieriger in Ligroïn, leicht in warmem Eisessig.

Dibromhydrothymochinon $C_{10}H_{12}Br_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(C_3H_7)(OH)_2$. **Diacetat** $C_{14}H_{16}Br_2O_4 = C_{10}H_{10}Br_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Bromhydrothymochinondiacetat (SCHULZ). — Rektanguläre Tafeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 121—122°.

Chlorbromhydrothymochinon $C_{10}H_{12}ClBrO_2 = CH_3.C_6ClBr(C_3H_7)(OH)_2$. a. ***6-Chlor-3-Bromderivat.*** *B.* Aus 6-Chlorthymochinon und HBr; aus 3-Bromthymochinon und HCl; durch Reduktion von Chlorbromthymochinon (Schmelzp.: 87°) mit NH_3O (SCHNITER, *B.* 20, 1318). — Nadeln. Schmelzp.: 63°.

b. ***3-Chlor-6-Bromderivat.*** *B.* Bei der Reduktion von Chlorbromthymochinon (Schmelzp.: 78°) mit NH_3O (SCHNITER, *B.* 20, 1319). — Schmelzp.: 56°.

Hydrothymochinonsulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_5 = CH_3.C_6H(C_3H_7)(OH)_2.SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich beim Eintragen von Thymochinon in eine koncentrirte, warme Lösung von Kaliumsulfit (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 478). $C_{10}H_{12}O_2 + K_2SO_3 + H_2O = C_{10}H_{13}SO_5.K + KOH$. — Das Kaliumsalz bildet (monokline?) wasserfreie Krystalle. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die sehr rasch in Goldgelb übergeht. Beim Erwärmen mit Silberlösung scheidet sich ein Silberspiegel ab. Eine mit Kali versetzte Lösung des Kaliumsalzes absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und hält dann Oxythymochinon (?). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt das Kaliumsalz in Schwefelsäure und Hydrothymochinon.

p-Methylisopropyldioxythiobenzol $C_{20}H_{26}SO_2 = [OH.C_6H_2(CH_3, C_3H_7)]_2S$. *B.* Beim Vermischen der stark gekühlten Lösungen von Thymol und SCl_2 in CS_2 (TASSINARI, *G.* 17, 93). — Krystalle (aus Toluol). Schmelzp.: 152—153°.

Dimethylisopropyloxysulfobenzid $C_{20}H_{26}SO_4 = [OH.C_6H_2(CH_3, C_3H_7)]_2.SO_2$. *B.* Beim Verseifen des Diacetylderivates $C_{24}H_{30}SO_6$ (s. u.) durch alkoholisches Kali (TASSINARI, *G.* 19, 348). — Krystalle. Schmelzp.: 213—214°.

Diacetylderivat $C_{24}H_{30}SO_6 = [C_2H_3O_2.C_6H_2(CH_3, C_3H_7)]_2.SO_2$. *B.* Bei der Oxydation des Diacetylderivates des p-Methylpropyldioxythiobenzols durch $KMnO_4$ (TASSINARI, *G.* 19, 348). — Krystalle. Schmelzp.: 107—108°.

6. Triäthylresorcin $C_{12}H_{18}O_2$ s. S. 916.

7. Triäthylorcin $C_{13}H_{20}O_2$ s. S. 961.

8. Phenole $C_{16}H_{26}O_2 = (C_5H_{11})_2.C_6H_2(OH)_2$.

1. ***Diisoamyl-o-Dioxybenzol (Diisoamylbrenzkatechin).*** *B.* Bei fünftägigem Stehen einer, unter Kühlung, mit 6 g Vitriolöl und dann mit 5 g Trimethyläthylen versetzten Lösung von 3 g Brenzkatechin in 30 g Eisessig (KÖNIGS, MAI, *B.* 25, 2654). — Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60°. Aufserordentlich leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Natron. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ grün, durch konc. Kali blau gefärbt.

2. ***Diisoamyl-m-Dioxybenzol (Diisoamylresorcin).*** *B.* Man lässt eine, unter Kühlung, mit 20 ccm Vitriolöl und dann mit 20 g Trimethyläthylen versetzte, Lösung von 10 g Resorcin in 100 g Eisessig einen Tag lang stehen (KÖNIGS, MAI, *B.* 25, 2653). — Haarfeine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Soda, löslich in Natron.

Diacetat $C_{20}H_{30}O_4 = (C_2H_3O_2)_2C_6H_2(C_5H_{11})_2$. Schmelzp.: 89° (KÖNIGS, MAI).

3. ***Diisoamyl-p-Dioxybenzol (Diisoamylhydrochinon).*** *B.* Man versetzt eine gekühlte Lösung von 25 g Hydrochinon in 250 g Eisessig, erst mit 50 ccm Vitriolöl und dann mit 50 g Trimethyläthylen (KÖNIGS, MAI, *B.* 25, 2650). Man lässt das Ganze einen Tag lang stehen. — Glasglänzende Pyramiden (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in kaltem Benzol und Eisessig. Unlöslich in Natronlauge. Beim Kochen mit $FeCl_3$ (+ Alkohol) entsteht Diisoamylchinon.

Diacetat $C_{20}H_{30}O_4 = (C_5H_{11})_2C_6H_2(O.C_2H_3O)_2$. Vierseitige Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 116° (KÖNIGS, MAI).

Phenylcarbamidsaures Diisoamylhydrochinon $C_{30}H_{36}N_2O_4 = (C_6H_5.NH.CO.O)_2.C_6H_2(C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Diisoamylhydrochinon mit 2 g Phenylcarbonimid (KÖNIGS, MAI, *B.* 25, 2652). — Krystallpulver (aus Aceton). Schmelzp.: 248°. Sehr schwer löslich in siedendem Aceton und Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w.

D. Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aethenylphendiol (3,4) $C_8H_8O_2 = CH_2:CH.C_6H_3(OH)_2$.

4-Methyläther, Hesperetol $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O.OCH_3$. *B.* Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Isoferulasäure (Hesperetinsäure) $C_6H_3(OH)(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$ (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 967). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Riecht nach Styrol und Guajakol. Löst sich in Vitriolöl mit karminrother Farbe.

Dibrompiperonyläthylen $C_9H_6Br_2O_2 = CBr_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH:CH_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Tetrabrompiperonylpropionsäure $CBr_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 54, 163). — Mikroskopische Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 85°. Nicht destillirbar. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Tribrompiperonyläthylen $C_9H_5Br_3O_2 = CBr_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CBr:CH_2$ (?). Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf Tetrabrompiperopropionsäure $CBr_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH.Br.CO_2H$ (PERKIN, *Soc.* 59, 161). — Glänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 185,5°.

2. Phenole $C_9H_{10}O_2$.

1. ***1²-Propenylphendiol (3,4)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$. **Methyläther** $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_9H_8.OCH_3$. a. 3-Methyläther (Eugenol). *V.* Im Nelkenöl, neben einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (BONASTRE; ETTLING, *A.* 9, 68). Im Zimmtblätteröl (durch Destillation der Blätter des Zimmtbaumes auf Ceylon) (STENHOUSE, *A.* 95, 103). Im Pimentöl [durch Destillation von Piment, d. h. der unreifen Früchte von Myrtus Pimenta *Linn.* (Westindien) mit Wasser] (BONASTRE), neben einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 255°) (OESER, *A.* 131, 277). Im flüchtigen Oel des brasilianischen Nelkenzimmts (von Persea caryophyllata) (?). Im ätherischen Oel aus Canella alba (WÖHLER, *A.* 47, 236). In kleiner Menge im Sassafrasöle (POMERANZ, *M.* 11, 102). Im Bayöle (MITTMANN, *B.* 22 [2] 505). Neben anderen Körpern im ätherischen Oele aus Illicium religiosum *Sieb.* (EYKMAN, *R.* 4, 33). — *B.* Bei der Destillation von Olivil (das krystallisirte Harz des wilden Olivenbaumes) (?). — Pyrolivilsäure (SOBRERO, *A.* 54, 88). Beim Behandeln von Coniferylalkohol $C_3H_4(OH).C_6H_3(OH).OCH_3$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, *B.* 9, 418). — *D.* Aus Nelkenöl. Das Nelkenöl wird durch Destillation der Gewürznelken, d. h. der unreifen Früchte von Caryophyllus aromaticus *Linn.*, mit Wasser bereitet. (Die besten Gewürznelken sind die ostindischen. Sie enthalten bis zu 20% ätherisches Oel.) 3 Thle. Nelkenöl werden in 1 Thl. Kali und 10 Thln. Wasser gelöst, das ungelöste Oel abgehoben und die alkalische Lösung mit roher Salzsäure angesäuert. Man filtrirt das gefällte Eugenol ab, wäscht es wiederholt mit Wasser und destillirt es (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 430; WASSERMANN, *A.* 179, 369).

— Nach Nelken riechendes Oel. Siedep.: 247,5°; spec. Gew. = 1,0779 bei 0°, = 1,0630 bei 18,5° (WASSERMANN), 1,0703 bei 14° (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2066). Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Mol.-Verbrennungswärme = 1286,9 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Zersetzt sich etwas beim Destilliren. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Wird von KOH (+ Fuselöl) bei 140° in Isoeugenol umgewandelt. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Wird von Kaliumpermanganat zu Vanillinsäure oxydirt (ERLENMEYER, *B.* 9, 273). Wird von Chromsäuregemisch heftig und vollständig zu CO_2 und Essigsäure oxydirt (WASSERMANN). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Protokatechusäure gebildet. Beim Glühen mit Baryt und Zink entsteht ein bei 262,5° siedendes Oel $C_{11}H_{14}O_2$ (Eugenolmethyläther?) (CHURCH, *B.* 7, 1551). Zerfällt, beim Destilliren mit HJ, in CH_3J und ein Harz, das sich in Kali mit grüner Farbe löst (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 430). Beim Erwärmen mit P_2O_5 auf 50—80° entsteht ein Harz $C_{10}H_{12}O_3$ (?), das, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure liefert (HLASIWETZ, GRABOWSKI). Mit PCl_5 entsteht Methylchlorid (BRÜNING, *A.* 104, 204).

Reaktionen des Eugenols: KLUNGE, *Fr.* 23, 76.

Quantitative Bestimmung (als Benzoat): THOMS, *Fr.* 30, 738.

Verbindungen mit Basen: BRÜNING. — Ammoniaksalz: DUMAS, *A.* 9, 67; ETTLING, *A.* 9, 70. Sehr unbeständige Krystalle. — $Na.C_{10}H_{11}O_2$ (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 8, 260). — $K.C_{10}H_{11}O_2 + C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$. Zersetzt sich bei 100°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Beständig (WILLIAMS, *A.* 107, 241).

Eugenolphosphit $C_{10}H_{13}PO_4 = C_{10}H_{12}O.HPO_2$. *B.* Entsteht, neben Eugenolanhydrid, beim Erwärmen von Eugenol mit dem gleichen Volumen PCl_3. Man erhitzt das Produkt auf 130° und entzieht dem Rückstande das Eugenolanhydrid durch Aether (OESER, *A.* 131, 280). — Gelbes Pulver, kaum löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in siedendem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. Reducirt Silber- und Quecksilberoxydsalze.

Verbindung mit Hexamethylenamin $C_6H_{12}N_4.C_{10}H_{12}O_2$. Nach Nelken riechende Krystalle. Schmelzp.: 80—85° (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 285).

Eugenolanhydrid (?) $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2O$ (?). *B.* Entsteht, neben Eugenolphosphit, bei der Einwirkung von PCl_3 auf Eugenol; aus Eugenolkalium und $POCl_3$ (OESER, *A.* 131, 281). — Dickflüssig. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether. Löst sich bei längerem Stehen mit wässeriger Kalilauge, dabei in Eugenol übergehend.

b. **4-Methyläther, Betelphenol, Chavibetol.** *V.* Im ätherischen Oele der Blätter von Piper betle (*L.*) (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 39, 349). — *D.* Man schüttelt Betelöl mit verd. Natronlauge aus und destillirt das, aus der Natriumverbindung durch Schwefelsäure abgeschiedene, Produkt im Vakuum (B., G.). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 254—255°; 131—132° bei 12—13 mm. Spec. Gew. = 1,067 bei 15° (B., G.). Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Mol.-Verbrennungswärme =1286,9 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Wird, in alkoholischer Lösung, von $FeCl_3$ intensiv blaugrün gefärbt. Liefert ein bei 275—277° schmelzendes Acetylderivat und ein, in Blättern krystallisirendes, bei 49—50° schmelzendes Benzoylderivat. Das Acetylderivat wird durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, zu Acetisovanillinsäure oxydirt.

Methyläther $C_{11}H_{14}O_2 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3)_2$. *V.* Im Paracotoöle (WALLACH, *A.* 271, 304). Im ätherischen Oele aus der Wurzel von Asarum europaeum L. (PETERSEN, *B.* 21, 1060). Im Bayöle (MITTMANN, *B.* 22 [2] 505). — *B.* Aus Eugenolnatrium und Methyljodid (GRAEBE, BORGMANN, *A.* 158, 282). Aus Kaliumbetelphenol und CH_3J (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 39, 353). — Flüssig. Siedep.: 244—245° (MATSMOTO, *B.* 11, 123); 248—249°; 128—129° bei 11 mm (BERTRAM, GILDEMEISTER). Spec. Gew. = 1,055 bei 15° (P.). Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Mol.-Verbrennungswärme = 1459,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Geht, bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Eisessig, in Dimethylätherprotokatechusäure über. Mit $KMnO_4$ entsteht eine bei 162—163° schmelzende Säure $CHO.CH:CH.C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H$ (?) (WASSERMANN, *Bl.* 32, 3). Nach PETERSEN (*B.* 21, 1062) entsteht hierbei Dimethylätherprotokatechusäure. Wird durch alkoholisches Kali in Isoeugenolmethyläther umgewandelt.

Nitrit $C_{11}H_{14}O_2.N_2O_3$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Methyläthers mit $NaNO_2$ (PETERSEN, *B.* 21, 1061). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 118° (P.), 125° (WALLACH, *A.* 27, 307). Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Alkohol.

Ein isomerer (?) Eugenolmethyläther entsteht beim Erhitzen von Eugenol mit Baryt und Zink (CHURCH, *B.* 7, 1551). Er ist flüssig, siedet bei 237° und giebt bei der Oxydation eine bei 179,5° schmelzende Dimethylätherprotokatechusäure.

Eugenoläthyläther $C_{12}H_{16}O_2 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).OC_2H_5$. *D.* Man lässt langsam 33 Thle. Aethylbromid in eine Mischung von 50 Thln. Eugenol, 17 Thln. KOH und 40 Thln. H_2O eintropfen und kocht einige Zeit am Kühler (WASSERMANN, *A.* 179, 375). — Flüssig. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 1,0260 bei 0°, = 1,0117 bei 18,5°. Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Methyläthylätherprotokatechusäure und Essigsäure.

Polymerer Eugenoläthyläther. *B.* Entsteht bei der Destillation von Eugenoläthyläther (WASSERMANN). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Sublimirbar. Kaum löslich in Aether.

Eugenolpropyläther $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_3H_7$. Siedep.: 263—265°; spec. Gew. = 1,0024 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1877, 580). Wird von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in Protokatechumethylpropyläthersäure übergeführt.

Isopropyläther $C_{13}H_{18}O_2$. Siedep.: 252—254°; spec. Gew. = 0,999 bei 17° (C.).

Isobutyläther $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_4H_9$. Siedep.: 272—274°; spec. Gew. = 0,985 bei 15° (CAHOURS).

Isoamyläther $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_5H_{11}$ (CAHOURS). Siedet nicht unzersetzt bei 300,6—301,7° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 0,97291 bei 14,8°/4°; Brechungsvermögen: COSTA, *G.* 19, 496.

Hexyläther $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_6H_{13}$. Siedep.: 296—300° (CAHOURS).

Allyläther $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_3H_5$. Siedep.: 267—270°; spec. Gew. = 1,018 bei 15° (CAHOURS).

Acetonyleugenol $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3O.C_9H_8.O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 2stündigem Erwärmen von 10 g Eugenol und 5,7 g Chloraceton, gelöst in Alkohol, mit 4 g KOH (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2465). — Gelbbraunes Oel. Nicht destillirbar. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Methylenäther, Safrol (Shikimol) $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2{:}CH.CH_2.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$. *V.* Im Sassafrasöl (GRIMAUX, RUOTTE, *A.* 152, 88). Im Oele aus Ilicium religiosum *Sieb.* (EYKMAN, *R.* 4, 37) — Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1876, 910). Schmelzp.: 8°; Siedep.: 232°; spec. Gew. = 1,0956 bei 18° (J. SCHIFF, *B.* 17, 1935). Spec. Gew. = 1,1141 bei 0° (im flüssigen Zustande (GRIMAUX, RUOTTE). Brechungsvermögen: MURAOKA, *R.* 4, 43. Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Brechungsexponent $n_D = 1,5728$ (TIEMANN, *B.* 24, 2872). Mol.-Verbrennungswärme = 1244,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Inaktiv; riecht nach Sassafrasöl. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Bei längerem Erwärmen mit Salpetersäure (von 15%) entstehen CO_2 und Oxalsäure. Beim Schütteln mit verdünnter (einprocentiger) Chamäleonlösung entsteht vorwiegend der Alkohol $C_{10}H_{12}O_4$, daneben CO_2, Oxalsäure, Ameisensäure, Piperonal, Dioxybenzylglykolmethylenäther, Piperonylsäure und ein nicht flüchtiger Körper $C_5H_6O_2 = (OH)_2.C_6H_3.C_3H_5(OH)_2$, der in mikroskopischen Prismen krystallisirt und bei 59° schmilzt, aber keine Propionsäure (POLECK, *B.* 22, 2862). Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Isosafrol. Isosafrol (?) entsteht auch beim Schmelzen von Safrol mit Kali (GRIMAUX, RUOTTE) und beim Erhitzen mit Natrium auf 280° (J. SCHIFF). Beim Erhitzen, für sich, auf 280° bleibt Safrol unverändert. Bei der Einwirkung von Chlor soll etwas Campher $C_{10}H_{16}O$ entstehen (FALTIN, *A.* 87, 376).

Pentabromsafrol $C_{10}H_5Br_5O_2$ entsteht aus Safrol und überschüssigem Brom (GRIMAUX, RUOTTE). — Krystalle. Schmelzp.: 169—170°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in 15 Thln. Chloroform. Leicht löslich in Benzol. Giebt an Kali kein Brom ab (J. SCHIFF, *B.* 17, 1940).

Eugenol-Aethylenäther $C_{22}H_{26}O_4 = (CH_3O.C_9H_8O)_2.C_2H_4$. Schuppen. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether (CAHOURS). Wird von $KMnO_4$ zu Dimethyläthylenätherprotokatechusäure oxydirt.

Propylenäther $C_{23}H_{28}O_4 = (CH_3O.C_9H_8O)_2.C_3H_6$. Nadeln. Schmelzp.: 56—58° (CAHOURS).

Normalpropylenäther $C_{23}H_{28}O_4$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 82,5° (C.).

Eugenol-2,4,6-Trinitrophenyläther $C_{16}H_{13}N_3O_8 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).OC_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Eintragen von 1,5 g KOH, gelöst in Alkohol, in eine erwärmte alkoholisch Lösung von 5 g Eugenol und 7,5 g Pikrylchlorid (EINHORN, FREU, *B.* 27, 2458). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Aether.

Eugenol-2,4-Dinitrophenyläther $C_{16}H_{14}N_2O_6 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,7 g KOH, gelöst in Alkohol, in eine alkoholische Lösung von 5 g Eugenol und 6,17 g Chlor-2,4-Dinitrobenzol (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2457). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115°.

Eugenolphosphat $C_{30}H_{33}PO_7 = (C_{10}H_{11}O)_3PO_4$. *B.* Man trägt 15 g $POCl_3$ in eine gekühlte Lösung von 5 g Eugenol in 80 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) ein und extrahirt mit Aether (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2456). — Braungelbes Oel.

Eugenolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_9H_8.C_2H_3O_2$. *B.* Beim Kochen von Eugenol mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202). — Krystalle. Schmelzp.: 30—31°; Siedep.: 270°. Mol.-Verbrennungswärme = 1498,5 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, bei der Oxydation mit Essigsäure und Kaliumpermanganat, in Acet-α-Homovanillinsäure $CH_3O.C_8H_6(C_2H_3O)O_3$ und dann in Acetvanillinsäure $CH_3O.C_7H_4(C_2H_3O)O_3$ über.

Eugenolglykolsäure $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_{11}O_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Verdampfen eines Gemisches von 10 g Chloressigsäure, 16 g Eugenol und 30 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,34) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 158). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 80—81°. Löslich in 856 Thln. Wasser (DENOZZA, *G.* 23 [1] 553). Löst sich in Sodalösung (Unterschied und Trennung von Eugenol). — $Na.C_{12}H_{13}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Spieſse, leicht löslich in kaltem Wasser und in heiſsem Alkohol.

Eugenolglykosid $C_{16}H_{22}O_7 = CH_3O.C_9H_8.O.C_6H_{11}O_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen der Lösungen von trockenem Eugenolkalium und Acetochlorhydrose in absolutem Alkohol (MICHAEL, *Am.* 6, 340). $CH_3O.C_9H_8O.K + C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + 4C_2H_5.OH = C_{16}H_{22}O_7 + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Mäſsig löslich in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und kaltem Benzol. Löslich in Wasser. Wird durch verdünnte Säuren leicht in Glykose und Eugenol zerlegt.

Eugenolallophanat $C_{12}H_{14}N_2O_4 = NH_2CO.NH.CO_2.C_9H_8.OCH_3$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Eugenol (BAEYER, *A.* 114, 163). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heiſsem, leicht in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen, in Cyansäure und Eugenol.

Trieugenylcyanurat $(C_{11}H_{11}NO_2)_3 = (CN.O.C_9H_8.OCH_3)_3$. *B.* Aus Natriumeugenol und Cyanurchlorid (OTTO, *B.* 20, 2238). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Sehr wenig löslich in heiſsem Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig.

Phenylcarbamidsaures Eugenol $C_{17}H_{17}NO_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_9H_8.OCH_3$. *B.* Aus Eugenol und Phenylcarbonimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2432). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95,5°.

Bromeugenol $C_{10}H_{11}BrO_2 = CH_3O.C_6H_2Br(C_3H_5).OH$. **Methyläther** $C_{11}H_{13}BrO_2 = C_9H_7Br(OCH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Bromeugenolmethylätherbromid $Br_2C_3H_5.C_6H_2Br(OCH_3)_2$ (s. u.) mit Zink, in alkoholischer Lösung (WASSERMANN, *B.* 10, 236). — Flüssig. Siedep.: 185° bei 44 mm (W., *Bl.* 32, 3); 190° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,3959 bei 0° (W., *J.* 1879, 520).

Bromid $C_{11}H_{13}Br_3O_2 = (C_3H_5Br_2)C_6H_2Br(OCH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Eugenolmethylätherlösung mit Brom (WASSERMANN, *B.* 10, 236). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (W., *J.* 1879, 520). Löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{12}H_{15}BrO_2 = CH_3O.C_9H_7Br.OC_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Bromids $C_{12}H_{15}Br_3O_2$ (s. u.) mit Alkohol und Zink (WASSERMANN, *A.* 179, 385). — Groſse, rhombische Prismen. Schmelzp.: 48°.

Bromid $C_{12}H_{15}Br_3O_2 = CH_3O.C_6H_2Br(C_3H_5Br_2).OC_2H_5$. *B.* Beim Behandeln einer stark gekühlten, ätherischen Lösung von Eugenoläthyläther mit Brom (WASSERMANN, *A.* 179, 384). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 80°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether.

Dibromeugenol $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = CH_3O.C_6HBr_2(C_3H_5).OH$. *B.* Beim Behandeln einer heiſsen, alkoholischen Lösung des Bromids $CH_3O.C_6HBr_2(C_3H_5Br_2).OH$ mit Zinkstaub (CHASANOWITZ, HELL, *B.* 18, 824). — Hexagonale Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Salze: BOYEN, *B.* 21, 1393. — $NH_4.C_{10}H_9Br_2O_2$. — $Na.C_{10}H_9Br_2O_2$. — $K.C_{10}H_9Br_2O_2$. — $Pb(C_{10}H_9Br_2O_2)_2 + C_{10}H_9Br_2O_2.Pb.OH$. Niederschlag.

Bromid $C_{10}H_{10}Br_4O_2 = CH_3O.C_6HBr_2(C_3H_5Br_2).OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von (3 Mol.) Brom in ein Gemisch gleicher Volume Eugenol und Aether (CHASANOWITZ, HELL, *B.* 18, 824). — Stark glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Zinkstaub in Dibromeugenol umgewandelt.

Dibromeugenolacetat $C_{12}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_9H_6Br_2.C_2H_3O_2$. Hexagonale Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 66° (BOYEN, *B.* 21, 1395).

Bromid $C_{12}H_{12}Br_4O_3 = CH_3O.C_9H_6Br_4.C_2H_3O_2$. Feine Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 91° (BOYEN, *B.* 21, 1395). Sehr leicht löslich in Aether.

5-Nitroeugenol $C_{10}H_{11}NO_4 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_3H_5).OH$. *D.* Man versetzt die Lösung von 10 g Eugenol in 500 ccm Aether mit 4 ccm rauchender Salpetersäure und fällt dann durch alkoholisches Kali erst die Salpetersäure und dann das Nitroeugenol aus. Das gefällte Kaliumsalz zerlegt man durch verdünnte H_2SO_4 und krystallisirt das freie Nitroeugenol aus Ligroïn um (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 3, 388). — Große, trikline Krystalle, dem Kaliumdichromat täuschend ähnlich. Schmelzp.: 43—44°. Unzersetzt destillirbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Kaliumsalz krystallisirt, ist metallglänzend und löst sich mit orangerother Farbe in Wasser. — Das Baryumsalz ist ein flockiger Niederschlag.

Acetat $C_{12}H_{13}NO_5 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_3O_2$. *D.* Aus Nitroeugenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (W., B.). — Glänzende, klare, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Acetyl-m-Nitrovanillinsäure. Wird von Sn und HCl in Chloraminohydroeugenol $CH_3O.C_6H_2(C_3H_6Cl)(NH_2).OH$ übergeführt.

2. ***1¹-Propenylphendiol (3,4)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH_3$. **3-Methyläther, Isoeugenol** $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_9H_8.OCH_3$. *B.* Beim Glühen von Homoferulasäure $CH_3O.C_6H_3(OH).CH:C(CH_3).CO_2H$ mit Kalk (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2063). Bei 16—20stündigem Erhitzen auf 140° von 5 Thln. Eugenol mit 12 Thln. KOH + 18 Thln. Fuselöl (TIEMANN, *B.* 24, 2871). — *D.* Man erhitzt, unter Umrühren, 1 Thl. Eugenol mit 4 Thln. KOH auf 220° (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2455). — Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln. Siedep.: 258—262°; spec. Gew. = 1,080 bei 16°. Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Mol.-Verbrennungswärme = 1278,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Wird von Mineralsäuren in Diisoeugenol $C_{20}H_{24}O_4$ umgewandelt.

Methyläther $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}O.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Eugenolmethyläther mit alkoholischem Kali (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1165). — Flüssig. Siedep.: 263°. Mol.-Verbrennungswärme = 1448,0 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Chromsäuregemisch erzeugt Vanillinmethyläther und Veratrumsäure. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zu Veratrumsäure und Dimethoxylphenylglyoxylsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$. Wird von Natrium (und Alkohol) zu Dihydroisoeugenolmethyläther reducirt.

Dibromid $C_{11}H_{14}Br_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_3H_5Br_2$. *B.* Aus Isoeugenolmethyläther, gelöst in Aether, und Brom (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1167). — Krystalle. Schmelzp.: 101—102°.

Diisonitrosomethylisoeugenolsuperoxyd $C_{11}H_{12}N_2O_4$. a. ***α-Derivat*** $(CH_3O)_2.C_6H_3.\overset{O.N\ N.O}{C.\ C}.CH_3$ (ANGELI, *G.* 22 [2] 337). *B.* Man tröpfelt die konc. Lösung von 15 g KNO_2 in eine Lösung von 15 g Isoeugenolmethyläther in 30 g Eisessig, lässt 1 Tag stehen und fällt durch Wasser (MALAGNINI, *G.* 24 [2] 7). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Kalilauge. Geht, durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, in eine isomere, in Kali lösliche Verbindung über. Mit Sn + HCl entsteht der Körper $C_{11}H_{12}N_2O_3$ und mit Zinkstaub (+ Essigsäure) das Dioxim $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Bromderivat $C_{11}H_{11}BrN_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2Br.C_3H_3N_2O_2$. *B.* Man gießt 2 g Brom in eine eisessigsaure Lösung von 1,7 g des Superoxyds $C_{11}H_{12}N_2O_4$ und erwärmt auf 70° (MALAGNINI, *G.* 24 [2] 9). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 153°.

Nitroderivat $C_{11}H_{11}N_3O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).C_3H_3N_2O_2$. *B.* Beim Eintragen, unter Abkühlen, von 1 g des Superoxyds $C_{11}H_{12}N_2O_4$ in 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (MALAGNINI, *G.* 22 [2] 8). — Lange, seideglänzende Kryställchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 189°.

b. ***β-Derivat*** $(CH_3O)_2.C_6H_3.\overset{N.O.CH_2}{C\ \ C}(N.OH)$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen einer alkoholischen Lösung (von 3 g) des α-Derivates mit konc. alkoholischem Kali (MALAGNINI, *G.* 24 [2] 10). Man gießt in Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure. — Schmilzt bei 171—172°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Kalilauge.

Acetylderivat $C_{13}H_{14}N_2O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_3H_2.NO.N.OC_2H_3O$. Nädelchen (aus (Aceton) Schmilzt gegen 115° (MALAGNINI).

Verbindung $C_{11}H_{12}N_2O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.\overset{N.O.N}{C\ \ C}.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Zinn in ein Gemisch aus dem Superoxyd $C_{11}H_{12}N_2O_4$ und konz. HCl (MALAGNINI, *G.* 22 [2] 12). Man erwärmt schließlich und fällt durch Wasser. Der abfiltrirte Niederschlag wird in alkoholischem Kali gelöst und daraus durch Wasser gefällt. Entsteht auch beim Erwärmen des Diacetates des α-Dioxims $C_{11}H_{14}N_2O_4$ (s. u.) und mit verdünnter Kalilauge (MALAGNINI). — Stäbe. Schmilzt gegen 75°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

Isoeugenolmethylätherdioxim $C_{11}H_{14}N_2O_4$.

a. *α-Derivat* $(CH_3O)_2.C_6H_3.C \overset{}{\underset{N.OH}{}}—\underset{OH.N}{C}.CH_3 + H_2O$. *B.* Eine warme Lösung von 3 g Diisonitrosomethylisoeugenolsuperoxyd in 40 ccm Alkohol wird mit 5 g Zinkstaub versetzt und dann 1,53 g Eisessig (verdünnt mit dem doppelten Vol. Alkohol) eingetröpfelt (MALAGNINI, *G.* 24, [2] 13). Man filtrirt warm, verdunstet das Filtrat im Vakuum und fällt mit salzsäurehaltigem Wasser. Der Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt, dann wiederholt in Essigäther gelöst und durch Ligroïn gefällt. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 112°. Wandelt sich, bei höherer Temperatur, in das β-Derivat um. Wird von rothem Blutlaugensalz (+ Alkali) in das Superoxyd $C_{11}H_{12}N_2O_4$ umgewandelt.

Diacetat $C_{15}H_{18}N_2O_6 = C_{11}H_{12}N_2O_2(C_2H_3O_2)_2$. Kleine Prismen. Schmelzpunkt: 98° (MALAGNINI). Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge entsteht die Verbindung $C_{11}H_{12}N_2O_3$.

b. *β-Derivat* $(CH_3O)_2.C_6H_3.\underset{OH.N}{C}—\underset{OH.N}{C}.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des α-Derivatns oberhalb 112° (MALAGNINI, *G.* 24 [2] 16). — Krystalle. Schmelzp.: 196°. Weniger löslich als das α-Derivat. Mit rothem Blutlaugensalz (+ Alkali) entsteht das Superoxyd $C_{11}H_{12}N_2O_4$.

Diacetat $C_{15}H_{18}N_2O_6 = C_{11}H_{12}N_2O_2(C_2H_3O_2)_2$. Krystallchen (aus Aether). Schmelzp.: 105° (MALAGNINI). Zerfällt, beim Kochen mit verd. Kalilauge, in Essigsäure und das β-Derivat.

Isomethyleugenolnitrosit $C_{11}H_{14}N_2O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_3.\underset{\underset{O}{N}}{CH}—\underset{\underset{O}{N}}{CH}.CH_3$ (N.O.N; O O). *B.* Man versetzt eine Lösung von Isoeugenolmethyläther in Ligroïn mit einer Lösung von $NaNO_2$ und tröpfelt dann verd. H_2SO_4 hinzu (MALAGNINI, *G.* 24 [2] 19). — Unbeständiges Pulver. Schmilzt bei 107°, unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Acetonylisoeugenol $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3O.C_9H_8.OCH_2.CO.CH_3$. *B.* Wie bei Acetonyleugenol (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2465). — Gelbes, dickflüssiges Oel. Nicht flüchtig mit Wasserdampf; destillirt nicht unzersetzt.

Isoeugenoldinitrophenyläther $C_{16}H_{14}N_2O_6 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Wie bei dem isomeren Eugenolderivat (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2457). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 129—130°.

Isoeugenol-2,4,6-Trinitrophenyläther $C_{16}H_{13}N_3O_8 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).OC_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Wie bei dem isomeren Eugenoläther (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2459). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Alkohol.

Methylenäther, Isosafrol $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3.CH:CH.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$. *B.* Bei 24stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (100 g) Safrol mit einer Lösung von (250 g) KOH in ½ Liter Alkohol (von 94%) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1160; EYKMAN, *B.* 23, 859; vgl. GRIMAUX, RUOTTE, *Bl.* 11, 465; SCHIFF, *B.* 17, 1935; POLECK, *B.* 17, 1940). Mit (5%) trockenem Natriumäthylat gelingt die Umwandlung von Safrol in Isosafrol schon bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° (ANGELI, *G.* 23 [2] 101). — Erstarrt nicht bei —18°; Siedep.: 246—248° (C., S.). Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Mol.-Verbrennungswärme = 1234,5 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Alkalische $KMnO_4$-Lösung oxydirt zu Piperonylsäure, Dioxymethylenphenylglykolsäure $C_9H_8O_5$ und Dioxymethylenphenylglyoxylsäure $C_9H_6O_5$. Kondensirt sich, beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 160°, zu Diisosafrol. Natrium (und Alkohol) erzeugt Dihydrosafrol und m-Propylphenol.

Diisosafrol $(C_{10}H_{10}O_2)_2$. Bei 5stündigem Erhitzen auf 160° von Isosafrol mit dem gleichen Vol. Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (ANGELI, MOLE, *G.* 24 [2] 127). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 145°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methoxylderivat des Isosafrols $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_5.C_6H_3(OH).OCH_2.OCH_3$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von (10 g) Isosafrol mit (10 g) KOH und (10 ccm) Holzgeist auf 160—170° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1472). Man schüttelt die alkalische Lösung mit Aether aus, säuert sie dann an und schüttelt wieder mit Aether aus. Den jetzt, nach dem Abdestilliren des Aethers, hinterbleibenden Rückstand destillirt man im Vakuum. — Dickes Oel. Siedep.: 173° bei 16 mm. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht m-Propenylbrenzkatechindiacetat.

Methyläther des Methoxylderivates $C_{12}H_{16}O_3 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).OCH_2.OCH_3$. *B.* Aus dem Methoxylderivat $C_{11}H_{14}O_3$ mit CH_3J und alkoholischem Kali bei 100° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1473). — Dickes Oel. Siedet fast unzersetzt bei 285°; siedet unzersetzt bei 184—185° bei 20 mm. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entsteht Isovanillinsäure.

Tribromisosafrol $C_{10}H_9Br_3O_2$. *B.* Aus (3 g) Isosafrol, gelöst in (10 ccm) CS_2 und (15 g) Brom (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1163). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in $CHCl_3$, heifsem Ligroïn und Benzol.

Nitrosit $C_{10}H_{10}N_2O_5 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_5.(N_2O_3)$. *B.* Entsteht, neben Isosafroldioximsuperoxyd, aus Isosafrol, gelöst in Eisessig, und KNO_2 (ANGELI, *G.* 22 [2] 336, 464). — Mikroskopische, unlösliche Krystalle. Schmelzp.: 132°. Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht Isosafroldioximsuperoxyd. Alkoholisches Kali erzeugt Isonitrosoacetopiperon $C_{10}H_9NO_4$. Mit Piperidin entsteht die Verbindung $C_{15}H_{20}N_2O_3$.

Isonitrosoacetopiperon $C_{10}H_9NO_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C(N.OH).CO.CH_3$. *B.* Beim Uebergiefsen von Isosafrolnitrosit mit alkoholischem Kali (ANGELI, *G.* 22 [2] 464). Man giefst, nach einiger Zeit, in viel Wasser und fällt mit Essigsäure. — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Chamäleonlösung erzeugt Piperonylsäurenitril $CH_2.O_2.C_6H_3.CN$. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{20}H_{17}N_3O_7$, welche (aus Alkohol) in Schuppen krystallisirt, bei 112° schmilzt, in Ligroïn unlöslich ist, sich aber leicht in Benzol löst.

Isosafrolnitrosylchlorid $C_{10}H_{10}O_2.NOCl$. Krystallpulver, erhalten beim Stehen einer mit Isoamylnitrit und HCl (gelöst in Eisessig) versetzten eisessigsauren Lösung von Isosafrol (ANGELI, *G.* 22 [2] 464). Durch Einleiten von NOCl in ein abgekühltes Gemisch aus gleichen Theilen Isosafrol und $CHCl_3$ (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 65, 332). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Schwer löslich in $CHCl_3$, unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig.

Isosafroldioximsuperoxyd $C_{10}H_8N_2O_4 = CH_2:O_2.C_6H_3.C$ — $C.CH_3$ (C und C verbunden durch $\dot{N}.O.O.\dot{N}$). *B.* Siehe das Nitrosit $C_{10}H_{10}N_2O_5$ (ANGELI, *G.* 24 [2] 336). Bei mehrstündigem Kochen des Nitrosites $C_{10}H_{10}N_2O_5$ mit Alkohol (A., *G.* 22 [2] 468). Aus α- oder β-Isosafroldioxim mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge (A.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Unlöslich in Alkalien. Alkoholisches Kali erzeugt eine isomere Verbindung. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird durch beständiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 210° nicht verändert. $KMnO_4$ oxydirt zu Piperonylsäure und, in der Hitze, zu der Säure $CH_3.\dot{C}$——$\dot{C}.CO_2H$ (verbunden durch N.O.O.N). Konc. HNO_3 erzeugt ein Nitroderivat. Bei der Reduktion mit Sn + HCl entsteht ein Körper $C_{10}H_8N_2O_3$ (s. S. 979); mit Zink + Eisessig entstehen Homoacetopiperon $C_{10}H_{10}O_3$ und der Körper $C_{20}H_{18}N_2O_4$. Der Körper $C_{10}H_8N_2O_3$ entsteht auch beim Erhitzen des Superoxyds mit Schwefelphosphor. Bei der Reduktion der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub (+ Essigsäure) entsteht α-Isosafroldioxim $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

Bromisosafroldioximsuperoxyd $C_{10}H_7BrN_2O_4$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung des Superoxyds $C_{10}H_8N_2O_4$ mit Brom (ANGELI, *G.* 22 [2] 473). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 115°.

Nitroisosafroldioximsuperoxyd $C_{10}H_7N_3O_6 = C_{10}H_7(NO_2)N_2O_4$. *B.* Beim Auflösen des Superoxyds $C_{10}H_8N_2O_4$ in abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (ANGELI, *G.* 22 [2] 471). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. $KMnO_4$ oxydirt zu Nitropiperonylsäure.

Körper $C_{10}H_8N_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C.(N.OH)C.CH_3$ ($\dot{N}$——$\dot{O}$ (?)). *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Isosafroldioximsuperoxyd $C_{10}H_8N_2O_4$ mit alkoholischem Kali, giefst dann in viel Wasser und sättigt mit CO_2 (ANGELI, *G.* 22 [2] 487). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigäther). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 185°. Unlöslich in Soda, löslich in Natron. Fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Heifse verd. HCl erzeugt Piperonylsäurenitril. $KMnO_4$ erzeugt Piperonylsäure.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_7N_2O_4.C_2H_3O$. Glänzende Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 129° (ANGELI).

Benzoylderivat $C_{17}H_{12}N_2O_5 = C_{10}H_7N_2O_4.C_7H_5O$. Krystalle (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 146° (ANGELI).

Phenylhydrazon $C_{22}H_{18}N_4O_2 = C_{10}H_7(N_2.C_6H_5)(N_2H.C_6H_5)O_2$ (?). *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen des Körpers $C_{10}H_8N_2O_4$ (Schmelzp.: 185°) in Eisessig mit überschüssigem

Phenylhydrazin (ANGELI, *G.* 22 [2] 490). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Ligroïn). Schmilzt gegen 168°.

Körper $C_{10}H_8N_2O_3 = CH_2:O_2.C_6H_3.C\text{—}C.CH_3$ (?) [N.O.N]. *B.* Beim Erhitzen von Isosafroldioximsuperoxyd mit Sn und konc. HCl (ANGELI, *G.* 22 [2] 484). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Homoacetopiperon $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2:O_2.C_6H_3.CH_2.CO.CH_3$ (?). *B.* Bei der Reduktion von Isosafroldioximsuperoxyd mit Zink und überschüssigem Eisessig (ANGELI, *G.* 22 [2] 181). — Nadeln. Schmelzp.: 38°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{10}O_2(N_2H.C_6H_5)$. Unbeständige, orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 97° (ANGELI, *G.* 22 [2] 482).

Körper $C_{20}H_{18}N_2O_4$. *B.* Entsteht beim Eintröpfeln von 3 g Eisessig in ein siedendes Gemisch aus 3 g Isosafroldioximsuperoxyd, 40 ccm Alkohol und 6 g Zinkstaub (ANGELI, *G.* 22 [2] 483). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Die Lösung in Vitriolöl ist tief blauviolett.

Isosafroldioxim $C_{10}H_{10}N_2O_4$. ***α-Derivat*** $CH_2.O_2:C_6H_3.C\text{—}C.CH_3$ [N.OHOH.N]. *B.* Man trägt in eine warme Lösung von (3 g) Isosafroldioximsuperoxyd in (40 ccm) absol. Alkohol (5 g) Zinkstaub ein und tröpfelt dann (1,5 g), mit etwas Alkohol verdünnten, Eisessig hinzu (ANGELI, *G.* 22 [2] 475). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in kochendem Benzol, sehr leicht in Alkohol, leicht in Natronlauge. Geht, bei einstündigem Schmelzen oder auch durch Versetzen seiner eisessigsauren Lösung mit KNO_2, in das *β*-Derivat über. Bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge entsteht Isosafroldioximsuperoxyd. Giebt mit $POCl_3$ Isosafrolazoxim $C_{10}H_8N_2O_3$. Beim Behandeln mit PCl_5 (und dann mit Wasser) entsteht ebenfalls dieses Azoxim, neben Acetylpiperylharnstoff $C_{10}H_{10}N_2O_4$ (ANGELI, MALAGNINI, *G.* 24 [2] 137).

Diacetat $C_{14}H_{14}N_2O_6 = C_{10}H_8N_2O_4(C_2H_3O)_2$. Glänzende Schüppchen. Schmelzp.: 138° (ANGELI). Giebt mit Kalilauge den Körper (Schmelzp.: 86°) (s. o.).

β-Derivat $CH_2:O_2.C_6H_3.C\text{——}C.CH_3$ [OH.NOH.N]. *B.* Bei einstündigem Erwärmen auf 159° von je 1—2 g des *α*-Derivates oder beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des *α*-Derivates mit konc. Kaliumnitritlösung (ANGELI, *G.* 22 [2] 480). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, mit rothem Blutlaugensalz (+ Alkali), das Superoxyd $C_{10}H_8N_2O_4$. Liefert mit $POCl_3$ (oder PCl_5) dasselbe Azoxim $C_{10}H_8N_2O_3$, wie das *α*-Dioxim, neben Piperonylsäurenitril (ANGELI, MALAGNINI, *G.* 24 [2] 141). Das Diacetat des *β*-Derivates giebt, mit Kalilauge, *β*-Isosafroldioxim.

α-Diisonitrosobromisosafrol $C_{10}H_9BrN_2O_4 = CH_2:O_2.C_6H_2Br.C\quad C.CH_3$ [N.OHOH.N]. *B.* In ein warm gehaltenes Gemisch aus 4 g Bromisosafroldioximsuperoxyd, 45 ccm Alkohol und 6 g Zinkstaub tröpfelt man 1,12 g Eisessig (vermischt mit einigen Cubikcentimetern Alkohol) (LEVI, *G.* 23 [2] 39). — Glänzende Krystalle (aus Essigäther + Benzol). Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroïn.

Diacetat $C_{14}H_{13}BrN_2O_6 = C_{10}H_7BrN_2O_2(C_2H_3O_2)_2$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147° (LEVI).

Anhydrid $C_{10}H_7BrN_2O_3 = CH_2:O_2.C_6H_2Br.C\quad C.CH_3$ [N.O.N]. *B.* Beim Eingießen von 3 g Brom (gelöst in Eisessig) in eine eisessigsaure Lösung von 2 g Diisonitrosoisosafrolanhydrid (LEVI, *G.* 23 [2] 41). — Schmelzp.: 120—121°.

Diisonitrosonitroisosafrolanhydrid $C_{10}H_7N_3O_5 = CH_2:O_2.C_6H_2(NO_2).C\quad C.CH_3$ [N.O.N]. *B.* Beim Behandeln von Diisonitrosoisosafrolanhydrid mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,45), unter Abkühlen (LEVI, *G.* 23 [2] 41). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 101—102°.

Isosafrolazoxim $C_{10}H_8N_2O_3 = CH_2:O_2.C_6H_3.C\text{—}N$ [N.O.C.CH₃]. *B.* Beim Uebergießen von *α*- oder *β*-Isosafroldioxim $C_{10}H_{10}N_2O_4$ mit $POCl_3$ und dann mit Wasser (ANGELI, MALAGNINI, *G.* 24 [2] 137). Beim Erhitzen von Piperonylsäureamidoximacetat oberhalb des Schmelzpunktes (A., M.). $CH_2.O_2.C_6H_3.C(NH_2).N.OC_2H_3O = C_{10}H_8N_2O_3 + H_2O$. — Gelbe Kry-

ställchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn.

Acetylpiperylharnstoff $C_{10}H_{10}N_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.NH.CO.NH.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Isosafrolazoxim $C_{10}H_8N_2O_3$, beim Eintragen von α-Isosafroldioxim in ein abgekühltes Gemisch aus PCl_5 und Aether und Eingiefsen des Produktes in Eis (ANGELI, MALAGNINI, *G.* 24 [2] 139). Die mit Kali gewaschene Aetherlösung wird verdunstet und der Rückstand mit Benzol behandelt, der den Harnstoff ungelöst lässt. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 216°.

Dihydrosafrol $C_{10}H_{12}O_2 = C_3H_7.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>CH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine erwärmte Lösung von (25 g) Isosafrol in (200 ccm) absol. Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1162). — Oel. Siedep.: 228°. Mischbar mit Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

m-Propenylbrenzkatechindiacetat $C_{13}H_{14}O_4$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 22 g des Isosafrolderivates $C_3H_5.C_6H_3(OH).OCH_2.OCH_3$ (s. o.) mit 60 g Essigsäureanhydrid und 10 g entwässertem Natriumacetat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1475). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5°. Siedep.: 305—308°. $KMnO_4$ oxydirt zu Diacetylprotokatechusäure.

Diisoeugenol $C_{20}H_{24}O_4 = C_{20}H_{22}O_2(OH)_2$. *B.* Beim Kochen des Diacetylderivates (s. u.) mit alkoholischem Kali (von 5%) (TIEMANN, *B.* 24, 2875; DENOZZA, *G.* 23 [1] 556). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Isoeugenolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_2H_3O$. *B.* Aus Isoeugenol und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, *B.* 24, 2873). — Glänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 79—80°; Siedep.: 282—283°. Mol.-Verbrennungswärme = 1489 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421).

Diacetylderivat $C_{24}H_{28}O_6 = C_{20}H_{22}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Man tröpfelt ($1^1/_2$ Mol.) CH_3.COCl in (1 Mol.) auf 54° erwärmtes Isoeugenol ein und erhitzt dann auf 80° (TIEMANN). — Nadeln (aus Alkohol. Schmelzp.: 150—151°.

Isoeugenolglykolsäure $C_{12}H_{14}O_4 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).OCH_2.CO_2H$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° von 5 g Eugenolglykolsäure mit 5 g KHO, gelöst in 15 g absol. Alkohol (DENOZZA, *G.* 23 [1] 553). Aus Isoeugenol, Chloressigsäure und Natron (D.). — Schmelzp.: 116°. 1 Thl. löst sich in 1727 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

Methylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_{12}H_{13}O_4.CH_3$. Schmelzp.: 90° (DENOZZA).

Amid $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{12}H_{13}O_3.NH_2$. Schmelzp.: 213° (D.).

Nitroisoeugenolglykolsäure $C_{12}H_{13}NO_6 = C_3H_5.C_6H_2(NO_2)(OCH_3).O.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren, kalten Lösungen von Isoeugenolglykolsäure und HNO_3 (von 37° B.) (DENOZZA, *G.* 23 [1] 556). Man lässt 24 Stunden stehen. — Gelbes, unlösliches Pulver.

Nitrosit $C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_3H_5(N_2O_3).C_6H_3.O_2.CH_2$. a. ***α-Derivat*** $CH_2:O_2.C_6H_3.CH_2$.

CH<(CH₂ — O — N)(N — O)>O

B. Beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Safrollösung (ANGELI, *G.* 23 [2] 127). — Pulver. Schmilzt gegen 130° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; unlöslich in kalter Kalilauge. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol, in das β-Derivat um. Ueberschüssiges Piperidin erzeugt einen **Körper** $C_{15}H_{20}N_2O_4$ (Schmelzp.: 83°). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin (+ Alkohol) entsteht ein **Körper** $C_{16}H_{17}N_3O_4$ (Schmelzp.: 87°).

b. ***β-Derivat*** $CH_2:O_2.C_6H_3.CH_2.CH(NO_2).CH:N.OH$. *B.* Beim Kochen des α-Derivates mit absol. Alkohol (ANGELI). — Schmelzp.: 92°. Löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit konc. HCl entsteht eine Verbindung $C_{10}H_9NO_5$.

Verbindung $C_{10}H_9NO_5 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CH(NO_2).CHO$. *B.* Beim Erwärmen von β-Safrolnitrosit mit konc. HCl (ANGELI, *G.* 23 [2] 130). Man fällt durch Wasser. — Glänzende Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 86°. Löslich in Alkohol. Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{16}H_{15}N_3O_4$ (Schmelzp.: 86°).

3. ***Metho-1¹-Aethenylphendiol (2,4), Allylresorcin*** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH_2$.
4-Methyläther $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_9H_8.O.CH_3$. *B.* Bei der trockenen Destillation von β-Methylumbellmethyläthersäure (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2132). $CH_3O.C_6H_3(OH).C(CH_3):CH.CO_2H = CO_2 + C_{10}H_{12}O_2$. — Flüssig. Siedep.: 245—250°. Unlöslich in Wasser und Soda, löslich in Natronlauge.

3. Phenole $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***Tetrahydronaphten-2,3-Diol*** $C_6H_4\langle{CH_2.CH.OH \atop CH_2.CH.OH}$. *B.* Aus Dihydronaphtalinbromid und K_2CO_3-Lösung (BAMBERGER, LODTER, *B.* 26, 1834). — Atlasglänzende Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 135°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Alkalien. Schwer löslich in Aether. Chromsäuregemisch erzeugt o-Phenylendiessigsäure $C_{10}H_{10}O_4$ und wenig Phenylessig-o-Carbonsäure $C_9H_8O_4$.

Das **Diacetat** schmilzt bei 109,5—110°; — das **Bisphenylurethan** bei 148—150°; — das **Dibenzoat** bei 89—90°.

Oxyd $C_{10}H_{10}O = C_6H_4\langle{CH_2.CH \atop CH_2.CH}\rangle O$. *B.* Aus Chlortetrahydronaphtalenol $C_6H_4\langle{CH_2.CHCl \atop CH_2.CH.OH}$ und Alkali (BAMBERGER, LODTER, *B.* 26, 1836). — Dimorph; monokline oder trikline Platten. Schmelzp.: 43,5°; Siedep.: 257—259° bei 715 mm. Verflüchtigt sich schon bei 40—50°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Verbindet sich energisch mit HCl und HBr zu Chlortetrahydronaphtalenol u. s. w.; verbindet sich mit Basen; mit Wasser entsteht wieder Tetrahydronaphtendiol.

2. ***Tetrahydronaphten-1,3-Diol*** $C_6H_4\langle{CH_2.CH.OH \atop CH(OH).CH_2}$. *B.* Entsteht, neben der Säure $C_{10}H_{12}O_4$, beim Behandeln von β-Dihydronaphtol $C_{10}H_9.OH$ mit Chamäleonlösung (BAMBERGER, LODTER, *B.* 26, 1840). — Langsam zu Nadeln erstarrendes Oel. Schmelzp.: 49°; Siedep.: 175—178° bei 20 mm. Leicht löslich in Alkohol.

Bromtetrahydronaphtalendiol $C_{10}H_{11}BrO_2$. *B.* Aus Dihydro-β-Naphtol und Brom (BAMBERGER, LODTER, *B.* 26, 1841). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 158,5°.

3. ***Ar-Tetrahydro-α-Naphtohydrochinon*** ${CH_2.CH_2.C.C(OH).CH \atop CH_2.CH_2.C.C(OH).CH}$. *B.* Durch Reduktion von ar-Tetrahydro-α-Naphtochinon mit SO_2 (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* 23, 1132). — Feine, seideglänzende Prismen. Schmelzp.: 172—172,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ — s. Naphtalin S. 184.

Naphtendichlorhydrin $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ — s. Naphtalin S. 185.

E. Phenole $C_nH_{2n-12}O_2$.

Phenole $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

1. ***1,2-(αβ)-Hydronaphtochinon (β-Naphtachinol).*** *B.* Durch Behandeln von β-Naphtochinon mit einer gesättigten, wässerigen Lösung von SO_2, in der Kälte (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 58). — Silberglänzende, gestreckte Blättchen. Schmilzt bei etwa 60°. Löslich in Alkalien mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grün werdender Farbe. Sehr ätzend; mit der wässerigen Lösung auf die Haut geschriebene Züge bleiben wochenlang in roth entzündeter Farbe sichtbar.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(C_2H_3O_2)_2$. Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 104—106° (KORN, *B.* 17, 3025). Leicht löslich in Lösungsmitteln.

β-**Chlorhydronaphtochinon** $C_{10}H_7ClO_2 = C_{10}H_5Cl(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine eisessigsaure Lösung von Chlor-β-Naphtochinon (ZINCKE, *B.* 19, 2498). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 116—117°.

αβ-**Dichlorhydronaphtochinon** $C_{10}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. *B.* Man trägt eine eisessigsaure Lösung von Dichlor-β-Naphtochinon in überschüssige, wässerige, schwach erwärmte SO_2 und kocht bis zur Farblosigkeit (ZINCKE, *B.* 19, 2500). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

3(?)-**Bromhydronaphtochinon** $C_{10}H_7BrO_2 = C_{10}H_5Br(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Brom-β-Naphtochinon (Schmelzp.: 200°) mit SO_2 (BRÖMME, *B.* 21, 389). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 193°.

3(?)-**Nitro-β-Hydronaphtochinon** $C_{10}H_7NO_4 = C_{10}H_5(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Uebergiefsen eines Gemisches aus 8 Thln. Nitro-β-Naphtochinon und 40 Thln. Wasser mit 15 Thln. Zinnchlorürlösung (40 g Sn in 100 ccm), die vorher mit 15 Thln. koncentrirter Salzsäure und 80 Thln. Wasser verdünnt wurden (GROVES, *Soc.* 45, 299). Nach 2 Stunden filtrirt man den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit 40 Thln. Wasser und krystallisirt

ihn aus Essigsäure oder Alkohol um. — Rothe, rhomboïdale Tafeln (aus Benzol oder Alkohol). Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 159,5° (ZÄRTLING, *B.* 23, 178). Sublimirt in langen rothen Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol oder Essigsäure. Wird durch wenig Chromsäuregemisch oder verdünnte HNO_3 zu Nitro-β-Naphtochinon oxydirt; mit überschüssiger Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Mit Eisenchlorid entsteht Nitronaphtochinhydron.

Aminohydronaphtochinon $C_{10}H_9NO_2 = NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$. a. ***3-Aminoderivat.*** *B.* Beim Behandeln von Nitro-β-Naphtochinon mit salzsaurem Zinnchlorür (KORN, *B.* 17, 907). — *D.* Man vermischt Nitro-β-Hydronaphtochinon (dargestellt aus 10 Thln. β-Naphtochinon) mit 15 Thln. fein zertheiltem Zinn und 40 Thln. koncentrirter Salzsäure und leitet die Reduktion durch Erwärmen ein. Die ausgeschiedenen Krystalle des salzsauren Aminohydronaphtochinons werden aus heifsem Wasser umkrystallisirt (GROVES, *Soc.* 45, 300). — Das Salz $C_{10}H_9NO_2.HCl$ bildet Tafeln, die sich an der Luft bräunen. Ammoniak scheidet daraus einen braunen Körper ab, der an der Luft grüne Häute bildet, die allmählich in ein blaues Pulver übergehen. Das salzsaure Salz wird durch Erhitzen mit verdünnter HCl auf 140° nicht verändert. Reducirt stark Silberlösung, schon in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid einen schwarzblauen Niederschlag.

b. ***4-Aminoderivat.*** *B.* Bei der Reduktion von Oximinonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ in saurer Lösung (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 320). — $C_{10}H_9NO_2.HCl$. *D.* Man behandelt Oximinonaphtol mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um. — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich, im feuchten Zustande, sehr leicht schwarz. Auf Zusatz von NH_3 zum salzsauren Salz scheidet sich rasch Oximinonaphtol ab.

6-Brom-1,2-Hydronaphtochinon $C_{10}H_7BrO_2 = C_{10}H_5Br(OH)_2$. *B.* Aus 6-Brom-1,2-Naphtochinon mit SO_2 (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 55). — Nädelchen. Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen.

β-Hydronaphtochinonsulfonsäure $C_{10}H_8NSO_5 = C_{10}H_5(OH)_2.SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Eintragen von β-naphtochinonsulfonsaurem Ammonium in überschüssige, wässerige, schweflige Säure (O. N. WITT, *B.* 24, 3156). — Unbeständig. — $NH_4.C_{10}H_7NSO_5$. Blättchen. Aeufserst löslich in Wasser.

Dioxynaphtalindisulfonsäure $C_{10}H_8S_2O_8 + 3H_2O = (OH)_2.C_{10}H_4(SO_3H)_2 + 3H_2O$ (?). *B.* Beim Behandeln von m-Benzoësäureazo-β-Naphtol-α-Disulfonsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 14, 2042). Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes der Amino-β-Naphtol-α-Disulfonsäure (WITT, *B.* 21, 3480). — Kleine, graue Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol.

2. ***1,3-Naphtendiol.***

2,4-Diaminodioxynaphtalin $C_{10}H_{10}N_2O_2 = (NH_2)_2C_{10}H_4(OH)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von Aminooxy-α-Naphtochinonoxim $OH.C_{10}H_4(NH_2)<^{O}_{N.OH}$ in eine kalte, verdünnte, salzsaure $SnCl_2$-Lösung (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 186). — $C_{10}H_{10}N_2O_2.2HCl$. Glänzende lange Nadeln oder Krystallkörner. Unbeständig. Die alkalische Lösung wird an der Luft tief karminroth. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Aminooxynaphtochinon.

3. ***1,4-Naphtendiol, α-Hydronaphtochinon.*** *B.* Beim Kochen von α-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (GROVES, *A.* 167, 359) oder besser mit Zinn und koncentrirter Salzsäure (PLIMPTON, *Soc.* 37, 635). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 176° (G.); 173° (P.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in heifsem Benzol, fast gar nicht in CS_2 und Ligroïn. Wird durch Oxydationsmittel (CrO_3) sehr leicht in α-Naphtochinon zurückverwandelt.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$. Glänzende, durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—130° (KORN, *B.* 17, 3025). Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Naphtochinhydron $C_{20}H_{14}O_4$ scheidet sich in dunkelpurpurfarbigen Krystallen ab beim Vermischen der Lösungen von α-Naphtochinon und Hydronaphtochinon; es entsteht auch beim Kochen von α-Naphtochinon mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Durch mehr HJ geht es in Hydronaphtochinon und durch Oxydation in Naphtochinon über.

Dichlorhydronaphtochinon $C_{10}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Dichlor-α-Naphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$ mit Jodwasserstoffsäure und etwas weifsem Phosphor (GRAEBE, *A.* 149, 6). — *D.* Man schüttelt eine ätherische Lösung von α-Dichlornaphtochinon mit einer verdünnten wässerigen Lösung von $SnCl_2$ (CLAUS, *B.* 19, 1144). — Farblose Säulen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 135—140°.

Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Färbt sich, in feuchtem Zustande, an der Luft sehr rasch röthlich. Wird von Oxydationsmitteln (auch Eisenchlorid) wieder zu Dichlornaphtochinon oxydirt.

Diacetat $C_{14}H_{10}Cl_2O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_4Cl_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236° (GRAEBE). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Chloranilinohydronaphtochinon $C_{16}H_{12}ClNO_2 = (OH)_2.C_{10}H_4Cl(NH.C_6H_5)$. *B.* Beim Kochen von Chloranilinonaphtochinon $C_{10}H_4Cl(NH.C_6H_5).O_2$ mit koncentrirter Zinnchlorürlösung (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 190). — Kleine, rundliche Krystalle (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170—171°. Oxydirt sich, in alkoholischer Lösung, rasch zu Chloranilinonaphtochinon. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein **Acetylderivat**, das bei 168—169° schmilzt, in heifsem Alkohol, aber nicht in kaltem löslich ist und kleine, dicke Krystalle bildet.

4. ***1,5-Dioxynaphtalin.*** *B.* Beim Schmelzen von 1,5-Naphtolsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 24, 513; SCHULTZ, *B.* 20, 3161; ERDMANN, *A.* 247, 356) oder von 1,5-naphtalindisulfonsaurem Natrium mit 2,5 Thln. KOH (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 20, 938). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 250° (SCH.). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Leicht löslich in Aether und Aceton, mäfsig löslich in Alkohol und Eisessig. Reducirt alkoholische Kupfer- und Silberlösungen. Wird von Chromsäuregemisch zu α-Oxy-α Naphtochinon oxydirt.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 159—160° (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 20, 938).

1,5-Dithionaphtol $C_{10}H_8S_2 = C_{10}H_6(HS)_2$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1,5-Naphtalindisulfonsäurechlorid mit Eisessig und Zinkstaub (BRAUN, EBERT, *B.* 25, 2735). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und salzsäurehaltigem Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

5. ***1,6-Dioxynaphtalin.*** *B.* Beim Schmelzen von (1 Thl.) β-naphtol-5-sulfonsaurem Kalium mit (4 Thl.) Kali bei 260—270° (CLAUS, *J. pr.* [2] 39, 316). — Kurze Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Aceton. $FeCl_3$ erzeugt vorübergehend eine blaue Färbung, dann einen kupferrothen Niederschlag.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O.C_2H_3O)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 73° (CLAUS, *J. pr.* [2] 39, 317).

6. ***1,7-Dioxynaphtalin.*** *B.* Bei starkem Erhitzen von 2-Naphtol-8-Sulfonsäure mit KOH (EMMERT, *A.* 241, 371). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 178°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, reichlich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen tief dunkelblauen Niederschlag. Die alkalischen Lösungen schwärzen sich äufserst rasch an der Luft.

Diäthyläther $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$. Nadeln und Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 67° (EMMERT, *A.* 241, 372). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und CS_2.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(C_2H_3O_2)_2$. Rhombische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 108° (EMMERT).

7. ***1,8-Dioxynaphtalin.*** *B.* Man erhitzt 7 g des Anhydrids der 1,8-Naphtolsulfonsäure mit 30 g KOH und 10 ccm H_2O 15—20 Minuten lang auf 200—230° (H. ERDMANN, *A.* 247, 357). Das Produkt wird in einem heifsen Gemische aus 160 ccm Salzsäure (von 13%) und 1/2 l Wasser gelöst. — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 140°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser und Ligroïn, leicht in Aether und Benzol. Der Staub reizt heftig zum Niefsen. In der wässerigen Lösung bewirkt $FeCl_3$ einen weifsen, flockigen Niederschlag, der dunkelgrün wird. Leicht oxydirbar.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(C_2H_3O_2)_2$. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148° (ERDMANN).

1,8-Dioxynaphtalin-2,4-Disulfonsäure $C_{10}H_8S_2O_8 = (OH)_2.C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 270° von 2 Thln. 1,8-naphtsulfam-2,4-disulfonsaurem Natrium mit 2 Thln. NaOH und 2 Thln. Wasser (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 2142). Durch Erhitzen von 1-naphtol-2,4,8-trisulfonsaurem Natrium mit Natron auf 210° (DR., K.). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 20%) auf 180° wird 1,8-Naphtendiol abgespalten. — $Na_3.C_{10}H_5SO_8 + 4H_2O$. Prismen oder Platten mit grüner Fluorescenz.

8. ***1,8(?)-Dioxynaphtalin*** $C_{10}H_6(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1,8-Naphtochinon mit Zinkstaub und Eisessig (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 632). — Nädelchen. Schwärzt sich gegen 205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung

färbt sich, an der Luft, violett. Wird von HNO_3 sofort zu 1,8-Naphtochinon oxydirt; mit $KMnO_4$ entsteht v-Oxyphtalsäure.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 226—227° (M., H.).

9. ***2,3-Dioxynaphtalin.*** *B.* Bei zwölfstündigem Erhitzen auf 180—190° von 2,3-dioxynaphtalin-6-sulfonsaurem Natrium mit Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. Wasser) (FRIEDLÄNDER, ZAKRZEWSKI, *B.* 27, 762). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heifsem Wasser, Ligroïn und Benzol. $FeCl_3$ erzeugt eine intensiv dunkelblaue Färbung.

2,3-Dioxynaphtalin-6-Sulfonsäure $C_{10}H_8SO_5 = (OH)_2C_{10}H_5.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen auf 200—220° von 1 Thl. 2-naphtol-3,6-disulfonsaurem Natrium mit 5—6 Thln. NaOH und wenig Wasser (FRIEDLÄNDER, ZAKRZEWSKI, *B.* 27, 762). — $Ba(C_{10}H_7SO_5)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

10. ***2,6-Dioxynaphtalin.*** *B.* Beim Schmelzen von β-Naphtalindisulfonsäure mit Kali (DUSART, *Z.* 1867, 302; DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 306; ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* 39, 140). Bei starkem Erhitzen von 2-Naphtol-6-Sulfonsäure mit KOH (EMMERT, *A.* 241, 369). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 215—216°. Sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelblich weifs gefärbt. Eine alkalische Lösung nimmt, auf Zusatz von o-Diazophenolsulfonsäure, eine intensive rothe Färbung an (Unterschied von 2,7-Dioxynaphtalin, das keine Färbung liefert) (GRIESS, *Soc.* 39, 141).

Diäthyläther $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162° (EMMERT, *A.* 241, 370).

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(C_2H_3O_2)_2$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 175° (EMMERT).

2,6-Dithionaphtol $C_{10}H_8S_2 = C_{10}H_6(SH)_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 2,6-Naphtalinsulfonsäurechlorid mit Eisessig und Zinkstaub (BRAUN, EBERT, *B.* 25, 2735). — Glänzende Schüppchen. Schmelzp.: 177—178°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2,6-Rhodannaphtalin $C_{12}H_6S_2N_2 = C_{10}H_6(SCN)_2$. *B.* Aus 2,6-Bleithionaphtol, vertheilt in Alkohol, und ClCN (BRAUN, EBERT, *B.* 25, 2738). — Nadeln. Schmelzp.: 96°.

β-Dioxynaphtalindisulfonsäure $C_{10}H_8S_2O_8 = (OH)_2.C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Dioxynaphtalin mit 2 Thln. Vitriolöl auf 100° (GRIESS, *B.* 13, 1959). — Nadeln oder Blättchen. Nicht zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen. — $Ba.C_{10}H_6S_2O_8 + 2H_2O$. Sehr kleine Körnchen oder mikroskopische Blättchen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

11. ***2,7-Dioxynaphtalin (2,7-Naphtendiol).*** *B.* Beim Erhitzen von 2,7-Naphtalindisulfonsäure mit Kali (EBERT, MERZ, *B.* 9, 609; vgl. WEBER, *B.* 10, 1233). Beim Schmelzen von 2-Naphtol-7-Sulfonsäure mit NaOH (SCHULTZ, *B.* 20, 3161). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. 2,7-naphtalindisulfonsaures Natrium oder Calcium mit 2½ Thln. NaOH auf 290—300°, in einer Wasserstoffatmosphäre, säuert die Schmelze durch HCl an und schüttelt mit Aether oder Essigäther aus. Die ätherische Lösung wird sofort abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (A. WEBER, *B.* 14, 2206). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 190° (CLAUSIUS, *B.* 23, 520). Sublimirt nicht ganz unzersetzt in Blättchen. Verflüchtigt sich nur spurenweise mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in siedendem Wasser, noch leichter in Aether und Weingeist; mäfsig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in CS_2 und Ligroïn. Aetherische und alkalische Lösungen von Dioxynaphtalin färben sich an der Luft rasch schwarz. Wird durch Chlorkalklösung vorübergehend dunkelroth gefärbt. Liefert nur e i n Mononitrosoderivat. Verbindet sich mit e i n e m Mol. Diazobenzolchlorid. Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung resultirt Dekachlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_2Cl_{10}O_2$. Liefert, mit Vitriolöl bei 120°, eine Sulfonsäure, deren in Wasser sehr leicht lösliches Calciumsalz in feinen Nädelchen krystallisirt. Bei 160—180° entstehen mit H_2SO_4 Körper, die sich entweder in Wasser oder nur in Alkalien (mit rother Farbe) lösen.

Dimethyläther $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(OCH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 134° (WEBER, *B.* 14, 2209). Sublimirt leicht; mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Diäthyläther $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dioxynaphtalin mit Alkohol und HCl auf 150° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1428). — Permutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_6$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (WEBER); 136° (CLAUSIUS, *B.* 23, 520).

1,8-Dichlor-2,7-Dioxynaphtalin $C_{10}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von (1 Thl.) 2,7-Dioxynaphtalin in (10 Thln.) Eisessig (CLAUSIUS, *B.* 23, 525). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 192°.

Diacetylderivat $C_{14}H_{10}Cl_2O_4 = C_{10}H_4Cl_2(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 195° (CLAUSIUS). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

1,3,6,8-Tetrachlor-2,7-Dioxynaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2 = C_{10}H_2Cl_4(OH)_2$. *B.* Man trägt überschüssiges $SnCl_2$, in kleinen Portionen, in eine Lösung von Dekachlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_2Cl_{10}O_2$ in Essigsäure ein (CLAUSIUS, *B.* 23, 526). — Lange, feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Eisessig.

Diacetylderivat $C_{14}H_8Cl_4O_4 = C_{10}H_2Cl_4(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 196° (CLAUSIUS, *B.* 23, 526). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

1-Nitrosodioxynaphtalin (**Oxynaphtochinonoxim**) $C_{10}H_7NO_3 = C_{10}H_5(NO)(OH)_2 = OH.C_{10}H_5(N.OH).O$. *B.* Aus Dioxynaphtochinon, vertheilt in verdünnter HCl, und $NaNO_2$ bei 0° (CLAUSIUS, *B.* 23, 521). — Kleine, bräunlichgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°.

1-Amino-2,7-Dioxynaphtalin $C_{10}H_9NO_2 = NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-Nitrosodioxynaphtalin mit salzsaurem Zinnchlorür (CLAUSIUS, *B.* 23, 521). — $C_{10}H_9NO_2.HCl$. Nadeln oder Blätter.

2,7-Dithionaphtol $C_{10}H_8S_2 = C_{10}H_6(SH)_2$. *B.* Man erwärmt (10 Thle.) 2,7-naphtalindisulfonsaures Natrium mit (14 Thln.) PCl_5 und trägt das Reaktionsprodukt, unter mäfsiger Kühlung in ein Gemisch von (35 Thln.) Zinkstaub und (210 Thln.) verdünnter Schwefelsäure ($1H_2SO_4$, $2,5H_2O$) ein, darauf erhitzt man einige Stunden zum Sieden, filtrirt die abgekühlte Lösung und extrahirt den getrockneten Filterrückstand mit Aether (GROSJEAN, *B.* 23, 2371). Beim Versetzen einer heifsen Lösung von (1 Thl.) Naphtalin $\beta_1\beta_4$-Disulfonsäurechlorid (Schmelzp.: 157—158°) in (20 Thln.) Eisessig mit (10 Thln.) Zinkstaub (EBERT, KLEINER, *B.* 24, 145). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180 bis 181°; Siedep.: 210° bei 15 mm (M.). Schmelzp.: 173—174° (E., KL.). Sublimirt in glänzenden Schüppchen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn und Toluol. — $Pb.C_{10}H_6S_2$. Orangegelbes Pulver (E., KL.).

Diacetat $C_{14}H_{12}S_2O_2 = C_{10}H_6(S.C_2H_3O)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 110° (GROSJEAN, *B.* 23, 2371).

α-**Naphtalindirhodanat** $C_{12}H_6N_2S_2 = C_{10}H_6(SCN)_2$. *B.* Aus Bleidithionaphtol und Chlorcyan (EBERT, KLEINER, *B.* 24, 146). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 78°. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entsteht 2,7-Dithionaphtol. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 180° ebenfalls Dithionaphtol.

12. ***Oxynaphtol. Dinitrooxynaphtoldiäthyläther*** $C_{14}H_{14}N_2O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_2)OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von ε-Dichlordinitronaphtalin mit alkoholischem Kali (ALEN, *Bl.* 36, 435). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 228—229°.

13. ***Isohydronaphtochinon (?).*** *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dichlornaphthydrenglykol mit 30 Thln. Wasser auf 150° (GRIMAUX, *Bl.* 19, 397). $C_{10}H_8(HClO)_2 = C_{10}H_8O_2 + 2HCl$. — Kleine Nadeln. Löslich in Wasser und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Sehr unbeständig. Seine Lösungen, besonders die in Alkalien, röthen sich rasch an der Luft. Reducirt Silbernitrat in der Kälte.

Aethenyl-3-Nitroaminooxynaphtol $OH.C_{10}H_4(NO_2)\langle{}^{O}_{N}\rangle C.CH_3$ s. α-Naphtol S. 867.

Oximinonaphtol $OH.C_{10}H_5\langle{}^{NH}_{O}$ s. α-Naphtochinon.

Naphtyloxysulfid $C_{10}H_7O.C_{10}H_6.SC_{10}H_7$ s. S. 870.

Dioxythionaphtalin (β-**Naphtolsulfid**) $(OH.C_{10}H_6)_2S$. a. ***α-Derivat.*** **Dimethyläther** $C_{22}H_{18}SO_2 = S(C_{10}H_6.OCH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von $SOCl_2$ in α-Naphtolmethyläther (LOTH, MICHAELIS, *B.* 27, 2544). — Rhomboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Diäthyläther $C_{24}H_{22}SO_2 = S(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$. Schmelzp.: 153° (L., M.). Schwer löslich in $CHCl_3$, Alkohol und Aether, leicht in Benzol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von SCl_2 in CS_2 in ein Gemisch aus β-Naphtol und CS_2 (TASSINARI, *G.* 17, 94). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 170—180° von 250 g β-Naphtol mit 55 g Schwefel unter allmählichem Zusatz von 200 g PbO (ONUFROWICZ, *B.* 21, 3559). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Wenig löslich in Aether und Benzol, leichter in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 240° entsteht β-Binaphtol $C_{20}H_{14}O_2$. Koncentrirter Ammoniak erzeugt bei 160° β-Naphtol, bei 200° β-Naphtylamin. Mit Silbernitrat und alkoholischem Ammoniak ent-

steht der Körper $C_{20}H_{12}SO_2$ (s. u.). Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 wird Phtalsäure gebildet. — $(Na.C_{10}H_6O)_2S + 6H_2O$. Dicke Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3356).

Dimethyläther $C_{22}H_{18}SO_2 = S(C_{10}H_6.OCH_3)_2$. *B.* Aus β-$C_{10}H_7O.CH_3$, $SOCl_2$ und etwas $AlCl_3$ (LOTH, MICHAELIS, *B.* 27, 2545). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol u. s. w.

Diäthyläther $C_{24}H_{22}SO_2 = (C_{10}H_6OC_2H_5)_2S$. Lange, dünne, wachsglänzende Nadeln (aus heifsem Benzol). Schmelzp.: 189° (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3356); 195° (L., M.). Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Benzol. Wird von rauchender Salpetersäure (und Eisessig) in Dinitronaphtoläthyläther umgewandelt.

Diacetylderivat $C_{24}H_{18}SO_4 = (C_{10}H_6O.C_2H_3O)_2S$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154° (ONUFROWICZ). Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{34}H_{22}SO_4 = (C_{10}H_6.OC_7H_5O)_2S$. Lange Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 208° (ONUFROWICZ). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Benzol.

Dinitro-β-Naphtolsulfidäthyläther $C_{24}H_{20}N_2SO_6 = [C_2H_5O.C_{10}H_5(NO_2)]_2S$.

a. *α-Derivat.* *B.* Aus β-Naphtolsulfidäthyläther mit Eisessig und rauchender Salpetersäure bei —18° (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3362). Man giefst nach einigen Stunden, unter Rühren, in Eiswasser und löst den Niederschlag in heifsem Benzol. Beim Erkalten fällt das α-Derivat heraus, gelöst bleibt das β-Derivat. — Goldgelbe Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 235°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 235°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Aether, schwer löslich in kaltem Benzol.

b. *β-Derivat.* *B.* Siehe das α-Derivat (ONUFROWICZ). — Hellgelbe, dünne Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Körper $C_{20}H_{12}SO_2$. *B.* Bei $^3/_4$stündigem Erhitzen einer Lösung von (1 Mol.) β-Naphtolsulfid in alkoholischem NH_3 mit $AgNO_3$ (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3358). Man filtrirt und fällt das Filtrat mit Wasser. Aus β-Naphtolsulfid und HgO (O.). — Rubinrothe Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Unverändert löslich in Essigsäureanhydrid. Wird von warmer Natronlauge nicht verändert. Wird von Zinkstaub (und Eisessig) zu β-Naphtolsulfid reducirt.

β-Naphtoldisulfid $C_{20}H_{14}S_2O_2 = (OH.C_{10}H_6)_2S_2$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 175—180° von (250 g) β-Naphtol mit (55 g) Schwefel (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3363). Entsteht, neben β-Naphtolmonosulfid, aus β-Naphtol und SCl_2 oder SBr_2 (O.). — Schwefelgelbe, dünne Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol und in Aether. Kupferpulver erzeugt bei 240° β-Dinaphtol.

Diäthyläther $C_{24}H_{22}S_2O_2 = (C_2H_5O.C_{10}H_6)_2S_2$. Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzpunkt: 158,5° (ONUFROWICZ).

Diacetylderivat $C_{24}H_{18}S_2O_4 = (C_{10}H_6.O.C_2H_3O)_2S_2$. Undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp.: 140° (ONUFROWICZ).

Dibenzoylderivat $C_{34}H_{22}S_2O_4 = (C_{10}H_6O.C_7H_5O)_2S_2$. Flache Prismen oder Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 187° (ONUFROWICZ). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol.

α-Naphtoltrisulfid $C_{20}H_{14}S_3O_2 = (OH.C_{10}H_6)_2S_3$. *B.* Aus α-Naphtol, gelöst in wenig Benzol und SCl_2 bei 0° (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3368). — Flockig. Bräunt sich von 190° an, ohne zu schmelzen. Sehr löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{34}H_{22}S_3O_4 = (C_{10}H_6O.C_7H_5O)_2S_3$. Pulveriger Niederschlag (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 194° (ONUFROWICZ). Schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und kaltem Benzol.

F. Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$.

Die Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$ entstehen aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14}, ganz wie die Phenole $C_nH_{2n-6}O$ aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. — $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 + 2HNO_2 = OH.C_6H_4.C_6H_4.OH + N_4 + 2H_2O$. — $SO_3H.C_6H_4.C_6H_4.SO_3H + 4KHO = OH.C_6H_4.C_6H_4.OH + 2K_2SO_3 + 2H_2O$.

Sie entstehen ferner durch Oxydation der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ (durch Schmelzen mit KOH, durch $MnKO_4$, CrO_3 oder $FeCl_3$). $2C_6H_5.OH + O = OH.C_6H_4.C_6H_4.OH + H_2O$.

Aldehyde verbinden sich mit Phenolen, unter Wasseraustritt (bewirkt durch $SnCl_4$ oder Vitriolöl) (BAEYER, *B.* 5, 25, 280, 1094). $CH_3.CHO + 2C_6H_5.OH = CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2 + H_2O$. Es entstehen hierbei p-Derivate.

Ebenso gelingt die Kondensation von Ketonen mit Phenolen (durch Erwärmen mit HCl vom spec. Gew. = 1,19) (DIANIN, Ж. 23, 488). Auch hierbei bilden sich p-Derivate $(CH_3)_2.CO + 2C_6H_5.OH = (CH_3)_2.C(C_6H_4.OH)_2 + H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 110° entstehen Phenole $C_nH_{2n-6}O$; so liefert z. B. Dimethyldiphenolmethan $(CH_3)_2.C(C_6H_4.OH)_2$ hierbei p-Isopropylphenol $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.OH$.

I. Phenole (Biphenyldiol) $C_{12}H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$.

1. ***o-Biphenol*** [Strukturformel: zwei Benzolringe mit Stellungsziffern 1–6, je OH]. *B.* Beim Eintragen von Fluoren $(C_6H_4)_2CH_2$ in, auf 400° erhitztes, Kali (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 168). Beim Schmelzen von o-Biphenyl-o-Disulfonsäure $[-C_6H_4.SO_3H]_2$ mit Kali (LIMPRICHT, *A.* 261, 332). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Wird, beim Glühen mit Zinkstaub, zu Biphenyl reducirt.

2. ***α-Biphenol (o-Biphenol?).*** *B.* Entsteht, neben β-Biphenol, Salicylsäure, Oxybenzoësäure und einem Harze (das beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylbenzol liefert), beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, *A.* 156, 93). — *D.* Man schmilzt Phenol mit überschüssigem Kali, bis die Masse die Konsistenz eines dicken Syrups angenommen hat, dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Ammoniumcarbonatlösung und destillirt dann den Aether ab. Der Rückstand wird unter einem Druck von 150 mm destillirt, und der bei 310—330° übergehende Antheil besonders aufgefangen. Man löst diesen Antheil in Wasser, entfernt beigemengte Farbstoffe durch Fällen mit wenig Bleiacetat und schlägt dann die Biphenole durch Bleiessig nieder. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und die freien Biphenole durch Krystallisation aus Wasser getrennt (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1332). — Lange, feine, platte Nadeln. Schmelzp.: 123°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung. Geht, beim Glühen mit Zinkstaub, in Biphenyl über.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3O)_2.C_{12}H_8$. Flüssig. Siedep.: 310—320° (BARTH).

Disulfonsäure $C_{12}H_8O_2(SO_3H)_2$ (bei 100°). *D.* Durch Erhitzen von Biphenol mit Vitriolöl, bis eben Dämpfe von H_2SO_4 auftreten (BARTH, SCHREDER). — Krystallmasse. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 110°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dibrenzkatechin $C_{12}H_6(OH)_4$. — $Na_2.C_{12}H_8S_2O_8 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A} + xH_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — Auch das Bleisalz ist fast unlöslich in Wasser.

3. ***3-Biphenyldiol.*** *B.* Man führt Dianisidin $CH_3O[3].C_6H_3(NH_2)[4].C_6H_3(NH_2).OCH_3$ in m-Biphenoldiäthyläther über und zerlegt diesen durch HJ. Aus m-Diaminobiphenol und HNO_2 (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* 27, 2107). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 123,5°. Giebt mit $FeCl_3$ blauviolette, mit Diazobenzolchlorid, in alkalischer Lösung, orange Färbung. In N_2O_3-haltigem Vitriolöl mit rother, in N_2O_3-haltigem Eisessig mit gelber Farbe löslich.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_{12}H_8O_2(CH_3)_2$. Seideglänzende Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 36° (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* 27, 2109).

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = C_{12}H_8O_2(CH_3.CO)_2$. Blättchen und Tafeln. Schmelzp.: 82,5° (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* 27, 2109).

4. ***β-Biphenol (m-Biphenol?).*** *B.* Entsteht, in viel geringerer Menge als α-Biphenol beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1336). — Kleine, flimmernde Blättchen. Schmelzp.: 190°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, und zwar schwerer als α-Biphenol. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist die gleiche wie bei α-Biphenol. Die wässerige Lösung erzeugt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung. Liefert, bei der Destillation mit Zinkstaub, Biphenyl.

5. ***γ-(p)-Biphenol.*** *B.* Beim Schmelzen von Biphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(HSO_3)_2$ mit (3 Thln.) Aetzkali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261; DÖBNER, *B.* 9, 130; vgl. *B.* 9, 272). Beim Behandeln von Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 461). Bei der Destillation von Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4$ mit Kalk (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 334). — *D.* Man verdünnt eine Lösung von (50 g) Benzidin in (60 ccm) Salzsäure und Wasser auf 5 l, versetzt mit (200 g) Vitriolöl und fügt allmählich eine Lösung von (37 g) KNO_2 in (190 g) Wasser hinzu. Die klare Lösung hält man, durch Einleiten von Wasserdampf, 20 Minuten lang im Kochen (HIRSCH, *B.* 22, 335).

Man versetzt ein Gemisch aus (100 g) Phenol, (200 g) $NaHCO_3$ und (200 ccm) Wasser tropfenweise und unter Schütteln mit einem Gemisch von (20 g) $KMnO_4$, gelöst in (500 ccm) Wasser und (150 g) Vitriolöl in 1 l Wasser (DIANIN, Ж. 23, 508). Man verdünnt das Reaktionsprodukt mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene Oel, nach 12 Stunden, mit 500 ccm kalten Wassers und kocht es alsdann wiederholt mit je 100 ccm Wasser aus. Aus den heifsen Filtraten scheidet sich, beim Stehen, allmählich Biphenol aus. — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 272°. Sublimirt in Schuppen. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub glatt zu Biphenyl reducirt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber mit Chlorkalk eine sehr vergängliche violette Färbung. Löst sich in Vitriolöl, das eine Spur NO_2 enthält, mit blauer Farbe. PCl_5 erzeugt einen bei 126° schmelzenden Körper (gechlortes Biphenol), Dichlorbiphenyl $C_{12}H_8Cl_2$ (Schmelzp.: 148°) und Pentachlorbiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$ (SCHMIDT, SCHULTZ).

Diäthyläther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.C_6H_4.OC_2H_5$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 174—176° (HIRSCH, *B.* 22, 336). Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Eisessig.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_8$. Schmelzp.: 159—160° (SCHMIDT, SCHULTZ). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Tetrachlorbiphenol $C_{12}H_6Cl_4O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.C_6H_2Cl_2.OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Biphenol (MAGATTI, *B.* 13, 227). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 233°. Durch Eingiefsen von rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung von Tetrachlorbiphenol scheiden sich dunkelrothe Schuppen von Tetrachlorbiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Cl_2.O \\ \dot{C}_6H_2Cl_2.\dot{O} \end{matrix}$ aus. Dieser Körper ist unschmelzbar und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tetrabrombiphenol $C_{12}H_6Br_4O_2 = OH.C_6H_2Br_2.C_6H_2Br_2.OH$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Biphenol mit Brom (MAGATTI). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Rauchende Salpetersäure erzeugt Tetrabrombiphenylchinon (s. u.).

Diacetat $C_{16}H_{10}Br_4O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_4Br_4$. *D.* Durch Digeriren von Tetrabrombiphenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAGATTI). — Nadeln. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetrabrombiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2.O \\ \dot{C}_6H_2Br_2.\dot{O} \end{matrix}$. *D.* Durch Oxydation einer eisessigsauren Lösung von Tetrabrombiphenol mit rauchender Salpetersäure (MAGATTI). — Dunkelbraunrothe Schuppen. Unschmelzbar; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Wird, bei längerem Erhitzen mit koncentrirter wässeriger, schwefliger Säure, in Tetrabrombiphenol zurück verwandelt.

3-Dinitrobiphenol(4) $C_{12}H_8N_2O_6 = OH.C_6H_3(NO_2).C_6H_3(NO_2).OH$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Diphenol mit 2 Mol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (KUNZE, *B.* 21, 3331). — Braune Nadeln oder Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 272° (K.); 280° (SCHÜTZ, *B.* 21, 3531). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

Diäthyläther $C_{16}H_{16}N_2O_6 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *B.* Man versetzt (10 g) p-Biphenoldiäthyläther mit (30 g) Eisessig und fügt dann eine Lösung von (18 g) Salpetersäure (mit 75% HNO_3) in (10 g) Eisessig hinzu (HIRSCH, *B.* 22, 336). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—193°.

Diacetylderivat $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_{12}H_6N_2O_6(C_2H_3O)_2$. Strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 215° (SCHÜTZ, *B.* 21, 3531).

Dibenzoylderivat $C_{26}H_{16}N_2O_8$. Farblose Blättchen. Schmelzp.: 206° (SCHÜTZ).

3,5-Tetranitrobiphenol(4) $C_{12}H_6N_4O_{10} = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von p-Biphenol mit überschüssiger Salpetersäure (KUNZE, *B.* 21, 3333). — Nadeln. Schmelzp.: 220° (K.); 225° (SCHÜTZ, *B.* 21, 3532). — $Na_2.C_{12}H_4N_4O_{10}$. Rothe Nädelchen. Schwer löslich in Natronlauge. Aus der Lösung in warmem Wasser krystallisirt, beim Erkalten, das Salz $Na.C_{12}H_5N_4O_{10}$ (SCH.).

Diacetylderivat $C_{16}H_{10}N_4O_{12} = C_{12}H_4(NO_2)_4(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 236° (SCHÜTZ, *B.* 21, 3532).

m-Diaminobiphenol $C_{12}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).OH$. *B.* Aus m-Dinitrobiphenol mit Sn und HCl (KUNZE, *B.* 21, 3332). — Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (SCHÜTZ, *B.* 21, 3531). Die Lösung in alkoholischem NH_3 färbt sich intensiv grün. — $C_{12}H_{12}N_2O_2.2HCl$. Nadeln oder Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{12}N_2O_2.H_2SO_4$. Nädelchen (SCH.). — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2O_2.2C_6H_3N_3O_7$. Nadeln (aus Alkohol) (SCH.).

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_{12}H_6(OH)_2(NH.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 210° (SCHÜTZ, *B.* 21, 3532). Löslich in Alkalien.

Tetracetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_3(NH.C_2H_3O).C_6H_3(NH.C_2H_3O).OC_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von Diaminbiphenol mit Essigsäureanhydrid (KUNZE, *B.* 21, 3332). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. Zerfällt, beim Erhitzen, in Essigsäure und Diäthenyldiaminodiphenol.

Diäthenyldiaminobiphenyl $C_{16}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_3.C_6H_3\langle{}^{O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tetracetyldiaminobiphenol über den Schmelzpunkt (KUNZE, *B.* 21, 3333). $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_{16}H_{12}N_2O_2 + 2C_2H_3O.OH$. — Prismen. Schmelzp.: 193° (K.); 195° (SCHÜTZ, *B.* 21, 3532).

Tetraminobiphenol $C_{12}H_{14}N_4O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)_2.C_6H_2(NH_2)_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Tetranitrobiphenol mit Sn und HCl (KUNZE, *B.* 21, 3334). — Nadeln. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung in alkoholischem NH_3 fallen blauschwarze, bronzeglänzende Nadeln $C_{12}H_{12}N_4O_2$ aus. — $C_{12}H_{14}N_4O_2.2HCl$. — $C_{12}H_{14}N_4O_2.4HCl + 4H_2O$ (SCHÜTZ, *B.* 21, 3532). — $C_{12}H_{14}N_4O_2.H_2SO_4$. Nadeln (SCH.).

Tetracetylderivat $C_{20}H_{22}N_4O_6 = (OH)_2.C_{12}H_4(NH.C_2H_3O)_4$. *B.* Beim Erwärmen des Hexacetylderivats (s. u.) mit Natronlauge (SCHÜTZ, *B.* 21, 3532). — Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 280°.

Hexaacetylderivat $C_{24}H_{26}N_4O_8 = C_{12}H_4(O.C_2H_3O)_2(NH.C_2H_3O)_4$. *B.* Aus Tetraminobiphenol und Essigsäureanhydrid (SCHÜTZ, *B.* 21, 3532). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 300°.

Verbindung $C_{16}H_{14}N_4O_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Tetramino-p-Biphenol (SCHÜTZ, *B.* 21, 3533). — Löslich in Alkalien. Bei längerem Kochen mit HCl wird Tetraminobiphenol abgespalten.

Biphenoldihydrazin $C_{12}H_{12}N_4O_2 = OH.C_6H_2(N_2H_3).C_6H_2(N_2H_3).OH$. *B.* Aus salzsaurem m-Diaminobiphenol und $NaNO_2$ resultirt Tetrazobiphenol $C_{12}H_6N_4O_2$, welches durch salzsaures Zinnchlorid zu Biphenoldihydrazin reducirt wird (KUNZE, *B.* 21, 3333). — Blätter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 140°. Reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung.

Diacetonbiphenoldihydrazin $C_{18}H_{24}N_4O_2$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnten wässerigen Lösung von Biphenoldihydrazin mit Aceton (KUNZE, *B.* 21, 3333). — Blättchen. Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in NH_3, leicht in Natronlauge.

Biphenyldisulfhydrat $C_{12}H_{10}S_2 = C_{12}H_8(HS)_2$. *B.* Bei der Reduktion des Chlorids der Biphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$ mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390). Man tröpfelt eine Lösung von Tetrazobiphenylsulfat $SO_4H.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.HSO_4$ in eine vierprocentige, auf 70° erwärmte, Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium, löst das Produkt in Benzol und wäscht die Lösung mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser. Den, nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibenden, Rückstand kocht man mehrere Stunden lang mit alkoholischem Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 212). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp: 176°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}S_2 = C_{12}H_8(SCH_3)_2$. *B.* Aus $C_{12}H_8.S_2.Pb$ und CH_3J (OBERMEYER, *B.* 20, 2928). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°.

Diäthyläther $C_{16}H_{18}S_2 = C_{12}H_8S_2(C_2H_5)_2$. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (LEUCKART).

Biphenyldisulfacetsäure $C_{16}H_{14}S_2O_4 = C_{12}H_8(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Durch Vermischen von Biphenyldisulfhydrat mit Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH). — Schiffförmige Krystalle. Schmelzp.: 252°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in CS_2, Benzol und Aether.

Biphenoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_8 = C_{12}H_6(OH)_2(HSO_3)_2$. a. ***Produkt aus Biphenol.*** *B.* Beim Erwärmen von Diphenol mit rauchender Schwefelsäure (DOEBNER). — $K_2.C_{12}H_8S_2O_8$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

b. ***2-Biphenol-(4)-Disulfonsäure (2)*** $OH.C_6H_3(SO_3H).C_6H_3(SO_3H).OH$. *B.* Aus Benzidin-m-Disulfonsäure mit HNO_2 (LIMPRICHT, *A.* 261, 334). — Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_8S_2O_8 + 2H_2O$. Krusten. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Krystalle; leicht löslich in Wasser.

Tetranitrobiphenoldisulfonsäure $C_{12}H_6N_4S_2O_{16} = [OH.C_6H(NO_2)_2.SO_3H]_2$. *B.* Beim Abdampfen von 2 Biphenol-4-Disulfonsäure mit Salpetersäure (LIMPRICHT, *A.* 261, 336). — $Na_2.C_{12}H_4N_4S_2O_{16} + H_2O$. Krystalle. — $K_2.\bar{A}$.

Trisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_3O_{11} = C_{12}H_5(OH)_2(HSO_3)_3$. (Nach GRIESS = $C_{12}H_{12}S_3O_{12}$). *B.* Entsteht, neben der Tetrasulfonsäure, beim Erwärmen der Lösung von Tetrazobiphenylsulfat (aus Benzidinsulfat und HNO_2 dargestellt) in wenig koncentrirter Schwefelsäure (GRIESS, *J.* 1866, 462). Man sättigt die Lösung mit Baryt, verdampft sie zur Trockene und behandelt den Rückstand mit heifsem Wasser. Hierbei geht nur das Trisulfonsäuresalz in Lösung. — $Ba_3(C_{12}H_7S_3O_{11})_2$ (bei 130°). — Warzige Aggregate. — $Pb_3.C_{12}H_6S_3O_{12} + 2H_2O$. Unlöslicher Niederschlag. — $Pb_3.C_{12}H_6S_3O_{12}.2PbO$. Unlöslicher Niederschlag.

Tetrasulfonsäure $C_{12}H_{10}S_4O_{14} = C_{12}H_4(OH)_2(HSO_3)_4$ (nach GRIESS = $C_{12}H_{12}S_4O_{15}$). *B.* und *D.* siehe die Trisulfonsäure. — Die freie Säure bildet Blättchen oder Nadeln, die sich leicht in Wasser oder Alkohol lösen. — $Ba_2.C_{12}H_6S_4O_{14} + 5H_2O$. Prismen, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba_3.C_{12}H_6S_4O_{15}$ (bei 150°). Amorphes Pulver oder Nadeln. — $Pb_4.C_{12}H_6S_4O_{16}$ (= $Pb_3.C_{12}H_4S_4O_{14} + PbO$?). Nadeln. — $Pb_4.C_{12}H_6S_4O_{16} + 2PbO$. Amorpher Niederschlag. — $Ag_3.C_{12}H_7S_4O_{14} + H_2O$.

6. ***δ-Biphenol.*** *B.* Beim Schmelzen von p-Phenolsulfonsäure (LINCKE, *J. pr.* [2] 8, 44) oder o-Phenolsulfonsäure (HERZIG, *B.* 13, 2234) mit Kali. Beim Behandeln von Diphenylin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ mit salpetriger Säure (SCHMIDT, SCHULTZ, STRASSER, *A.* 207, 357). — Feine Nadeln oder kleine monokline Prismen. Schmelzp.: 161°; Siedep.: 342°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch Bleizucker gefällt. Wird durch starkes Erhitzen mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_8$. Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94° (SCHMIDT, SCHULTZ, STRASSER).

Biphenolderivate von unbekannter Konstitution. **Perchlorbiphenol** $C_{12}Cl_8(OH)_2$. *B.* Bei 4—6stündigem Erhitzen von je 4 g Perchlorbiphenyl $C_{12}Cl_{10}$ mit 4 g NaOH und 20 ccm Alkohol auf 140—160° (WEBER, SÖLLSCHER, *B.* 16, 883). Man behandelt das Produkt mit Wasser, fällt die alkalische Lösung mit HCl und nimmt den Niederschlag in verdünntem NH_3 auf. Man fällt die ammoniakalische Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Dicke, beinahe quadratische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 233,5—234,5°. Sehr leicht löslich in NH_3 und Natronlauge. Wird von PCl_5 bei 230° nicht angegriffen.

Dimethyläther $C_{14}H_6Cl_8O_2 = C_{12}Cl_8(OCH_3)_2$. *D.* Aus Perchlorbiphenol, (2 Mol.) KOH, Methyljodid und Holzgeist (WEBER, SÖLLSCHER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°.

Diacetat $C_{16}H_6Cl_8O_4 = C_{12}Cl_8(C_2H_3O_2)_2$. Spiefsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 193—194° (WEBER, SÖLLSCHER).

Dinitrobiphenol $C_{12}H_8N_2O_6 = OH.C_6H_3(NO_2).C_6H_3(NO_2).OH$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitrophenol mit einer Lösung von $KMnO_4$ (GOLDSTEIN, *Ж.* 6, 193). Man setzt so lange $KMnO_4$, zuletzt in verdünnter Lösung, hinzu, bis die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit braun zu werden beginnt. Dann destillirt man das freie o-Nitrophenol ab, löst das gebildete Dinitrobiphenol in Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 184°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2 und Aether, leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Alkalien und Erden ist intensiv blutroth gefärbt. — Die Alkalisalze sind amorphe, schwarze, metallgrünglänzende Massen.

Dibenzoat $C_{26}H_{16}N_2O_8 = (C_7H_5O_2)_2.C_{12}H_6(NO_2)_2$. Kleine Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 191° (GOLDSTEIN, *Ж.* 10, 318). Aeufserst wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Benzol.

o-Diaminobiphenetol $C_{16}H_{20}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von o-Hydrazophenetol $(C_2H_5O).C_6H_4.NH.NH.C_6H_4(OC_2H_5)$ mit koncentrirter Salzsäure (MÖHLAU, *J. pr.* [2] 19, 383). — *D.* Man trägt Hydrazophenetol in eine warme Lösung von salzsäurehaltigem Zinnchlorür ein, kocht einige Zeit und dampft ein. Beim Erkalten krystallisirt das Zinnchlorürdoppelsalz. — Wird aus den Salzen, durch NH_3, in Nadeln oder Blättchen gefällt. Schmelzp.: 117°. Destillirt nicht unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich roth auf Zusatz von Eisenchlorid, $KMnO_4$, Brom oder Chlorkalk. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl$. Tafeln oder lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und in kalter, koncentrirter Salzsäure. Reducirt sehr leicht Silber-, Goldund Platinsalze. — $C_{16}H_{20}N_2O_2(HCl.SnCl_2)_2$. Rhombische Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, gelbliche Krystalle. Unlöslich in Alkohol, Aether und

kalter, koncentrirter Salzsäure. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HNO_3$. Nadeln. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.H_2SO_4$. Glänzende Nadeln. Löslich in heifsem Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Aminobiphenyldisulfhydrat $C_{12}H_{11}NS_2 = NH_2.C_6H_3(HS).C_6H_4.HS$. *B.* Bei der Reduktion des Chlorides der Nitrobiphenyldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1411). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 153°.

Biphenylenoxyd $C_{12}H_8O = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>O$. *B.* Bei der Destillation von Triphenylphosphat über Kalk (LESIMPLE, *A.* 138, 376; HOFFMEISTER, *A.* 159, 211), MgO, ZnO, PbO (KREYSLER, *B.* 18, 1720), oder von Phenol über Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 7, 398; GRAEBE, *A.* 174, 190). Bei der trockenen Destillation von Calciumphenylat $Ca(OC_6H_5)_2$ (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1120). Bei der Destillation von Schleimsäure (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 45). Findet sich in kleiner Menge (zu 0,3%) im „Stuppfett" (s. Idryl S. 278) (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 14). Man mengt 1 Thl. Phenol mit 1½ Thl. Bleioxyd, erhitzt anfangs gelinde, 7—8 Stunden lang (GALEWSKY, *A.* 264, 189) und destillirt dann. Man versetzt eine gekühlte Lösung von 1,84 g o_2-Diaminobiphenyl $C_{12}H_8(NH_2)_2$ in 50 ccm Wasser und 10 ccm HCl (von 20%) mit 1,4 g $NaNO_2$, gelöst in H_2O, und erhitzt darauf (TÄUBER, HALBERSTADT, *B.* 25, 2746). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°; 287—288° (i. D.) (GRAEBE). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Destillirt unzersetzt über glühenden Zinkstaub. HJ ist bei 250° ohne Wirkung. PCl_5 wirkt erst bei 220° und dann chlorirend ein. — Pikrat $C_{12}H_8O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 14).

Dibrombiphenylenoxyd $C_{12}H_6Br_2O$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Biphenylenoxyd in CS_2 mit Brom (HOFFMEISTER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Weingeist, leichter in Benzol, Eisessig und Aether.

Dinitrobiphenylenoxyd $C_{12}H_6N_2O_5 = C_{12}H_6(NO_2)_2O$. *D.* Durch Auflösen von Biphenylenoxyd in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER). — Undeutliche Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 200°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Aether und Eisessig.

Diaminobiphenylenoxyd $C_{12}H_{10}N_2O = (C_6H_3.NH_2)_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (GALEWSKY, *A.* 264, 192).

Disulfonsäure $C_{12}H_8S_2O_7 = C_{12}H_6O(HSO_3)_2$. *D.* Durch Auflösen von Biphenylenoxyd in Vitriolöl (HOFFMEISTER). — Krystallinisch; zerfliefslich. — $Ba.C_{12}H_6S_2O_7 + H_2O$. Nadeln.

Biphenylensulfid $C_{12}H_8S = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>S$. *B.* Bei wiederholtem Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ durch ein rothglühendes Rohr (STENHOUSE, *A.* 156, 332; GRAEBE, *A.* 174, 185). Das Produkt wird fraktionnirt und der bei 300—330° siedende Antheil aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 97°; Siedep.: 332—333° (i. D.) (G.). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem und sehr reichlich in Aether und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 250—280° nicht verändert.

Verbindungen $C_{12}H_8.SO_2$. a. ***Biphenylensulfon.*** *D.* Durch längeres Erwärmen von Biphenylensulfid mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE; GRAEBE). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. Löslich in Benzol, CS_2, Aether und in heifsem Alkohol. Löst sich unzersetzt in heifser, koncentrirter Salpetersäure und in warmem Vitriolöl.

b. ***Biphenylensulfon*** $C_{12}H_8.SO_2$. *B.* Durch Oxydation von Biphenylsulfid $(C_{12}H_9)_2S$ (dargestellt aus Biphenylsulfonsäure $C_{12}H_9.SO_3H$) mit $KMnO_4$, in eisessigsaurer Lösung (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 387). — Blättchen. Schmelzp.: 214—216°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Aether.

Derselbe Körper scheint beim Behandeln eines Gemenges von Biphenylsulfochlorid und Biphenyl mit Chlorcalcium zu entstehen.

Diaminobiphenylensulfon (Benzidinsulfon) $SO_2<\begin{matrix}C_6H_3.NH_2\\C_6H_3.NH_2\end{matrix}$. Siehe Benzidin.

2. Phenole $C_{13}H_{12}O_2$.

1. ***o-Dioxydiphenylmethan, Diphenylolmethan (2)*** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$.

o-Methylendiphenylenoxyd, Xanthen $C_{13}H_{10}O = CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$. *B.* Entsteht, neben Benzol und Diphenyläther $(C_6H_5)_2O$, beim Erhitzen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Chloraluminium (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenyl-

äther und Phenol, beim Destilliren eines Gemenges von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1124). Beim Ueberleiten der Dämpfe von Euxanthon $C_{13}H_8O_4$ oder β-Oxyxanthon (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 72) über erhitzten Zinkstaub (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1399; GRAEBE, EBRARD, *B.* 15, 1678). Beim Behandeln eines Gemenges von (2 Thln.) Phenol und (1 Thl.) o-Kresol mit $AlCl_3$ (GRAEBE, *B.* 16, 862). Beim Glühen von Carbonyldiphenylenoxyd $CO(C_6H_4)_2O$ mit Zinkstaub oder beim Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 280). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100,5°; Siedep.: 300—301° (kor. 315°). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn oder Eisessig. Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Wird von starker Jodwasserstoffsäure bei 180° nicht angegriffen. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 (oder mit CrO_3 und Eisessig), Carbonyldiphenylenoxyd $CO(C_6H_4)_2O$. Giebt, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 130°, ein Chlorid $C_{13}H_8Cl_4$ (?), das mit Wasser in HCl und das Keton $CO(C_6H_4)_2$ zerfällt (W., S.). [Nach RICHTER entsteht hierbei die Verbindung $C_{13}H_9.H_2PO_4$.]

Säure $C_{13}H_{11}PO_4 = C_{13}H_9.H_2PO_4$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von o-Methylendiphenylenoxyd in $POCl_3$ mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, welches, beim Zerlegen mit Eiswasser, die Säure $C_{13}H_{11}PO_4$ erzeugt. Man reinigt dieselbe durch wiederholtes Lösen in kalter Natronlauge, Fällen mit H_2SO_4 und schliesliches Umkrystallisiren aus Alkohol (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 281). — Feine, glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 255—260°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Wird von rauchender Salzsäure nicht zerlegt, zerfällt aber, beim Behandeln mit verdünnter HNO_3, leicht in Phosphorsäure und Carbonyldiphenylenoxyd. — $(NH_4)_2.C_{13}H_9PO_4$ (über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet). Breite Nadeln. — $Ag_2.C_{13}H_9PO_4$. Voluminöser Niederschlag.

Hexabrommethylendiphenylenoxyd $C_{13}H_4Br_6O$. *B.* Entsteht, neben dem Heptabromderivat, beim Uebergiefsen von, in Wasser suspendirtem, o-Methylendiphenylenoxyd mit Brom (SALZMANN, WICHELHAUS, *B.* 10, 1401). — Citronengelbe, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schwärzt sich bei 220—230°, ist aber bei 280° noch nicht geschmolzen.

Heptabrommethylendiphenylenoxyd $C_{13}H_3Br_7O$. Hellgelbe, schiefe Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 136° (W., S.). Löslich in Aether, Benzol, CS_2, Ligroïn, wenig in Alkohol. In $CHCl_3$ u. s. w. leichter löslich als das Hexabromderivat.

o-Diphenylenmethansulfid $C_{13}H_{10}S = CH_2\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle S$. *B.* Beim Durchleiten von Phenyl-o-Tolylsulfid $C_6H_5.S.C_6H_4.CH_3$ durch eine schwachglühende Röhre (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* 263, 14). Bei sechsstündigem Erhitzen auf 170° von 5 Thln. Thioxanton $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle S$ mit 5 ccm HJ (von 50—57%) und 1 Thl. rothem Phosphor (GR., SCH.) — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 128°; Siedep.: 340° bei 730 mm. Sublimirt leicht. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu Benzophenonsulfon $CO(C_6H_4)_2SO_2$ oxydirt.

o-Diphenylenmethansulfon $C_{13}H_{10}SO_2 = CH_2\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenonsulfon mit HJ (und Phosphor) auf 170° (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* 263, 15). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

2. ***p (?)-Dioxydiphenylmethan*** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$. **Dimethyläther** $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(C_6H_4.OCH_3)_2$. *B.* Durch Vermischen einer Lösung von 60 g Anisol $C_6H_5.OCH_3$ und 15 g Methylal in 280 g Eisessig mit einem kalten Gemisch von 36 g Vitriolöl und 280 g Eisessig (TER MEER, *B.* 7, 1200). Nach 24 Stunden neutralisirt man mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Kleine, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Löslich mit rother Farbe in Vitriolöl.

3. ***p-Dioxydiphenylmethan*** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. diphenylmethandisulfonsaurem Kalium $CH_2(C_6H_4.SO_3K)_2$ mit 2 Thln. Kali (BECK, *A.* 194, 318). — Blättchen oder feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 158°. Sublimirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, sehr leicht in Aether, unlöslich in CS_2. Wird, aus der Lösung in Kali, durch CO_2 gefällt. Giebt mit Eisenchlorid, in wässeriger Lösung, eine braungelbe Trübung; auch Bleiacetat bewirkt eine Trübung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in p-Oxybenzoësäure und Phenol. Der Aethyläther wird von CrO_3 zu Diäthoxylbenzophenon $CO.(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ oxydirt. — Das Mononatriumsalz $Na.C_{13}H_{11}O_2$ und Dinatriumsalz $Na_2.C_{13}H_{10}O_2$ lösen sich leicht und mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_{13}H_{10}O_2$. Kleine Krystalle; unbeständig.

Dimethyläther $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3O)_2C_{13}H_{10}$. Blätter. Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: 330—340° (BECK, *A.* 194, 323). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Ist vielleicht identisch mit dem Produkt aus Anisol und Methylal (s. oben).

Diäthyläther $C_{17}H_{20}O_2 = (C_2H_5O)_2.C_{13}H_{10}$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 38—39° (BECK). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{17}H_{16}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{13}H_{10}$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70° (BECK).

Tetrabromdioxydiphenylmethan $C_{13}H_8Br_4O_2 = CH_2(C_6H_2Br_2.OH)_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Dioxydiphenylmethan und Verdunsten bei niederer Temperatur scheidet sich das Additionsprodukt $C_{13}H_8Br_4O_2.HBr$ in gelben Krystallen ab. Dasselbe verliert an der Luft HBr und löst sich in Alkohol unter Bildung von Aethylbromid und Abscheidung von Tetrabromdioxydiphenylmethan (BECK). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 225°. Löslich in Alkohol und Aether.

3. Phenole $C_{14}H_{14}O_2$.

1. ***Dioxybibenzyl*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$ (?). *B.* Entsteht, neben p-Oxybenzoësäure, beim Schmelzen von Bibenzyldisulfonsäure mit Kali bei höherer Temperatur (KADE, *B.* 7, 239). — Blättchen. Schmelzp.: 185°. Sublimirt in Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem.

Dasselbe (?) ***Dioxydibenzyl*** entsteht aus p-Diaminobibenzyl $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$ und salpetriger Säure (HEUMANN, WIERNIK, *B.* 20, 914). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 189°.

Tetrachlor-p-Dioxybibenzyl $C_{14}H_{10}Cl_4O_2 = OH.C_6H_4.CCl_2.CCl_2.C_6H_4.OH$. **Dimethyläther** $C_{16}H_{14}Cl_4O_2 = C_{14}H_8Cl_4(OCH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von p-Tolandioldimethyläther $CH_3O.C_6H_4.C:C.C_6H_4.OCH_3$ in $CHCl_3$ (WIECHELL, *A.* 279, 339). — Würfel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}Cl_4O_2 = C_{14}H_8Cl_4(OC_2H_5)_2$. Schmelzp.: 172° (WIECHELL).

Dioxystilbendimethylätherbromid $C_{16}H_{16}Br_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_4.OCH_3$. a. ***o-β-Derivat.*** *B.* Aus β-o-Dioxystilbendimethyläther und Brom (KOPP, *A.* 277, 358). — Schmilzt bei 198° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

b. ***p-Derivat.*** Krystallpulver (aus $CHCl_3$) (KOPP). Schmelzp.: 145° (WIECHELL, *A.* 279, 341). Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Dibrom-p-Dioxybibenzyldiäthyläther $C_{18}H_{20}Br_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus p-Dioxystilbendiäthyläther und Brom (WIECHELL, *A.* 279, 344). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°.

2. ***3-Dimethylbiphenyldiol (6) (Bikresol) (6)*** $[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. *B.* Durch Schmelzen von 3-Ditolyl-6-Disulfonsäure $[C_6H_3(CH_3).SO_3H]_2$ mit Kali (HELLE, *A.* 270, 366). — Nadeln. Schmelzp.: 143°.

3. ***o-Bikresol, 3-Dimethylbiphenyldiol (4)*** $OH.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Aus o-Tolidin und HNO_2 (GERBER, *B.* 21, 749; HOBBS, *B.* 21, 1067). — Krystallpulver (G.). Grofse Nadeln (aus heifsem Wasser) (H). Schmelzp.: 160—161° (G.); 157° (H.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und in siedendem Benzol. Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Krystallen. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, m-Bitolyl $C_{14}H_{14}$ (STOLLE, *B.* 21, 1096).

Diäthyläther $C_{18}H_{22}O_2 = C_{14}H_{12}O_2(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Tolidin $[NH_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$ (Schmelzp.: 112°) mit salpetriger Säure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 468). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dipropyläther $C_{20}H_{26}O_2 = C_{14}H_{12}O_2(C_3H_7)_2$. Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 115° (HOBBS, *B.* 21, 1068).

Diisoamyläther $C_{20}H_{22}O_2 = C_{14}H_{12}O_2(C_3H_5)_2$. Dicke Nadeln (aus Isoamylalkohol). Schmelzp.: 69° (HOBBS, *B.* 21, 1068). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 131° (HOBBS, *B.* 21, 1067).

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}O_2(C_7H_5O)_2$. *B.* (HOBBS, *B.* 21, 1067). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 185°.

m-Nitro-bi-o-Kresol $C_{14}H_{13}NO_4 = \begin{matrix} CH_3[3].C_6H_2.(NO_2)[6]OH[1] \\ CH_3[3].C_6H_3.(OH)[4] \end{matrix}$. *B.* Aus m-Nitro-o-Tolidin und HNO_2 (LÖWENHERZ, *B.* 25, 1034). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol.

Dinitrobikresol $C_{14}H_{12}N_2O_6$. *B.* Durch Kochen einer wässerigen Lösung von Tetrazoditolylsulfat (dargestellt aus schwefelsaurem o-Tolidin und $NaNO_2$) mit HNO_3 und Fällen mit Wasser (GERBER, *B.* 21, 750; HOBBS, *B.* 21, 1068). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 272—273°. Sublimirt bei etwas höherer Temperatur unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schwer löslich in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig. Leicht löslich in Phenol und Anilin.

Diamino-o-Dioxystilben $C_{14}H_{16}N_2O_2 = \frac{OH.C_6H_4.CH.NH_2}{OH.C_6H_4.CH.NH_2}$. *B.* Durch Erhitzen des zugehörigen Dibenzoylderivates $(OH)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$ mit verdünnter HCl auf 210° (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2404). Man fällt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 180,5°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in kaustischen Alkalien, fast unlöslich in Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Natron, Salicylsäure. — $C_{14}H_{16}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Scheidet sich, bei freiwilligem Verdunsten möglichst säurefreier Lösungen, in orangerothen Tafeln ab. Ueberschüssige Salzsäure bewirkt die gleichzeitige Ausscheidung von Hydrochlorid. — Das Pikrat bildet gelbe, mikroskopische Nadeln, die selbst in kochendem Wasser sehr wenig löslich sind.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_4 = (OH)_2.C_{14}H_{10}.(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Diaminodioxystilben und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2409). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Phenol und in Kalilauge.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{24}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Diaminodioxystilben und Essigsäureanhydrid bei 150°. Entsteht auch beim Erhitzen des Dibenzoylderivates mit Essigsäureanhydrid auf 150° (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2406, 2409). — Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in langen, dünnen Prismen und aus Eisessig in kleinen Prismen, die essigsäurehaltig sind. Schmelzp.: 216—219°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert, mit verdünnter Kalilauge, zunächst das Diacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_4$.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{24}N_2O_4 = (OH)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. Benzil und 1 Thl. Salicylaldehyd (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2403). $2C_7H_6O_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O_4 + 2H_2O$. Das ausgefällte Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, dann in heifsem Phenol gelöst und mit Alkohol gefällt. — Pulver, aus mikroskopischen Platten bestehend. Färbt sich gegen 260° dunkel und schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien; die Lösung zersetzt sich sehr langsam beim Kochen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Salicylsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht zunächst das Diacetylderivat $C_{28}H_{22}(C_2H_3O)_2N_2O_4$ und dann das Tetracetylderivat $(C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}.N_2H_2(C_2H_3O)_2$.

Tetrabenzoylderivat $C_{42}H_{32}N_2O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Diaminodioxystilben oder dem Dibenzoylderivat und Benzoësäureanhydrid bei 150° (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2408). — Mikroskopische Platten (aus Eisessig). chmelzp.: 246—248°.

Diacetyldibenzoylderivat $C_{32}H_{28}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Kochen des Dibenzoylderivates mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2405). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 225—227°. Löst sich in heifser Kalilauge unter Bildung des Dibenzoylderivates.

6-Disulfonsäure $C_{14}H_{14}S_2O_8 = [-C_6H_2(CH_3,OH).SO_3H]_2$. *B.* Aus 2-Tolidindisulfonsäure (6) $[-C_6H_3(CH_3,NH_2).SO_3H]_2$ und HNO_2 (HELLE, *A.* 270, 366). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 3H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 8H_2O$. Tafeln; leicht löslich in Wasser.

Bi-o-Tolyldithiol $C_{14}H_{14}S_2 = \frac{CH_3.C_6H_3.SH}{CH_3.C_6H_3.SH}$. *B.* Man versetzt eine, auf 70—75° erwärmte, Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium tropfenweise mit einer Lösung von Tetrazobitolylsulfat und verseift das abgeschiedene Oel mit alkoholischem Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 215). Man destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und fällt, durch Essigsäure, das Bitolyldithiol. Aus der Lösung lassen sich, durch Fällen mit Bleiessig, weitere Mengen desselben gewinnen. — Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Kali. — Der **Dimethyläther** schmilzt bei 118°.

4. ***Dioxy-o-Benzyltoluol*** (?) $OH.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$ (?). *B.* Beim Behandeln von Diamino-o-Benzyltoluol (Schmelzp.: 59°) mit HNO_2 (GATTERMANN, *B.* 26, 1855). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138—139°.

5. ***p-Diphenylyoläthan (Aethylidendiphenol) (1,1)*** $CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Man lässt auf ein kaltgehaltenes Gemisch von Paraldehyd und etwas überschüssigem Phenol

$SnCl_4$ eintropfen, fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser. Der nicht flüchtige Rückstand wird bei 0—10 mm Druck destillirt, das Destillat erst mit Ligroïn gewaschen, dann in kochendem Benzol gelöst und mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt (FABINYI, *B.* 11, 283). Entsteht auch beim Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch aus (1 Mol.) Acetaldehyd, (2 Mol.) Phenol und Aether (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3009). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Krystallisirt, aus Benzol, in Nadeln von der Formel $2C_{14}H_{14}O_2.C_6H_6$ (?). Schmelzp.: 122°; verkohlt gänzlich bei 230°. Fast unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag. Reducirt, aus verdünnter, ammoniakalischer Silberlösung, beim Erwärmen, Silber unter Spiegelbildung und Entwickelung von Aldehyd (charakteristisch).

Diphenyloldichloräthan $C_{14}H_{12}Cl_2O_2 = CHCl_2.CH(C_6H_4.OH)_2$. **Dimethyläther (Dianisyldichloräthan)** $C_{16}H_{16}Cl_2O_2 = C_{14}H_{10}Cl_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln (bei höchstens 50°) von 250 g Vitriolöl in ein Gemisch aus 90 g Dichloracetal und 120 g Anisol (WIECHELL, *A.* 279, 337). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 113°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Dianisylchloräthylen $C_{14}H_9Cl(OCH_3)_2$.

Diäthyläther $C_{18}H_{20}Cl_2O_2 = C_{14}H_{10}Cl_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol, Dichloracetal und Vitriolöl (WIECHELL, *A.* 279, 341). — Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 72°.

Diphenyloltrichloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. *D.* Ein inniges Gemisch von (2 Mol.) Phenol und (1 Mol.) Chloral wird bei 0° mit dem gleichen Volumen eines Gemisches aus 3 Vol. reinem (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 60) Vitriolöl und 1 Vol. Eisessig übergossen. Sobald das Gemisch sich zu erhitzen anfängt, giefst man es in Wasser, digerirt den gebildeten Niederschlag wiederholt mit heifsem Wasser und krystallisirt ihn aus Benzol + Alkohol um (TER MEER, *B.* 7, 1201). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 298,8 Thle. Fast in jedem Verhältniss löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in Aether, Eisessig, heifsem Benzol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird KCl abgeschieden. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub, Dioxyphenyläthylen $C_{14}H_{10}(OH)_2$.

Dimethyläther (Dianisyltrichloräthan) $C_{16}H_{15}Cl_3O_2 = (CH_3O.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$. *B.* Aus 100 g Anisol, 90 g Chloralhydrat, 100 ccm Eisessig und 200 g Vitriolöl (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 68). — Glasglänzende Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 92°. Mäfsig löslich in Alkohol, leicht in Aether u. s. w. Beim Kochen mit (Alkohol und) Zinkstaub entsteht Dimethoxylstilben $C_2H_2(C_6H_4.OCH_3)_2$.

Diacetat $C_{18}H_{15}Cl_3O_4 = CCl_3.CH(C_6H_4.C_2H_3O_2)_2$. *D.* Durch längeres Kochen von Diphenyloltrichloräthan mit Essigsäureanhydrid (TER MEER). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 138°.

p-Dinitrodiphenyloltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_3N_2O_6 = CCl_3.CH[C_6H_3(NO_2).OH]_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 100 g Diphenyloltrichloräthan in 50 g siedendem Eisessig mit 200 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) und lässt 12 Stunden lang stehen (ELBS, HÖRMANN, *J. pr.* [2] 39, 500; 47, 61). — Kleine, gelbe Tafeln und Prismen (aus Eisessig). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 159°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 1,47 Thle. und bei Siedehitze 4,26 Thle. Mäfsig löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Aceton und Nitrobenzol. — $Na_2.C_{14}H_7Cl_3N_2O_6 + 8H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_{14}H_7Cl_3N_2O_6$. Orangegelbe Blätter. — $Ca.C_{14}H_7Cl_3N_2O_6 + 3^1/_2 H_2O$. Ochergelber Niederschlag.

Diacetat $C_{18}H_{13}Cl_3N_2O_8 = [C_2H_3O.O.C_6H_3(NO_2)]_2.CH.CCl_3$. Blassgelbe Tafeln. Schmelzpunkt: 197° (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 62). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

2,6-Tetranitrodiphenyloltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_3N_4O_{10} = CCl_3.CH[C_6H_2(NO_2)_2.OH]_2$. Man versetzt die gekühlte Lösung von 20 g Dinitrodiphenyloltrichloräthan mit 60 bis 70 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,50—1,52) allmählich mit 20 ccm Vitriolöl und lässt 12 Stunden lang stehen (ELBS). — Schwefelgelbe, breite Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 252°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 0,060 Thle. und bei Siedehitze 0,26 Thle. Schwer löslich in Eisessig. — $Na_2.C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10} + 3^1/_2 H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2.C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10} + H_2O$. Orangegelbe bis rothe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ca.C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10} + 5H_2O$. Gelber Niederschlag. — $Ba.C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10} + 5H_2O$.

2,6-Diaminodiphenyloltrichlorthan $C_{14}H_{13}Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH[C_6H_3(NH_2).OH]_2$. *B.* Bei der Reduktion von Dinitrodiphenyloltrichloräthan, gelöst in Alkohol, mit Sn + HCl (ELBS, HÖRMANN, *J. pr.* [2] 39, 501; 47, 65). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schwärzt sich bei 95°; verkohlt, in der Hitze, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Ligroïn.

4. p-Diphenyloldimethylmethan $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2.C(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 40—50°, im Rohr, von (220 g) Aceton mit (1600 g) Phenol, (1800 ccm) Eisessig und (600 ccm) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (DIANIN, *Ж.* 23, 493). Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und erhitzt das Filtrat noch mehrmals in derselben Weise. — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 151—152°. Löst sich in 2820 Thln. kalten und in 130 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Der Dimethyläther wird von $KMnO_4$ zu Anissäure oxydirt. Beim Schmelzen mit KOH entsteht Isopropylphenol.

Dimethyläther $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_3)_2.C(C_6H_4.OCH_3)_2$. Trimetrische (WULFF, *Ж.* 23, 498) Prismen (aus Aether). Spec. Gew. = 1,1501; Schmelzp.: 60,5°; Siedep.: 371° (DIANIN).

5. Bi-Aethylphenol, Bi-3-Aethylphenyldiol (4) $C_{16}H_{18}O_2 = OH.C_6H_3(C_2H_5).C_6H_3(C_2H_5)OH$. Diäthyläther $C_{20}H_{26}O_2 = C_{16}H_{16}(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diaminodiäthylbiphenyl $NH_2.C_6H_3(C_2H_5).C_6H_3(C_2H_5).NH_2$ mit salpetriger Säure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 475). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 120°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

6. Diphenyloldiäthylmethan, Diäthyl-p-Diphenylolmethan $C_{17}H_{20}O_2 = (C_2H_5)_2.C(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 80—90°, im Rohr, von (63 g) Diäthylketon mit (374 g) Phenol und (70 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (DIANIN, *Ж.* 23, 499). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198—200°. Unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 100° ω-Diäthyl-p-Kresol. Der Dimethyläther wird von $KMnO_4$ zu Anissäure oxydirt.

7. Bipseudocumenol $C_{18}H_{22}O_2 = OH.C_6H(CH_3)_3.C_6H(CH_3)_3.OH$. *B.* Beim Eintragen einer Eisessiglösung von 1 Thl. $K_2Cr_2O_7$ in eine Eisessiglösung von 2 Thln. Pseudocumenol (AUWERS, *B.* 17, 2982; 18, 2659). Durch Behandeln von Pseudocumenol mit Eisenchlorid oder verdünnter Salpetersäure (A., *B.* 18, 2660). Entsteht auch in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von Pseudocumenol (aus Pseudocumidinsulfat und KNO_2) (A.). — Glänzende Nadeln oder kleine, hexagonale Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Aether.

Dimethyläther $C_{20}H_{26}O_2 = C_{18}H_{20}O_2.(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (AUWERS, *B.* 17, 2983; 18, 2659).

Dibromdipseudocumenol $C_{18}H_{20}Br_2O_2$. Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 186—187° (AUWERS, *B.* 18, 2690). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

Tetrabromderivat $C_{18}H_{18}Br_4O_2 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_4Br_4.C_6H_4.OCH_3$ s. S. 1000.

8. Diphenyloldipropylmethan $C_{19}H_{24}O_2 = (C_3H_7)_2.C(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Aus (1 Thl.) Dipropylketon, 4 Thln. Phenol und (1 Thl.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) bei 80—90°, im Rohr (DIANIN, *Ж.* 23, 502). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 155°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Rauchende Salzsäure erzeugt, in der Hitze, p-Heptylphenol.

9. Phenole $C_{20}H_{26}O_2$.

1. ***Diphenylolmethylhexylmethan*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_{13}}\rangle C(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 80—90°, im Rohr, von (20 g) Methylhexylketon, mit (80 g) Phenol und (20 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (DIANIN, *Ж.* 23, 503). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 83,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in siedendem Ligroïn. Beim Schmelzen mit KHO entsteht Methylhexylphenolmethan $CH_3.CH(C_6H_3).C_6H_4.OH$.

2. ***Bithymol*** $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O = OH.C_6H_2(CH_3, C_3H_7).C_6H_2(CH_3, C_3H_7).OH + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Thymol durch neutrale Eisenoxydlösungen (DIANIN, *Ж.* 14, 135). $2C_{10}H_{14}O + Fe_2(SO_4)_3 = C_{20}H_{26}O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4$. — *D.* Ein stets auf 90—95° gehaltenes Gemenge von 1 Thl. Thymol und 16 Thln. Wasser wird, allmählich und unter Umschütteln, abwechselnd mit einer verdünnten, titrirten Lösung von Eisenoxydalaun versetzt und dann mit einer titrirten Sodalösung, welche die frei werdende Schwefelsäure (1 Mol.) genau neutralisirt. Man kühlt hierauf ab, bringt das Thymol, durch einen hineingeworfenen Krystall von Thymol, zum Erstarren und filtrirt. Den Niederschlag befreit

man, durch Destillation mit Wasser, von Thymol und zieht den nichtflüchtigen Rückstand mit Kalilauge aus (hierbei bleibt ein amorpher Körper zurück, der bei der trockenen Destillation Thymol ausgiebt). Die alkalische Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, aus der Lösung mit Wasser gefällt und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 165,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe.

Dasselbe (?) ***Bithymol*** entsteht beim Eintragen von Zinkstaub in kleinen Portionen in eine, mit alkoholischem Kali versetzte, ätherische Lösung von Jodthymol (dargestellt aus Thymol, Natronlauge und Jod) und schliefsliches Kochen des Ganzen auf dem Wasserbade (MESSINGER, PICKERSGILL, *B.* 23, 2761). — Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 160°.

Diacetat $C_{24}H_{30}O_4 = C_{20}H_{24}O_2(C_2H_3O)_2$. Platte Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 113—114° (MESSINGER, PICKERSGILL, *B.* 23, 2763). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

3. ***Bicarvakrol*** $OH.C_6H_2(CH_3,C_3H_7).C_6H_2(CH_3,C_3H_7).OH$. *B.* Bei der Oxydation von Carvakrol durch neutrale Eisenoxydlösung (DIANIN, *Ж.* 14, 141). — *D.* Man verfährt genau wie bei der Darstellung von Bithymol, nur wird der zunächst erhaltene Niederschlag mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand, zur Entfernung des Carvakrols, mit Wasser destillirt. Dann löst man das nichtflüchtige Bicarvakrol in Kalilauge u. s. w. und krystallisirt es schliefslich aus wässerigem Alkohol (1 Vol. Alkohol, 5 Vol. Wasser) um. — Lange, dünne, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

10. Dithymoläthan $C_{22}H_{30}O_2 = CH_3.CH.(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *D.* Man versetzt die Lösung von 50 Thln. Thymol in 10 Thln. Paraldehyd allmählich mit einem Gemisch gleicher Volume $CHCl_3$ und $SnCl_4$, giebt dann Wasser hinzu und destillirt (mit Wasser), bis $CHCl_3$ und Thymol abgetrieben sind. Der Rückstand wird aus Benzol umkrystallisirt (STEINER, *B.* 11, 287). — Kleine Nadeln (aus Benzol), grofse Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in kochendem Ligroïn. Giebt, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Thymochinon.

Diäthyläther $C_{26}H_{38}O_2 = (C_2H_5O)_2.C_{22}H_{28}$. Krystallisirt, aus Alkohol, in kleinen alkoholhaltigen Nadeln, die bei 72° schmelzen und bei 100° den Alkohol verlieren. Es bleibt dann eine dickflüssige Masse, die nach einiger Zeit porzellanartig wird. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Ligroïn (STEINER).

Diacetat $C_{26}H_{34}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{22}H_{28}$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (STEINER). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Ligroïn.

Dithymoltrichloräthan $C_{22}H_{27}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *D.* Durch Vermischen einer Lösung von (2 Mol.) Thymol in (1 Mol.) Chloral mit der 4—5 fachen Menge Vitriolöl, die mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt ist (JAEGER, *B.* 7, 1197). — Krystallisirt (aus Alkohol) in monoklinen Spiefsen, die bei 194° schmelzen (JAEGER, *Soc.* 31, 262) und 1 Mol. Alkohol enthalten. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub, in Dithymoläthan $C_{22}H_{28}(OH)_2$ und Dithymoläthylen $C_{22}H_{26}(OH)_2$ übergeführt.

G. Phenole $C_nH_{2n-16}O_2$.

I. Phenylmethanphenylendiol $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH:C_6H_3(OH)_2$.

m-Nitrophenylmethylresorcinmethan $C_{14}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:C_6H_2(OH).OCH_3$. *B.* Man fügt einige Tropfen Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 3H_2O$) zu einem geschmolzenen Gemisch aus 7 g m-Nitrobenzaldehyd und 6 g Resorcinmonomethyläther (ZENONI, *G.* 22 [2] 302). — Zersetzt sich von 150° an, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$.

Nitrophenyldimethylresorcinmethan $C_{15}H_{13}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:C_6H_2(OCH_3)_2$.

a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Resorcindimethyläther und einigen Tropfen Schwefelsäure (ZENONI, *G.* 22 [2] 299). — Beginnt bei 158—160° sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol, CS_2 und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd u. s. w. (ZENONI). — Gleicht dem m-Nitroderivat.

2. Phenole $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***α-Di-o-Oxystilben.*** *B.* Man erhitzt Salicylaldehyd mit Eisessig und Zinkstaub rasch zum Sieden und erhält die Temperatur längere Zeit bei ca. 120° konstant (HARRIES, *B.* 24, 3178). Wird von den gleichzeitig entstandenen Produkten durch Auflösen in Kalilauge getrennt. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Natron fluorescirt blau. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (KOPP, *A.* 277, 354).

2. ***Diphenyloläthylen (2), β-Di-o-Oxystilben*** $OH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von polymerem Thiosalicylaldehyd (KOPP, *A.* 277, 352). Wird leichter erhalten durch Verseifen des entsprechenden Dibenzoates mit alkoholischer Kalilauge (K.). — Flache Nadeln, die blauviolett fluoresciren. Schmelzp.: 197°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch Destillation theilweise zer-setzt; ein kleiner Theil wandelt sich dabei in α-Dioxystilben um. Aeufserst löslich in Aether und Benzol.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_{14}H_{10}O_2(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Trithiosalicylaldehydmethyläther mit Eisenpulver (K. KOPP, *B.* 25, 601). Man krystallisirt das Destillat wiederholt aus Aether um. — Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in Aether. Fluorescirt blau.

3. ***m-Dioxystilben*** $OH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OH$. **Dimethyläther** $C_{16}H_{16}O_2 = C_{14}H_{10}(OCH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von polymerem Thio-m-Oxybenzaldehydmethyläther mit Eisenpulver (KOPP, *A.* 277, 358). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—100°.

4. ***p-Dioxystilben*** $OH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von Diphenoltrichloräthan $CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$ mit Alkohol und Zinkstaub (TER MEER, *B.* 7, 1202; ELBS, *J. pr.* [2] 47, 66). Siehe auch den Dimethyläther. Aus p-Diaminostilben $NH_2.C_6H_4.C_2H_2.C_6H_4.NH_2$, durch Austausch von NH_2 gegen OH (ELBS, HÖRMANN, *J. pr.* [2] 39, 500). Durch Erhitzen von p-Trithiooxybenzaldehyd oder besser durch Verseifen des entsprechenden Dibenzoates mit alkoholischem Kali (KOPP, *A.* 277, 359). — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Leicht löslich in Aether und heifsem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in CS_2. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen in der Kälte 1,67 Thle. und bei Siedehitze 6,44 Thle. (ELBS). Bei der Oxydation von Dioxystilbendiacetat durch $KMnO_4$ entsteht wesentlich p-Oxybenzoësäure.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 170° von Polythioanisaldehyd (K. KOPP, *B.* 25, 603). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dianisyltrichloräthan mit Zinkstaub und etwas NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 68). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dianisyläthanol $CH_3O.C_6H_4.CH_2:CH(OH).C_6H_4.OCH_3$ mit rauch. HCl (WIECHELL, *A.* 279, 341). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 211°. Sehr schwer löslich.

Diäthyläther $C_{18}H_{20}O_2 = C_{14}H_{10}(OC_2H_5)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 207° (WIECHELL, *A.* 279, 343). Mäfsig löslich in Benzol, schwer in Alkohol u. s. w.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}$. Krystalle. Schmelzp.: 213° (TER MEER). Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Dibromdioxystilben $C_{14}H_{10}Br_2O_2 = OH.C_6H_4.CBr:CBr.C_6H_4.OH$. **Dimethyläther** $C_{16}H_{14}Br_2O_2 = C_{14}H_8Br_2(OCH_3)_2$. *B.* Aus p-Tolandioldimethyläther und Brom (WIECHELL, *A.* 279, 339). — Lange, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197°. Schwer löslich.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}Br_2O_2 = C_{14}H_8Br_2(OC_2H_5)_2$. Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210° (W.).

5. ***1,1-Diphenyloläthylen*** $(OH.C_6H_4)_2.C:CH_2$.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_2:C(C_6H_4.OCH_3)_2$ (?). *B.* Aus Anisol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 22, 1132). — Glänzende Blätter. Schmelzp.: 140°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Diäthyläther $C_{18}H_{20}O_2 = C_{14}H_{10}O_2(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 22, 1132). — Glänzende Blätter. Schmelzp.: 142°.

Dianisylchloräthylen $C_{16}H_{15}ClO_2 = (CH_3O.C_6H_4)_2.C:CHCl$. *B.* Beim Kochen von Dianisylchloräthan $(CH_3O.C_6H_4)_2.CH.CHCl_2$ mit alkoholischem Kali (WIECHELL, *A.* 279, 338). — Bläulich schimmernde Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn.

Diphenäthylchloräthylen $C_{18}H_{19}ClO_2 = (C_2H_5O.C_6H_4)_2.C:CHCl$. *B.* Wie bei Dianisylchloräthylen (WIECHELL). — Glänzende Schüppchen. Schmelzp.: 67°.

3. Diphenylolpropylen $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3.CH:C(C_6H_4.OH)_2$.

Dimethyläther $C_{17}H_{18}O_2 = C_{15}H_{12}O_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von $AlCl_3$ in eine Lösung von Anisol und Propionylchlorid in CS_2 (GATTERMANN, *B.* 22, 1130). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°.

Diäthyläther $C_{19}H_{22}O_2 = C_{15}H_{12}O_2(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 22, 1130). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77°. Der trockne Aether wird durch Bromdampf vorübergehend violett gefärbt.

4. Dithymoläthylen $C_{22}H_{28}O_2 = CH_2:C(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *B.* Entsteht, neben Dithymoläthan, beim Kochen von Dithymoltrichloräthan mit Alkohol und Zinkstaub (JAEGER, *B.* 7, 1198). Das Gemenge beider Phenole wird mit Eisessig behandelt, in welchem Dithymoläthylen löslicher ist; oder man behandelt es mit rothem Blutlaugensalz, dann wird nur Dithymoläthylen oxydirt, und aus dem gebildeten schwer löslichen Chinhydron lässt sich Dithymoläthylen, durch Zinkstaub und Essigsäure, regeneriren. — Krystallnadeln. Schmelzp.: 170—171° (JAEGER, *Soc.* 31, 263). Liefert, bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz, Dithymoläthylenchinhydron und mit rothem Blutlaugensalz und Soda Dithymoläthylenchinon.

Dithymoläthylenchinhydron $C_{44}H_{54}O_4$. *B.* Aus Dithymoläthylen und Dithymoläthylenchinon. — *D.* Man erwärmt eine Lösung von Dithymoläthylen in schwachem Weingeist mit rothem Blutlaugensalz (JAEGER, *B.* 7, 1199; *Soc.* 31, 263). — Feine, grüne Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, aufser in Toluol und Chloroform.

Dithymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2 = CH_2:C\langle{C_{10}H_{12}.O \atop C_{10}H_{12}.O}$. *D.* Man versetzt eine Lösung von Dithymoläthylen in schwachem Alkohol mit wenig Soda (oder Ammoniumcarbonat) und dann mit rothem Blutlaugensalz (JAEGER). — Dunkelrothe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 215°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löst sich nur in $CHCl_3$ leicht auf. Wird von Säuren und Alkalien rasch zersetzt. Wird von SO_2, oder besser von einem Gemenge von Zinkstaub und Essigsäure, leicht in Dithymoläthylen zurückverwandelt. Vermischt man die Lösungen von Dithymoläthylen und Dithymoläthylenchinon, so scheidet sich, beim Abdampfen, Dithymoläthylenchinhydron ab.

H. Phenole $C_nH_{2n-18}O_2$.

I. Phenole $C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8(OH)_2$.

1. ***p-Tolandiol*** $OH.C_6H_4.C:C.C_6H_4.OH$. **Dimethyläther** $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(OCH_3)_2$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 190° von Dianisylchloräthylen $(CH_3O.C_6H_4)_2.C:CHCl$ mit überschüssigem Natriumäthylat (WIECHELL, *A.* 279, 338). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 162° (WIECHELL).

2. *α-**Dioxyanthracen (Chrysazol).*** *B.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit 5 Thln. KOH, bis die dick gewordene Masse sich wieder verflüssigt (LIEBERMANN, *B.* 12, 185). — Gelbe Blätter oder Nadeln. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Ungemein leicht löslich in Alkohol; die gelbe Lösung fluorescirt stark blau. Eisenchlorid oder Brom bewirken in der alkoholischen Lösung eine blaugrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen werden, beim Erwärmen an der Luft, grün. Das Diacetat wird von CrO_3 in Chrysazindiacetat $C_{14}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$ übergeführt.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_8$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol-Eisessig). Schmelzp.: 184° (LIEBERMANN).

3. *β-**Dioxyanthracen (Rufol)*** $OH.C_6H_3.C_2H_2.C_6H_3.OH$. *B.* Beim Schmelzen von β-Anthracendisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1615). — Gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Gleicht sehr dem Chrysazol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. In Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung fluorescirt stark blau. Das Diacetylderivat geht, bei der Oxydation, in Anthrarufin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ über.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8.(C_2H_3O_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 196—198° (L., B.).

4. ***Flavol.*** *B.* Bei starkem Schmelzen von α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit 4—5 Thln. KOH, bis zu intensiver Schwarzfärbung der Masse (SCHÜLER, *B.* 15, 1808). —

Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt bei 260—270° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether mit blauer Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. *D.* Durch Kochen von Flavol mit Alkohol und Salzsäure (Schüler). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Löst sich schwer in kaltem Eisessig mit intensiv blauer Fluorescenz.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. Glänzende Blättchen. Schmelzp: 254—255° (Schüler, *B.* 18, 1809).

5. ***Phenanthrendiol, Dioxyphenanthren.*** *B.* Man kocht 1 Thl. Morphinjodmethylat mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid, bis klare Lösung erfolgt, fällt die (heifse) Lösung durch die theoretische Menge trockenen Silberacetats, kocht, filtrirt und erhitzt das Filtrat, in Röhren, einige Stunden lang auf 180°. Dann destillirt man das meiste Essigsäureanhydrid ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und das zurückbleibende Diacetat $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$ mit alkoholischem NH_3, im Rohr, auf 100° erhitzt. Man koncentrirt die alkoholische Lösung, verdünnt mit Wasser und fällt mit verdünnter H_2SO_4 (O. Fischer, Gerichten, *B.* 19, 792). Entsteht auch beim Einleiten von Salzsäuregas bei 180° in α-Methylmorphimethin (Knorr, *B.* 25, 1147). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 143°. Aeufserst leicht oxydirbar. Löst sich leicht in Alkalien; die Lösung wird rasch grün, dann roth. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens NHO_3, roth.

Methylätheracetat $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3O.C_{14}H_8.O.C_2H_3O$. Schmelzp.: 130° (Knorr, *B.* 27, 1148).

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 159° (Fischer, Gerichten, *B.* 19, 793). Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

6. ***β-Oxyanthranol*** $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)\\ \vdots \\ C(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Man trägt allmählich 5,6 g PbO_2 in die kochende Lösung von 2 g reinem Anthracen in 50 ccm Eisessig ein, destillirt 35—40 ccm Essigsäure ab, wäscht den Rückstand wiederholt mit ausgekochtem Wasser und übergiefst ihn dann mit 70 ccm kochender Natronlauge (von 3%). Die erhaltene Lösung wird in Salzsäure (vom spec. Gew. = 1,12) filtrirt, der gebildete Niederschlag abgesogen und mit ausgekochtem Wasser gewaschen (K. Schulze, *B.* 18, 3037). — Grüngelbliche Nadeln (aus Alkohol). Die Lösung in Alkohol fluorescirt gelbgrün. Oxydirt sich äufserst leicht an der Luft, namentlich in alkalischer Lösung, zu Anthrachinon. Scheidet aus einer Lösung von CuO in Natron sofort Cu_2O ab, unter Schwarzfärbung.

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(OCH_3)_2$. Schwefelgelbe, durchsichtige, quadratische Tafeln. Schmelzp.: 196° (Schulze, *B.* 18, 3038).

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. Gelbe Krystalle (aus Ligroïn) (Sch.).

Dibenzyläther $C_{28}H_{22}O_2 = C_{14}H_8(OC_7H_7)_2$. Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 220° (Schulze, *B.* 18, 3038).

7. ***Hydrophenanthrenchinon*** $\begin{matrix}C_6H_4.C.OH\\ \vdots \quad \ddot{} \\ C_6H_4.C.OH\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ (Graebe, *A.* 167, 146). Eine Lösung von Phenanthrenchinon in wasserhaltigem Aether scheidet, beim Stehen an der Sonne, bald Hydrophenanthrenchinon ab (Klinger, *B.* 19, 1870). $2C_{14}H_8O_2 + (C_2H_5)_2O + H_2O = 2C_{14}H_{10}O_2 + 2CH_3.CHO$. Beim Behandeln von Diphensäurechlorid $C_{12}H_8(COCl)_2$ mit Zn + HCl (Graebe, Aubin, *A.* 247, 268). Siehe das Monoacetat. — Lange, farblose Nadeln. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, oxydirt sich aber in Lösungen, an der Luft, ziemlich rasch, indem zuerst braunschwarzes, krystallinisches Chinhydron und dann Phenanthrenchinon entsteht.

Monoacetat $C_{16}H_{12}O_3 = (OH).C_{14}H_8O.C_2H_3O$. *B.* Bei der Einwirkung von direktem Sonnenlicht auf ein Gemisch von 10 g Phenanthrenchinon und 50 ccm Acetaldehyd (Klinger, *A.* 249, 138). Man schüttelt öfters um, trägt, sobald alles Phenanthrenchinon verschwunden ist, in Ligroïn ein und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ + Benzol um. Bei vierstündigem Kochen von 100 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm Eisessig, 25 g rothem Phosphor und 2,5 ccm HJ (spec. Gew. = 1,9) (Japp, Klingemann, *Soc.* 63, 771). Flache, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 168—170° unter Bräunung. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Aether und Benzol; unlöslich in Wasser. Liefert, bei der Destillation, bei 295—297° schmelzendes **Tetraphenylenfuran** $C_{28}H_{16}O$, das (aus Pseudocumol) in gelben Nadeln krystallisirt, und einen (aus Benzol und Ligroïn) in dunkelrothen Tafeln krystallisirenden Körper $C_{28}H_{18}O_3$, der bei 155° schmilzt (J., Kl.).

Dieser Körper entsteht auch, wenn das Reduktionsprodukt vom Phenanthrenchinon (durch Zinkfeile und alkoholischem HCl) im Vakuum destillirt wird.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Hydrophenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 202° (GRAEBE). Sublimirt schwer. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Benzol. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber mit CrO_3 und Essigsäure Phenanthrenchinon.

Monoisovalerianat $C_{19}H_{18}O_3 = OH.C_{14}H_8O.C_5H_9O$. *B.* Aus 5 g Phenanthrenchinon und 10 g Isovaleraldehyd im direkten Sonnenlicht (KLINGER, *A.* 249, 142). — Flache Nadeln (aus Benzol). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzp.: 149°.

Monobenzoat $C_{21}H_{14}O_3 = OH.C_{14}H_8O.C_7H_5O$. *B.* Aus 5 g Phenanthrenchinon und 10 g Benzaldehyd, im direkten Sonnenlicht (KLINGER, *A.* 249, 143). — Glänzende, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 165°. Schmilzt bei 177—178° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

p-Aminohydrophenanthrenchinon $C_{14}H_{11}NO_2 = NH_2.C_{14}H_7(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Nitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* 18, 1943).

p_2-Diaminohydrophenanthrenchinon $C_{14}H_{12}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_{14}H_4(OH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von p_2-Dinitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl (ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* 18, 1944; KLEEMANN, WENSE, *B.* 18, 2168). — Oxydirt sich sehr leicht zu Diaminophenanthrenchinon. — $C_{14}H_{12}N_2O_2.2HCl + 3H_2O$. Glänzende, lange Nadeln (K., W.).

Tetracetylderivat $C_{22}H_{20}N_2O_6 = (NH.C_2H_3O)_2.C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen des salzsauren Salzes $C_{14}H_{12}N_2O_2.2HCl$ mit (1 Thl.) Natriumacetat und (6 Thln.) Essigsäureanhydrid (KLEEMANN, WENSE). — Feine Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

2. Phenol $C_{16}H_{14}O_2$.

p-Dianisyltetrylen $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Entsteht, neben Anisylisocrotonsäure $CH_3O.C_9H_8.CO_2H$ (s. d.) und Dianisylpentolsäure, beim Erhitzen von Anisaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (POLITIS, *A.* 255, 307). Beim Glühen von Dianisylpentolsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OCH_3$ mit Kalk (POLITIS). — Violett fluorescirende Krystalle (aus Benzol). Schmelzpunkt: 225°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in CS_2. Beim Kochen mit Chamäleonlösung entsteht Anissäure.

Tetrabromid $C_{18}H_{18}Br_4O_2 = CH_3O.C_6H_4(CHBr)_4.C_6H_4.OCH_3$. Krystallpulver (POLITIS). Sehr schwer löslich in CS_2, etwas leichter in $CHCl_3$. Verliert leicht HBr.

3. Phenole $C_{18}H_{18}O_2$.

```
                         CH
                   CH         CH
                   C          CH
                        C
1. Retenhydrochinon  OH.C   |           . B. Eine Lösung von 0,5 g
                     OH.C       C
                      C           C.CH(CH3)2
                   CH3.C          CH
                         CH
```

Retenchinon in 60 ccm Alkohol wird mit einer gesättigten, wässerigen Lösung von SO_2 einige Stunden lang, im Rohr, auf 60—70° erwärmt (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 125). Man fällt den, in einer Kohlensäureatmosphäre filtrirten, Röhreninhalt mit luftfreiem Wasser. — Atlasglänzende Tafeln. Oxydirt sich, beim Erwärmen, sofort zu Retenchinon. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Bleibt Retenhydrochinon unter Wasser stehen, so geht es zunächst in tabakbraunes Retenchinhydron über, das von Alkalien nicht gelöst, aber chromgrün gefärbt wird.

2. ***Phenol*** $\begin{matrix} C_9H_8.OH \\ C_9H_8.OH \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Reduktion einer mit Wasser versetzten ätherischen Lösung von α-Hydrindon mit Natrium (KÖNIG, *A.* 275, 349). — Schmilzt gegen 104°.

I. Phenole $C_nH_{2n-20}O_2$.

Phenole $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***Hydrochinon*** $C_{16}H_{10}(OH)_2$ s. das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$.

2. *α-**Phenylen-α-Naphtylenoxyd*** $C_{16}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Phenol und 1 Thl. α-Naphtol mit 4 Thln. PbO (ARX, *A.* 209, 141). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 178°. Sublimirt bei 280° und destillirt oberhalb 360°. Leicht löslich in heifsem Chloroform, Benzol, CS_2 und Aether, schwer in Alkohol und Eisessig. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub nicht reducirt. Löst sich in warmem Vitriolöl mit grüner Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpersäure roth wird. Wird von Chromsäure in eine Verbindung $C_{16}H_8O_3$ (s. u.) übergeführt. PCl_5 wirkt substituirend.

Pikrat $C_{16}H_{10}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 165°. Ziemlich leicht löslich in Benzol; wird von Alkohol zerlegt.

Dichlorphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Cl_2O$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Phenylennaphtylenoxyd oder durch Erhitzen desselben mit PCl_5 (ARX). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245°. Aeufserst wenig löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Dibromphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Br_2O$. Weifse Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 284° (ARX). Löslich in viel Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Wird von Natronlauge nicht angegriffen.

Dinitrophenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8(NO_2)_2O$. *D.* Durch Behandeln einer eisessigsauren Lösung von $C_{16}H_{10}O$ mit Salpetersäure (ARX). — Krystallisirt schwer. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Aether, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

Tetrasulfonsäure $C_{16}H_6O(HSO_3)_4$. *D.* Durch Erwärmen von $C_{16}H_{10}O$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (ARX). — Die freie Säure bildet weifse Krystallblättchen. — $Ba_2.C_{16}H_6S_4O_{13} + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Dioxyd (Phenylennaphtylenoxydchinon) $C_{16}H_8O_3 = \langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_4O_2 \end{matrix} \rangle O$ (?). *D.* Durch Behandeln von α-Phenylennaphtylenoxyd mit CrO_3 und Essigsäure (ARX). — Krystallisirt schwer in röthlichgelben Prismen (aus Benzol und Alkohol). Schmelzp.: 140°. Löslich in Vitriolöl mit grüner Fluorescenz. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Aether. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt.

3. *β-**Phenylennaphtylenoxyd*** $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \rangle O$. *B.* Entsteht, neben viel β-Naphtylenoxyd, beim Erhitzen von β-Naphtol mit überschüssigem Phenol und PbO (ARX). Beim Glühen von Phenylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3$ (aus Phenylnaphtylcarbazol $C_{10}H_{11}N$) mit Zinkstaub (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 15). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 296° (ARX); 300° (G., K.). Leicht löslich in Toluol, schwieriger in Eisessig, sehr wenig löslich in heifsem Alkohol oder Aether. Löst sich in warmem Vitriolöl mit rosenrother Farbe, die allmählich in blau übergeht. Auf Wasserzusatz wird dann eine orangeroth fluorescirende Lösung erhalten.

2. Phenol $C_{17}H_{14}O_2$.

β-**Phenylennaphtylenmethanoxyd** $C_{17}H_{12}O = CH_2\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \rangle O$. *B.* Beim Glühen von β-Phenonaphtoxanthon $C_6H_4\langle \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} \rangle C_{10}H_6$ mit Zinkstaub (PHOMINA, *A.* 257, 89). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol.

K. Phenole $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Hydropyrenchinon $C_{16}H_{10}O_2 = C_{16}H_8(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 5,5 g Pyrenchinon mit 11 g Zinkstaub und 40 g Ammoniak, verdünnt mit dem 5fachen Volumen Wasser (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 320). Die Lösung wird, bei Luftabschluss, in verdünnte HCl filtrirt und der entstandene Niederschlag, bei Luftabschluss, in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. — Hellgelbe, krystallinische Masse. Geht sehr leicht in Pyrenchinon über; schon beim Schütteln der Lösungen mit Luft.

Diacetat $C_{20}H_{14}O_4 = C_{16}H_8(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Aus Hydropyrenchinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GOLDSCHMIEDT). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 166—167°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. Phenole $C_{19}H_{16}O_2$.

1. ***m-Dioxytriphenylmethan*** $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$. **p-Nitrophenyl-m-Dianisidinmethan** $C_{21}H_{21}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(NH_2).OCH_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Nitrobenzaldehyd mit m-Anisidin $NH_2.C_6H_4.OCH_3$ (KOCK, *B.* 20, 1565). — Gelbbraune Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 189°.

2. ***4,4¹-Dioxytriphenylmethan*** $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzaurin $C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OH)_2$ mit Zink und Salzsäure (DOEBNER, *A.* 217, 230). Beim Behandeln von Diaminotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ mit wässeriger salpetriger Säure (O. FISCHER, *A.* 206, 153). Beim Eintröpfeln von (4—5 ccm) Schwefelsäure (4 Vol. Vitriolöl, 1 Vol. H_2O) in ein Gemisch von (10 g) Benzaldehyd und (17,8 g) Phenol (RUSSANOW, *B.* 22, 1944). — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser und in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Wird von $K_2Cr_2O_7$, in essigsaurer Lösung, sehr unvollständig in Benzaurin zurückverwandelt.

Diacetat $C_{23}H_{20}O_4 = C_6H_5.CH(C_6H_4O.C_2H_3O)_2$. Rhombische Täfelchen (aus wässerigem Aceton). Schmelzp.: 109—111° (RUSSANOW).

Dibenzoat $C_{33}H_{24}O_4 = C_6H_5.CH.(C_6H_4O.C_7H_5O)_2$. Mikroskopische, rhombische Tafeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 129—130° (RUSSANOW). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether u. s. w.

m-Nitrodioxytriphenylmethan $C_{19}H_{15}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 2H_2O$) in ein zusammengeschmolzenes Gemisch aus 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Phenol (VARDA, ZENONI, *G.* 21, 175). — Amorph. Schmelzp.: 59—60°. Unlöslich in CS_2.

Dinitrodioxytriphenylmethan $C_{19}H_{14}N_2O_6 = C_{19}H_{14}O_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (3 g) Dioxytriphenylmethan in (15 g) Eisessig mit einem Gemisch von (3 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und (3 g) Eisessig (RUSSANOW, *B.* 22, 1946). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°.

Tetramethyldiaminodioxytriphenylmethan-Methyläther $C_{24}H_{28}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_3(OH).OCH_3$. *B.* Man setzt einer warmen Lösung von Vanillin in überschüssigem Dimethylanilin langsam $ZnCl_2$ zu, erwärmt 15—20 Stunden lang auf dem Wasserbade und dann 2—3 Stunden auf 105—110°. Das Produkt destillirt man mit Wasser und schüttelt den nicht flüchtigen Rückstand mit Aether aus (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1895). — Krystalle. Schmilzt bei 135—136° zu einer rothen Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Aether.

p-Nitrodiaminodioxytriphenylmethan-Dimethyläther $C_{21}H_{21}N_3O_4 = [NH_2.C_6H_3(OCH_3)]_2.CH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd, o-Anisidinsulfat und $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *B.* 15, 680). — *D.* wie bei p-Nitrodiaminotriphenylmethan. Wird aus den Salzen, durch Alkalien, in gelben Flocken gefällt, die sich nach einigem Stehen in harte Körper umwandeln. Schmilzt in kochendem Wasser zu einem rothbraunen Oel. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit Chloranil und etwas Essigsäure erwärmt, so entsteht ein gelbgrüner Farbstoff; giebt man zur Lösung etwas Zinkstaub und Essigsäure, so wird die Lösung rothviolett (Bildung von Rosanisidin), und endlich wird Leukanisidin gebildet.

Verbindung mit Benzol $C_{21}H_{21}N_3O_4 + C_6H_6$. Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 107—108° (FISCHER). Sehr schwer löslich in Ligroïn.

Triaminodioxytriphenylmethan-Dimethyläther (Leukanisidin) $C_{21}H_{23}N_3O_2 = [NH_2.C_6H_3(OCH_3)]_2.CH.C_6H_4(NH_2)$. *B.* Durch Behandeln von p-Nitrodiaminodioxytriphenylmethandimethyläther mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure (O. FISCHER). — Plättchen oder kleine Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. — Das salzsaure Salz ist in koncentrirter Salzsäure leicht löslich (Unterschied von den Leukanilinen). — Das Platindoppelsalz ist ein gelber Niederschlag, ziemlich schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

3. Dioxydimethyltriphenylmethan $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH[C_6H_3(OH).CH_3]_2$.

B. Durch Kochen von Dioxydimethyltriphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)[C_6H_3(CH_3).OH]_2$ mit wässeriger,

schwefliger Säure (SCHRÖTER, *A.* 257, 70). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Oxydirt sich allmählich an der Luft.

Dibromderivat $C_{21}H_{18}Br_2O_2$. Gelbrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 130° (SCHRÖTER). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Aether.

Dinitroderivat $C_{21}H_{18}N_2O_6 = C_{21}H_{18}(NO_2)_2O_2$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (SCHRÖTER). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Aether.

Diacetylderivat $C_{25}H_{24}O_4 = C_{21}H_{18}O_2(C_2H_3O)_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (SCHRÖTER). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

m-Nitrophenyldi-o-Kresolmethan $C_{21}H_{19}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. *B.* Aus 4,3 g o-Kresol mit 3,2 g m-Nitrobenzaldehyd und etwas Schwefelsäure ($H_2SO_4 + H_2O$) (SIBONI, *G.* 21 [2] 344). — Zimmtbraun.

4. Phenyldithymolmethan $C_{27}H_{32}O_2 = C_6H_5.CH.(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *B.* Beim allmählichen Versetzen eines Gemisches von (20 g) Benzaldehyd und (2 Mol.) Thymol mit (10 ccm) Schwefelsäure (4 Vol. Vitriolöl, 1 Vol. H_2O) (RUSSANOW, *B.* 22, 1947). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165,5—166,5°. Krystallisirt aus Alkohol oder aus Benzol mit 1 Mol. Alkohol, resp. $^1/_2$ Mol. Benzol. Leicht löslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Essigsäure.

Diacetat $C_{31}H_{36}O_4 = C_{27}H_{30}O_2(C_2H_3O)_2$. Glänzende, rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, Essigsäure und Benzol.

L. Phenol $C_nH_{2n-24}O_2$.

Aminochrysohydrochinon $C_{18}H_{13}NO_2 = NH_2.C_{18}H_9(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Nitrochrysochinon mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (und Phosphor) (ABEGG, *B.* 24, 953). — $C_{18}H_{13}NO_2.HJ$. Gelbe Krystalle. Unbeständig.

M. Phenole $C_nH_{2n-26}O_2$.

I. Phenole $C_{20}H_{14}O_2$.

1. ***α-Binaphtol*** $OH.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. *B.* Bei der Oxydation von α-Naphtol durch Eisenchlorid (DIANIN, *Ж.* 6, 183). — *D.* Man lässt eine kochend gesättigte, wässerige Lösung von α-Naphtol erkalten und giebt dann allmählich Eisenchloridlösung hinzu, bis der entstandene Niederschlag hell violettroth erscheint. Dann wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht, hierauf 2—3mal mit Benzol ausgekocht und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. — Silberglänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 300°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirbar, zerfällt aber bei der Destillation unter Abscheidung von α-Naphtol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung und einen ebenso gefärbten Niederschlag.

Dimethyläther $C_{22}H_{18}O_2 = C_{20}H_{12}(OCH_3)_2$. Glänzende Tafeln (aus einem Gemisch von 2 Thln. Benzol und 1 Thl. absolutem Alkohol). Schmelzp.: 251° (OSTERMAYER, ROSENHEK, *B.* 17, 2453).

Diäthyläther $C_{24}H_{22}O_2 = C_{20}H_{12}(OC_2H_5)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol und absolutem Alkohol). Schmelzp.: 211° (O., R., *B.* 17, 2453).

2. ***β-Binaphtol*** $OH.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Behandeln von β-Naphtol mit Eisenchloridlösung (DIANIN, *Ж.* 6, 187). Beim Erhitzen von β-Naphtolmonosulfid oder β-Naphtoldisulfid (ONUFROWICZ, *B.* 23, 3368) mit Kupferpulver auf 230—240° (ONUFROWICZ, *B.* 21, 3562). — *D.* Die Lösung von 100 Thln. β-Naphtol in viel Aether wird nach und nach mit 160 Thln. wasserfreiem Eisenchlorid versetzt, wobei lebhafte Erwärmung eintritt. Man kocht dann noch, am Kühler, bis das meiste Naphtol oxydirt ist. (Zur Prüfung wird etwas der ätherischen Lösung mit dem mehrfachen Volumen salzsäurehaltigen Wassers versetzt und der Aether verdunstet. Es scheidet sich dann das Dinaphtol ölig ab, während beim Erkalten β-Naphtol auskrystallisirt). Man destillirt hierauf den Aether ab, giebt zum Rückstande Wasser und $CaCO_3$ und übersättigt endlich mit Natronlauge. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 gefällt. Das ausgeschiedene Dinaphtol wäscht man mit kochendem Wasser oder mit kochendem Ligroïn und krystallisirt es aus Benzol um (WALDER, *B.* 15, 2166). — Flache Nadeln (aus Alko-

hol); grofse, schiefe Prismen (aus CS_2 und Alkohol). Schmelzp.: 216° (kor.: 218°). Entwickelt bei der trockenen Destillation β-Naphtol. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether, schwer in $CHCl_3$. Liefert mit $KMnO_4$ o-β-Oxynaphtoylbenzoësäure $C_{18}H_{12}O_4$. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach grünliche Färbung, die beim Erhitzen lebhaft roth und zuletzt braun wird. Liefert mit Zinkstaub αα-Binaphtyl (WALDER). Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 320° entsteht Dinaphtylcarbazol $C_{20}H_{13}N$.

Pikrat $C_{20}H_{14}O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelblichweifse Spiefse. Schmelzp.: 174° (WALDER). In Benzol leichter löslich als Binaphtol. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Dimethyläther $C_{22}H_{18}O_2 = C_{20}H_{12}(OCH_3)_2$. Doppelpyramiden (aus Benzol + absol. Alkohol). Schmelzp: 190° (OSTERMAYER, ROSENHEK, *B.* 17, 2454).

Diäthyläther $C_{24}H_{22}O_2 = C_{20}H_{12}(OC_2H_5)_2$. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 90° (O., H., *B.* 17, 2455).

3. ***Binaphtol.*** *B.* Entsteht, neben Oxynaphtoësäure und β-Naphtol, beim Schmelzen von 1 Thl. β-Naphtolaldehyd $OH.C_{10}H_6.CHO$ mit 6 Thln. Aetzkali (G. KAUFFMANN, *B.* 15, 807). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, unlöslich in kalter Sodalösung (Trennung von Oxynaphtoësäure). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

α-Dinaphtylenoxyd $C_{20}H_{12}O = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \Big> O$. *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. α-Naphtol mit 3 Thln. PbO (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 134). Entsteht, neben Naphtalin und α-Naphtol, bei der trockenen Destillation von α-Calciumnaphtylat $Ca(OC_{10}H_7)_2$ (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1121). Bei längerem Kochen von α-Naphtol an der Luft (MERZ, WEITH, *B.* 14, 195). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 182—182,5° (M., W.); 184° (KNECHT, UNZEITIG). Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Wird von Zinkstaub und HJ nicht angegriffen. PCl_5 wirkt substituirend.

Pikrat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 173° (MERZ, WEITH); 171° (KNECHT, UNZEITIG). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Dichlordinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Cl_2O$. *D.* Durch Behandeln von Dinaphtylenoxyd mit 4—5 Thln. PCl_5 (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 136). — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Br_2O$. *D.* Durch Versetzen der Lösung von $C_{20}H_{12}O$ in CS_2 mit Brom (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 137). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 287° Schwer löslich in Benzol und Eisessig.

Dinitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. *D.* Durch Erwärmen der Lösung von $C_{20}H_{12}O$ in 12 Thln. Eisessig mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) auf 100° (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 137). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 270°.

Tetrasulfonsäure $C_{20}H_8O(HSO_3)_4$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. $C_{20}H_{12}O$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 138). — Die freie Säure ist krystallinisch. — $Ba_2.C_{20}H_8S_4O_{13} + 2H_2O$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser; die Lösung hat eine blaue Fluorescenz.

2,6-(β)-Dinaphtylenoxyd $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \Big> O$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Bleioxyd (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 138). Entsteht, neben Naphtalin und β-Naphtol, bei der Destillation von β-Calciumnaphtylat $Ca(OC_{10}H_7)_2$ (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1122). Bei längerem Kochen von β-Naphtol an der Luft (MERZ, WEITH, *B.* 14, 200). Beim Erhitzen von 2,6-naphtolsulfonsaurem Natrium auf Dunkelrothgluth (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 59, 1096). — *D.* Man erhitzt in einer fast senkrecht nach unten gerichteten Retorte ein inniges Gemenge von 1 Thl. P_2O_5 und 3 Thln. β-Naphtol. Das Destillat wird in kaltem Aether gelöst und der gelöste Antheil aus kochendem Alkohol umkrystallisirt (DIANIN, *Ж.* 14, 132). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 161° (M., W.); 158° (K., U.). Destillirt unzersetzt. Spärlich löslich in kochendem Weingeist; nicht erheblich löslich in kaltem Eisessig und Benzol, leicht in Aether. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit rosenrother Farbe (α-Dinaphtylenoxyd ist darin unlöslich), die beim Erwärmen rothviolett und dann dunkelblau wird. Auf Wasserzusatz liefert die blaue Lösung eine orangerothe, stark fluorescirende Flüssigkeit. Sehr beständig; wird durch Kochen mit starken Säuren oder durch Schmelzen mit Kali nicht verändert.

Pikrat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Zinnoberrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Weniger beständig als das Pikrat des α-Dinaphtylenoxyds (K., U.).

Dichlordinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Cl_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtylenoxyd. — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 245° (K., U.). Beim Erwärmen mit Vitriolöl und etwas HNO_3 tritt eine tiefgrüne Färbung ein, die bei längerem Erhitzen roth wird und schliefslich fast ganz verschwindet.

Dibromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Br_2O$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Krystallisirt, aus Thiophen, mit (1 Mol.) C_4H_4S (LIEBERMANN, *B.* 26, 853). Schmelzp.: 247° (K., U.). Löst sich in kaltem Vitriolöl, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, mit lichtgrüner Farbe, die blau, rothviolett und endlich kirschroth wird.

Tetrabromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_8Br_4O$. Nadeln (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 59, 1100).

Mononitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{11}(NO_2)O$. *B.* Aus β-Dinaphtylenoxyd, gelöst in Eisessig und koncentrirter HNO_3, in der Kälte (HODGKINSON, LIMPACH). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 185°.

Dinitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. Orangerothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 221° (K., U). Löslich in Vitriolöl mit dunkelgrauer Farbe.

Tetranitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_8(NO_2)_4O$. *B.* Beim Aufkochen des Mononitroderivates mit koncentrirter HNO_3 (HODGKINSON, LIMPACH). — Beginnt gegen 250° zu schmelzen, unter Zersetzung.

Tetrasulfonsäure $C_{20}H_{12}S_4O_{13} = (SO_3H)_2.\overset{|—O—|}{C_{10}H_4.C_{10}H_4}(SO_3H)_2$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. β-Dinaphtylenoxyd mit 5 Thln. H_2SO_4 auf 100° (KNECHT, UNZEITIG). Entsteht auch beim Erhitzen von β-Naphtol mit Schwefelsäure auf 150° (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 59, 1098). — $Ba_2.C_{20}H_8S_4O_{13} + 2H_2O$ Schuppen, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösung fluorescirt stark blauviolett (KN., U.). Krystallisirt, in der Kälte, auch mit $10H_2O$ (H., L.).

Isonaphtylenoxyd $(C_{10}H_6)_2O$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 1 Thl. β-Naphtol mit 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 270° (WALDER, *B.* 15, 2171). — Blassgelbliche, flache Nadeln, mit grünlicher Fluorescenz. Schmelzp.: 157°. Reichlich löslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton; wenig in Weingeist. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe, die allmählich braun wird. — Pikrat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Glänzende, kleine Nadeln. Schmelzp.: 135° (WALDER). Schwer löslich in kaltem Benzol, reichlich in heifsem.

2. Methylendi-β-Naphtol, β-Dinaphtyltolmethan $C_{21}H_{16}O_2 = CH_2(C_{10}H_6.OH)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Naphtol, gelöst in Eisessig, mit Formaldehyd (HOSAEUS, *B.* 25, 3214; ABEL, *B.* 25, 3478; WOLFF, *B.* 26, 84). Das Natriumsalz entsteht beim Stehen von β-Naphtol mit (1 Mol.) Formaldehydlösung (von 40%) und (1 Mol.) verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* 27, 2412). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 194°. Leicht löslich in Holzgeist, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Liefert mit Brom (und Natronlauge) Diketodinaphtylmethan $C_{21}H_{14}O_2$. — $Na.C_{21}H_{15}O_2$. Schmelzp.: 132° (M.). — Das Pikrat schmilzt bei 178—179° (A.).

Diacetat $C_{25}H_{20}O_4 = CH_2(C_{10}H_6O.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 214° (HOSAEUS); 211° (W.). Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Benzol (A.).

Anhydrid (**Methylendi-β-Naphtylenoxyd**, $C_{21}H_{14}O = CH_2\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$.

a. ***Dinaphtoxanthen.*** *B.* Beim Erhitzen von 20 g Dioxy-β-Dinaphtylmethan mit 250 g Toluol und 5,4 g $POCl_3$ auf 110° (WOLFF). — Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 199°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Toluol. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt gelbgrün.

b. ***Isoderivat.*** *B.* Beim Behandeln von β-Dinaphtylenketonoxyd $CO\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$ mit Zink und Eisessig, mit Zinkstaub und NH_3, mit Natriumamalgam und Weingeist oder mit HJ (bei 160°) (CLAUS, RUPPEL, *J. pr.* [2] 41, 52). — Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w.

Diketodinaphtylmethan $C_{21}H_{14}O_2 = CH_2\langle{}^{C_{10}H_6.O}_{C_{10}H_6.O}$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Methylendi-β-Naphtol in Natronlauge mit Chlorwasser, Bromwasser oder Jod (ABEL, *B.* 25, 3482). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn. Unlöslich in Natronlauge. Wird durch Zinkstaub (und Eisessig) in Methylendi-β-Naphtol übergeführt. $NH_3O.HCl$ erzeugt das Oxim $C_{21}H_{15}NO$.

Oxim $C_{21}H_{13}NO = CH\langle{C_{10}H_6.N \atop C_{10}H_6.O}\rangle$. *B.* Aus Diketodinaphtylmethan, gelöst in Alkohol und überschüssigem $NH_3O.HCl$ (ABEL). — Gelbe Nädelchen. Aeufserst schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w., unlöslich in Kalilauge.

Methylendinitrosodi-β-Naphtol $C_{21}H_{14}N_2O_4 = CH_2[C_{10}H_5(NO).OH]_2$. *B.* Man versetzt eine siedende alkoholische Lösung von 10 Thln. Methylendi-β-Naphtol und 10 Thln. $ZnCl_2$ mit einer koncentrirten Lösung von 6 Thln. $NaNO_2$ (ABEL). Das ausgeschiedene Zinksalz digerirt man mit Natronlauge und zersetzt die alkalische Lösung durch HCl. — Braune, glänzende Blättchen aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Wird aus der grünen Lösung in Natronlauge durch HCl in gelben, wasserhaltigen Nädelchen gefällt.

3. Aethylidendinaphtol $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3.CH(C_{10}H_6.OH)_2$.

a. *α-Derivat.*

Chloraldi-α-Naphtol $C_{22}H_{15}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_{10}H_6.OH)_2$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von (8,7 g) α-Naphtol und (5 g) Chloralhydrat in (15 g) Eisessig mit 1 ccm eines Gemisches aus gleichen Vol. Vitriolöl und Eisessig auf dem Wasserbade (RUSSANOW, *Ж.* 23, 219). — Kleine Nadeln. Verkohlt, ohne zu schmelzen, gegen 200°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Anhydrid (**Trichloräthylidennaphtylenoxyd, Di-α-Naphtylenoxydtrichloräthan**) $C_{22}H_{13}Cl_3O = CCl_3.CH\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle O$. *B.* Wie das entsprechende β-Naphtylderivat (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 68). — Prismen (aus Xylol). Schmilzt, nicht ganz unzersetzt, bei 238 bis 239°.

Diäthyläther $C_{26}H_{23}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$. *B.* Aus 115 g α-Naphtyläthyläther, 60 g Chloralhydrat, 80 ccm Eisessig und 70 ccm Vitriolöl (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 69). — Blättchen oder glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 198—200°. Mäfsig löslich in Eisessig, schwer in Aceton, sehr schwer in Ligroïn. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 0,118 Thle. und bei Siedehitze 0,538 Thle.

b. *β-Derivat.*

Anhydrid (**Aethyliden-β-Dinaphtyloxyd**) $C_{22}H_{16}O = CH_3.CH\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle O$. *B.* Durch Erhitzen von Paraldehyd mit β-Naphtol und Eisessig auf 200° (CLAISEN, *A.* 237, 270). — Glänzende, kurze Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 1,02 Thle. und bei Siedehitze 1,70 Thle. (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 79). Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwer in anderen Lösungsmitteln. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Dinaphtylenketonoxyd $CO(C_{10}H_6)_2O$ oxydirt.

Diacetylderivat $C_{26}H_{19}Cl_3O_4 = C_{22}H_{13}Cl_3(C_2H_3O_2)_2$. Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 176° (RUSSANOW). Unlöslich in Alkohol.

Trichloräthylidendi-β-Naphtol $C_{22}H_{15}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_{10}H_6.OH)_2$. **Diäthyläther** $C_{26}H_{23}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$. *B.* Bei 2stündigem Stehen von 115 g β-Naphtyläthyläther mit 60 g Chlorhydrat, 90 ccm Eisessig und 160 ccm Vitriolöl (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 75). — Prismen oder glänzende, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 206°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn.

Chloraldi-β-Naphtolanhydrid $C_{22}H_{13}Cl_3O = CCl_3.CH(C_{10}H_6)_2O$. *B.* Man giefst, unter beständigem Rühren, (20 ccm) Vitriolöl in eine Lösung von (17,4 g) β-Naphtol und (10 g) Chloralhydrat in (15 g) Eisessig (RUSSANOW, *Ж.* 23, 221; ELBS, *J. pr.* [2] 47, 66). Man wäscht das ausgeschiedene Harz nacheinander mit Wasser, Essigäther und Alkohol. — Lange Nadeln (aus Eisessig); Täfelchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 236° (R.); bei 241° (E.). 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 0,047 Thle. und bei Siedehitze 0,46 Thle. (E.). Schwer löslich in Eisessig, leicht in heifsem $CHCl_3$. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entsteht Aethyliden-β-Dinaphtylenoxyd.

Körper $C_{22}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht, neben Chloraldi-β-Naphtolanhydrid, beim Erwärmen einer Lösung von (8,7 g) β-Naphtol und (5 g) Chloralhydrat in (15 g) Eisessig mit (1 ccm) Vitriolöl (RUSSANOW, *Ж.* 23, 220). Man unterbricht das Erwärmen, sobald sich Salzsäuredämpfe zu entwickeln beginnen. Beim Erkalten scheidet sich Chloraldinaphtolanhydrid aus. Man filtrirt und fällt das Filtrat mit Alkohol. — Silberglänzende Blättchen (aus Essigäther + verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210°.

4. Phenol $C_{27}H_{28}O_2$.

m-Nitrophenyldianetholmethan $C_{27}H_{27}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(C_3H_5).OCH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von m-Nitrobenzaldehyd mit 2 Mol. Anethol (oder Photoanethol) und Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 2H_2O$) auf 130° (VARDA, *G.* 21, 186). — Hellgelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 165—170°. Unlöslich in Alkohol. Nicht sublimirbar.

N. Phenole $C_nH_{2n-28}O_2$.

I. Phenole $C_{22}H_{16}O_2$.

1. *α-Dioxydinaphtostilben* $OH.C_{10}H_6.CH:CH.C_{10}H_6.OH$. Diäthyläther $C_{26}H_{24}O_2 = C_{22}H_{14}(O.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 15—18stündigem Kochen von 40 g Trichloräthylidendi-α-Naphtyldiäthyläther $CCl_3.CH(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$ mit 300—400 ccm Alkohol (von 90—95%), 50 ccm gesättigtem, alkoholischem NH_3, 2—3 ccm koncentrirter Kupferoxydammoniaklösung und 50 g Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 71).

a. Labile Form. Nadeln (aus heifsem Eisessig). Geht, bei 160—170°, in die stabile Form über. Fluorescirt blau.

b. Stabile Form. Schwefelgelbe Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 185—186°. Siedet unzersetzt. 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen, in der Kälte, 0,029 Thle. und bei Siedehitze 0,113 Thle. Schwer löslich in Aether, mäfsig in Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Geht, beim Lösen in siedendem Eisessig, in die labile Form über.

Pikrat $C_{26}H_{24}O_2 + 2C_6H_3N_3O_7$. Braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236 bis 238° (ELBS). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

2. *β-Dioxydinaphtostilben* $OH.C_{10}H_6.CH:CH.C_{10}H_6.OH$. Diäthyläther $C_{26}H_{24}O_2 = C_{22}H_{14}(O.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Trichloräthylidendi-β-Naphtyldiäthyläther mit Alkohol, etwas NH_3 und Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 76). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol. Die Lösungen fluoresciren blauviolett.

2. α-Oxydinaphtylendimethylmethan $C_{23}H_{18}O = (CH_3)_2C\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle O$. *B.* Ein Gemisch aus 1 Mol. Aceton, 2 Mol. α-Naphtol, Eisessig und HCl (spec. Gew. = 1,19) wird, in verstöpseltem Gefäfse, einige Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt (DIANIN, *Ж.* 23, 603). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in Alkohol.

O. Phenole $C_nH_{2n-30}O_2$.

I. Dioxytetraphenyläthan $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2.CH.CH(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 10 g Phenol, gelöst in 40 ccm mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig, mit 12 g Diphenylvinyläthyläther $(C_6H_5)_2.C:CH.OC_2H_5$ (BUTTENBERG, *A.* 279, 331). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 230—232°.

Diacetat $C_{30}H_{26}O_4 = C_{26}H_{20}(C_2H_3O_2)_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (BUTTENBERG).

2. Dioxydiphenyldibenzylmethan $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5.CH_2)_2.C(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Man schmilzt (1 Mol.) Dibenzylketon mit (2 Mol.) Phenol, fügt darauf etwas Vitriolöl hinzu, lässt 24 Stunden stehen und gieſst dann in Wasser (BOGDANOWSKY, *B.* 25, 1274). — Krystallisirt, aus Benzol, in benzolhaltigen Tafeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. Dithymoldiphenyläthan $C_{34}H_{38}O_2 = (C_6H_5)_2.CH.CH[C_6H_2(CH_3, C_3H_7).OH]_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 7,5 g Thymol mit 5 g Diphenylvinyläthyläther $(C_6H_5)_2.C:CH.OC_2H_5$ und 10 ccm Eisessig (mit Salzsäuregas gesättigt) (BUTTENBERG, *A.* 279, 332). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°.

Diacetat $C_{38}H_{42}O_4 = C_{34}H_{36}(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (BUTTENBERG).

P. Phenole $C_nH_{2n-32}O_2$.

Phenol $C_{25}H_{18}O_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle C(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 115—120° von 5 g Diphenylenketon ${C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle CO$ mit 7,5 g Phenol und 10 ccm $SnCl_4$ (GRAEBE, AUBIN,

A. 247, 285). — Roth. Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, wenig in Ligroïn. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda.

Q. Phenole $C_nH_{2n-34}O_2$.

Benzal-β-Dinaphtol $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH(C_{10}H_6.OH)_2$.

Anhydrid (**Benzal-β-Dinaphtyloxyd**) $C_{27}H_{18}O = C_6H_5.CH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$. *B.* Aus Bittermandelöl, β-Naphtol und Schwefelsäure (TRCZINSKI, *B.* 17, 499; CLAISEN, *A.* 237, 265). Entsteht auch bei mehrstündigem Erwärmen von Benzaldinaphtyläther $C_6H_5.CH(O.C_{10}H_7)_2$ mit Eisessig und etwas HCl auf dem Wasserbade oder bei kurzem Erhitzen dieses Körpers auf 210° (CLAISEN). — *D.* Man erhitzt 14,4 Thle. β-Naphtol mit 5,3 Thln. Benzaldehyd und 12 Thln. Eisessig 1—2 Tage lang auf 200°, oder: man erwärmt (2 Mol.) β-Naphtol mit (1 Mol.) Benzaldehyd, Eisessig (2 Thle. auf 1 Thl. β-Naphtol) und einigen Tropfen H_2SO_4 (oder 1—2 ccm rauchender Salzsäure) auf dem Wasserbade, bis das Gemisch krystallinisch erstarrt. Im ersteren Falle vermischt man das Produkt mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 80%) und saugt nach einiger Zeit ab. Nach dem anderen Verfahren saugt man die Krystalle ab, wäscht sie mit Eisessig und krystallisirt sie aus Eisessig um (CLAISEN). — Kurze Prismen oder glänzende Täfelchen. Schmelzp.: 189 bis 190°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2. Unlöslich in Alkalien. Wird von Essigsäureanhydrid bei 200° nicht verändert. Beim Erwärmen mit rauch. Salpetersäure ein Trinitroderivat (?) (TRCZ.).

Nitrobenzol-β-Dinaphtol $C_{27}H_{19}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(C_{10}H_6.OH)_2$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Bei 6stündigem Stehen von 2,8 g β-Naphtol mit 1,5 g o-Nitrobenzaldehyd und Vitriolöl (ZENONI, *G.* 23 [2] 216). — Schmelzp.: 207°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht das sehr schwer lösliche Oxyd $C_{27}H_{17}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$, das sich oberhalb 250° zersetzt.

b. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Bei eintägigem Stehen, in der Kälte, von 1,5 g m-Nitrobenzaldehyd mit 2,8 g β-Naphtol, gelöst in 30 ccm Eisessig und 2 ccm rauchender HCl (ZENONI, *G.* 23 [2] 218). — Schmelzp.: 184°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Diacetat $C_{31}H_{23}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH(C_{10}H_6.OC_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 242°. Sehr schwer löslich.

Oxyd $C_{27}H_{17}NO_3$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von m-Nitrobenzaldinaphtol mit Vitriolöl (ZENONI). — Schuppen. Schmelzp.: 220°. Sehr leicht löslich in Aceton.

c. ***p-Nitroderivat.*** **Oxyd** $C_{27}H_{17}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$. *B.* Beim Kochen eines Gemisches aus Benzaldehyd, β-Naphtol, Eisessig und rauch. HCl (ZENONI, *G.* 23 [2] 221). — Nädelchen. Zersetzt sich oberhalb 260°. Schwer löslich.

Di-α-Naphtol-m-Benzylidensulfonsäure $C_{27}H_{20}SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CH(C_{10}H_6.OH)_2$. *B.* Man lässt in eine warme Lösung von (10 Thln.) m-benzaldehydsulfonsaurem Baryum und (11 Thln.) α-Naphtol in (60—70 Thln.) Eisessig (8—9 Thle.) Salzsäure (von 25%) fließen und erhitzt dann 7 Stunden auf dem Wasserbade (KAFKA, *B.* 24, 795). — $Ba(C_{27}H_{19}SO_5)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Melinoïntrisulfonsäure $C_{34}H_{20}S_3O_{12}$ (?) $= C_{34}H_{17}O_3(SO_3H)_3$ (?). *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches von Bittermandelöl oder p-Oxybenzaldehyd, β-Naphtol und Vitriolöl (TRCZINSKI, *B.* 16, 2836). Beim Behandeln von Benzal-β-Dinaphtyloxyd mit Vitriolöl (TRCZINSKI, *B.* 17, 500). — *D.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Benzaldehyd und 2 Thln. β-Naphtol in 1 Thl. warmem Alkohol mit 0,6 Thln. Vitriolöl, unter Umrühren, lässt erkalten, filtrirt, wäscht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol, trocknet ihn bei 100° und trägt ihn dann allmählich in das vierfache Gewicht, auf 100° erwärmten, Vitriolöls ein. Man erhitzt nun das Gemenge in einer Schale auf 200°, lässt erkalten, versetzt mit Wasser und bindet die gefällte Säure an Baryt. — Aus der Lösung der Salze fällt HCl die Säure als Hydrochlorid in gelben Flocken, die bei 120—130° die Salzsäure verlieren. Unlöslich in absolutem Alkohol, ziemlich löslich in Wasser. Ist in dünneren Schichten rosaroth mit grüner Fluorescenz, in dickeren rein gelb. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Fluorescenz. Wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren gefällt. $K_3.C_{34}H_{17}S_3O_{12} + xH_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Verliert im Exsiccator das Krystallwasser. — $Ca_3.\bar{A}_2 + xH_2O$. Nadeln. — $Ba_3.\bar{A}_2$ (bei 130°). Amorpher Niederschlag. Scheidet sich aus stark verdünnten Lösungen in mikroskopischen Nadeln ab.

VIII. Phenole mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Phenol $C_nH_{2n}O_3$.

1, 3, 5-Cyclohexantriol (Phloroglucit) $C_6H_{12}O_3 + 2H_2O = OH.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH(OH)\\CH_2.CH(OH)\end{matrix}\right\rangle CH_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Eintragen, innerhalb 2—3 Stunden, von 400 g Natriumamalgam (mit 2,5 % Na) in eine abgekühlte und durch verd. H_2SO_4 annähernd neutral gehaltene Lösung von 10 g Phloroglucin in 150 g Wasser (W. Wislicenus, *B.* 27, 358). — Rhomboëder (aus Wasser). Wird bei 85° wasserfrei und schmilzt dann bei 184—185°. Destillirt, in kleinen Mengen, fast unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Schmeckt süfs.

B. Phenole $C_nH_{3n-6}O_3$.

I. Phenole $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

1. ***Pyrogallol (Pyrogallussäure, 1, 2, 3-Phentriol).*** *B.* Bei der trockenen Destillation von Gallussäure (Braconnot, *A.* 1, 26; Pelouze, *A.* 10, 159) und von Buchenholz. Im Buchenholzkreosot finden sich die Dimethyläther des Pyrogallols und seiner Homologen (Hofmann). Beim Erhitzen von α- oder β-Chlorphenolsulfonsäure mit Aetzkali auf 180 bis 190° (Petersen, Baehr, *A.* 157, 136). — *D.* Man destillirt ein Gemenge von 1 Thl. Gallussäure mit 2 Thln. gröblich gepulvertem Bimsstein im CO_2-Strome (Liebig, *A.* 101, 48). 1 Thl. Gallussäure wird mit 3 Thln. Wasser im Bronzedigestor auf 200—210° erhitzt. Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (Luynes, Esperandieu, *Z.* 1865, 702). Man erhitzt 10 g Gallussäure mit 30 ccm Glycerin auf 190—200°, so lange noch CO_2 entweicht (Thorpe, *J.* 1881, 558). — Dünne Blätter und Nadeln. Schmelzp: 132,5 bis 133,5°; siedet nicht unzersetzt bei 292—294° bei 730 mm (J. Schmid, *Privatmitt.*) Spec. Gew. = 1,453 (Schröder, *B.* 12, 563). Verbrennungswärme für 1 Mol. = 639,0 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 45, 305). Neutralisationswärme: Berthelot, Werner, *Bl.* 43, 542; Werner, *Ж.* 18, 29; Forcrand, *A. ch.* [6] 30, 81). Wärmewirkung beim Behandeln von Pyrogallol mit Bromwasser: B., W., *Bl.* 43, 544. Schmeckt bitter. Giftig: 2—4 g tödten einen Hund unter denselben Erscheinungen (Sauerstoffentziehung?) wie bei der Phosphorvergiftung (Personne, *Z.* 1869, 728). — Löslich in 2¼ Thln. Wasser von 13° (Braconnot). Löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien absorbirt rasch Sauerstoff und bräunt sich (Anwendung des Pyrogallos in der Gasanalyse). Am wirksamsten ist eine Lösung von je 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,050); bei stärkerer Koncentration der Kalilauge wird weniger Sauerstoff absorbirt (Weyl, Zeitler, *A.* 205, 264). Hierbei entsteht etwas Kohlenoxyd (Calvert, Cloëz, *A.* 130, 248). Bei der Absorption von reinem Sauerstoff wird mehr CO gebildet, als bei der Absorption von Luft (Boussingault, *A.* 130, 249). In Gegenwart von Natron absorbirt Pyrogallol dann am meisten Sauerstoff, wenn 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,03) gelöst sind; mit Soda findet die gröfste Absorption statt, wenn 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung (spec. Gew. = 1,03) gelöst sind (Weyl, Goth, *B.* 14, 2666). Reducirt Gold-, Silber- und Quecksilberoxydullösungen (Anwendung des Pyrogallols in der Photographie). Reine Eisenoxydullösungen geben mit Pyrogallol nur eine weifse Trübung, enthält die Eisenlösung aber etwas Eisenoxyd, so entsteht eine blaue Färbung, die rasch in braunroth übergeht (Gmelin, *Gm.* 5, 803; Jacquemin, *Bl.* 21, 222). Durch kleine Mengen Alkali tritt die Blaufärbung wieder ein (J.). Die Reaktion beruht darauf, dass des Pyrogallol sich auf Kosten des Eisenoxydsalzes oxydirt und das entstandene Oxydationsprodukt durch Eisenoxydulsalze gebläut wird. Freie Mineralsäuren ändern die blaue Farbe in rothbraun um (Cazeneuve, Linossier, *Bl.* 44, 114). Mit überschüssigem Eisenoxydsalz entsteht Purpurogallin. Dieser Körper bildet sich auch bei der Oxydation von Pyrogallol durch Chromsäure, Silbernitrat, Kaliumhypermanganat, freien Sauerstoff. Wird eine Lösung von Pyrogallol in (3 Mol.) Kalilauge der Wirkung von Ozon ausgesetzt, so entsteht eine zweibasische Säure $C_6H_6O_7$. Chlorgas bildet Leukogallol $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12}$. Mit Chlorjod entstehen bei 300° CCl_4, C_2Cl_6 und CO_2, aber kein Perchlorbenzol (Ruoff). Mit Brom entsteht Tribrompyrogallol. Beim Glühen mit Zinkstaub tritt Benzol auf. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130°, Pyrogallolcarbonsäure $C_7H_6O_5$ und Gallolcarbonsäure $C_8H_6O_7$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (Baeyer, *B.* 19, 163). Beim Versetzen eines Gemenges von Pyrogallol und Acetessigester mit etwas Vitriolöl

entsteht das Anhydrid der Dioxymethylcumarinsäure $C_{10}H_{10}O_5$. Bei Zusatz von $POCl_3$ zu einem Gemisch aus Pyrogallol und Aceton resultirt Gallacetonin (S. 1012). Eine wässerige Pyrogallollösung wird, in Gegenwart von Salzen (Na_2SO_4 ...), durch Jod purpurroth gefärbt (NASSE, *B.* 17, 1166).

Empfindliche Reaktion auf Pyrogallol. Eine wässerige Lösung von Pyrogallol wird durch salpetrige Säure gebräunt (SCHÖNBEIN, *Fr.* 1, 319). — *Verhalten des Pyrogallols:* RÖSING, *J.* 1857, 315; JACQUEMIN, *Bl.* 21, 435).

$C_6H_6O_3.NH_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Pyrogallollösung (LUYNES, ESPERANDIEU, *A. Spl.* 6, 252). — Krystalle. — Bleibt eine ammoniakalische Pyrogallollösung 14 Tage lang stehen, so bildet sich braunes Pyrogalleïn $C_{18}H_{20}N_6O_{10}$, das mit vielen Metalloxyden Niederschläge giebt (RÖSING, *J.* 1858, 259).

$Na.C_6H_5O_3$, $Na_2.C_6H_4O_3$, $Na_3.C_6H_3O_2$. Lösungs- und Bildungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 83. — $C_6H_6O_3.PbO$. *B.* Durch Fällen von Pyrogallolammoniak mit Bleinitrat (BERZELIUS). - Krystallinisch. Geht, beim Behandeln mit starkem Ammoniak, in das Salz $C_6H_6O_3.3PbO$ über. - $4C_6H_6O_3.3PbO$. *B.* Beim Fällen von Pyrogallol mit Bleizucker (STENHOUSE, *A.* 45, 4). — $C_6H_5(SbO)O_3$. *B.* Durch Fällen von Pyrogallol mit Brechweinstein (RÖSING, *J.* 1858, 258). — Blättchen. — $Bi.C_6H_3O_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (CAUSSE, *Bl.* [3] 9, 705).

Verbindung mit Hexamethylamin $C_6H_{12}N_4.2C_6H_6O_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 160—170°, ohne zu schmelzen (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 283).

Verbindung mit Anilin $2C_6H_5.NH_2..C_6H_6O_3$. Schmelzp.: 55—56° (MYLIUS, *B.* 19, 1003).

Dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(OCH_3)_2$. *V.* Im Buchenholzkreosot (HOFMANN, *B.* 11, 333). — *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallol mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Methyljodid auf 150—160° (HOFMANN). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 253°. Die Alkalisalze bräunen sich nicht an der Luft. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 100°, in Methylchlorid und Pyrogallol. Geht, beim Behandeln mit Kaliumdichromat und Essigsäure oder mit Chlor, Salpetersäure, Eisenchlorid u. s. w., in Cörulignon $C_{12}H_4O_2(OCH_3)_4$ über.

Pikrat $C_8H_{10}O_3.C_6H_6N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 53° (GÖDIKE, *B.* 26, 3045).

Trimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(OCH_3)_3$. *B.* Aus Pyrogallol, CH_3J und KOH (WILL, *B.* 21, 607). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 47°; Siedep.: 235° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) unter Bildung von Nitropyrogalloltrimethyläther und Dioxychinondimethyläther.

Aethyläther $C_8H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3(OC_2H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Pyrogallol mit (3 Mol.) Aetzkali und (3 Mol.) äthylschwefelsaurem Kalium und absolutem Alkohol auf 100° entstehen alle drei Pyrogalloläthyläther (BENEDIKT, *B.* 9, 125; HOFMANN, *B.* 11, 798). Das Gemisch der drei Aether wird mit Wasser destillirt, wodurch aller Triäthyläther und ein Theil des Diäthyläthers übergehen: diese beiden Verbindungen werden aus dem Destillate durch Schütteln mit Aether gewonnen. Den nicht flüchtigen Rückstand schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether, kocht den Rückstand mit Benzol aus und destillirt ihn endlich, wobei noch Pyrogalloläther übergehen. Die verschiedenen Destillate scheiden beim Stehen Krystalle von Mono- und Diäthyläther aus, die man mit kaltem Benzol behandelt. Dadurch geht der Diäthyläther in Lösung, den man aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Den Monoäthyläther krystallisirt man aus heifsem Benzol um. Die Antheile, welche den Triäthyläther enthalten, behandelt man mit Kalilauge, welche nur den Mono- und Diäthyläther löst (WESELSKY, BENEDIKT, *M.*, 2, 212). — Nadeln. Schmelzp.: 95°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol. Giebt mit Eisenoxydulsalzen eine blauviolette Färbung. Wird von Oxydationsmitteln heftig angegriffen. Die alkoholischen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung entsteht Mononitropyrogalloläthyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = OH.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* und *D.* siehe den Monoäthyläther. — Krystalle (aus sehr schwachem Alkohol). Schmelzp.: 79° (HOFMANN). Siedep.: 262° (BENEDIKT). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in verdünntem, kaltem Alkohol. Die Lösung in Natronlauge bräunt sich nicht an der Luft. Wird von Oxydationsmitteln in Aethylcörulignon $C_{12}H_4O_2(OC_2H_5)_4$ übergeführt. Salpetrige Säure, in die ätherische Lösung des Diäthyläthers geleitet, erzeugt Nitropyrogalloldiäthyläther und salpetersauren Aethylcedriret (s. sechsatomige Phenole).

Triäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *B.* Siehe den Monoäthyläther (HOFMANN). — Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 39°. Unlöslich in Alkalien.

Aethylenäther $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_3.O_2.C_2H_4$. *B.* Durch Digeriren von (2 Mol.) Pyrogallol mit (3 Mol.) Aethylenbromid, (6 Mol.) KOH und Alkohol bei 100° (MAGATTI, *B.* 12, 1860). Das Produkt wird destillirt, das Destillat in Aether gelöst und dann mit Natronlauge geschüttelt. Hierbei geht der Aethylenäther in Lösung. — Oel. Siedep.: 267°. Riecht stark nach Buchenholztheer. Löst sich in Alkalien.

Pyrogallolglycereïn (Farbstoff aus Pyrogallol, Glycerin und H_2SO_4): REICHL, *J.* 1880, 622.

Pyrogallolanhydrid $C_{24}H_{14}O_7 = 2C_{12}H_6O_3 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallol oder Eichenroth (?) mit rauchender Salzsäure auf 160—180° (BÖTTINGER, *A.* 202, 280). — Schwarzes Pulver. Ist in reinem Zustande unlöslich in heifsem Wasser oder Alkohol. Löslich in Natronlauge. Wandelt thierische Haut in schwarz gefärbtes Leder um.

Pyrogallolester der antimonigen Säure. a. ***Saurer Ester*** $C_6H_3(OH)O_2.Sb.OH$. *B.* Man fällt eine kalte Lösung von 50 g Pyrogallol in 250 g einer gesättigten Kochsalzlösung mit einer Lösung von 100 g $SbCl_3$ in 250 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung (CAUSSE, BAYARD, *Bl.* [3] 7, 794). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

b. ***Neutraler Ester*** $C_6H_3O_3,Sb$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Pyrogallol in gesättigter Kochsalzlösung bei 100° mit einer Lösung von $SbCl_3$ in Kochsalzlosung (CAUSSE, BAYARD, *Bl.* [3] 7, 795). — Gleicht ganz dem Ester $C_6H_5O_4Sb$.

Dimethylätheracetat $C_{10}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. *B.* Aus Pyrogalloldimethyläther und Essigsäureanhydrid bei 100° (HOFMANN, *B.* 11, 337). — Zähe Masse. Geht beim Behandeln mit Chromsäurelösung in das Chinon $C_8H_8O_4$ über.

Pyrogalloltriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Acetylchlorid (NACHBAUER, *A.* 107, 244). — Krystalle. Sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser.

Pyrogallolcarbonäthyläther $C_9H_8O_4 = C_6H_3.O_3.C(OC_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln von Pyrogallol mit festem Kali und Chromameisenester (BENDER, *B.* 13, 698). $C_6H_3(OK)_3 + 3Cl.CO_2.C_2H_5 = C_6H_3.O_3.C(OC_2H_5) + (C_2H_5)_2CO_3 + 3KCl + CO_2$. — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Pyrogalloläthyläther und Carbanilid.

Carbamidsaures Pyrogallol $C_9H_9N_3O_6 = (NH_2.CO_2)_3.C_6H_3$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Pyrogallol (GATTERMANN, *A.* 244, 46). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Pyrogalloltriglykolsäure $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(O.CH_2.CO_2H)_3$. *B.* Man schmilzt 12 Thle. Pyrogallol und 30 Thle. Monochloressigsäure zusammen, giebt allmählich 200 Thle. Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) hinzu und kocht längere Zeit. Dann setzt man verdünnte Salzsäure hinzu und krystallisirt die gefällte Säure aus Wasser um (GIACOSA, *J. pr.* [2] 19, 398). — Lange, rhombische Nadeln. Schmelzp.: 198°. Löslich in 75,5 Thln. Wasser von 14,5°. — $K_3.C_{12}H_9O_9$ (bei 110°). Zerfliefslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt, auf Zusatz von Essigsäure, das krystallinische, in kaltem Wasser lösliche Salz $K.C_{12}H_{11}O_9 + H_2O$.

Gallacetonin $C_9H_{10}O_3 = (CH_3)_2.C{<}{O \atop O}{>}C_6H_3.OH$ (?). *B.* Beim Uebergiefsen eines Gemenges aus 1 Thl. Aceton und 2 Thln. Pyrogallol mit einigen Tropfen $POCl_3$ (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 76). $C_6H_6O_3 + C_3H_6O = C_9H_{10}O_3 + H_2O$. — Wetzsteinartige Krystalle (aus Alkohol von 10—15 %). Bräunt sich, ohne zu schmelzen, gegen 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive, später verblassende, dunkel purpurrothe Färbung. Bleizucker erzeugt einen grünlichen Niederschlag, der beim Schütteln ziegelroth wird.

Acetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_9O_3(C_2H_3O)$. Blättchen (WITTENBERG).

Pyrogallolcyanid $(C_6H_6O_3.CN)x$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in eine wässerige Pyrogallollösung (LOEW, *J. pr.* [2] 15, 326). — Krystallinischer Niederschlag. Wenig beständig. Zersetzt sich, bei längerem Aufbewahren, rasch bei 100°. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure, in Pyrogallol, CO_2, NH_3 und wenig Oxalsäure.

Pyrogallol und Zuckerarten. **Arabinose-Pyrogallol** $C_{11}H_{14}O_7$. *B.* Beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Arabinose und Pyrogallol mit HCl-Gas (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* 27, 1361). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich gegen 240°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Glykose-Pyrogallol $C_{12}H_{16}O_8$. *B.* Wie bei Arabinose-Pyrogallol (E. FISCHER, *B.* 27, 1361). — Amorphes Pulver.

Benzolsulfonsaures Pyrogallol $C_{24}H_{18}S_3O_9 = (C_6H_5.SO_3)_3C_6H_3$. *B.* Aus Pyrogallol, gelöst in verd. Natron, und Benzolsulfonsäurechlorid (GEORGESCU, *B.* 24, 418). — Schmelzp.: 140—142°.

Phenylcarbamidsaures Pyrogallol $C_{27}H_{21}N_3O_6 = [NH(C_6H_5).CO_2]_3.C_6H_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Phenylcarbonimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2430). — Mikroskopische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Trichlorpyrogallol $C_6H_3Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemenge aus 5 g Pyrogallol und 12,5 ccm Essigsäure (von 60%) (WEBSTER, *Soc.* 45, 205). Beim Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von 1 Thl. Leukogallol oder Mairogallol in 50—100 Thln. Wasser (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2035). — Feine Nadeln. Verliert im Vakuum, über Schwefelsäure, $2H_2O$ und den Rest bei 110° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 177°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Die ätherische Lösung wird durch Barytwasser blau gefärbt. Geht, beim Uebergiefsen mit CCl_4, der mit Chlor gesättigt ist, in Leukogallol über. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Salze: HANTZSCH, SCHNITER. — $Ba(C_6Cl_3O_3)_2 + 6H_2O$. Undeutliche Krystalle. — $Cu_3(C_6Cl_3O_3)_2 + 6H_2O$. Grüner, pulveriger Niederschlag.

Triacetat $C_{12}H_9Cl_3O_6 = C_6Cl_3(OC_2H_3O)_3$. Feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 122° (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2037). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Mairogallol $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$. *D.* Man leitet Chlor in ein abgekühltes Gemisch von 5 g Pyrogallol und 10 ccm Eisessig, bis eine orangerothe Lösung entsteht. Dann wird die Flüssigkeit auf 70° erhitzt und noch 20 Minuten lang Chlor durchgeleitet, die Flüssigkeit rasch abgekühlt, 3 ccm koncentrirte Salzsäure hinzugefügt und noch 1 Stunde lang Chlor durchgeleitet. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und aus (5 Thln.) kochendem Eisessig umkrystallisirt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 179, 237). — Orthorhombische Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, ungemein leicht in Aether, fast unlöslich in kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,045), unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder Eisessig. Wird von Zinkstaub und Wasser zu Trichlorpyrogallol reducirt.

Leukogallol $C_{18}H_8Cl_{12}O_{12} + 2H_2O = [(OH)_3.C_6Cl_4O.O]_2.C_6Cl_4(OH)_2$ (?). *D.* Ein Gemisch von 10 g Pyrogallol und 20 g Eisessig wird, in der Kälte, mit Chlor gesättigt, dann fügt man 10 ccm (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2035) koncentrirte Salzsäure hinzu und leitet einen raschen Chlorstrom hindurch. Der entstandene Niederschlag wird mit Benzol gewaschen, in Aether gelöst und die filtrirte ätherische Lösung mit ½ Vol. Benzol vermischt (STENHOUSE, GROVES). — Krystallinische Krusten, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmilzt, unter Entwickelung von HCl und Wasser, bei 104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether, unlöslich in CS_2 und Ligroïn, wenig löslich in kochendem Benzol. Wird von Zinkstaub und Wasser zu Trichlorpyrogallol reducirt.

Tribrompyrogallol $C_6H_3Br_3O_3 = C_6Br_3(OH)_3$. *B.* Beim Zusammenreiben von Pyrogallol mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 250). Bei der Einwirkung von Brom auf, mit Eisessig angerührtes, Tannin (WEBSTER, *Soc.* 45, 207; vgl. STENHOUSE, *Soc.* 28, 7). — Glänzende, flache Nadeln des rhombischen Systems. Löslich in heifsem Wasser. Liefert mit Brom den Körper $C_{18}H_{14}Br_{12}O_{14}$.

Trimethyläther $C_9H_9Br_3O_3 = C_6Br_3(OCH_3)_3$. *B.* Aus Pyrogalloltrimethyläther und überschüssigem Brom (WILL, *B.* 21, 607). — Krystallinisch. Schmelzp.: 81,5°.

Methylenmethyläther $C_8H_5Br_3O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6Br_3.OCH_3$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Cotarnsäure $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(OCH_3)(CO_2H)_2$ (ROSER, *A.* 254, 350). Beim Erwärmen von Myristicinsäure $CH_2.O_2.C_6H_2(OCH_3).CO_2H$ mit Eisessig und Brom (SEMMLER, *B.* 24, 3822). — Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Körper $C_{18}H_{14}Br_{12}O_{14}$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus 1 Thl. Tribrompyrogallol und 5 Thln. H_2O (THEURER, *A.* 245, 329). — Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt bei 79—80°, dabei in Br, HBr und Tribrompyrogallol zerfallend. Wird von HNO_3 oder Brom (+ Wasser) zu Xanthogallol oxydirt.

Xanthogallol $C_{18}H_4Br_{14}O_6$. *B.* Beim Erwärmen von Tribrompyrogallol mit Brom und Wasser (STENHOUSE, *A.* 177, 191). — *D.* Man trägt nach und nach 1 Thl. Pyrogallol in 1 Thl. Brom ein, giebt dann 30 Thle. Wasser hinzu, schüttelt um bis zu völliger Lösung, und erwärmt 10 Minuten lang auf 70—80°. Der Niederschlag wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 122°. Sublimirt bei 130°

theilweise unzersetzt (THEURER, *A.* 245, 335). Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, schwerer in Ligroïn. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol oder beim Kochen mit Wasser. Krystallisirt, aus konc. Salpetersäure, unzersetzt. Liefert mit Anilin den Körper $C_{18}H_{14}Br_{11}O_6(NH.C_6H_5)_4$. Wird von Soda in Xanthogallolsäure $C_{18}H_7Br_{11}O_9$ umgewandelt. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Xanthogallol entstehen der Aether $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_3(OC_2H_5)_6$ und der Körper $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_6$. Ebenso entsteht mit Holzgeist und HBr der Körper $C_{18}H_4Br_{14}O_3(OCH_3)_6$. PBr_5 wirkt nicht auf Xanthogallol ein; auch Acetylchlorid nicht bei 135°. Natronlauge zerlegt Xanthogallol unter Bildung von Hexambromdihydrobenzol und der Säure $C_5H_4Br_2O_3$.

Anilinderivat $C_{42}H_{28}Br_{11}N_4O_6 = C_{18}H_4Br_{11}O_6(NH.C_6H_5)_4$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 5 g Xanthogallol in 25 g Eisessig mit 5 g, in wenig Eisessig gelöstem, Anilin (THEURER, *A.* 245, 336). — Grünlichgelbe, grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204—205°. Schwer löslich in Alkohol und in Alkalien.

p-Toluidinderivat $C_{46}H_{36}Br_{11}N_4O_6 = C_{18}H_4Br_{11}O_6(NH.C_7H_7)_4$. *B.* Aus Xanthogallol und p-Toluidin, in eisessigsaurer Lösung (THEURER, *A.* 245, 336). — Krystalle (aus Alkohol).

Trichlorxanthogallol $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_6$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine gekühlte alkoholische Lösung von Xanthogallol oder bei mehrstündigem Stehen der Aether $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_3(OCH_3)_6$ oder $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_3(OC_2H_5)_6$ (s. u.) mit Vitriolöl (THEURER, *A.* 245, 343). — Grofse, gelbe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert mit Alkohol und Salzsäure den Aether $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_3(O.C_2H_5)_6$.

Methyläther $C_{24}H_{22}Br_{11}Cl_3O_9 = C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_3(OCH_3)_6$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Xanthogallol in 2 Thle. Methylalkohol (THEURER, *A.* 245, 337). — Grofse Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 86°. Ziemlich leicht löslich in Holzgeist, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Liefert, beim Erhitzen mit Natronlauge, den Aether $C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2$.

Aethyläther $C_{30}H_{34}Br_{11}Cl_3O_9 = C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_3(OC_2H_5)_6$. *B.* Aus Xanthogallol, Alkohol und Salzsäuregas (THEURER, *A.* 245, 338). — Grofse, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 75°.

Methyläther $C_{24}H_{22}Br_{14}O_9 = C_{18}H_4Br_{14}O_3(OCH_3)_6$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine abgekühlte methylalkoholische Lösung von Xanthogallol (THEURER, *A.* 245, 339). — Prismen (aus Holzgeist oder Eisessig). Schmelzp.: 113°. Giebt mit NaOH den Dimethyläther $C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2$.

Dimethyläther $C_8H_8Br_4O_4 = C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. des Methyläthers $C_{18}H_4Br_{14}O_3(OCH_3)_6$ oder $C_{18}H_4Cl_3Br_{11}O_3(OCH_3)_6$ mit 2,5 Thln. Natronlauge und 25 Thln. Wasser (THEURER, *A.* 245, 339). Die filtrirte Lösung wird durch konc. Salzsäure zersetzt. — Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroïn und Wasser. Liefert, mit rauchender Schwefelsäure, den Körper $C_6H_2Br_4O_3$; mit Anilin (+ Essigsäure) entsteht der Körper $C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2.NH.C_6H_5$. Durch Holzgeist (und HCl) wird der Körper $C_6HBr_4Cl(OCH_3)_4$ gebildet.

Körper $C_6H_2Br_4O_3$. *B.* Beim Auflösen des Dimethyläthers $C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2$ in rauchender Schwefelsäure (THEURER, *A.* 245, 342). Man giefst in Eiswasser, wäscht den Niederschlag mit Na_2CO_3 und krystallisirt ihn aus verd. Alkohol um. — Feine Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmilzt gegen 65°. Stark sauer. Sehr leicht zersetzlich.

Verbindung mit Anilin $C_{14}H_{15}Br_4NO_4 = C_6H_2Br_4O_2(NH_2.C_6H_5)(OCH_3)_2$. *A.* Aus $C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2$ und Anilin in essigsaurer Lösung (THEURER, *A.* 245, 341). — Krystalle aus Alkohol.

Tetramethyläther $C_{10}H_{13}ClBr_4O_4 = C_6HClBr_4(OCH_3)_4$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von $C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2$ (THEURER, *A.* 245, 341). — Grofse, glasglänzende Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 77°. Geht durch verd. Alkalien wieder in $C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2$ über.

Hexabromdihydrobenzol $C_6H_2Br_6$. *B.* Beim Eintragen von Natronlauge in, mit Wasser übergossenes, Xanthogallol (THEURER, *A.* 245, 348). Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und löst den Rückstand in wenig Alkohol. — Lange Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leichter in Eisessig. Ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig.

Säure $C_5H_4Br_2O_3$. *B.* Entsteht, neben Hexabromdihydrobenzol, beim Eintragen von Natronlauge in, mit Wasser übergossenes, Xanthogallol (THEURER, *A.* 245, 349). Man übersättigt die alkalische Lösung mit Salzsäure und extrahirt mit Aether. — Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 124°. — $Ba.C_5H_2Br_2O_3 + 3H_2O$. Grofse Blätter aus Wasser + Alkohol.

Xanthogallolsäure $C_{18}H_7Br_{11}O_9$. *B.* Bei der Einwirkung von Alkalien auf Xanthogallol (STENHOUSE). $C_{18}H_4Br_{14}O_6 + 3NaOH = C_{18}H_7Br_{11}O_9 + 3NaBr$. — *D.* Man schüttelt eine kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Xanthogallol in 10 Thln. Aether mit 2 Thln. einer kaltgesättigten Sodalösung. Es scheidet sich das Natriumsalz ab, das man in 8 Thln. Wasser vertheilt und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130°. Löslich in heißem Benzol und CS_2, sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn. Unlöslich in Wasser. Geht, durch Wasseraufnahme, z. Th. in eine isomere Modifikation vom Schmelzpunkt 72° über (THEURER, *A.* 245, 345). Liefert, beim Erwärmen mit Anilin, Oxanilid und den Körper $C_{18}H_7Br_{11}O_9 + 8C_6H_5.NH_2$ (THEURER). — Das Natriumsalz bildet hellgelbe Blättchen. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, leicht in Alkohol. Mit Metallsalzen giebt das Natriumsalz Niederschläge. — $Ba(C_{18}H_4Br_{11}O_9)_2$ (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2038).

Verbindung mit Anilin $C_{66}H_{63}Br_{11}N_8O_9 = C_{18}H_7Br_{11}O_9 + 8C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Xanthogallolsäure mit Anilin (THEURER, *A.* 245, 346). Man filtrirt vom ausgeschiedenen Oxanilid ab und fällt mit verd. Essigsäure. — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Verbindung mit p-Toluidin $C_{74}H_{79}Br_{11}N_8O_9 = C_{18}H_7Br_{11}O_9 + 8C_7H_7.NH_2$. *B.* Aus alkoholischer Xanthogallolsäurelösung und p-Toluidin (THEURER). — Blättchen.

Triacetylderivat $C_{24}H_{13}Br_{11}O_{12} = C_{18}H_4Br_{11}O_6(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Durch Kochen von Xanthogallolsäure mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2038). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Nitropyrogallol $C_6H_5(NO_2)O_3 + H_2O$. *D.* Man leitet bei 0° salpetrige Säure in eine Lösung von 20—30 g Pyrogallol in 250—350 ccm Aether, bis CO_2 zu entweichen beginnt. Dann schüttelt man mit Eiswasser, lässt den Aether freiwillig verdunsten, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisirt aus kochendem Wasser um (BARTH, *M.* 1, 882). — Lange, dünne, bräunlichgelbe Nadeln, oder dicke Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 205°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Giebt mit Kalkwasser eine tiefdunkelrothe, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Färbt gebeizte Zeuge.

Trimethyläther $C_9H_{11}NO_5 = C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_3$. *B.* Entsteht, neben Dioxychinon-Dimethyläther, beim Auflösen von Pyrogalloltrimethyläther in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,205) (WILL, *B.* 21, 612). Man behandelt den gebildeten Niederschlag mit verd. Natronlauge, welche nur den Dioxychinonäther löst. — Dicke Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert mit Brom Bromnitropyrogalloltrimethyläther.

Aethyläther $C_8H_9NO_5 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).OC_2H_5 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Pyrogallolmonoäthyläther mit salpetriger Säure (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 214). — Goldgelbe Blättchen oder flache Nadeln. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser, wird matt und schmilzt dann bei 139°. Löslich in Alkalien mit rother Farbe.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Pyrogalloldiäthyläther mit salpetriger Säure (WESELSKY, BENEDIKT). — Fast weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

5-Nitropyrogalloltriäthyläther $C_{12}H_{17}NO_5 = C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (5 g) Triäthyläthergallussäure in ein Gemisch aus (10 g) HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) und (3 Vol.) Eisessig (SCHIFFER, *B.* 25, 722; WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 217). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°.

Dinitropyrogallol $C_6H_4(NO_2)_2O_3$. **Trimethyläther** $C_9H_{10}N_2O_7 = C_6HN_2O_4(OCH_3)_3$. *B.* Bei vorsichtigem Versetzen von Nitropyrogalloltrimethyläther mit rauchender Salpetersäure (WILL, *B.* 21, 612). — Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Alkohol.

Triäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_7 = C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$. *B.* Beim Eintragen von Nitropyrogalloltriäthyläther in HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) (SCHIFFER, *B.* 25, 723; vgl. WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 217). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

Bromnitropyrogallol $C_6HBr(NO_2)(OH)_3$. **Trimethyläther** $C_9H_{10}BrNO_5 = C_6HBr(NO_2)(OCH_3)_3$. *B.* Aus Dinitropyrogalloltrimethyläther und Brom (WILL, *B.* 21, 612). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 72°.

Aminopyrogallol $C_6H_7NO_3 = C_6H_2(NH_2)(OH)_3$. *D.* Aus Nitropyrogallol mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *M.* 1, 884). — Oxydirt sich äußerst leicht. Schüttelt man die Lösung des salzsauren Salzes mit etwas Natronlauge, so entsteht eine intensiv blaue Färbung. — $C_6H_5(NH_2)O_3.HCl$. Bräunliche Nadeln. Zersetzt sich, in wässeriger Lösung, rasch unter Abscheidung blauer Flocken.

Trimethyläther $C_9H_{13}NO_3 = NH_2.C_6H_2(OCH_3)_3$. *B.* Aus Nitropyrogalloltrimethyläther mit $SnCl_2$ und HCl (WILL, *B.* 21, 613). — Krystalle. Schmelzp.: 114°.

Triäthyläther $C_{12}H_{19}NO_3 = NH_2.C_6H_2(OC_2H_5)_3$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitropyrogalloltriäthyläther mit Sn + HCl (SCHIFFER, *B.* 25, 724). — Nädelchen. Schmelzp.: 104°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $(C_{12}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Krystalle.

Pyrogallolschwefelsäure $C_6H_6SO_6 = (OH)_2.C_6H_3O.SO_2.OH$. *D.* In eine abgekühlte Lösung von 33 Thln. Kali in 33 Thln. Wasser werden 25 g Pyrogallol eingetragen und hierauf 70 Thle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$. Man digerirt 2—3 Stunden lang bei 60°, neutralisirt dann nahezu mit K_2CO_3 und giebt das doppelte Volumen absoluten Alkohols hinzu. Man filtrirt, setzt zum Filtrat absoluten Alkohol, so lange noch Flocken gefällt werden, filtrirt abermals und fällt mit Aether das pyrogallolschwefelsaure Salz aus (BAUMANN, *B.* 11, 1913). — $C_6H_5SO_6.K$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Pyrogallol und Schwefelsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die durch Spuren von Alkalien in Blau und bei mehr Alkali in Rothviolett übergeht.

Pyrogallolsulfonsäure $C_6H_6SO_6 + \frac{1}{2}H_2O = (OH)_3.C_6H_2.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Pyrogallol in Schwefelsäure (PERSONNE, *Bl.* 12, 169; 20, 531). — *D.* Man reibt 25 g Pyrogallol mit 10 ccm $H_2S_2O_7$ zusammen, erwärmt 10 Minuten lang im Wasserbade und presst die gebildete Sulfonsäure zwischen Thonplatten ab (SCHIFF, *A.* 178, 179). — Sehr hygroskopische Krystalle. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, blos Pyrogallol (?). Beim Erhitzen mit trockener Arsensäure entsteht Gallhumin $C_6H_4O_2$. Zersetzt sich, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Pyrogalloltriacetat und in ein in Alkohol kaum lösliches, orangefarbenes Krystallpulver [Acetgallhumin $C_6H_3(C_2H_3O)O_2$?]. — $C_6H_5SO_6.K + 2H_2O$. Grofse, rhombische Prismen, sehr löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blauschwarze Färbung.

Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O_{11} = C_6H_2(OH)_3.SO_2.OC_6H_2(OH)_2.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallolsulfonsäure mit 6—8 Thln. $POCl_3$ auf 60° und dann auf 90—100° (SCHIFF). Man reinigt das Produkt durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure. — Flockige Masse. Sehr löslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, in Pyrogallolsulfonsäure über.

Beim Erwärmen des Anhydrides $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid entsteht das **Pentacetylanhydrid** $C_{12}H_5(C_2H_3O)_5S_2O_{11}$. Dasselbe krystallisirt (aus Alkohol) in kleinen, orangerothen Krystallen, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkalien. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, ohne Zusatz von Essigsäure, auf das Anhydrid scheint ein Tetracetylderivat $C_{12}H_6(C_2H_3O)_4S_2O_{11}$ zu entstehen.

Pyrogalloldisulfonsäure $(OH)_3.C_6H(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pyrogallol (?) (PERSONNE).

Pyrogallol und Aldehyde. a. **Pyrogallol und Ameisenaldehyd.** Löst man Pyrogallol in nicht überschüssigem, wässerigem Methylenacetat, so erstarrt die Flüssigkeit, auf Zusatz von ganz koncentrirter Salzsäure, sehr bald zu einem Brei durch Ausscheidung eines amorphen Körpers, der in Wasser löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure geht er in kleine Nadeln über, die in Wasser so gut wie unlöslich sind (BAEYER, *B.* 5, 1096).

b. **Pyrogalloläthylidenäther** $C_8H_8O_3 + 2H_2O = OH.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH.CH_3 + 2H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 50 g Pyrogallol, gelöst in 500 ccm Wasser, mit 25—30 ccm einer 10 procentigen Aldehydlösung und 5 g H_2SO_4 (CAUSSE, *A. ch.* [7] 1, 112). — Nadeln. Verliert, über Schwefelsäure, $1H_2O$ und den Rest bei 80°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich, beim Erhitzen, unter Abgabe von Pyrogallol.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_8H_7O_2$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 185° (CAUSSE).

2. ***Oxyhydrochinon, 1,2,4-Phentriol.*** *B.* Beim Schmelzen von (1 Thl.) Hydrochinon mit (8—10 Thln.) Aetznatron (BARTH, SCHREDER, *M.* 4, 176). — *D.* Das Gemenge von 30 g Hydrochinon, 240—300 g NaOH und etwas Wasser wird, sobald das Wasser verdampft ist, sehr rasch erhitzt. Nach 20—25 Minuten, wenn die Wasserstoffentwickelung schwächer geworden ist, mäfsigt man das Feuer und trägt die erkaltete Masse in verdünnte H_2SO_4 ein. Die Lösung wird 10—15 mal mit Aether ausgeschüttelt, die ersten Auszüge verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mit etwas Bleizucker gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage fällt man mit Bleizucker und etwas Eisessig, zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S und schüttelt die erhaltene

Lösung 20—25 mal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Fuselöl angerührt und abgesogen und dann in absolutem Aether gelöst. Man entfärbt die ätherische Lösung durch Thierkohle, verdunstet sie dann und krystallisirt den Rückstand fraktionnirt aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächst δ-Hexaoxybiphenyl aus. Das Oxyhydrochinon wird wiederholt aus Aether umkrystallisirt (Barth, Schreder, *M.* 5, 590). — Mikroskopische Täfelchen oder monokline Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 140,5°. Destillirt, im Wasserstoffstrome, theilweise unzersetzt und zerfällt theilweise unter Bildung von Hydrochinon. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther, fast gar nicht in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft rasch braun. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe, die beim Erwärmen dunkelkirschroth wird. Eine verdünnte Lösung wird durch ein paar Tropfen sehr verdünnten Eisenchlorides vorübergehend bläulichgrün gefärbt; auf Zusatz von sehr wenig Soda wird die Lösung dunkelblau, bei mehr Soda weinroth. Eine koncentrirte wässerige Oxyhydrochinonlösung scheidet mit koncentrirter Eisenchloridlösung dunkle Flocken aus. Mit Salpetersäure entsteht Oxychinhydron.

2-Methyläther $C_7H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.OCH_3$. *B.* Beim Behandeln von Oxychinonmethyläther mit wässeriger SO_2 (Will, *B.* 21, 606). — Blättchen. Schmelzp.: 84°. Sublimirbar. Löst sich leicht in Alkalien mit grüner Farbe.

Trimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(OCH_3)_3$. *B.* Aus dem Monomethyläther mit CH_3J und KOH (Will). — Flüssig. Siedep.: 247° (kor.).

2-Monoäthyläther $C_8H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.OC_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Oxychinonäthyläther mit SO_2 (Will, Pukall, *B.* 20, 1133). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Prismen. Schmelzp.: 112,5°. Sublimirt schwer in Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, mäſsig in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ dunkelbraun gefärbt; durch mehr $FeCl_3$ entsteht Oxychinonäthyläther. Reducirt Silberlösung, schon in der Kälte.

Triäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *B.* Beim Glühen des Kalksalzes der Triäthylätheroxyhydrochinoncarbonäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$ (Will, Albrecht, *B.* 17, 2108; vgl. 16, 2115). — Schmelzp.: 34°.

Triäthyläther $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Monoäthyläther mit KOH und C_2H_5J (Will, Pukall). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 34°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeuſserst leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Identisch mit dem Produkt aus Oxyhydrochinoncarbonsäure (?).

Triacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 96,5° (Barth, Schreder, *M.* 5, 593).

3,5,6-Trichloroxyhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_3 = C(OH)\langle\begin{matrix} CCl & CCl \\ C(OH).C(Cl) \end{matrix}\rangle C.OH$. *B.* Aus Trichloroxychinon (1,4) und SO_2 (Zincke, Schaum, *B.* 27, 557). — Schmelzp.: 160°. Krystallisirt, aus Benzol oder Eisessig, mit x Mol. C_6H_6 oder $C_2H_4O_2$. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Methyläther $C_7H_5Cl_3O_3 = CH_3O.C_6H_2Cl_3O_2$. a. ***4-Methyläther.*** *B.* Aus 3,5,6-Trichlor-4-Oxy-1,2-Chinonmethyläther und SO_2, in der Kälte (Zincke, Schaum, *B.* 27, 556). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

b. ***2-Methyläther.*** *B.* Durch Reduktion von 2,5,6-Trichlorcyklo-1,5-Hexadiënon(4) 1,3,5-Triol mit Zinkstaub und Natronlauge (Zincke, Schaum, *B.* 27, 559). — Dicke Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 116°.

2,4-Dimethyläther $C_8H_7Cl_3O_3 = (CH_3O)_2.C_6Cl_3.OH$. *B.* Man versetzt eine siedende Lösung von 1 Thl. 2,5,6-Trichlorcyklo-1,5-Hexadiënpentol (1,3,3,4,4)-1,3,3,4-Tetramethyläther $(CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$ in 10 Thln. Eisessig mit dem gleichen Vol. käuflicher konc. $NaHSO_3$-Lösung (Zincke, Schaum). Man versetzt mit dem doppelten Vol. verd. HCl und filtrirt den ausgeschiedenen Aether ab. — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. HNO_3 oxydirt zunächst zu 3,5,6-Trichlor-4-Oxy-1,2-Chinon.

Acetat des 2,4-Dimethyläthers $C_{10}H_9Cl_3O_4 = (CH_3O)_2C_6Cl_3O.C_2H_3O$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65° (Zincke, Schaum). Leicht löslich.

Diacetat des 4-Methyläthers $C_{11}H_9Cl_3O_5 = CH_3O.C_6Cl_3(O.C_2H_3O)_2$. Kurze Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103° (Zincke, Schaum).

Triacetat $C_{12}H_9Cl_3O_6 = C_6Cl_3(O.C_2H_3O)_3$. Feine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 171° (Zincke, Schaum).

Tribromoxyhydrochinon $C_6HBr_3O_3$. *B.* Beim Zusammenreiben von Oxyhydrochinon mit überschüssigem Brom (Barth, Schreder, *M.* 5, 593). Man krystallisirt das Produkt

erst aus starkem Alkohol und dann aus $CHCl_3$ um. — Orangerothe Körner. Schmelzp.: 206—207°.

1,3-Dinitro-2,4-Oxyhydrochinon-5-Methyläther $C_7H_6N_2O_7 = CH_3O.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 2,4-Dinitro-1,3-Diamino-6-Anisol mit Natronlauge (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* 25, 282). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 130°. — $Ba.C_7H_4N_2O_7$. Rothgelbe Blättchen.

Dinitrooxyhydrochinontrimethyläther $C_9H_{10}N_2O_7 = C_6H(NO_2)_2(OCH_3)_3$. *B.* Beim Auflösen von Oxyhydrochinontrimethyläther in konc. HNO_3 (WILL, *B.* 21, 606). — Bräunliche Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren.

Dinitrooxyhydrochinonäthyläther $C_8H_8N_2O_7 = (OH)_2.C_6H(NO_2)_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $NH(C_2H_3O).C_6H_4.NH.C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$ (s. Hydrochinon) mit konc. alkoholischer Kalilauge (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3829). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 210°.

Oxychinhydron $C_{12}H_{10}O_6$. *B.* Scheidet sich aus beim Eintröpfeln von starker Salpetersäure in eine kalte, mäfsig verdünnte, wässerige Lösung von Oxyhydrochinon (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 595). — Kleine, dunkelgraublaue Krystalle.

3. ***Maltol*** CH<(CH:C(OH))(—O—)(C(OH):CH)>CH (?). *B.* Beim Rösten des Malzes (BRAND, *B.* 27, 807). — Sublimirt in glänzenden Blättchen. Schmelzp.: 159°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser; in jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$ und in heifsem Wasser. Löst sich in Natronlauge und wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt. Reducirt Silberlösung in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. Verbindet sich nicht mit NH_3O.

4. ***Phloroglucin, 1,3,5-Phentriol*** $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$. *V.* Findet sich in sehr kleiner Menge in vielen Pflanzen. — *B.* Bei der Spaltung des Phloretins mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 96, 120). Beim Schmelzen von Quercetin (HLASIWETZ, *A.* 112, 98), Maclurin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 357), Catechin, Kino (HLASIWETZ, *A.* 134, 118), Gummigutt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 68), Scoparin (HLASIWETZ, *A.* 138, 190), Drachenblut (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 283) mit Kali. Beim Behandeln von Morin $C_{12}H_8O_5$ mit Natriumamalgam oder mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 143, 297). Beim Schmelzen von Benzoltrisulfonsäure oder Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 417, siehe Phenoglucin S. 1023), Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503), Orcin (BARTH, SCHREDER, M. 3, 649) mit Natron. Beim Schmelzen von Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester $C_9H_3O_9(C_2H_5)_3$ mit Kali (BAEYER, *B.* 18, 3458). Beim Schmelzen von 3,5-Dibromphenol mit Kali (BLAU, *M.* 7, 632). — *D.* Aus Maclurin (Abfall der Fabrikation von Gelbholzextrakt). Man schmilzt 1 Thl. Maclurin mit 3 Thln. Kali und etwas Wasser, bis die Masse breiig zu werden anfängt. Dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Dadurch wird die Protokatechusäure abgeschieden, und das Phloroglucin bleibt allein in Lösung. Das Filtrat vom Bleiniederschlage behandelt man mit H_2S und verdunstet die Lösung oder schüttelt sie mit Aether aus (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 358; BENEDIKT, *A.* 185, 114). — Aus Resorcin. Man schmilzt 1 Thl. Resorcin etwa 25 Minuten lang mit 6 Thln. Aetznatron, bis die stürmische Gasentwickelung nachlässt, und die Masse hell chokoladenfarbig geworden ist. Dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503). Etwa beigemengtes Resorcin entfernt man durch Erhitzen des von Zeit zu Zeit angefeuchteten Phloroglucins auf 100°, wobei Resorcin wegsublimirt (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 954). Am leichtesten wird Phloroglucin gereinigt durch Darstellen von Phloroglucincarbonsäure (WILL, *B.* 18, 1323). Man kocht diese dann mit $1^1/_2$ Thln. Wasser, bis keine CO_2 mehr entweicht (SKRAUP, M. 10, 724). — Grofse, rhombische Tafeln (WÜLFING, *B.* 20, 298) und Blättchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 217—219°, bei langsamem Erhitzen viel niedriger (200—209°) (BAEYER, *B.* 19, 2186). Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: B., W., *Bl.* 43, 544. Lösungswärme in Wasser von $C_6H_6O_3 = -1{,}643$ Cal.; von $C_6H_6O_3 + 2H_2O = 6{,}670$ Cal.; Neutralisationswärme (durch NaOH) für das erste Mol. NaOH = 8,347 Cal.; für das zweite = 8,386 Cal. und für das dritte Mol. NaOH = 1,536; total = 18,269 Cal. (WERNER, *Ж.* 19, 29). Mol.-Verbrennungswärme = 617.650 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 33, 469). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schmeckt süfslich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung zum Theil durch NaCl gefällt. Lässt sich aus alkalischen Lösungen durch Aether leichter ausziehen,

als aus sauren (T., W.). Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (vgl. BAEYER, *B.* 19, 159). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Alkalien (HLASIWETZ, *A.* 119, 202). Absorbirt, in alkalischer Lösung, Sauerstoff, aber schwächer als Pyrogallol (WEYL, GOTH, *B.* 14, 2673). Beim Erhitzen mit Kalilauge (von 25%) auf 160° erfolgt Spaltung in CO_2, Aceton und Essigsäure (COMBES, *Bl.* [3] 11, 716). Wird von Natriumamalgam, in neutral gehaltener Lösung, zu Cyklohexantriol $C_6H_{12}O_3$ reducirt. Wird beim Erhitzen für sich oder mit Salz- oder Jodwasserstoffsäure in Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5$ übergeführt. Beim Erwärmen einer eisessigsauren Phloroglucinlösung mit HCl (auf 80°) entsteht Triphloroglucinchlorid $C_{18}H_{13}ClO_6$ (s. S. 1020). Chlor, in eine wässerige Phloroglucinlösung geleitet, bildet Trichlorphloroglucin und dann Tetrachloraceton und Dichloressigsäure. Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von wässerigem Phloroglucin in $CHCl_3$ entstehen Trichlorophloroglucin und Hexachlortriketon $C_6Cl_6O_3$. Brom erzeugt, in verdünnter Lösung, Tribromphloroglucin und Oktobromacetylaceton $C_5Br_8O_2$, in konc. erwärmter Lösung erst Tribromphloroglucin, dann Hepta- und Oktobromacetylaceton, Hexabromcyclohexantrion $C_6Br_6O_3$ und Pentabromdiketooxyhexen $C_6H_3Br_5O_4$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Nitrophloroglucin, koncentrirte liefert Oxalsäure. Liefert mit C_2H_5J und alkoholischem Kali: Pentaäthylphloroglucin $(C_2H_5)_5C_6HO_3$ (HERZIG, ZEISEL, M. 9, 221), Hexaäthylphloroglucin $(C_2H_5)_6.C_6O_3$ und die Aethyläther des Penta- und Tetraäthylphloroglucins $(C_2H_5)_4.C_6HO_2.OH$ (H., Z., *M.* 9, 898); mit CH_3J und alkoholischem Kali entstehen die Verbindungen $(CH_3)_3C_6H_2O_2OH$, $(CH_3)_4C_6HO_2.OH$ und $C_6(CH_3)_6O_3$. Beim Erwärmen mit o-Aminobenzaldehyd und etwas Natronlauge entsteht Dioxyakridin $C_{13}H_7N(OH)_2$. Giebt, mit Vanillin, und konc. HCl, eine feurigrothe Verbindung $CH_3O.C_{19}H_8(OH)_7$ und färbt daher einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan roth. Verbindet sich mit konc. Ammoniak zu 5-Aminoresorcin; bei sehr langer Einwirkung entsteht 3,5-Diaminophenol. Aethylamin erzeugt nur 3,5-Diäthylaminophenol $[NH(C_2H_5)]_2.C_6H_3.OH$. Verbindet sich mit drei Mol. Hydroxylamin. Giebt mit Metallsalzen keine Fällung, blos Bleiessig bewirkt einen Niederschlag.

Empfindliche Reaktion auf Phloroglucin. Man mischt stark verdünnte wässerige Lösungen von Phloroglucin und Anilinnitrat mit Kaliumnitrit. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein zinnoberrother Niederschlag von Benzolazophloroglucin ab (WESELSKY, *B.* 8, 967; 9, 216). Nach CAZENEUVE, HUGOUNENQ (*Bl.* 49, 339) ist diese Reaktion für Phloroglucin nicht charakteristisch, da viele andere Phenole die gleiche Reaktion geben. Eine frisch bereitete, saure Vanillinlösung (1 Thl. Vanillin, 100 Thle. Alkohol, 100 Thle. Wasser, 600 Thle. koncentrirte HCl) wird von Phloroglucin hellroth gefärbt (LINDT, *Fr.* 26, 260) (s. o).

$C_6H_6O_3.3PbO$ (bei 100°). *B.* Durch Fällen von Phloroglucin mit Bleiessig.

Verbindung mit Hexamethylenamin $C_6H_{12}N_4.C_6H_6O_3$. Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 283).

Phloroglucintrimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(OCH_3)_3$. *B.* Man stellt aus Phloroglucin, Holzgeist und HCl den Dimethyläther dar und behandelt diesen mit CH_3J und KOH (WILL, *B.* 21, 603). — Prismen (aus Alkohol) (JOBST, HESSE, *A.* 199, 17). Schmelzp.: 52° (HESSE, *A.* 276, 328). Siedep.: 255,5° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in konc. HNO_3 mit tiefblauer Farbe. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht 2,6-Dioxychinondimethyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = OH.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Phloroglucincarbonsäure $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H$ oder von Phloroglucin mit Alkohol und Salzsäure (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2106). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Natron. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Triäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus Phloroglucin, Alkohol und Aethyljodid bei 100° (BENEDIKT, *A.* 178, 97). Durch Kochen von 1 Thl. Phloroglucindiäthyläther mit 0,3 Thln. KOH, 1 Thl. Aethyljodid und Alkohol (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2107). — Krystalle. Schmelzp.: 43° (W., A.). Siedet bei 175° bei 24 mm (HERZIG, ZEISEL, *M.* 9, 218). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol und Aether. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Phloroglucintriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Aus Phloroglucin und Acetylchlorid (HLASIWETZ, *A.* 119, 201). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—106° (HERZIG, M. 6, 888).

Triphenylcarbamidsäurephloroglucinester $C_{27}H_{21}N_3O_6 = C_6H_3(O.CO.NH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus (1 Mol.) Phloroglucin mit (3 Mol.) Phenylcarbonimid und etwas Benzol bei 200° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B* 23, 269). — Gelbliches Pulver. Schmelzp.: 123°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Benzol.

Benzolsulfonsäurephloroglucinester $C_{24}H_{18}S_3O_9 = (C_6H_5.SO_3)_3C_6H_3$. *B.* Aus Phloroglucin, gelöst in verd. Natron, und Benzolsulfonsäurechlorid (Georgescu, *B.* 24, 418). — Schmelzp.: 115—117°.

Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) oder mit Salzsäure auf 140° (Hlasiwetz, *J.* 1865, 594). Beim Erhitzen von Phloroglucin für sich (Piccard, *B.* 7, 891), mit Phloretinsäure, mit Protokatechusäure (Benedikt, *A.* 185, 118) oder mit $POCl_3$ (Schiff, *A.* 172, 358). — Mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 120°. Wenig löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Phloroglucan $C_6H_4O_2$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei mehrtägigem Erhitzen von 2 g Phloroglucintrimethyläther mit 8 ccm HCl (spec. Gew. = 1,15) auf 85°, im Rohr (Hesse, *A.* 276, 333). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Triphloroglucinchlorid $C_{18}H_{13}ClO_6 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen, im Rohr auf 85°, von 2 g Phloroglucin mit 12 ccm Eisessig und 4 ccm HCl (spec. Gew. = 1,19) (Hesse, *A.* 276, 334). — Orangerothe Nädelchen. Unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Triphloroglucid.

Triphloroglucid $C_{18}H_{14}O_7 + 2H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Triphloroglucichlorid in Natronlauge (Hesse, *A.* 276, 336). Man fällt durch HCl. — Dunkelgelbes Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkalien.

Trichlorphloroglucin $C_6H_3Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in einen, im Kältegemisch befindlichen, Brei aus Phloroglucin und $CHCl_3$ (oder CCl_4) (Webster, *Soc.* 47, 423) oder in die Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in 5 Thln. Eisessig (Hazura, Benedikt, *M.* 6, 706). Da hierbei auch Hexachlortriketohexylen (s. I, 1026) entsteht, so verjagt man das Chloroform, vermischt den Rückstand mit Essigsäure und setzt überschüssiges $SnCl_2$ hinzu (Zincke, Kegel, *B.* 22, 1476). Beim Behandeln von Hexachlortriketohexylen $C_6Cl_6O_3$ mit $SnCl_2$ oder mit HJ (Zincke, Kegel). Entsteht rasch durch Eintröpfeln von (3 Mol.) SO_2Cl_2 in eine Lösung von Phloroglucin in absol. Aether (Peratoner, Finocchiaro, *G.* 24 [1] 243). Aus Phloroglucintriacetat und SO_2Cl_2 entsteht kein Trichlorphloroglucin (P., F.). — Feine Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 134° (Z., K., *B.* 23, 1732). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Wird von Chlor, in Gegenwart von CCl_4, zerlegt unter Bildung von gechlortem Acetaldehyd und gechlorter Essigsäure (namentlich von $C_2HCl_3O_2$). Trockenes Brom erzeugt das Triketon $C_6Cl_3Br_3O_3$; in Gegenwart von Wasser bildet sich das Acetylacetonderivat $C_5Cl_3Br_5O_2$.

Trimethyläther $C_9H_9Cl_3O_3 = C_6Cl_3(OCH_3)_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von (8 g) Methylhydrocotoïn oder Methylprotocotoïn mit (50 g) PCl_5 (Ciamician, Silber, *B.* 24, 2980). Man destillirt im Dampfstrome. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130 bis 131°. Wird von Alkohol und Natrium in Phloroglucintrimethyläther umgewandelt (Bartolotti, *B.* 25, 1119).

Triacetat $C_{12}H_9Cl_3O_6 = C_6Cl_3(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 167—168° (Zincke, Kegel, *B.* 22, 1476).

Bromphloroglucintrimethyläther $C_9H_{11}BrO_3 = C_6H_2Br(OCH_3)_3$. *B.* Beim Destilliren von Benzoylbromphloroglucintrimethyläther mit festem Kali (Ciamician, Silber, *G.* 22 [2] 64). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96—97°.

Dibromphloroglucintrimethyläther $C_9H_{10}Br_2O_3 = C_6HBr_2(OCH_3)_3$. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° (Hesse, *A.* 276, 330). Kaum löslich in kaltem Alkohol.

Tribromphloroglucin $C_6Br_3(OH)_3 + 3H_2O$. *B.* Beim Versetzen von Phloroglucin mit Bromwasser (Hlasiwetz, *J.* 1855, 702) oder besser durch Eintröpfeln von Brom in eine Eisessiglösung von Phloroglucin (Herzig, *M.* 6, 885). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 149—151° (Hazura, Benedikt, *M.* 6, 704); 152—153° (Zincke, Kegel, *B.* 23, 1732). Wird von Sn + HCl zu Phloroglucin reducirt. Zerfällt, beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in Tribromdinitropropionsäure, CO_2, NO und N_2O_3 (Benedikt, *A.* 184, 255). $C_6H_3Br_3O_3 + 6HNO_3 = C_3HBr_3(NO_2)_2O_2 + 3CO_2 + 2NO + N_2O_3 + 4H_2O$. Liefert, beim Kochen mit Wasser und 2—4 Mol. KJ, Bromdijodphloroglucin; wendet man 7 Mol. KJ an, so resultirt Phloroglucin (Benedikt, Schmidt, *M.* 4, 605). Chlor, in die Lösung von $CHCl_3$ geleitet, erzeugt Hexachlortriketon $C_6Cl_6O_3$ (I, 1026), in Gegenwart von Wasser entsteht das Acetylacetonderivat $C_5Cl_3Br_5O_2$ u. a.

Trimethyläther $C_9H_9Br_3O_3 = C_6Br_3(OCH_3)_3$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther und überschüssigem Brom (Will, *B.* 21, 603). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 145°.

Monoacetat $C_8H_5Br_3O_4 = C_6Br_3(OH)_2.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Reduktion von Acetylpentabromdiketooxy-r-Hexen (I, S. 1067), gelöst in Eisessig, mit $SnBr_2$ (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1728). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 169°.

Triacetat $C_{12}H_9Br_3O_6 = C_6Br_3(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Aus Tribromphloroglucin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, *M.* 6, 887). — Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 181—183°.

Bromdijodphloroglucin $C_6H_3BrJ_2O_3 = C_6HBrJ_2(OH)_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Tribromphloroglucin mit 15 Thln. Wasser und 1 Thl. KJ (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 605). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Trinitrosophloroglucin $C_6H_3N_3O_6 = C_6(NO)_3(OH)_3$. *D.* Zu einer 8—9° warmen Lösung von 10 g Phloroglucin in 30 ccm Wasser und 12 g Eisessig fügt man etwas Aether und dann eine koncentrirte, abgekühlte Lösung von 16 g Kaliumnitrit. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Aetzkali und fällt das neutrale Kaliumsalz durch Alkohol (BENEDIKT, *B.* 11, 1375). — Das freie Trinitrosophloroglucin erhält man durch Zerlegen des Bleisalzes mit Alkohol und Schwefelsäure. Es bildet warzig gruppirte Nadeln; löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 100° entsteht das Salz $NH_3 + C_6(N.OH)_3(NH)_2O$; beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit NH_3 auf 100° entsteht das Salz $HO.N.C_6(NOK)_2(NH)O_2$. — $K_3.C_6N_3O_6$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Kalilauge, unlöslich in schwachem Alkohol. Explodirt beim Erhitzen über 130° oder beim Betupfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure. — Das Bleisalz, durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker bereitet, ist ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen zimmtbraun wird und beim Erhitzen äuſserst heftig explodirt.

Verbindung $C_6H_4N_4O_5 = C_6(N.OH)_3(NH)O_2$. *B.* Das Salz $K_2.C_6H_2N_4O_5$ entsteht beim Erhitzen von Trinitrosophloroglucinkalium mit NH_3 auf 100° (NIETZKI, MOLL, *B.* 26, 2186). — $K_2.C_6H_2N_4O_5$. Nadeln (aus Alkohol).

Verbindung $C_6H_5N_5O_4 = C_6(N.OH)_3(NH)_2O$. *B.* Das NH_3-Salz entsteht beim Erhitzen von Trinitrosophloroglucin mit NH_3 auf 100° (NIETZKI, MOLL, *B.* 26, 2187). — $NH_3.C_6H_5N_5O_4$.

Nitrophloroglucin $C_6H_5NO_5 = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. *B.* Beim Behandeln von Phloroglucin mit schwacher Salpetersäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 200). — Rothgelbe Schuppen oder Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Trimethyläther $C_9H_{11}NO_5 = C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Phloroglucintrimethyläther mit koncentrirter HNO_3 (JOBST, HESSE, *A.* 199, 47). — Kupferglänzende Blättchen. Löst sich mit königblauer Farbe in Wasser und Alkohol.

Trinitrophloroglucin $C_6H_3N_3O_9 + H_2O = C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$. *B.* Man trägt, in sehr kleinen Antheilen, Trinitrosophloroglucinkalium in ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und koncentrirter Schwefelsäure ein, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (BENEDIKT, *B.* 11, 1376). Beim Eintragen, bei 0°, von 1 Thl. Phloroglucintriacetat in 5—6 Thln. höchst koncentrirter HNO_3 (NIETZKI, MOLL, *B.* 26, 2185). Die Aethyläther entstehen aus 2,4,6-Tribromtrinitrobenzol und Natriumäthylat (JACKSON, WARREN, *Am.* 15, 611). Entsteht, neben Tribromdinitrophenol, bei längerem Kochen von 2,4,6-Tribromtrinitrobenzol mit Sodalösung (JACKSON, WARREN, *Am.* 16, 32). — Gelbe, hexagonale Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser, beginnt bei 130° zu sublimiren, schmilzt, nach dem Entwässern, bei 167° (J., W.), und explodirt bei höherer Temperatur. Leicht löslich in heiſsem Wasser, Alkohol und Aether. Färbt stark gelb. — $KC_6H_2N_3O_9 + H_2O$. Sehr feine schwefelgelbe Nadeln. — $K_2.C_6H.N_3O_9$. Tiefgelbe Krystalle. — $K_3.C_6N_3O_9$. Orangerothe Nadeln. Alle drei Kaliumsalze sind in kaltem Wasser schwer löslich. — Das Baryumsalz bildet mikroskopische, gelbe Nadeln; es ist in siedendem Wasser unlöslich.

Dimethyläther $C_8H_7N_3O_9 = OH.C_6N_3O_6.(OCH_3)_2$. *B.* Wie der Diäthyläther (JACKSON, WARREN, *Am.* 15, 628). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. — $Na.C_8H_6N_3O_9$ (bei 100°).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_9 = OH.C_6N_3O_6(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Triäthyläther, beim Eintragen von 1,5 g Natrium (gelöst in absolutem Alkohol) in eine Lösung von 10 g 2,4,6-Tribromtrinitrobenzol in Benzol (JACKSON, WARREN, *Am.* 15, 611). Man verdunstet (nach eintägigem Stehen) an der Luft und wäscht den Rückstand mit Wasser, wodurch das Natriumsalz des Diäthyläthers in Lösung geht. Das in Wasser Unlösliche krystallisirt man aus Alkohol um, wobei sich zunächst Tribromnitroresorcindiäthyläther ausscheidet. — Kurze Prismen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 89°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. — $Na.C_{10}H_{10}N_3O_9$ (bei 100°).

Triäthyläther $C_{12}H_{15}N_3O_9 = C_6N_3O_6(OC_2H_5)_3$. *B.* Siehe den Diäthyläther (JACKSON, WARREN). — Lange Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Tripropyläther $C_{15}H_{21}N_2O_9 = C_6N_3O_6(OC_3H_7)_3$. a. ***Normalpropylderivat.*** Lange Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110° (J., W., *Am.* 15, 629).

b. ***Isopropylderivat.*** Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130° (J., W.).

Triphenyläther $C_{24}H_{15}N_3O_9 = C_6(NO_2)_3(OC_6H_5)_3$. *B.* Bei fünf Minuten langem Erwärmen auf 100° von 10 g s-Tribromtrinitrobenzol, vertheilt in Benzol + absol. Alkohol, mit Phenolnatrium (dargestellt aus 6,1 g Phenol und 1,3 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol) (JACKSON, WARREN, *Am.* 13, 189). — Lange Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und CS_2, sehr schwer in Ligroïn. Wird von Natriumäthylat, in der Kälte, zerlegt in Trinitrophloroglucintriäthyläther und (Natrium-)Phenol (J., W., *Am.* 15, 639).

Tribenzyläther $C_{27}H_{21}N_3O_9 = C_6N_3O_6(O.CH_2.C_6H_5)_3$. Nadeln (aus Alkohol und Benzol). Schmelzp.: 171° (J., W.). Schwer löslich in Alkohol.

Tribenzaminophloroglucin $(OH)_3.C_6(NH.C_7H_5O)_3$. Siehe Hippursäure.

Triaminophloroglucin $C_6H_9N_3O_3 = (OH)_3C_6(NH_2)_3$. *B.* Durch Reduktion von Trinitrophloroglucin mit $SnCl_2$ + HCl (NIETZKI, MOLL, *B.* 26, 2185). — Beim Kochen mit MnO_2 und Soda entsteht Krokonsäure. — $C_6H_9N_3O_3.3HCl$. Nadeln.

Phloroglucinsulfonsäure $C_6H_6SO_6 = (OH)_3C_6H_2.SO_3H$. *B.* Beim Zusammenreiben von entwässertem Phloroglucin mit der theoretischen Menge $H_2S_2O_7$ (SCHIFF, *A.* 178, 191). — $C_6H_5SO_6.K$ (bei 100°). Lange, abgeplattete Nadeln (aus wässerigem Weingeist).

Anhydride. Beim Erwärmen von Phloroglucinsulfonsäure mit $POCl_3$ entstehen zwei Anhydride. Man wäscht das Produkt mit wasserfreiem Aether, dann mit Eiswasser und behandelt schliefslich mit Wasser bei 50—60°. Hierbei geht das Hauptprodukt $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ in Lösung, während das zweite Anhydrid $C_{12}H_8S_2O_{10}$ ungelöst bleibt (SCHIFF).

Das **Anhydrid** $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ verhält sich ganz wie Gerbsäure. Es bildet ein gelbliches, amorphes Pulver, löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure, Salze u. s. w. ausgefällt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren geht es in Phloroglucinsulfonsäure über.

Das **Anhydrid** $C_{12}H_8S_2O_{10}$ ist ein gelbes Pulver; es löst sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit Wasser, in das Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ über.

Bei der Einwirkung von $H_2S_2O_7$ und dann von $POCl_3$ auf Phloroglucin beobachtete SCHIFF auch die Bildung eines **Anhydrides** $C_{24}H_{18}S_2O_{15}$.

Phloreïn $C_{18}H_{11}NO_7$. *D.* Je 4 g wasserfreies Phloroglucin werden in 300 ccm entwässertem Aether gelöst und mit 4 ccm salpetriger Salpetersäure (Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,25, gesättigt mit den Dämpfen aus As_2O_3 und Salpetersäure) versetzt. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Wasser gewaschen und dann, unter einer Aetherschicht, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das gebildete Reduktionsprodukt zieht man mit Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in NH_3 und fällt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (BENEDIKT, *A.* 178, 93). — Dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure mit tiefbrauner Farbe und in Alkalien mit Purpurfarbe. Wird, beim Erwärmen mit Salpetersäure, zu Oxalsäure oxydirt. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin.

Phloroglucintrioxim $C_6H_9N_3O_3 = \frac{CH_2.C(N.OH).CH_2}{C(N.OH).CH_2.C(N.OH)}$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. krystallisirtem Phloroglucin in 45 Thln. H_2O mit $1\frac{1}{2}$ Thln. salzsaurem Hydroxylamin und $1\frac{1}{2}$ Thln. K_2CO_3 und lässt das Gemisch, in einem verstöpselten Gefäfse, im Dunkeln bei 0° 4—5 Tage lang stehen. Der nach den ersten 12 Stunden gebildete Niederschlag wird beseitigt. — Sandiges Krystallpulver. Färbt sich bei 140° schwarz und explodirt bei 155°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in $CHCl_3$ und Aceton. Löst sich in Alkalien und Säuren. Färbt einen mit HCl und Alkohol befeuchteten Fichtenspan, nach einiger Zeit, gelbroth.

5. ***Oenoglucin*** $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Schmelzen des Farbstoffes aus dem Rothweine von CARIGNANE mit Aetzkali (GAUTIER, *Bl.* 33, 584). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Aehnelt dem Phloroglucin. Schmilzt (wasserfrei) bei 208,5°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reducirt langsam FEHLING'sche Lösung. Wird nur von Bleiessig gefällt. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, rasch an der Luft ohne Rothfärbung. Bromwasser erzeugt einen gelblichweifsen Niederschlag. Giebt mit Eisenchlorid nur eine vorübergehende, schwache, violette Färbung.

6. ***Phenoglucin*** $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Phenol mit Natron (GAUTIER, *Bl.* 33, 585). — Große Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 200,5°. Sehr süß. Giebt mit Eisenchlorid nur schwer eine schwache, violette Färbung.

7. ***Phenol*** $C_6H_3(OH_3)$.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(OCH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von Apion oder Dibromapion in absolutem Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2609). — Schmelzp.: 24°. Siedep.: 251—252°.

Acetylderivat $C_{10}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. Große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 61° (CIAMICIAN, SILBER).

Trimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(OCH_3)_3$. *B.* Aus dem Dimethyläther mit CH_3J, Holzgeist und KOH (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2610). — Schmelzp.: 14°. Siedep.: 248°. Wird von Salpetersäure (und Eisessig) zu einem Körper $C_{12}H_8O_5$ oxydirt, der in braungelben Nadeln krystallisirt und bei 200° schmilzt.

2. Phenole $C_7H_8O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)_3$.

1. ***Methylpyrogallol.*** *V.* Als Dimethyläther $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ im Buchentheerkreosot (HOFMANN, *B.* 12, 1371). — *D.* Der in Alkalien lösliche, bei 255—270° siedende Antheil des Buchenholzkreosotes wird mit Benzoylchlorid behandelt und die erhaltenen Benzoylverbindungen des Pyrogalloldimethyläthers, des Propylpyrogallol- und des Methylpyrogalloldimethyläthers, durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol, getrennt. Das Benzoylderivat wird durch Alkalien verseift und der Methylpyrogalloldimethyläther mit koncentrirter Salzsäure auf 150—160° erhitzt. — Krystalle. Schmelzp.: 129°. Sublimirt in kleinen Nadeln. Giebt mit Eisenvitriol dieselbe bläuliche Reaktion wie Pyrogallol.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 265° (HOFMANN).

Dibrommethylpyrogalloldimethyläther $C_9H_{10}Br_2O_3 = CH_3.C_6Br_2(OH)(OCH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Dimethyläthers $C_9H_{12}O_3$ in CS_2 mit Brom. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Methyl-3,4,5-Phentriol.*** 4,5-Dimethyläther, Iridol $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_2(OCH_3)_2OH$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Iridinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CH_2.CO_2H$ (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2018). — Große Krystalle. Schmelzp.: 57°. Siedep.: 239°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Trimethyläther $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_2(OCH_3)_3$. *B.* Aus Iridolnatrium, CH_3J und Holzgeist (LAIRE, TIEMANN). — Oel. Siedep.: 326—327°. $KMnO_4$ oxydirt zu Trimethyläthergallussäure.

3. ***Phenol*** $C_7H_8O_3$.

Dichlorderivat $C_7H_6Cl_2O_3$ — s. Trichlororcin S. 962.

3. Trioxyisoxylol, 1,3-Dimethylphentriol (2,4,5) $C_8H_{10}O_3 + H_2O = (CH_3)_2.C_6H(OH)_3 + H_2O$.

B. Beim Einleiten von SO_2 in, mit Wasser übergossenes, Oxyisoxylochinon $(CH_3)_2.C_6H(OH).O_2$ (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 37). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 88—90°; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 121—122°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem. Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung geht Trioxyisoxylol größtentheils in ein dunkles Chinhydron über. Die wässerige Lösung färbt die Haut, nach kurzer Zeit, stark rothbraun. Giebt mit Bleizucker einen voluminösen, flockigen Niederschlag, der sich sehr leicht in verdünnter Essigsäure löst. Geht durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) sehr leicht in Trioxyisoxylol über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Isoxylol.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_8H_7O_3(C_2H_3O)_3$. Große Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 99° (F., S.). Unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure, schwer in kaltem Alkohol.

4. Phenole $C_9H_{12}O_3$.

1. ***Propylphentriol (2,3,5).*** Dimethyläther (2,3 oder 2,5) $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).C_3H_7$. *B.* Entsteht, neben Dihydroapiol, bei der Reduktion von (10 g) Isapiol, gelöst in (150 ccm) absolutem Alkohol mit Natrium (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2285). Man fügt (400 ccm) Wasser hinzu, rührt kräftig um und filtrirt vom ausgeschiedenen Dihydroapiol ab. Das Filtrat säuert man, nach dem Abdestilliren des Alkohols, an und extrahirt mit Aether. — Oel. Siedep.: 277—278°; 168° bei 36 mm. Etwas löslich in warmem Wasser.

2. ***Propylpyrogallol, Propylphentriol (3,4,5)*** $C_3H_7.C_6H_2(OH)_3$. *V.* Der Dimethyläther ist in der bei 285° siedenden Portion des Buchenholzkreosotes enthalten. Wird derselbe mit koncentrirter Salzsäure auf 130° erhitzt, so zerfällt er in Methylchlorid und Propylpyrogallol (HOFMANN, *B.* 8, 67; 11, 329). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Aether, äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch eine verdünnte Eisenvitriollösung indigblau gefärbt (PASTROVICH, *M.* 4, 184).

Methyläther $C_{10}H_{14}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)_2.OCH_3$. *V.* Im Birkenrindentheer (PASTROVICH, *M.* 4, 182). — *D.* Man versetzt 1 Thl. der über 270° siedenden Antheile des Theers mit 8 Thln. heifser Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) und lässt erkalten. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst und in heifser Kalilauge (spec. Gew. = 1,03) gelöst. Man lässt in der Wärme krystallisiren und reinigt das ausgeschiedene Kalisalz, durch Umkrystallisiren, vom beigemengten Propylpyrogalloldimethyläther. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 290° (kor.); spec. Gew. = 1,10228 bei 15°. Riecht nach Rauch. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch einige Tropfen neutraler, alkoholischer Eisenchloridlösung intensiv blaugrün gefärbt. — $C_{10}H_{12}O_3.K_2$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Kali dargestellt. Perlmutterglänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol) (P.). Färbt sich an der Luft bald grau und endlich blauschwarz. — Die Salze der Erden sind schwer lösliche Niederschläge.

Dimethyläther (**Pikamar**) $C_{11}H_{16}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. *V.* Im Buchenholzkreosot (REICHENBACH, *A.* 8, 224; NIEDERIST, *M.* 5, 487). — Flüssig. Siedep.: 285° (HOFMANN, *B.* 8, 67); 153—158° bei 18 mm (N.). Geht, durch Oxydation, in Dioxychinondimethyläther $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ über. — $K.C_{11}H_{15}O_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol vom spec. Gew. = 0,82) (NIEDERIST).

Trimethyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OCH_3)_3$. Flüssig. Siedep.: 164° (WILL, *B.* 21, 2025). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$ bei Siedehitze, Trimethyläthergallussäure $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2H$. Mit koncentrirter HNO_3 entsteht Dimethoxychinon $(CH_3O)_2.C_6H_2.O_2$

Dimethylätheracetat $C_{13}H_{18}O_4 = C_3H_7.C_6H_2(C_2H_3O_2)(OCH_3)_2$. *B.* Aus dem Dimethyläther und Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 11, 331). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (BREZINA, *M.* 4, 492). Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser.

Methylätherdiacetat $C_{14}H_{18}O_5 = C_3H_7.C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen des Methyläthers mit Essigsäureanhydrid (PASTROVICH, *M.* 4, 185). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5—83°.

Dibromdimethyläther $C_{11}H_{14}Br_2O_3$. Bei 108—109° schmelzende Krystalle (H.).

Dibromdimethylätheracetat $C_{13}H_{16}Br_2O_4$. *B.* Beim Behandeln des Dimethylätheracetats mit Brom (HOFMANN, *B.* 11, 331). — Trimetrische Tafeln (aus Alkohol) (BREZINA, *M.* 4, 492). Schmelzp.: 101,5—102,5°.

Dibrommethylätherdiacetat $C_{14}H_{16}Br_2O_5 = C_3H_7.C_6Br_2(OCH_3)(OC_2H_3O)_2$. *D.* Durch Behandeln des Methylätherdiacetates mit Brom (PASTROVICH, *M.* 4, 185). — Nadeln oder Warzen. Schmelzp.: 79°.

3. ***Trimethylphloroglucin, 1,3,5-Trimethylphentriol*** $(CH_3)_3C_6H_2O_2.OH$. *B.* Der Methyläther entsteht, neben bisekundären Tetramethylphloroglucinäther und sekundärem Hexamethylphloroglucin, bei der Einwirkung von CH_3J auf eine Lösung von (1 Mol.) Phloroglucin in 10procentigem alkoholischen Kali (mit 6 Mol. KOH) (MARGULIES, *M.* 9, 1046). Man erhitzt zuletzt auf dem Wasserbade. Den, nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden, Rückstand nimmt man in Wasser auf, übersättigt die wässerige Lösung mit Alkali und schüttelt mit Aether. Aus der alkalischen Lösung lassen sich Tetra- und Pentamethylphloroglucin gewinnen. Die ätherische Lösung verdunstet man; aus dem rückständigem Oel krystallisirt allmählich Hexamethylphloroglucin heraus, von dem man absaugt. Das abgesaugte Oel destillirt man im Vakuum und kühlt das Destillat stark ab, wobei sich noch etwas Hexamethylphloroglucin ausscheidet. Den flüssig gebliebenen Antheil kocht man mit Jodwasserstoffsäure, extrahirt dann mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Kalilauge und säuert die alkalische Lösung an. Der sauren Lösung entzieht man, durch Aether, Tri-, Tetra- und Pentamethylphloroglucin, die man durch heifses Benzol trennt. — Dünne Täfelchen (aus sehr verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, rasch oxydirt. Liefert mit Brom ein bei 90° schmelzendes Bromderivat. — $Na.C_9H_{11}O_3$.

5. Tetramethylphloroglucin $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2.C\langle{CO.CH \atop CO.C(CH_3)_2}\rangle C.OH$ (?). *B.* Entsteht, neben Penta- und Hexamethylphloroglucin, aus Phloroglucin, Natrium und CH_3J

(SPITZER, *M.* 11, 104). — Liefert mit HCl (von 40%) bei 200°: Diisopropylketon, Essigsäure, Buttersäure und CO_2 (SPITZER, *M.* 11, 287).

6. Pentamethylphloroglucin $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}CO.C(CH_3)\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}\right\rangle C.OH$. *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J und alkoholischem Kali auf Phloroglucin (MARGULIES, *M.* 9, 1046; SPITZER, *M.* 11, 109). — *D.* Siehe Trimethylphloroglucin (M.). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 114°; Siedep.: 254—256°. Leicht löslich in Benzol, Alkalien und Alkalicarbonaten. Reducirt sofort Chamäleonlösung. Nimmt 2 Atome Brom auf. Beim Einleiten von Luft entstehen CO_2, Essigsäurs und Diisopropylketon. Beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 180° entstehen Propionsäure, Isobuttersäure, CO_2 und Diisopropylketon. — $Na.C_{10}H_{13}O_3$.

Brompentamethylphloroglucin $C_{11}H_{15}BrO_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Pentamethylphloroglucin in absolutem Holzgeist (SPITZER, *M.* 11, 111). — Nädelchen. Schmelzp.: 75—76°. Beim Kochen mit Natronlauge (von 1%) entsteht Diisopropylketon.

7. Hexamethylphloroglucin $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}CO.C(CH_3)_2\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J und alkoholischem Kali auf Phloroglucin (MARGULIES, *M.* 9, 1046; 10, 459). — *D.* Man kocht Phloroglucin mit einer Lösung von (6 At.) Natrium in absol. Holzgeist und CH_3J (SPITZER, *M.* 11, 104). Siehe Trimethylphloroglucin. — Decimeterlange Spiefse (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Siedep.: 247,7° (kor.). Beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 190° entstehen CO_2, Diisopropylketon und Isobuttersäure. Unlöslich in Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HJ auf 220°, in Isobuttersäure, CO_2 und Heptan C_7H_{16} (Siedep.: 83—86°). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

8. Tetraäthylphloroglucin $C_{14}H_{22}O_3 = (C_2H_5)_2C\left\langle\begin{matrix}CO.C(C_2H_5)_2\\CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle CO$ (?). *D.* Das durch Behandeln von Phloroglucin mit C_2H_5J und Kali erhaltene, in Kalilauge unlösliche Oel, wird mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) erhitzt, nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt. Im Aether bleibt Hexaäthylphloroglucin gelöst. Die alkalische Lösung versetzt man mit Salzsäure und etwas Na_2SO_3 und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Alkohol (von 60—70%) umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst Tetraäthylphloroglucin und später Pentaäthylphloroglucin aus (HERZIG, ZEISEL, *M.* 9, 884). — Monokline (KÖCHLIN, *M.* 9, 885) Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 209 bis 212°. Sehr wenig löslich in verd. Alkohol und Essigsäure, etwas leichter in absolutem Methylalkohol und Aethylalkohol, leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten. Brom erzeugt Derivate von der Formel $C_{14}H_{21}BrO_3$, die sich in Alkalien leicht lösen. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. — $Na.C_{14}H_{21}O_3$.

Aethyläther $C_{16}H_{26}O_3 = C_{14}H_{21}O_2(O.C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen von Tetraäthylphloroglucin, in alkoholischer Lösung, mit C_2H_5J und Kali (HERZIG, ZEISEL, *M.* 9, 887). — Dickliche Flüssigkeit. Unlöslich in Alkalien.

Acetat $C_{16}H_{24}O_4 = C_{14}H_{21}O_2(O.C_2H_3O)$. Dicke, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 60—62° (HERZIG, ZEISEL, *M.* 9, 888). Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Bromtetraäthylphloroglucin $C_{14}H_{21}BrO_3$. Beim Behandeln einer Lösung von (1 Mol.) Tetraäthylphloroglucin in absol. Alkohol mit (1 Mol.) Brom entstehen zwei isomere Bromderivate, die man durch fraktionnirtes Krystallisiren aus warmem Ligroïn trennt (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 736).

a. ***α-Derivat*** $CO\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)_2.CO\\CHBr-CO\end{matrix}\right\rangle C(C_2H_5)_2$. Entsteht auch beim Erhitzen des β-Derivates mit Alkohol, Benzol, Ligroïn oder Essigsäure (H., Z.). — Trimetrische (?) (HOCKAUF, *M.* 10, 738) Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—88°. Schwerer löslich in Alkohol und Aether, als das β-Derivat. Geht, beim Erhitzen mit Alkalien, in das β-Derivat über.

b. ***β-Derivat*** $OH.C\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)_2.CO\\CBr \quad\quad CO\end{matrix}\right\rangle C(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben (H., Z.). Entsteht auch beim Auflösen des α-Derivates in Alkalien (H., Z.). — Schmelzp.: 115—118°. Wird beim Erhitzen mit Alkohol, Benzol, Ligroïn oder Essigsäure in das α-Derivat umgewandelt. Liefert mit Brom dasselbe Dibromderivat wie die α-Verbindung. Mit Aethyljodid entstehen Tetraäthylphloroglucin und wenig Jodtetraäthylphloroglucinäthyläther. — $Na.C_{14}H_{20}BrO_3$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — K.Ä.

β-Bromacetyltetraäthylphloroglucin $C_{16}H_{23}BrO_4 = C_{14}H_{20}BrO_3.C_2H_3O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von α- oder β-Bromtetraäthylphloroglucin oder von Dibromtetra-

äthylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 744). — Monokline (?) (HOCKAUF, *M.* 10, 745) Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—68°. Liefert mit Kali nur β-Bromtetraäthylphloroglucin.

Dibromtetráthylphloroglucin $C_{14}H_{20}Br_2O_3 = CO\langle{C(C_2H_5)_2.CO \atop C(C_2H_5)_2.CO}\rangle CBr_2$. *B.* Beim Behandeln einer abgekühlten Lösung von α- oder β-Bromtetráthylphloroglucin in wässerigem Alkohol mit Brom (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 753). — Platte, lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80—82°. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Monobromtetraäthylphloroglucin $C_{14}H_{21}BrO_3$, Tetraäthylaceton $CO[CH(C_2H_5)_2]_2$, CO_2 und Oxalsäure (HERZIG, ZEISEL, *M.* 14, 378). Auch mit Essigsäureanhydrid wird das Acetylderivat des Monobromtetráthylphloroglucins gebildet.

Jodtetráthylphloroglucinäthyläther $C_{16}H_{25}JO_3 = C_{14}H_{20}JO_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben wenig Tetráthylphloroglucin, bei dreistündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von β-Bromtetraäthylphloroglucinkalium mit überschüssigem Aethyljodid (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 748). — Trikline (HOCKAUF, *M.* 10, 750) Prismen. Schmelzp.: 51—52°.

9. Phenole $C_{16}H_{26}O_3$.

1. ***Diisoamylpyrogallol*** $(C_5H_{11})_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Bei 5—6 tägigem Stehen einer, unter Kühlung, mit Vitriolöl und dann mit Trimethyläthylen versetzten Lösung von Pyrogallol in Eisessig (KÖNIGS, MAI, *B.* 25, 2656). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Leicht löslich in Natron.

Triacetat $C_{22}H_{32}O_6 = (C_5H_{11})_2.C_6H(O.C_2H_3O)_3$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145° (KÖNIGS, MAI).

2. ***Pentaäthylphloroglucin*** $ {(C_2H_5)_2.C \quad CO—C(C_2H_5)_2 \atop OH.C:C(C_2H_5).CO}$ (?). *B.* Bei wiederholtem Behandeln von Phloroglucin mit C_2H_5J und alkoholischem Kali (HERZIG, ZEISEL, *M.* 9, 221). — Blättchen. Schmelzp.: 91—94°. Löslich in Kalilauge. Bei mehrwöchentlichem Stehen an der Luft entstehen CO_2, Propionsäure, Tetraäthylaceton $CO[CH(C_2H_5)_2]_2$ und wenig Diäthylmalonsäure (ULRICH, M. 13, 247). Geht in alkoholischer Lösung, durch weitere Behandlung mit C_2H_5J und Kali, in Hexaäthylphloroglucin über.

Aethyläther $C_{18}H_{30}O_3 = C_{16}H_{25}O_2.OC_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von C_2H_5J und KOH auf alkoholische Pentaäthylphloroglucinlösung (HERZIG, ZEISEL, M. 9, 224). Oel. Unlöslich in Alkalien. Beim Kochen mit HJ entsteht 1 Mol. C_2H_5J.

Bisekundäres Pentaäthylphloroglucin $C_{16}H_{26}O_3$. *B.* Durch Einwirkung von HJ auf das indifferente Oel (aus Phloroglucin, KOH und C_2H_5J) (HERZIG, ZEISEL, M. 9, 893). — Brom erzeugt ein Monobromderivat. Verbindet sich nicht mit Hydroxylaminen.

10. Hexaäthylphloroglucin (Hexaäthyltriketohexamethylen) $C_{18}H_{30}O_3 = (C_2H_5)_2.C\langle{CO.C(C_2H_5)_2 \atop CO.C(C_2H_5)_2}\rangle CO$.

B. Siehe Tetraäthylphloroglucin $C_{14}H_{22}O_3$ (HERZIG, ZEISEL, M. 9, 896). — Große Tafeln (aus Essigsäure von 50%). Schmelzp.: 65—68°; Siedep.: 200 bis 205° bei 27 mm. Unlöslich in Kalilauge. Wird durch Kochen mit HJ nicht verändert.

C. Phenol $C_nH_{2n-8}O_3$.

1¹-Propenylphentriol (2,4,5) (?). **Asaron** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CH:CH.CH_3$. *V.* In der Wurzel von Asarum europaeum (GRÄGER). — *D.* Man destillirt die Wurzel mit Wasser (SCHMIDT, *A.* 53, 156). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 296° (BUTLEROW, RIZZA, *B.* 17, 1159; *Ж.* 19, 1); Schmelzp.: 61° (POLECK, *B.* 17, 1415; spec. Gew. = 1,165 bei 18°. Schmelzp.: 67° (WILL, *B.* 21, 615). Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Mol. Verbrennungswärme (fest) = 1576,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Ligroïn, Alkohol, Aether, CCl_4 und Essigsäure. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Mit $KMnO_4$ entstehen: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure (POLECK), ein Aldehyd $(CH_3O)_3.C_6H_2.CHO$ und eine Säure $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2H$ (BUTLEROW, RIZZA). Beim Glühen mit Zinkstaub wird etwas Benzol gebildet. Mit Isoamylnitrit und HCl entsteht das Hydrochlorid des Oxims $(CH_3O)_3.C_6H:NOH.HCl$.

Bromid $C_{12}H_{16}Br_2O_3$. *D.* Man versetzt eine Lösung von Asaron in CCl_4 mit Brom (BUTLEROW, RIZZA, *B.* 17, 1160). — Krystallinisch.

D. Phenole $C_nH_{2n-12}O_3$.

Naphtentriole $C_{10}H_8O_3$.

1. ***1,2,4-Trioxynaphtalin*** $C_{10}H_5(OH)_3$. *B.* Beim Behandeln von Oxy-α-Naphtochinon $C_{10}H_5(OH)O_2$ mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 324). — Gelbe Nadeln (aus Aether). Außerordentlich leicht oxydirbar; wirkt daher stark reducirend. Absorbirt, in alkalischer Lösung, lebhaft Sauerstoff und geht dabei in Oxynaphtochinon über.

3-Amino-1,2,4-Trioxynaphtalin (**Trioxy-β-Naphtylamin**) $C_{10}H_9NO_3 = NH_2.C_{10}H_4(OH)_3$. *B.* Beim Behandeln von Nitrooxy-α-Naphtochinon mit $SnCl_2$ und HCl (KEHRMANN, *B.* 21, 1780; KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 181). Man erwärmt das entstandene Produkt mit Zink, filtrirt, sättigt das Filtrat, unter Kühlen, mit HCl-Gas und saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab. — Krystallinisch. — $C_{10}H_9NO_3.HCl$. Große, monokline (KRAATZ, *J. pr.* [2] 40, 181) Prismen (aus Salzsäure). Wird von $FeCl_3$ zu Aminooxynaphtochinon oxydirt. Mit koncentrirter HNO_3 entsteht Triketoiminonaphtalin $C_6H_4.C_4O_3.N.NO$ (?) (lange, rothgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$; giebt mit $SnCl_2$ + HCl: Aminotrioxynaphtalin).

Tetracetylderivat $C_{18}H_{17}NO_7 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_4(O.C_2H_3O)_3$. *B.* Beim Kochen von Aminotrioxynaphtalin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, unter Zusatz von etwas Zinn (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 182). — Krystallinisch. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und koncentrirten Mineralsäuren. Wird von rauchender Salpetersäure und von CrO_3, in der Kälte, nicht angegriffen. Liefert, mit kalter, konc. Kalilauge, Acetaminooxynaphtochinon.

a. ***α-Hydrojuglon, 1,4,5-Naphtentriol.*** *V.* In allen grünen Theilen des Wallnussbaumes (Juglans regia), neben wenig β-Hydrojuglon; die Schalen der reifen Nüsse enthalten kein Hydrojuglon (MYLIUS, *B.* 17, 2412). — *B.* Bei der Reduktion von 5-Oxynaphtochinon (1,4) (MYLIUS). — *D.* Die unreifen Wallnussschalen werden mit salzsäurehaltigem Wasser und etwas $SnCl_2$ ausgekocht, die wässerigen Auszüge mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Den Rückstand kocht man mit zinnchlorürhaltigem Wasser aus, schüttelt die wässerige Lösung mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit $CHCl_3$. Hierdurch wird β-Hydrojuglon gelöst, während α-Hydrojuglon ungelöst bleibt (MYLIUS, *B.* 18, 2567). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168—170°. Löslich in 200 Thln. Wasser von 25°, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$; fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird durch Brom oder Eisenchlorid in Juglon übergeführt. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe, die an der Luft schnell in roth übergeht. Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure, neben Phenol, Salicylsäure und Brenzkatechin (M., *B.* 18, 475). Säureanhydride wandeln α-Hydrojuglon in β-Hydrojuglon um; es entstehen Ester des β-Hydrojuglons. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wandelt sich β-Hydrojuglon in α-Hydrojuglon um. Mit Dimethylamin entsteht, an der Luft, die Verbindung $C_{10}H_5O_3.N(CH_3)_2$. — Giftig.

Verbindung $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Hydrojuglon mit Dimethylamin an der Luft (MYLIUS, *B.* 17, 2413). — Rothe, glänzende Tafeln.

b. ***β-Hydrojuglon.*** Findet sich in viel kleinerer Menge als das α-Hydrojuglon in den grünen Theilen des Wallnussbaumes (MYLIUS, *B.* 17, 2412; 18, 2569). — Silberglänzende, dünne, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Löslich in 900—1000 Thln. Wasser von 25°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in α-Hydrojuglon um. Verhält sich gegen Kali wie α-Hydrojuglon. Wird durch Eisenchlorid tief rothgelb. Geht, durch Kochen mit saurer Eisenchloridlösung, in Juglon über.

Triacetylderivat $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3$. *B.* Durch Behandeln von α- oder β-Hydrojuglon mit Essigsäureanhydrid (MYLIUS, *B.* 18, 2569). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Unlöslich in Wasser. Wird von Alkalien oder Vitriolöl zerlegt in Essigsäure und β-Hydrojuglon. Sublimirt unzersetzt.

Tribenzoylderivat $C_{31}H_{20}O_6 = C_{10}H_5O_3(C_7H_5O)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—229° (MYLIUS). Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w.

2. ***1,3-Trioxynaphtalin.*** *B.* Beim Erhitzen von 1,3-Naphtalindisulfonsäure mit 3,5 Thln. KOH auf 280—300° (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* 24 [2] 718). — Sublimirt in Schuppen. Schmelzpunkt: 120—121°. Aeußerst löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

E. Phenole $C_nH_{2n-14}O_3$

Batenylnaphtentriol $C_{15}H_{16}O_3 = C_5H_9.C_{10}H_4(OH)_3$.

1. ***Hydrolapachosäure.*** *B.* Beim Behandeln von Lapachol mit Zinkstaub und Kalilauge im Wasserstoffstrome (Paternò, Minunni, *G.* 19, 604). — Oxydirt schon an der Luft sofort zu Lapachosäure.

Triacetylderivat $C_{21}H_{22}O_6 = C_{15}H_{13}(C_2H_3O_2)_3$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139° (Paternò, Minunni). Schwer löslich in kaltem Alkohol u. s. w.

2. ***Hydrolapachon.*** *B.* Beim Behandeln von Lapachon mit Natrium und Alkohol (Paternò, Minunni, *G.* 19, 611). — Aeufserst unbeständig.

Diacetylderivat $C_{19}H_{20}O_5 = C_{15}H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 161° (P., M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

F. Phenole $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Triphenylolmethan (Leukaurin) $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4.OH)_3$. *B.* Beim Behandeln von Triphenylolcarbinol (Aurin) $OH.C(C_6H_4.OH)_3$ mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Zinkstaub und Essigsäure (Dale, Schorlemmer, *A.* 166, 286). — Farblose Prismen (aus Essigsäure). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Färbt sich rasch an der Luft. Die Lösung in Alkalien färbt sich, auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz, tief roth, ohne dass dabei Aurin gebildet wird (vgl. Zulkowsky, *A.* 194, 136). Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht ein amorpher, hellrother Körper $C_{19}H_{14}O_4$ (Zulkowsky, *A.* 202, 198).

Triacetat $C_{25}H_{22}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{19}H_{13}$. *D.* Durch Behandeln von Leukaurin mit Acetylchlorid (Dale, Schorlemmer) oder mit Essigsäureanhydrid (Caro, Graebe, *B.* 11, 1117; Zulkowsky, *A.* 202, 197). Aus Aurintriacetat mit Zinkstaub und Essigsäure (Herzig, Smoluchowski, *M.* 15, 80). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 138—139° (C., G.). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

2. Phenole $C_{20}H_{18}O_3$.

1. ***Diphenylolkresylolmethan (Leukorosolsäure)*** $OH.C_6H_3(CH_3).CH(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von Rosolsäure $C_{20}H_{14}O(OH)_2$ mit Zinkstaub (Graebe, Caro, *A.* 179, 198). — Säulenförmige Krystalle oder Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich farblos in Alkalien. Giebt, bei der Oxydation durch Eisenchlorid, keine Rosolsäure.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{20}H_{15}$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149° (Graebe, Caro). Unlöslich in Wasser; ziemlich reichlich löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. — Entsteht auch beim Erhitzen von Rosolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150—200°.

Tetrabromleukorosolsäure $C_{20}H_{14}Br_4O_3$. *D.* Durch Erwärmen von Tetrabromrosolsäure mit Zinkstaub und Natronlauge (Graebe, Caro). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol.

2. ***Aethenyltriphenol (Isoleukorosolsäure)*** $(OH.C_6H_4)_2.CH.CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erwärmen von Dichloräther mit 3 Mol. Phenol (Wislicenus, Reinhardt, *A.* 243, 153). $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5 + 3C_6H_6O = C_{20}H_{18}O_3 + HCl + C_2H_5Cl + H_2O$. Man löst das Produkt in Natronlauge, fällt mit HCl und destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, so lange noch Phenol entweicht. Das Lösen in Natron, Fällen mit HCl und Destilliren mit Wasser wird mehrere Male wiederholt. — Röthlich amorphe Masse. Erweicht gegen 140°. Unlöslich in Wasser, NH_3, Na_2CO_3, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Löslich in Natron, Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Anilin und Phenol. Wird von Eisenchlorid zu Isorosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ (s. u.) reducirt.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$. *B.* Bei 20stündigem Kochen von 1 Thl. Isoleukorosolsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (Wislicenus, Reinhardt, *A.* 243, 161). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Natronlauge. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Eisessig.

Isorosolsäure $C_{20}H_{16}O_3 = OH.C_6H_4.CH_2.\overset{|\text{———O———}|}{C(C_6H_4.OH).C_6H_4}$. *B.* Bei 4—5stündigem Kochen einer eisessigsauren Lösung von Isoleukorosolsäure mit 2 Mol. $FeCl_3$ (Wislicenus, Reinhardt, *A.* 243, 162). Man fällt die Lösung durch Wasser, löst den Niederschlag in verdünnter Kalilauge, fällt mit HCl und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes

Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser. — Amorphes, dunkelkarminrothes Pulver. Spurenweise löslich in Aether, reichlich in heifsem, absolutem Alkohol. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Isoleukorosolsäure reducirt.

3. Phenole $C_{23}H_{24}O_3$.

1. ***o-Trioxytritolyläthan*** $OH.C_6H_3(CH_3).CH_2.CH[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. *B.* Man mischt 14 g Dichloräther mit 33 g o-Kresol und erwärmt schliefslich auf 100° (Brückner, *A.* 257, 322). — Amorphes Pulver. Erweicht bei 85°. Unlöslich in CS_2, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Kochen mit (2 Mol.) $FeCl_3$ und Eisessig entsteht der Körper $C_{46}H_{46}O_7$ (s. u.).

Triacetat $C_{29}H_{30}O_6 = C_{23}H_{21}O_3(C_2H_3O)_3$. Amorphes Pulver (Br.).

Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von o-Trioxytritolyläthan mit (2 Mol.) $FeCl_3$ und Eisessig (Brückner, *A.* 257, 327). — Violettbraune Flocken. Zersetzt sich bei 200°. Unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Alkalien.

Hexaacetat $C_{58}H_{58}O_{13} = C_{46}H_{40}O_7(C_2H_3O)_6$. Gelbes Pulver (Brückner). Unlöslich in Ligroïn und Alkalien, löslich in Alkohol u. s. w.

2. ***m-Trioxytritolyläthan*** $OH.C_6H_3(CH_3).CH_2.CH[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. *B.* Aus m-Kresol und Dichloräther, wie das isomere o-Derivat (Brückner, *A.* 257, 324). — Gleicht dem o-Derivat. Erweicht bei 90°.

Triacetat $C_{29}H_{30}O_6$. Gleicht dem Triacetat des o-Trioxytritolyläthans.

Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$. *B.* Bei der Oxydation von m-Trioxytritolyläthan mit $FeCl_3$ und Eisessig (Brückner). — Gleicht dem isomeren o-Derivat.

3. ***p-Trioxytritolyläthan*** $OH.C_6H_3(CH_3).CH_2.CH[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. *B.* Aus p-Kresol und Dichloräther (Brückner, *A.* 257, 324). — Verhält sich wie das o-Trioxytritolyläthan. Erweicht gegen 100°.

Triacetat $C_{29}H_{30}O_6$. Gleicht dem isomeren o-Derivat (Br.).

Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$. *B.* Durch Oxydation von p-Trioxytritolyläthan durch $FeCl_3$ und Eisessig (Brückner). — Gleicht der isomeren o-Verbindung. Liefert ein **Hexacetylderivat** $C_{58}H_{58}O_{13}$.

G. Phenole $C_nH_{2n-40}O_3$.

Aethenyltri-α-Naphtol, Trioxytrinaphtyläthan $C_{32}H_{24}O_3 = (OH.C_{10}H_6)_2.CH.CH_2.C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Erwärmen von Dichloräther mit 3 Mol. α-Naphtol (Wislicenus, Zwanziger, *A.* 243, 165). $CH_2Cl.HCl.OC_2H_5 + 3C_{10}H_7.OH = C_{32}H_{24}O_3 + HCl + C_2H_5Cl + H_2O$. Man behandelt das Produkt wiederholt mit verdünnter Natronlauge, fällt mit Essigsäure, kocht den Niederschlag mit Eisessig und etwas Zinkstaub, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Aether und verdunstet die Lösung. — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Soda, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und in verd. Natronlauge. Wird von Eisenchlorid in eine Verbindung $C_{32}H_{22}O_3$ umgewandelt.

Triacetat $C_{38}H_{30}O_6 = C_{32}H_{21}O_3(C_2H_3O)_3$. Nadeln (Wislicenus, Zwanziger).

Verbindung $C_{32}H_{22}O_3 = OH.C_{10}H_6.CH_2.C(C_{10}H_6.OH).C_{10}H_6$ (mit O-Brücke). *B.* Bei zehnstündigem Kochen einer eisessigsauren Lösung von Aethenyltri-α-Naphtol mit 2 Mol. $FeCl_3$ (Wislicenus, Zwanziger, *A.* 243, 168). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Dunkelbraunrothe, amorphe Masse.

Verbindung $C_{22}H_{15}ClO$. *B.* Aus Dichloräther und β-Naphtol (Wislicenus, Zwanziger, *A.* 243, 169). — Blättchen. Schmelzp.: 174°. Wird von alkoholischer Kalilauge oder von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Schwer löslich in Natronlauge.

IX. Phenole mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Phenole $C_nH_{2n-6}O_4$.

I. Tetraoxybenzol $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$.

1. ***1,2,3,4-Phentetrol, Apionol.***

Dimethyläther, Dimethylapionol $C_8H_{10}O_4 = (OH)_2C_6H_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei 4—6stündigem Erhitzen auf 180° von 2,5 g Apiolsäure $C_{10}H_{10}O_3$ mit (8 g) KOH und (10 g)

absolutem Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 119, 2482). — Krystallinisch. Schmelzp.: 105—106°; Siedep.: 298°. Löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, Benzol und in Alkalien.

Tetramethylapionol $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_4$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von (1 g) Dimethylapionol mit (2 g) CH_3J und (3 ccm) Holzgeist (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2483). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, löslich in Essigsäure, wenig löslich in kaltem Wasser.

Dinitrotetramethylapionol $C_{10}H_{12}N_2O_8 = C_{10}H_{12}O_4(NO_2)_2$. *B.* Man lässt eine Lösung von (2 g) Tetramethylapionol in (200 g) Eisessig allmählich in (30 ccm), auf —18° gekühlte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) einfliefsen (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2292). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°.

Dimethyldiacetylapionol $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2C_6H_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von (1 g) Dimethylapionol mit (5 g) Essigsäureanhydrid und (1 g) entwässertem Natriumacetat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2484). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 144°.

Methylen-1,2 oder **3,4-Dimethyläther, Apion** $C_9H_{10}O_4 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 130—140° von 3 g Apiolsäure mit 45 ccm verdünnter H_2SO_4 (1:3) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1630). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol.

Dibromapion $C_9H_8Br_2O_4$. *B.* Zu 2 g Apiolsäure, gelöst in 20 ccm heifsem Eisessig, fügt man (2 At.) Brom und giefst rasch in Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2131; 24, 2609). Entsteht auch beim Bromiren von Apiolaldehyd (gelöst in CS_2 oder Eisessig) (C., S.). — Säulen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in warmem Aether. Bei der Reduktion mit Natrium entstehen Apion und ein Phentrioldimethyläther.

Dinitroapion $C_9H_8N_2O_8 = CH_2:O_2.C_6(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von (4 g) Apiolsäure in (50 ccm) Eisessig in (100 ccm) gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2489). Beim Eingiefsen einer Lösung von (1 g) Apion in (10 ccm) Eisessig in auf —18° gekühlte Salpetersäure (C., S., *B.* 23, 2289). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 117—118°.

Diaminoapion $C_9H_{12}N_2O_4 = CH_2:O_2.C_6(NH_2)_2(OCH_3)_2$. *B.* Aus Dinitroapion mit Zinnfeile und Salzsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2289; GINSBERG, *B.* 21, 1194). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 119°. Verbindet sich mit Biacetyl und mit Benzil.

Tetraacetylderivat $C_{17}H_{20}N_2O_8 = C_9H_8O_4[N(C_2H_3O)_2]_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133° (C., S., *B.* 23, 2290).

Derivat des Biacetyls $C_{13}H_{14}N_2O_4 = C_9H_8O_4\langle{}^{N.C.CH_3}_{N.\ddot{C}.CH_3}$. *B.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Diaminoapion mit überschüssigem Biacetyl (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2290). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 176°.

2. ***1, 2, 3, 5-Phentetrol*** $C_6H_2(OH)_4$. **2-Methyläther, Iretol** $C_7H_8O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Entsteht, neben Iridinsäure $(CH_3O)_2.C_6H(OH,CH_3).CO_2H$ und Ameisensäure, bei 5—6stündigem Erhitzen auf 100°, in einer mit Wasserstoff angefüllten, verschlossenen Flasche, von 14 g Irigenin mit 30 g Wasser und 90 g Kalilauge (spec. Gew. = 1,33) (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2015). Man übersättigt die vor Luft zu schützende alkalische Lösung mit Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. Wasser) und neutralisirt scharf mit Pottasche. Das Filtrat vom ausgeschiedenen K_2SO_4 schüttelt man 10—12 mal mit Aether. Aus den ätherischen Lösungen destillirt man den gröfsten Theil des Aethers ab und verdunstet den Rest an der Luft. — Nadeln (aus Essigäther + $CHCl_3$). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Natriumamalgam erzeugt Phloroglucin. Bromwasser erzeugt Hexabromaceton. Beim Versetzen mit $NaNO_2$ + Eisessig entsteht das Natriumsalz des Dinitrosoiretols.

Dinitrosoiretol $C_7H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6(NO)_2(OH)_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Iretol mit 2 Mol. $NaNO_2$ und Essigsäure (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2028). — $Na.C_7H_5N_2O_6 + H_2O$. Kleine rothe Krystalle. Bei 106° hinterbleibt das Salz $Na.C_7H_3N_2O_5$.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH)_2$. a. ***1,3-Dimethyläther.*** *B.* Bei der Reduktion des Dioxychinondimethyläthers $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ (HOFMANN, *B.* 8, 67; *B.* 11, 332; WILL, *B.* 21, 609; NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1217). — Nadeln. Schmelzp.: 166°

N., R.). Leicht löslich in Alkalien mit grüner Farbe. Wird von Oxydationsmitteln in Dioxychinondimethyläther zurück verwandelt.

b. ***Iretolmethyläther.*** *B.* Man lässt eine bei 0° mit HCl-Gas gesättigte Lösung des Iretols in Holzgeist mehrere Tage lang stehen (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2037). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. $FeCl_3$ bewirkt eine tiefblaue Färbung.

Trimethyläther $C_9H_{12}O_4 = OH.C_6H_2(OCH_3)_3$. *B.* Aus dem Dimethyläther mit CH_3J und KHO (WILL, *B.* 21, 612). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146°.

Tetramethyläther $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_4$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 271° (WILL). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in konc. HNO_3 unter Bildung von Dioxychinondimethyläther (Schmelzp.: 149°). Liefert mit Brom **Dibromphentetroltetramethyläther** $C_6Br_2(OCH_3)_4$, der bei 76° schmilzt (WILL) und durch HNO_3 zu Dibromdioxychinondimethyläther (Schmelzp.: 175°) oxydirt wird.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_4 = (OH)_2C_6H_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Dioxychinondiäthyläther mit $SnCl_2$ und HCl (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1214). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 138°.

1,2,3-Triäthyläther $C_{12}H_{18}O_4 = OH.C_6H_2(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus 5-Aminopyrogalloltriäthyläther, mit KNO_2 und verd. Schwefelsäure (SCHIFFER, *B.* 25, 724). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetraäthyläther $C_{14}H_{22}O_4 = C_6H_2(OC_2H_5)_4$. *B.* Aus dem Diäthyläther, gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat und C_2H_5J bei 100° (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1214). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 143°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

1,3-Dimethylätherdiacetat $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2.(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Behandeln des 1,3-Dimethyläthers mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 11, 333; HESSE, *A.* 276, 332). — Schmelzp.: 128°.

Diäthylätherdiacetat $C_{14}H_{18}O_6 = (C_2H_5O)_2C_6H_2(C_2H_3O_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 148° (NIETZKI, RECHBERG).

1,3-Dimethylätherdibenzoat $C_{22}H_{18}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_2(C_7H_5O_2)_2$. Schmelzp.: 245° (HOFMANN). In Alkohol äufserst schwer löslich.

Tetramethyliretol (**1,3-Tetramethyl-5-Methoxyl-4-Cyklohexenol-2,6-Dion**) $C_{11}H_{16}O_4 + H_2O = (CH_3)_2.C\left\langle\begin{matrix}CO.C(CH_3)_2\\CO.C(OCH_3)\end{matrix}\right\rangle C.OH + H_2O$. *B.* Beim Schütteln einer methylalkoholischen Lösung von 5 g Iretol mit 20 g CH_3J und 3 g Natrium, gelöst in Holzgeist, in einer mit Wasserstoff gefüllten Flasche (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2030). Nach dem Verjagen des Holzgeistes und CH_3J fügt man konc. Natron hinzu und reinigt die gefällte Natriumverbindung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 104°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Natriumamalgam zu Dihydrotetramethyliretol reducirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Ameisensäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit $FeCl_3$ entsteht Dehydro-Bis-Tetramethyliretol. — $Na.C_{11}H_{15}O_4 + 3H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dihydrotetramethyliretol, 1,1,3,3-Tetramethyl-5-Methoxyl-4-Cyklohexanol-2,6-Dion $C_{11}H_{18}O_4 + H_2O = (CH_3)_2.C\left\langle\begin{matrix}CO.C(CH_3)_2\\CH(OH).CH(OCH_3)\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$. *B.* Bei mehrtägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Tetramethyliretolnatrium (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2033). Man zersetzt das, aus Essigäther umkrystallisirte Natriumsalz durch H_2SO_4. — Rhomben (aus Wasser). Schmelzpunkt: 107°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 139°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dehydro-Bis-Tetramethylacetol $C_{22}H_{30}O_8 = \left[CO\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO\\C(CH_3)_2.CO\end{matrix}\right\rangle C(OCH_3)-\right]_2$. *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Tetramethyliretolnatrium mit $FeCl_3$ (LAIRE, TIEMANN, *B.* 36, 2034). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser.

Pentamethyliretol, 1,1,3,3,5-Pentamethyl-5-Methoxylcyklohexan-2,4,6-Trion $C_{12}H_{18}O_4 = CH_3O.C(CH_3)\left\langle\begin{matrix}CO.C(CH_3)_2\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Tetramethyliretolnatrium mit CH_3J und Holzgeist (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2035). — Nadeln. Schmelzp.: 62°; Siedep.: 240°. Sublimirt schon bei Zimmertemperatur.

Tetraäthyliretol, 1,1,3,3-Tetraäthyl-5-Methoxyl-4-Cyklohexanol-2,6-Dion $C_{15}H_{24}O_4 = (C_2H_5)_2C\langle{}^{CO.C(C_2H_5)_2}_{CO.C(OCH_3)}\rangle C.OH$. *B.* Wie bei Tetramethyliretol (LAIRE, TIEMANN). — Prismen (aus $CHCl_3$ + Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 168—169°.

3. ***1,2,4,5-Phentetrol.*** *B.* Beim Erwärmen von Dioxychinon mit $SnCl_2$ und Salzsäure (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 2377). — Silberglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215—220°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in koncentrirter Salzsäure und Eisessig. Aus der wässerigen Lösung wird, durch $FeCl_3$ Dioxychinon gefällt. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, rasch zu Dioxychinon.

Tetraacetyltetroxybenzol $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(O.C_2H_3O)_4$. Rhombische Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 217° (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 2378).

Dichlortetraoxybenzol (Hydrochloranilsäure) $C_6H_4Cl_2O_4 = C_6Cl_2(OH)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Chloranilsäure $C_6Cl_2O_2(OH)_2$ mit wässeriger, schwefliger Säure auf 100° oder beim Behandeln derselben mit Zinn und Salzsäure (KOCH, *Z.* 1868, 203; GRAEBE, *A.* 146, 32). — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie geht, an feuchter Luft oder durch Oxydationsmittel, in Chloranilsäure über. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure. Reducirt Silberlösungen. Giebt mit PCl_5 das Chlorid $C_6Cl_4H_2O_2 = C_6Cl_2(OH)_2.Cl_2$ (?), das sich in Wasser löst, in Nadeln krystallisirt und durch Wasser oder Alkohol sehr langsam in Chloranilsäure übergeht.

2,5-Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2O_2(OCH_3)_2$. a. *α-Derivat.* *B.* Aus Dichlordioxychinon-*α*-Dimethyläther mit $SnCl_2$ und HCl (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 374). — Prismen und Säulen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 195—196°. Ziemlich löslich in Alkohol.

b. *β-Derivat.* *B.* Aus Dichlordioxychinondimethyläther und salzsaurem Zinnchlorid (KEHRMANN). — Lange Spieſse und Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 156 bis 157°. Etwas löslicher in Alkohol u. s. w. als der *α*-Dimethyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6Cl_2(OC_2H_5)_2$. a. *α-Derivat.* *B.* Wie der *α*-Dimethyläther (KEHRMANN). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Natriumamalgam nicht verändert (NEF, *J. pr.* [2] 42, 168).

b. *β-Derivat.* *B.* Wie der *β*-Dimethyläther (KEHRMANN). — Atlasglänzende Blätter oder Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Aeuſserst löslich in Alkohol.

1,4-Dimethyldiäthyläther $C_{12}H_{16}Cl_2O_4 = (CH_3O_2).C_6Cl_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus dem *α*-Dimethyläther mit KOH und C_2H_5J oder aus dem *α*-Diäthyläther mit KOH und CH_3J (NEF, *J. pr.* [2] 42, 172). — Lange, breite Nadeln (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 103°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Rauchende HNO_3 erzeugt Chloranilsäuredimethyl- und -diäthyläther.

Diacetat $C_{14}H_{10}Cl_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6Cl_2(OC_2H_5)_2$. Prismen. Schmelzp.: 172° (NEF, *J. pr.* [2] 42, 169). Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Tetracetat $C_{14}H_{12}Cl_2O_8 = C_6Cl_2(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Aus Hydrochloranilsäure und Acetylchlorid bei 100° (GRAEBE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird von Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Kochende Kalilauge zersetzt es langsam in chloranilsaures und essigsaures Kalium.

Aminotetraoxybenzol $C_6H_7NO_4 = NH_2.C_6H(OH)_4$. *B.* Beim Behandeln von Nitrodioxychinon mit salzsaurem Zinnchlorür (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1661). — $C_6H_7NO_4.HCl + H_2O$. Silberglänzende, flache Nadeln.

Pentacetylderivat $C_{16}H_{17}NO_9 = NH(C_2H_3O).C_6H(C_2H_3O_2)_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 242° unter Zersetzung (NIETZKI, SCHMIDT).

Nitroaminophentetrol (1,2,4,5) $C_6H_6N_2O_6 = (OH)_4.C_6(NH_2)(NO_2)$. *B.* Aus nitranilsaurem Kalium und salzsaurem Zinnchlorür (NIETZKI, *B.* 16, 2094). — *D.* Man übergieſst 1 Thl. nitranilsaures Kalium mit der Lösung von 3 Thln. $SnCl_2$ in 10 Thl. koncentrirter Salzsäure und der gleichen Menge Wasser (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 500). — Violettschimmernde Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Wird durch Alkalien oder Kochen mit Wasser, unter Zersetzung, gelöst. Aus der Lösung in K_2CO_3 scheidet sich, an der Luft, das Kaliumsalz des Nitroaminodioxychinons ab. Durch salpetrige Säure oder kalte, mäſsig verdünnte Salpetersäure entsteht Diazonitrodioxychinon. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Diaminotetraoxybenzol reducirt.

Nitroaminodioxychinon $C_6H_4N_2O_6 = (OH)_2.C_6(NO_2)(NH_2).O_2$. *B.* Das Kaliumsalz $K_2.C_6H_2N_2O_6$ scheidet sich aus beim Stehen einer Lösung von Nitroaminophentetrol in K_2CO_3, an der Luft (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 500). — Das Salz $K_2.C_6H_2N_2O_6$ bildet

lange, schwarze, kupferglänzende Nadeln. Wird, aus der Lösung in Wasser, durch Alkohol, KHO oder K_2CO_3 gefällt. Wird durch $SnCl_2$ in Nitroaminophentetrol zurück verwandelt.

Diazonitrodioxychinon $C_6H_3N_3O_7 = (OH)_2.C_6(NO_2)(N_2.OH).O_2$ (?). *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus, wenn man Nitroaminophentetrol mit wenig verdünnter Salzsäure anrührt und in das, durch Eis gekühlte, Gemisch eine möglichst koncentrirte Natriumnitritlösung eintröpfelt (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 501). Entsteht auch beim Eintragen von Nitroaminophentetrol in kalte, mäſsig verdünnte Salpetersäure und Zusatz von Soda (N., B.). — Das Salz $Na.C_6H_2N_3O_7 + H_2O$ oder $Na.C_6N_2O_6 + 2H_2O$ bildet, lange, goldgelbe Nadeln. Explodirt heftig beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diaminophentetrol (1,2,4,5) $C_6H_8N_2O_4 = (OH)_4.C_6(NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von nitranilsaurem Kalium mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, unter Zusatz von Zinn (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 503). Man fällt das gelöste Zinn durch Zn und sättigt die filtrirte Lösung mit Chlorwasserstoffgas. — Das freie Diaminophentetrol ist äuſserst unbeständig und bräunt sich sofort an der Luft. Oxydirt sich leicht zu Diaminodioxychinon. Oxydationsmittel (Eisenchlorid, salpetrige Säure, Phenanthrenchinon) scheiden, aus dem salzsauren Salze, Diiminodioxychinon aus. Beim Erwärmen mit mäſsig koncentrirter Salpetersäure entsteht auch zunächst Diiminodioxychinon, dann aber Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$ und Dichinoylimid $C_6H_2N_2O_4$. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen NH_3 und Krokonsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht eine kleine Menge p-Phenylendiamin (NIETZKI, *B.* 19, 2727). — $C_6H_8N_2O_4.2HCl$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und daraus durch HCl fällbar.

Diacetdiaminophentetrol $C_{10}H_{12}N_2O_6 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6(OH)_4$. *B.* Beim Behandeln von Diacetdiaminodioxychinon mit $SnCl_2$ und HCl (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1852). — Nadeln. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft rasch zu Diacetdiaminodioxychinon.

Hexacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_{10} = (C_2H_3O_2)_4.C_6(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Diaminophentetrol mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 503). — Kleine Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 240°. Schwer löslich in heiſsem Eisessig.

Diaminodioxychinon $C_6H_6N_2O_4 = C_6[O.OH.NH_2.O.OH.NH_2]$. *B.* Bei der Oxydation von Diaminophentetrol an der Luft oder durch salpetrige Säure (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 18, 1850). Das Diacetylderivat entsteht beim Stehen von Hexacetyldiaminophentetrol mit Natronlauge (NIETZKI, SCHMIDT). — Rothbraune Nadeln. Enthält Krystallwasser, das erst bei 150° entweicht. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in NH_3 und Tetraoxychinon.

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_6 = (OH)_2.C_6(NH.C_2H_3O)_2.O_2$. *B.* Aus Diaminodioxychinon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; beim Stehen einer Lösung von Hexacetyldiaminophentetrol in verdünnter Natronlauge an der Luft (NIETZKI, SCHMIDT). — Bräunlichrothe, feine Nadeln. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Diazoaminophentetrol reducirt. Löst sich in Natronlauge. Verbindet sich mit Basen.

Diiminodioxychinon $C_6H_4N_2O_4 = (OH)_2.C_6O_2\langle{NH \atop NH}$. *B.* Bei der Oxydation von Diaminophentetrol durch Eisenchlorid (NIETZKI, *B.* 16, 2094), $PtCl_4$, salpetrige Säure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 503). Man erwärmt Nitroaminophentetrol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, unter Zusatz von etwas Zinn, versetzt die saure Lösung mit überschüssigem Zink und fällt die durch Zink möglichst neutralisirte Lösung mit Eisenchlorid (NIETZKI, *B.* 16, 2094). — Grauschillernde, feine Blättchen. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Kalilauge und Vitriolöl unter Zersetzung. Wird von mäſsig koncentrirter Salpetersäure in Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$ umgewandelt.

Dichinoylimid $C_6H_2N_2O_4 + 5H_2O = C_6[O.NH.O.O.NH.O] + 5H_2O$. *B.* Entsteht, neben Trichinoyl, beim Eintragen von salzsaurem Diaminophentetrol in konc. HNO_3 (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1854). — Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Diaminophentetrol zurück verwandelt.

Tetraoxybenzoldisulfonsäure $C_6(OH)_4(SO_3H)_2$ s. Hydroeuthiochronsäure S. 953.

2. Methylphentetrol (2,3,5,6) $C_7H_8O_4 = CH_3.C_6H(OH)_4$.

Nitrotetraoxytoluol $C_7H_7NO_6 = CH_3.C_6(NO_2)(OH)_4$. *B.* Durch Reduktion von p-Nitro-p-Dioxytoluchinonkalium mit salzsaurem $SnCl_2$ (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] 39, 381). — Glänzende, schwarze Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 157—162°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether.

Oxydirt sich, in wässeriger Lösung, an der Luft rasch zu p-Nitrodioxytoluchinon. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen unter Bildung von Oxalsäure, HCN, CO_2 u. a. m.

3. Propylphentetrol (2,3,4,5) $C_9H_{12}O_4 = C_3H_7.C_6H(OH)_4$.

Methylen-2,3 oder **2,5-Dimethyläther** (**Dihydroapiol**) $C_{12}H_{16}O_4 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H(C_3H_7)(OCH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben einem Phenol $C_9H_{10}O(OCH_3)_2$, bei der Reduktion einer Lösung von (10 g) Isapiol in (150 ccm) absol. Alkohol mit Natrium (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2285). Man fügt (400 ccm) Wasser hinzu und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. — Schmelzp.: 35°. Siedep.: 292°. Die gelbe Lösung im Vitriolöl wird rasch roth.

Isapioldibromid $C_{12}H_{14}Br_2O_4 = CH_2:O_2C_6H(C_3H_5Br_2)(OCH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer auf —18° abgekühlten Lösung von Isapiol in Aether mit Brom bis zum Auftreten einer gelben Färbung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2287). — Rhombische Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°.

Dibrompropylbromphentetrol-Methylendimethyläther $C_{12}H_{13}Br_3O_4 = CH_2:O_2.C_6Br(C_3H_5Br_2)(OCH_3)_2$. a. ***Tribromdihydroapiol*** $CH_2:O_2.C_6Br(CH_2.CHBr.CH_2Br)(OCH_3)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 2 Thln. Brom in CS_2 in eine Lösung von 1 Thl. Apiol in CS_2 (GINSBERG, *B.* 21, 2514). — Flache Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***Tribromdihydroisapiol*** $CH_2:O_2.C_6Br(CHBr.CHBr.CH_3)(OCH_3)_2$. *D.* Wie bei Tribromdihydroapiol (GINSBERG, *B.* 21, 2515). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 120°.

B. Phenole $C_nH_{2n-8}O_4$.

I. Propenylapionol (Propenyl-2,3,4,5-Phentetrol) $C_9H_{10}O_4 = C_3H_5.C_6H(OH)_4$.

1. ***1²-Propenylphentetrol*** $CH_2:CH.CH_2.C_6H(OH)_4$.

Dimethyläther $C_{11}H_{14}O_4 = (OH)_2.C_9H_6(OCH_3)_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 140° von 5 g Isoapiol mit 10 g KOH und 10 ccm Holzgeist (BARTOLOTTI, *G.* 22 [1] 559). Oel, das langsam krystallinisch erstarrt. Siedep.: 232—233° bei 50 mm.

Dimethylätherdiacetat $C_{15}H_{18}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_9H_6(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 125—126° (BARTOLOTTI).

Methylen-2,3- oder **2,5-Dimethyläther, Apiol** (**Petersiliencampher**) $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H(C_3H_5)(OCH_3)_2$. *V.* In den Petersiliensamen (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 301; GERICHTEN, *B.* 9, 1477). — *D.* Verflüchtigt sich bei der Destillation des Samens mit Wasser. Oder: man zieht die Samen mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit Aether, wobei Apiol in Lösung geht (GERICHTEN). — Sehr lange Nadeln von schwachem Petersiliengeruche. Schmelzp.: 30°; spec. Gew. = 1,015 (G.). Siedep.: 294°; 179° bei 34 mm (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 913). Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 862. Mol.-Verbrennungswärme = 1499,6 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Liefert, mit Salpetersäure, Oxalsäure. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Apiolaldehyd. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Apiolsäure und der Körper $C_{12}H_{16}O_6$. Natrium und wässerige Kalilauge sind ohne Einwirkung. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Isapiol.

Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$. *B.* Entsteht, neben Apiolsäure, beim allmählichen Eintragen von 24 g KMnO, gelöst in 950 ccm Wasser, in ein warmes Gemisch aus 6 g Apiol und 600 ccm kalihaltigem Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1623). Man erwärmt schliefslich 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, lässt dann erkalten und zieht 12—15 Mal mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und befreit den Rückstand, durch Einleiten von Wasserdampf, von Apiol. — Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol, Wasser und Benzol; unlöslich in Alkalien.

2. ***1¹-Propenylphentetrol (2,3,4,5)*** $CH_3.CH:CH.C_6H(OH)_4$.

Methylendimethyläther, Isapiol $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2:O_2.C_6H(C_3H_5)(OCH_3)_2$. *B.* Bei 10—15stündigem Kochen von 25 g Apiol mit 50 g KOH und 250 ccm absolutem Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1621; GINSBERG, *B.* 21, 1192; vgl. GERICHTEN, *B.* 9, 1479). Man giefst in 1 l Wasser und krystallisirt den abfiltrirten und abgepressten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Grofse Blätter oder quadratische Tafeln. Schmelzp.: 55—56°; Siedep.: 303—304°; 189° bei 33 m (C., S.). Spec. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23,

862. Mol.-Verbrennungswärme = 1489,0 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in Aether, Essigäther, Aceton, Benzol und in heifsem Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Apiolsäure $C_{10}H_{10}O_6$, Apionilglyoxylsäure $CH_2:O_2.C_6H(OCH_3)_2.CO.CO_2H$ und Apiolaldehyd $C_{10}H_{10}O_5$ oxydirt; überschüssiges $KMnO_4$ erzeugt nur Oxalsäure und Essigsäure. Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 entstehen Apiolaldehyd, Acetaldehyd und Essigsäure. Mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Aponsäure $C_{14}H_{12}O_6$ (?). Beim Erhitzen mit Kali (+ Holzgeist) auf 140° entsteht 1²-Propenylphentetroldimethyläther $(OH)_2.C_6H(C_3H_5)(OCH_3)_2$. Mit Natrium und absol. Alkohol entstehen Dihydroapiol und ein Phenoläther $C_9H_{10}O(OCH_3)_2$.

Monobromisapiol $C_{12}H_{13}BrO_4 = CH_2:O_2.C_6Br(C_3H_5)(OCH_3)_2$. *B.* Bei 20stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Monobromisapioldibromid mit Zinkstaub (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2287). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°.

Diisonitrosoisapiolperoxyd $C_{12}H_{12}N_2O_6$. a. ***α-Verbindung*** $CH_2.O_2.C_6H(OCH_3)_2.\underset{\dot{N}.O.O.\dot{N}}{C\text{——}C}.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln einer konc. wässerigen Lösung von 30 g KNO_2 in eine heifsgesättigte, eisessigsaure Lösung von 30 g Isapiol (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 496). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird durch heifses, alkoholisches Kali in eine isomere Verbindung umgewandelt. Mit Sn + HCl entsteht der Körper $C_{12}H_{12}N_2O_5$; mit Zinksaub und Essigsäure: α-Diisonitrosoisapiol.

b. ***β-Verbindung*** $CH_2.O_2.C_6H(OCH_3)_2.C.C(NOH).CH_2$ (?) ($\dot{N}$ — $\dot{O}$). *B.* Beim Versetzen einer heifsen, konc. alkoholischen Lösung von Diisonitrosoisapiolperoxyd mit dem gleichen Vol. alkoholischen Kalis (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 498). Man verdünnt mit viel Wasser und säuert an. — Nädelchen (aus Essigäther). Schmilzt unter Zersetzung bei 168—170°.

Diisonitrosobromisapiolperoxyd $C_{12}H_{11}BrN_2O_6$. a. ***α-Verbindung*** $CH_2.O_2.C_6Br(OCH_3)_2.\underset{\dot{N}.O.O.\dot{N}}{C\text{——}C}.CH_3$. *B.* Durch Versetzen einer auf 50—60° erwärmten eisessigsauren Lösung von Diisonitrosoisapiolperoxyd mit Brom (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 508). — Blassgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b. ***β-Verbindung.*** *B.* Beim Erhitzen von 5 g α-Diisonitrosobromisapiolperoxyd, gelöst in 50 ccm Alkohol, mit 5 g KHO, gelöst in 25 ccm Alkohol (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 707). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°.

Diisonitrosonitroisapiolperoxyd $C_{12}H_{11}N_3O_8 = CH_2.O_2.C_6(NO_2)(OCH_3)_2.\underset{\dot{N}.O.O.\dot{N}}{C\text{——}C}.CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 5 g Diisonitrosoisapiolperoxyd mit 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 505). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133°.

Diisonitrosoisapiol $C_{12}H_{14}N_2O_6$. a. ***α-Derivat*** $CH_2.O_2.C_6H(OCH_3)_2.\underset{\dot{N}.OH\ OH.\dot{N}}{C\text{——}C}.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2,6 g Eisessig in ein kochendes Gemisch aus 6 g Diisonitrosoisapiolperoxyd, 120 g Alkohol und 8 g Zinkstaub (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 502). Man verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade und wäscht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser und dann mit heifsem Benzol. — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 154°. Schwer löslich in Benzol. Wandelt sich bei 165° in eine isomere Verbindung um. Wird von rothem Blutlaugensalz (+ Kalilauge) in Diisonitrosoisapiolperoxyd übergeführt.

Diacetat $C_{16}H_{18}N_2O_8 = C_{12}H_{12}N_2O_6(C_2H_3O)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138° (A., B.).

b. ***β-Derivat*** $CH_2.O_2.C_6H(OCH_3)_2.\underset{\dot{O}H.NOH.\dot{N}}{C\text{——}C}.CH_3$ (?). *B.* Bei einstündigem Erhitzen von α-Diisonitrosoisapiol auf 165° (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 504). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°.

Diisonitrosoisapiolanhydrid $C_{12}H_{12}N_2O_5 = CH_2.O_2.C_6H(OCH_3)_2.\underset{\dot{N}.O.\dot{N}}{C\text{——}C}.CH_3$. *B.* Bei einstündigem Kochen eines Gemisches aus 4 g Diisonitrosoisapiolperoxyd 80 ccm Alkohol und 60 ccm konc. HCl mit Sn (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 498). Man fällt die abgegossene Lösung durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

Diisonitrosobromisapiol $C_{12}H_{13}BrN_2O_6 = CH_2.O_2.C_6Br(OCH_3)_2.\underset{\dot{N}.OH\ OH.\dot{N}}{C\text{——}C}.CH_3$ (?). Beim Eintröpfeln von 2 g Eisessig in ein kochendes Gemisch aus 6 g Diisonitrosobrom-

isapiolperoxyd, 60 g Alkohol und 3 g Zinkstaub (ANGELI, BARTOLOTTI, *G.* 22 [2] 508). Man verdunstet die heifs filtrirte Lösung auf dem Wasserbade und wäscht den Rückstand mit essigsäurehaltigem Wasser und dann mit heifsem Benzol. — Glänzende Krystalle (aus Essigäther). Bräunt sich bei 182° und schmilzt gegen 220°. Fast unlöslich in Benzol. — Löst man den Kärper in heifsem Essigsäureanhydrid und neutralisirt dann mit Soda, so fällt eine ***isomere Verbindung*** $C_{12}H_{13}BrN_2O_6$ aus, die (aus verd. Alkohol) krystallisirt, bei 94—95° schmilzt und sich sehr leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst.

Aponsäure $C_{14}H_{12}O_6$ oder $C_{14}H_{10}O_6$. *B.* Man fängt allmählich (60 g) käuflichen Braunstein in eine siedende Lösung von (6 g) Isapiol in (240 ccm) Wasser und (60 ccm) Vitriolöl und kocht dann noch 4 Stunden (GINSBERG, *B.* 23, 323(. Man filtrirt die siedendheifse Lösung und schüttelt das erkaltete Filtrat wiederholt mit Aether. — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 252°. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroïn und Benzol, schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol und CS_2. Wird von Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Auch Salpeterschwefelsäure, PCl_5 und Chromsäure sind ohne Einwirkung. — $Ca.C_{14}H_{10}O_6$. Körnider Niederschlag. — Ba.Ā. Körniger Niederschlag. — Ag_2.Ā. Käsiger Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{20}O_6 = C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. Silberglänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120° (GINSBERG, *B.* 23, 325). Ziemlich löslich in Alkohol u. s. w.

2. Naphtentetrol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$ s. Naphtalin S. 185.

3. Methylnaphtentetrol (3,5,7,8) $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3.C_{10}H_3(OH)_4$.

2,4-Dibrommethylnaphtentetrol $C_{11}H_8Br_2O_4 = CH_3.C_{10}HBr_2(OH)_4$. *B.* Man vertheilt 1 Thl. β-Bromcarmin in 20 Thln. Wasser fügt allmählich, unter Erwärmen, 10 Thle. Natronlauge (von 22%) und darauf 2 Thle. Zinkstaub hinzu und schüttelt (MILLER, RHODE, *B.* 26, 2670). — Flache Nadeln (aus verd. Aceton).

Tetracetat $C_{19}H_{16}Br_2O_8 = C_{11}H_4Br_2(O.C_2H_3O)_4$. Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 206° (MILLER, RHODE).

C. Phenole $C_nH_{2n-14}O_4$.

I. Phenole $C_{12}H_{10}O_4$.

1. ***Bibrenzkatechin*** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der o-Biphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(HSO_3)_2$ mit überschüssigem Aetzkali (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1336). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 84°. Sublimirbar. Sehr leicht zersetzbar. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz von sehr wenig einer verdünnten Sodalösung dunkelblau, dann violett und endlich durch mehr Sodalösung roth wird. (Empfindliche Reaktion.)

2. ***Biresorcin*** $C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O = (OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2 + 2H_2O$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Resorcin oder Phenol mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503). — *D.* Man schmilzt Resorcin mit überschüssigem Natron, bis alles Resorcin zersetzt ist, zerlegt dann die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand mit 7—8 Thln. Wasser gekocht. Man lässt die Lösung auf 80° erhalten, filtrirt und krystallisirt das anschiefsende Biresorcin wiederholt aus Wasser um (BENEDIKT, *M.* 1, 355; 5, 177). — Krystallpulver oder lange, flache Nadeln. Schmilzt bei 310° (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 178). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem, fas unlöslich in Eisessig. Giebt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive, blaue Färbung. Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen auf 100° von Biresorcin mit 1 ccm Vitriolöl und 1—2 ccm Essigsäureanhydrid entsteht eine blauviolette Lösung (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 422). Biresorcin liefert mit Kali und C_2H_5J ein Pentaäthylderivat. Mit Vitriolöl entsteht bei 150° ein Sulfon $C_{12}H_8S_2O_6$. Wird nicht durch Bleiacetat, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Biphenyl.

Teträthyläther $C_{20}H_{26}O_4 = C_{12}H_6O_4(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Biresorcin, KOH und C_2H_5J (PUKALL, *B.* 20, 1143). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{18}O_8 = C_{12}H_6(C_2H_3O_2)_4$. Glänzende Prismen (aus Alkohol) (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 178). Schmelzp.: 157—159° (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 420).

Hexabrombiresorcin $C_{12}Br_6(OH)_4$. *B.* Beim Eintragen einer ätherischen Bromlösung in eine ätherische Lösung von Biresorcin (BENEDIKT, *M.* 1, 355). — Körner; unlöslich in Eisessig.

Tetracetat $C_{20}H_{12}Br_6O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}Br_6$. *D.* Durch Erhitzen von $C_{12}Br_6(OH)_4$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, *M.* 1, 356). — Krystalle. Schmelzp.: 259°. Fast unlöslich in Alkohol.

Dekabrombiresorcin $C_{12}Br_{10}O_4$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von 20 g Biresorcin in Kalilauge und 4 l Wasser mit einer Lösung von 110 g Brom in 1 l rauchender Salzsäure (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 179). Der nach 24 Stunden abfiltrirte Niederschlag wird mit $CHCl_3$ ausgekocht. — Krystalle. Zersetzt sich beim Liegen an der Luft. Verliert bei 185° 4 Atome Brom. Wird von schwefliger Säure zu Hexabrombiresorcin reducirt.

Hexanitrobiresorcin $C_{12}H_4N_6O_{16} = C_{12}(NO_2)_6(OH)_4$. *B.* Beim Erwärmen von Tetracetylbiresorcin mit rauchender Salpetersäure (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 178). — Gelbe, glänzende Krystalle. Verpufft bei etwa 230°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Biresorcinsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_{10} = (OH)_4.C_{12}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Aus 1 Thl. Biresorcin und 4 Thln. Vitriolöl, in der Kälte (SELCH, *M.* 14, 5). — $Pb.C_{12}H_8S_2O_{10} + 4H_2O$. Kleine Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser.

Biresorcinsulfon $C_{12}H_8SO_6$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. getrocknetes Biresorcin in 6—7 Thln. auf 150—160° erhitztes Vitriolöl (SELCH, *M.* 14, 3). — Glänzende Nadeln. Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert ein Tetracetylderivat $C_{20}H_{16}SO_{10} = C_{12}H_4SO_6(C_2H_3O)_4$, das (aus Eisessig) in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 256° schmilzt (S.).

3. ***β-Biresorcin*** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. **Tetrabrombiresorcin** $C_{12}H_2Br_4(OH)_4$. *B.* Beim Behandeln von, mit CS_2 übergossenem, Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$ mit Schwefelwasserstoffgas (BENEDIKT, *M.* 1, 352) oder mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *B.* 11, 2170). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich oberhalb 230° und zersetzt sich, unter theilweiser Zersetzung, bei etwa 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in ein Biresorcin über, das beim Glühen mit Zinkstaub Biphenyl liefert. Löst sich unzersetzt in verdünnter Kalilauge.

Tetracetat $C_{20}H_{14}Br_4O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}H_2Br_4$. *D.* Durch Kochen von Tetrabrombiresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, *M.* 1, 353). — Kurze Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

4. ***Bihydrochinon*** $(OH)_2.C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natron (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 600). Das Filtrat vom Bleiniederschlage des Oxyhydrochinons (s. Darstellung von Oxyhydrochinon S. 1016) wird mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Blättchen. Schmilzt bei 237° unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Wasser. Schmeckt stark süfs. Wird durch wenig Eisenchlorid roth gefärbt; überschüssiges Eisenchlorid erzeugt Bichinhydron $C_{12}H_8O_4$ und dann Bichinon $C_{12}H_6O_4$.

Diaminobihydrochinontetramethyläther $C_{16}H_{20}N_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).C_6H_2(NH_2)(OCH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen von Hydrazohydrochinontetramethyläther mit Salzsäure (BÄSSLER, *B.* 17, 2126). — *D.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Azohydrochinondimethyläther in 100 ccm Alkohol mit 100 ccm einer Zinnchlorürlösung (200 g Sn in 1 l koncentrirter Salzsäure) und einigen Tropfen Vitriolöl, lässt mehrere Stunden stehen, giebt dann Wasser und HCl bis zu völliger Klärung hinzu und fällt mit Natronlauge. — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in CS_2, $CHCl_3$, heifsem Benzol und siedendem Alkohol. — $C_{16}H_{20}N_2O_4.2HCl$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in koncentrirter Salzsäure. — $C_{16}H_{20}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Gelber Niederschlag, der sich an der Luft rasch bräunt.

Teträthyläther $C_{20}H_{28}N_2O_4 = [(C_2H_5O)_2.C_6H_2(NH_2)—]_2$. *B.* Aus Hydrazohydrochinonteträthyläther und Salzsäure (NIETZKI, *A.* 215, 147). — Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 129°. — $C_{20}H_{28}N_2O_4.2HCl$. Lange Nadeln. — $C_{20}H_{28}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Diacetaminobihydrochinontetramethyläther $C_{20}H_{24}N_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O).C_6H_2(NH.C_2H_3O)(OCH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Diaminobihydrochinontetramethyläther mit Essigsäureanhydrid (BÄSSLER, *B.* 17, 2128). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 251°. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in warmem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Tetramethyläther des Tetroxydiphenylendiphenyldithioharnstoffes $C_{30}H_{30}N_4S_2O_4 = \begin{matrix}(CH_3O)_2.C_6H_2.NH.CS.NH.C_6H_5\\(CH_3O)_2.C_6H_2.NH.CS.NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Tetramethyläthers des Diaminobihydrochinons mit Phenylsenföl auf 60° (BÄSSLER, *B.* 17, 2128). — Flocken. Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in Ligroïn.

Bichinhydron $C_{12}H_8O_4$. *B.* Beim Eintröpfeln einer nicht allzu koncentrirten Eisenchloridlösung in eine kalte, verdünnte, wässerige Lösung von Bihydrochinon (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 602). Die ausgefällten Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Dunkelblaugrüne, metallglänzende Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit rother Farbe. Wird durch SO_2 sofort reducirt.

Bichinon $C_{12}H_6O_4$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, koncentrirten, wässerigen Lösung von Bihydrochinon mit überschüssigem Eisenchlorid (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 603). — Strohgelbe, haarfeine Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei 186—187°. Lässt sich nicht unzersetzt aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiren.

5. ***Sappanin*** $C_{12}H_6(OH)_4 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Resorcin und etwas Brenzkatechin, beim Schmelzen des Sappanholzextraktes mit (3 Thln.) Natron (SCHREDER, *B.* 5, 572). — Grofse Blättchen (aus heifsem Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei höherer Temperatur und destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel kirschroth und durch unterchlorigsaures Alkali dunkel grasgrün gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Wird von Salpetersäure leicht in Trinitroresorcin übergeführt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Biphenyl (BARTH, SCHREDER).

Tetracetat $C_{20}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}H_6$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser (SCHREDER, *B.* 5, 574).

Pentabromsappanin $C_{12}H_5Br_5O_4$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Sappanin mit Brom (BENEDIKT, *M.* 1, 356). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Eisessig.

Dichlordibromtetraoxybiphenyl $(OH)_2.C_6HClBr.C_6HClBr(OH)_2$ s. S. 922.

3. Phenole $C_{13}H_{12}O_4$.

1. ***Methylendibrenzkatechin*** $CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 5 Thln. Brenzkatechin in 50 Thln. Wasser mit 1 Thl. Formaldehyd (von 40%) und einigen Tropfen Salzsäure (CARO, *B.* 26, 255). — Nadeln (aus Essigsäure von 50%). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

2. ***Tetraoxydiphenylmethan (Methylendiresorcin)*** $CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Man lässt (3 Thle.) Resorcin mit (1 Thl.) Formaldehydlösung (von 40%) und (20 Thln.) Salzsäure (1 Thl. konc. Säure, 5 Thle. Wasser) einige Stunden lang stehen (CARO, *B.* 25, 947). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen.

3. ***Tetraoxydiphenylmethan*** $CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2$ (?). *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Schmelzen von Orcin mit 6 Thln. Natron (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 646). — Nadeln. Bräunt sich bei 260°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

4. Phenole $C_{14}H_{14}O_4$.

1. ***Aethylbiresorcin*** $C_2H_5.C_{12}H_5(OH)_4$. *B.* Aus dem Teträthyläther $C_{14}H_{10}(OC_2H_5)_4$ (s. u.) und HJ (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 418). — Aeufserst unbeständig; namentlich in Gegenwart von Alkalien.

Teträthyläther $C_{22}H_{30}O_4 = C_{14}H_{10}(OC_2H_5)_4$. *B.* Bei längerem Kochen von Biresorcin mit C_2H_5J und alkoholischem Kali (HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 417). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—92°.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{22}O_8 = C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—138° (HERZIG, ZEISEL). Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün und wird, auf Zusatz von Essigsäureanhydrid, schmutzig violett.

2. ***Tetraoxyditolyl*** $C_{14}H_{14}O_4$ s. S. 956.

D. Phenole $C_nH_{2n-22}O_4$.

I. Tetraoxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_4 = [(OH)_2.C_6H_3]_2.CH.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Resorcinbenzeïn $C_6H_5.C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$ mit Zink und Salzsäure (DÖBNER, *A.* 217, 235). $C_{19}H_{16}O_5 + H_2 = C_{19}H_{16}O_4 + H_2O$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether

und Eisessig. Wird durch Oxydationsmittel sehr leicht wieder in Resorcinbenzeïn übergeführt.

Nitrophenyldiresorcinmethan $C_{19}H_{15}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

a. ***m*-Nitroderivat.** *B.* Beim Erhitzen von 11 g Resorcin mit 7,5 g m-Nitrobenzaldehyd auf 150° (VARDA, ZENONI, *G.* 21, 180). — Gelblich; amorph. Schmelzp.: 97—100°. Mäfsig löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn.

b. ***p*-Nitroderivat.** *B.* Wie das m-Nitroderivat (SIBONI, *G.* 21, 341). — Hell ziegelroth; amorph.

Nitrophenyldihydrochinonmethan $C_{19}H_{15}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

a. ***o*-Nitroderivat.** *B.* Wie das m-Nitroderivat (SIBONI, *G.* 21, 343). — Amorph; bräunlich.

b. ***m*-Nitroderivat.** *B.* Man schmilzt 4,4 g Hydrochinon mit 3 g m-Nitrobenzaldehyd zusammen und fügt dann ½ ccm verd. Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 10H_2O$) hinzu (BERTONI, ZENONI, *G.* 21, [2], 331). — Amorph. Zersetzt sich von 264° an. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

c. ***p*-Nitroderivat.** *B.* Wie das m-Nitroderivat (BERTONI, ZENONI, *G.* 21 [2], 335). — Amorph. Bräunt sich gegen 200°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Phenol $C_{21}H_{20}O_4 = C_6H_5.CH[C_6H_2(CH_3)(OH)_2]_2$.

m-Nitrophenyldiorcinmethan $C_{21}H_{19}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH[CH_3.C_6H_2(OH)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 7,5 g wasserfreism Orcin mit 4,5 g m-Nitrobenzaldehyd und 1 ccm Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 2H_2O$) (BERTONI, *G.* 21, 169). — Amorph. Erweicht bei 241°.

E. Phenole $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Dinaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_4$ (?) s. Chinone.

2. Tetraoxydinaphtylmethan, Dinaphtyldiolmethan $C_{21}H_{16}O_4 = CH_2[C_{10}H_5(OH)_2]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 4,2 Thln. 2,7-Dioxynaphtalin in verd. HCl (1:5) mit 1 Thl. Formaldehydlösung (von 40%) (WOLFF, *B.* 26, 85). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 252°, unter stürmischer Zersetzung. Unlöslich in Toluol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die gelbe Lösung in Vitriolöl wird allmählich tief roth.

Tetracetat $C_{29}H_{24}O_8 = C_{21}H_{12}(O.C_2H_3O)_4$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 249,5° (WOLFF). Unlöslich in Alkohol.

F. Phenole $C_nH_{2n-30}O_4$.

Phenole $C_{26}H_{22}O_4$.

1. ***Tetraoxytetraphenyläthan*** $C_{26}H_{18}(OH)_4$. *B.* Beim Schmelzen der Tetraphenyläthantetrasulfonsäure mit Kali (ENGLER, *B.* 11, 930). — Schuppenförmige Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 248°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Tetraphenyloläthan (Dioxybenzhydrol)*** $(C_6H_4.OH)_2.CH.CH(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Durch Behandeln einer wässerigen Lösung von Dioxybenzophenon $(C_6H_4.OH)_2.CO$ mit Natriumamalgam entsteht ein äufserst leicht veränderlicher Körper $(C_6H_4.OH)_2.C:C(C_6H_4.OH)_2$ (?), welcher aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als röthliches Harz gefällt wird. Kocht man denselben mit Zinkstaub und Kalilauge, so entsteht Tetraphenyloläthan, das aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, harzartig gefällt wird (BAEYER, *B.* 202, 133).

Tetracetat $C_{34}H_{30}O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{26}H_{18}$. Hantelförmige Krystallaggregate (aus Alkohol) (BAEYER). Verkohlt beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Benzol und heifsem Alkohol, schwer in Aether. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe.

G. Phenol $C_nH_{2n-32}O_4$.

Tetraoxytetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}O_4 = C_{26}H_{16}(OH)_4$. *B.* Beim Schmelzen des Baryumsalzes der Tetraphenyläthylentetrasulfonsäure mit (3 Thln.) Kali (BEHR, *B.* 5, 278). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird in diesen Lösungen leicht oxydirt.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4 + {}^1/_2 H_2O = (OH.C_6H_4)_2.C_2\langle{}^{C_6H_4.O}_{C_6H_4.O}$ (?). *B.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von Tetraoxytetraphenyläthylen mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig (Behr). — Grüne, metallglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Alkohol. Löslich in Alkalien mit intensiv blaugrüner Farbe. Wird durch Zinkstaub und Kalilauge leicht reducirt.

X. Phenol mit fünf Atomen Sauerstoff.

2,5,6-Trichlorcyklo-1,5-Hexadiënpentol(1,3,3,4,4) (Trichlorpentaoxydihydrobenzol) $C_6H_5Cl_3O_5 = C(OH)\langle{}^{CCl - CCl}_{CCl.C(OH)_2}\rangle C(OH)_2$.

1,3,3,4-Tetramethyläther $C_{10}H_{13}Cl_3O_5 = (CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 30 g α- oder β-Heptachlorcyklohexenon C_6HCl_7O (oder von Hexachlorcyklohexadiënon C_6Cl_6O) in 60 g Holzgeist allmählich mit einer Lösung von 11 g Natrium in 100 g Holzgeist (Zincke, Schaum, *B.* 27, 551). Man versetzt die kalt gehaltene Lösung, nach einiger Zeit, mit 300 g Wasser und Eisstücken und filtrirt in eiskalte Salzsäure. Dem entstandenen Niederschlage entzieht man das beigemengte Pentachlorphenol durch Aether. — Tafeln (aus Holzgeist). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 142—143°, unter Gelbfärbung. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Aceton. Löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln, in 2,5,6-Trichlorcyklo-4,5-Hexadiënon(4)-1,3,3-Trioltrimethyläther $(CH_3O)_3C_6Cl_3O$ und $CH_3.OH$. Beim Kochen mit Säuren entsteht Trichloroxychinon. Beim Erhitzen mit Eisessig und $SnCl_2$ entsteht 3,5,6-Trichlor-1,2,4-Phentriol-2,4-Dimethyläther. Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht 2,5,6-Trichlorcyklo-1,5-Hexadiënon(4)-1,3,3-Triol-3,3-Dimethyläther $(CH_3O)_2.C_6Cl_3O.OH$.

1,3,3-Trimethyl-4-Aethyläther $C_{11}H_{15}Cl_3O_5 = (CH_3O)_3.C_6Cl_3(OH)(O.C_2H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 2,5,6-Trichlorcyklo-1,5-Hexadiënon(4)-1,3,3-Trioltrimethyläther $(CH_3O)_3.C_6Cl_3O$ mit einigen Tropfen Natronlauge (Zincke, Schaum, *B.* 27, 553). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 140°, unter Zersetzung.

XI. Phenole mit sechs Atomen Sauerstoff.

A. Phenol $C_nH_{2n-6}O_6$.

Hexaoxybenzol, Phenhexol $C_6H_6O_6 = C_6(OH)_6$. *B.* Beim Eintragen von Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$ in salzsaure Zinnchlorürlösung (Nietzki, Benckiser, *B.* 18, 505). Man fällt die Lösung durch HCl, löst den Niederschlag in heifsem Wasser, unter Zusatz von $SnCl_2$, und fällt die Lösung durch Salzsäuregas. Das Kohlenoxydkalium $(COK)_x$ ist als das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols aufzufassen. Beim Behandeln der frisch bereiteten Verbindung mit verdünnter Salzsäure wird freies Hexaoxybenzol abgeschieden (Nietzki, Benckiser, *B.* 18, 1836). Beim Kochen von Tetraoxychinon $C_6H_2(OH)_4$ mit Acetylchlorid und Zink entsteht Hexaoxybenzolhexaacetat (Maquenne, *Bl.* 48, 64). — Lange Nadeln. Färbt sich bei 200° dunkelgrau, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösungen färben sich an der Luft rasch rothviolett. Wird durch Eisenchlorid vorübergehend violett gefärbt. Reducirt kalte Silberlösung sofort. Oxydirt sich, in Gegenwart von Soda, rasch an der Luft zu Tetraoxychinon. Mit Anilin entsteht das Anilid $(OH)_2.C_6O.N.C_6H_5$ (s. Chinon). Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Benzol und Biphenyl.

Hexacetylderivat $C_{18}H_{18}O_{12} = C_6(O.C_2H_3O)_6$. *B.* Beim Behandeln von Hexaoxybenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Nietzki, Benckiser, *B.* 18, 507). Aus Kohlenoxydkalium und Essigsäureanhydrid (N., B., *B.* 18, 1836). — Krystallisirt (aus Eisessig) in kleinen, essigsäurehaltigen Prismen, die bei 150° die Essigsäure verlieren und dann bei 203° schmelzen. Das freie Hexacetylderivat ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es löst sich schwer in siedendem Eisessig.

Hexaoxybenzolkalium, Kohlenoxydkalium $(CO.K)_6$. *B.* Kalium verbindet sich bei 80° mit Kohlenoxyd zu der Verbindung $(CO.K)_6$ (Brodie, *A.* 113, 358; Nietzki, Benckiser, *B.* 18, 1834). Derselbe Körper entsteht als Nebenprodukt („schwarze Masse")

bei der Kaliumbereitung, insofern hierbei Kohlenoxyd und Kalium gleichzeitig auftreten (GMELIN, *P.* 4, 35; LIEBIG, *A.* 11, 182; HELLER, *A.* 24, 2). (Ursache von Explosionen bei der Kaliumbereitung.) — Mattgraue, krystallinische Masse. Explodirt äufserst heftig beim Zusammenkommen mit Wasser und nach einigem Liegen an der Luft. Wird von absolutem Alkohol ruhiger zersetzt. Absorbirt an feuchter Luft rasch Sauerstoff und färbt sich dabei grün, dann roth und zuletzt gelb. Es ist dann in krokonsaures Kalium $K_2C_5O_5$ umgewandelt. Behandelt man die nicht oxydirte Masse mit Salzsäure, so wird Hexaoxybenzol abgeschieden. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Hexaoxybenzolhexacetat.

B. Phenole $C_nH_{2n-14}O_6$.

I. Phenole $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$.

1. ***α-Hexaoxybiphenyl, Biphenylhexol*** $(OH)_3.C_6H_2.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von je 2 g Hydrocörulignon mit dem sechsfachen Volumen Salzsäure auf 180—200° (LIEBERMANN, *A.* 169, 239). Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Das im Filtrat und den Waschwässern enthaltene Hexaoxybiphenyl wird durch Schütteln mit Aether ausgezogen. — Silberglänzende Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Giebt mit Barytwasser einen weifsen, sofort blau werdenden Niederschlag. Bleizucker giebt einen grünen, sehr bald schwarz werdenden Niederschlag, und Eisenchlorid einen missfarbig blaugrauen Niederschlag. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Biphenyl. Alkoholisches Jod oxydirt zu Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_8O_6$ (S. 1042).

Trimethyläther $C_{15}H_{16}O_6 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(OH)_3$. *B.* Beim Zusammenreiben von Cörulignon oder Hydrocörulignon mit Vitriolöl und Fällen des Gemisches mit Wasser (E. FISCHER, *B.* 8, 158). — Krystallinisch; braun. Wenig löslich in kaltem Wasser; leichter in heifsem und ebenso in Aether, Benzol und Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien und Erden mit dunkelgrüner Farbe. — $K_2.C_{15}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Dunkelgrün, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.C_{15}H_{14}O_6$. Grün; ziemlich schwer löslich in Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol.

Tetramethyläther (Hydrocörulignon) $C_{16}H_{18}O_6 = (CH_3O)_4.C_{12}H_4(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cörulignon mit Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zink und Salzsäure oder auch beim Kochen desselben mit koncentrirter Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* 169, 226). — *D.* Man leitet H_2S durch, in kochendem Wasser, suspendirtes Cörulignon, oder man kocht Cörulignon mit Salzsäure und Zinkstaub. — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, fast gar nicht in CS_2; ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Benzol. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, CrO_3 ...) sofort in Cörulignon übergeführt; reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Alkoholische Lösungen von Hydrocörulignon scheiden, bei längerem Stehen an der Luft, Cörulignon ab. Koncentrirte Schwefelsäure eliminirt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Methylgruppen. $C_{12}H_4(OH)_2(OCH_3)_4 + H_2O = C_{12}H_4(OH)_3(OCH_3)_3 + CH_3.OH$. — $Na_2.C_{16}H_{16}O_6$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Hydrocörulignonlösung mit Natriumäthylat. — Gelbliche Flocken, die im Exsicator krystallinisch werden (LIEBERMANN). — $K_2.C_{16}H_{16}O_6 + 4H_2O$. Durch Aufkochen von Hydrocörulignon mit starker, wässeriger Kalilauge (EWALD, *B.* 11, 1623). — Goldgelbe, lange Blättchen.

Hexamethyläther $C_{18}H_{22}O_6 = C_{12}H_4(OCH_3)_6$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Hydrocörulignonkalium mit 1½ Thln. methylschwefelsaurem Kalium und wenig Holzgeist auf 140° (EWALD). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetraäthyläther (Hydroäthylcedriret) $C_{20}H_{26}O_6 = (OH)_2.C_{12}H_4(OC_2H_5)_4$. *D.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aethylcörulignon mit SO_2 (HOFMANN, *B.* 11, 802). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 176°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{22}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_4(OCH_3)_4$. *D.* Aus Hydrocörulignon und Essigsäureanhydrid bei 170° (LIEBERMANN). Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cörulignon. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—225°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Trimethyläthertriacetat $C_{21}H_{22}O_9 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(C_2H_3O_2)_3$. LIEBERMANN stellte diesen Körper aus dem Einwirkungsprodukt $C_{15}H_{14}O_6$ (oder $C_{15}H_{16}O_6$ = Hexaoxybiphenyltrimethyläther?) von Schwefelsäure auf Cörulignon dar.

Hexacetat $C_{24}H_{22}O_{12} = (C_2H_3O_2)_6.C_{12}H_4$. *D.* Aus Hexaoxybiphenyl und Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). — Säulen. Schmelzp.: 145°.

Hexapropionat $C_{30}H_{34}O_{12} = (C_3H_5O_2)_6.C_{12}H_4$. Nadeln (aus Aether) (LIEBERMANN).

Dichlorhexaoxybiphenyltetramethyläther (Dichlorhydrocörulignon) $C_{16}H_{16}Cl_2O_6 = (OH)_2.C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4$. *D.* Durch Kochen des korrespondirenden Diacetylderivates (s. u.) mit alkoholischem Kali (HAYDUCK, *B.* 9, 929). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol. — $K_2.C_{16}H_{14}Cl_2O_6$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. — $Ba.C_{16}H_{14}Cl_2O_6$. Weifser, amorpher Niederschlag.

Hexamethyläther $C_{18}H_{20}Cl_2O_6 = C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$. *D.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung von Hexaoxybiphenylhexamethyläther mit Chlorwasser (EWALD, *B.* 11, 1624). — Nadeln (aus Alkohol).

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}Cl_2O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4$. *B.* Durch Erwärmen von Cörulignondiacetat mit PCl_5 (HAYDUCK). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°.

Dibromhexaoxybiphenyltetramethyläther (Dibromhydrocörulignon) $C_{16}H_{16}Br_2O_6 = C_{12}H_2Br_2(OH)_2(OCH_3)_4$. *D.* Durch Kochen des Diacetylderivates $C_{20}H_{20}Br_2O_8$ (s. u.) mit alkoholischem Kali (HAYDUCK). — Prismen. Schmelzp.: 262°. Schwer löslich in Benzol und siedendem Alkohol.

Hexamethyläther $C_{18}H_{20}Br_2O_6 = C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$. *D.* Wie bei der entsprechenden Dichlorverbindung (EWALD). — Nadeln. Schmelzp.: 138—140°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}Br_2O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_4$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Cörulignondiacetat mit Brom (HAYDUCK). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Tetrabromhexaoxybiphenyltetramethyläther (Tetrabromhydrocörulignon). *D.* Wie bei Dibromhydrocörulignon (HAYDUCK). — Nadeln. Schmelzp.: 217—218°.

Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_8O_6 = (OH)_4.C_{12}H_4\langle{O \atop O}\rangle$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Hexaoxybiphenyl mit alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1887). — Mikroskopische, blaue Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

Dimethyläther $C_{14}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_{12}H_4(OH)_2O_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Cörulignon oder Hydrocörulignon mit Vitriolöl auf 100° (LIEBERMANN). — Amorphes, orangefarbenes Pulver. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe.

Trimethyläther $C_{15}H_{14}O_6 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(OH)O_2$. *B.* Beim Zusammenreiben von Cörulignon mit Vitriolöl und Versetzen des Gemisches mit Wasser (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit braunrother Farbe. Eisenchlorid bewirkt eine tief braunrothe Färbung, aber keinen Niederschlag. (Ist vielleicht Hexaoxybiphenyltrimethyläther).

Tetramethyläther (Cedriret, Cörulignon) $C_{16}H_{16}O_6 = {(CH_3O)_2.C_6H_2.O \atop (CH_3O)_2.C_6H_2.O}$. *B.* Beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Pyrogalloldimethyläther (im Holzessig aus Buchen- und Birkenholz vorkommend) mit $K_2Cr_2O_7$. Entsteht auch bei der Oxydation dieses Aethers durch Eisenchlorid, Chlor, Jod, Salpetersäure (HOFMANN, *B.* 11, 335). Lässt sich daher sehr leicht durch Versetzen von roher Holzessigsäure mit $K_2Cr_2O_7$ darstellen (LIEBERMANN, *A.* 169, 231). Das nach einigen Tagen abgeschiedene Cörulignon löst man, bei höchstens 30°, in Phenol und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. — Dunkelstahlblaue Nadeln. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in Phenol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv kornblumenblauer Farbe (charakteristisch); auf Zusatz von Wasser fällt aber nicht unverändertes Cörulignon aus, sondern methylärmere Körper [$C_{12}H_5O_3(OCH_3)_3$, $C_{12}H_6O_4(OCH_3)_2$]. Alkalien, wirken schon bei gelindem Erwärmen, zersetzend ein; mit koncentrirter Kalilauge entsteht hierbei Hydrocörulignon. Salpetersäure erzeugt schliefslich Oxalsäure. Reduktionsmittel [Natriumamalgam, $(NH_4)_2S$, Zinkstaub und Natronlauge, Zinkstaub und HCl] bewirken Umwandlung in Hydrocörulignon.

Teträthyläther (Aethylcörulignon, Aethylcedriret) $C_{20}H_{24}O_6 = C_{12}H_4O_2(OC_2H_5)_4$. *B.* Bei der Oxydation von Pyrogalloldiäthyläther mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (HOFMANN, *B.* 11, 801). — Goldgrünglänzende Prismen. Unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe. Geht durch Reduktion in Hydroäthylcedriret über.

Verbindung $C_{20}H_{24}O_6.HNO_3$. Scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Pyrogalloldiäthyläther in purpurfarbenen, wahrscheinlich wasserhaltigen, Nadeln ab (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 215). — An der Luft werden die Nadeln dunkel und stahlblauglänzend. Löst sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe, die Lösung scheidet aber sofort freies Aethylcedriret aus.

2. *β-Hexaoxybiphenyl.* *B.* Bei kurzem Schmelzen (10—12 Minuten lang) von Ellagsäure mit überschüssigem Kali (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1244). $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O = C_{12}H_{10}O_6 + 2CO_2$. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Nadeln. Schwärzt sich bei 250° und schmilzt bei höherer Temperatur. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Schwer löslich in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol. Die wässerige Lösung färbt sich, auf Zusatz von Kali, intensiv blauviolett; die Färbung geht, an der Luft, in Blutroth und schliefslich in Gelbbraun über. Eisenchlorid giebt eine intensiv gelbbraune Färbung, die auf Zusatz von sehr wenig Soda blau und durch mehr Soda rothviolett wird. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Bleizucker erzeugt eine weifse, sehr schnell blau werdende Fällung; Barytwasser giebt einen schnell violett und dann blau werdenden Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Biphenyl.

Das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte

Hex-(?)Acetylderivat krystallisirt in grofsen Prismen und schmilzt bei 170° (B., G.). Dasselbe wird von wässerigem Kali schwer, von alkoholischem rasch zerlegt.

3. *γ-Hexaoxybiphenyl.* *B.* Entsteht, neben einer kleinen Menge von β-Hexaoxybiphenyl, beim Schmelzen von Ellagsäure mit 6 Thln. Natron (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1249). Wird von der isomeren Verbindung durch Krystallisiren aus Wasser getrennt, in welchem β-$C_{12}H_{10}O_6$ leichter löslich ist. Entsteht auch bei 2tägigem Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (COBENZL, *M.* 1, 672). — Glänzende Nadeln. Schwärzt sich bei 230°. Ziemlich löslich in Alkohol, wenig in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Färbt sich, in wässeriger Lösung, mit Kalilauge blutroth; durch Schütteln oder Verdünnen ändert sich die Färbung, durch Braun, in dunkles Smaragdgrün um. Wenig Eisenchlorid bewirkt eine grüne, verblassende Färbung, die auf Zusatz von Soda höchst intensiv blauviolett und dann rothviolett wird. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Bleizucker giebt einen braunen Niederschlag. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Biphenyl.

Hexaoxydiphenyläther $[C_{12}H_4(OH)_5]_2O$ — s. Hexaoxyanthrachinon.

4. *δ-Hexaoxybiphenyl.* *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natron (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 597). — *D.* Siehe Oxyhydrochinon (S. 1016). Das Amylalkoholfiltrat von der Darstellung des Oxyhydrochinons wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S und schüttelt die Lösung 20—25 mal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand, zum Krystallisiren, unter die Luftpumpe über H_2SO_4 gestellt. — Blättchen. Schmilzt gegen 290° unter Schwärzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird im feuchten Zustande an der Luft äufserst rasch blau und dann fast schwarz. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid erst eine rothe Färbung und dann einen schmutzigblauen Niederschlag. Löst sich in Kali mit blutrother Farbe. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein bei 172° schmelzendes **Acetylderivat.**

2. Hexaoxydiphenylmethan (Methylendipyrogallol) $C_{13}H_{12}O_6 = CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$. Bei 12stündigem Stehen einer Lösung von (3 Thln.) Pyrogallol in (20 Thln.) verd. HCl (1:10) und (1 Thl.) einer 40procentigen Formaldehydlösung (CARO, *B.* 25, 947). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 241°.

C. Phenole $C_nH_{2n-22}O_6$.

I. Phenole $C_{19}H_{16}O_6$.

1. ***Hydropyrogallolbenzeïn (Hexaoxytriphenylmethan)*** $C_6H_5.CH[C_6H_2(OH)_3]_2 + 2H_2O$. *B.* Man erhitzt im CO_2-Strome Pyrogallolbenzeïn (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig, bis zur Entfärbung (DÖBNER, FÖRSTER, *A.* 257, 65). — Seidegläzende, röthliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). Verliert bei 110° 3 Mol. H_2O. Oxydirt sich an der Luft zu Pyrogallolbenzeïn.

$$\text{Pyrogallolbenzeïn } C_{38}H_{24}O_{11} + 5H_2O = O\left\langle\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH)\left\langle\begin{array}{l} C_6H_2(OH)_2 \\ \quad >O \\ C_6H_2 \end{array}\right. \quad O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ \ \, | \\ C_6H_5.C(OH)\left\langle\begin{array}{l} C_6H_2 \\ \quad >O \\ C_6H_2(OH)_2 \end{array}\right. \quad O \end{array}\right. + 5H_2O.$$ *B.* Man

erhitzt, unter stetem Rühren, ein Gemisch von (50 g) Pyrogallol mit (45 g) Benzotrichlorid allmählich auf 160° und kocht die erhaltene Schmelze mit Wasser aus (Döbner, Förster, *A.* 257, 61). — Dunkelgrüne, kantharidenglänzende Krystalle (aus heifsem Eisessig). Erscheint in durchfallendem Lichte roth. Fast unlöslich in Wasser, Ligroïn, CS_2, Benzol und kaltem Eisessig, leichter löslich in Alkohol, Aether, heifsem $CHCl_3$ und in heifser Natriumacetatlösung. Löst sich in Alkalien, schwieriger in Alkalicarbonaten und Ammoniak. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Hydropyrogallolbenzeïn (s. o.) reducirt.

Tetraacetylderivat $C_{46}H_{32}O_{15} = C_{38}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$. Hellrothe Krystalle (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 208° (Döbner, Förster). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Tetraisovalerylderivat $C_{58}H_{54}O_{14} = C_{38}H_{18}O_{10}(C_5H_9O)_4$. Rothe, grünlich schimmernde Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 227—228° (Döbner, Förster).

Tetrabenzoylderivat $C_{66}H_{40}O_{15} = C_{38}H_{20}O_{11}(C_7H_5O)_4$. Dünne, rothe Prismen mit grünem Reflex (aus Alkohol). Schmelzp.: 251° (Döbner, Förster). Kaum löslich in Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol.

Körper $C_{19}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH\left\langle \begin{array}{c} C_6H_2.OH \\ O\diamond O \\ C_6H_2.OH \end{array} \right.$ (?). *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 130—135° von 20 g Pyrogallol mit 12 g Benzaldehyd und 35 g $ZnCl_2$ (K. Hofmann, *B.* 26, 1140). Man kocht das Produkt fünfmal mit schwach salzsäurehaltigem Wasser aus, löst den Rückstand in 300 g siedenden Eisessigs und filtrirt. Das auf $^1/_4$ seines Vol. eingedampfte Filtrat fällt man mit 400 ccm Wasser. — Dunkelziegelrother Niederschlag. Verbindet sich nicht mit Chloranil. Wird, in alkalischer Lösung, durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, die Derivate $C_{19}H_{10}O_4(C_2H_3O)_2$ und $C_{19}H_9O_4(C_2H_3O)_3$. Wird von Zinkstaub + Natron nicht entfärbt.

Bromderivat $C_{19}H_{11}BrO_4$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol. des Körpers $C_{19}H_{12}O_4$ in Natronlauge mit der vorher erhitzten Lösung von 4 Atomen Brom in Natron, säuert mit verd. H_2SO_4 an und lässt 48 Stunden lang stehen (K. Hofmann).

Diacetylderivat $C_{23}H_{16}O_6 = C_{19}H_{10}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. des Körpers $C_{19}H_{12}O_4$ mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 5 Thln. Natriumacetat (K. Hofmann). — Ziegelrothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—182°. Die rothe Lösung in Eisessig fluorescirt tief moosgrün.

Triacetylderivat $C_{25}H_{18}O_7 = C_6H_5.C(CO.CH_3)\left\langle \begin{array}{c} C_6H_2.O.C_2H_3O \\ O\diamond O \\ C_6H_2.O.C_2H_3O \end{array} \right.$ (?). *B.* Bei achtstündigem Kochen des Körpers $C_{19}H_{12}O_4$ (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (20 Thle.) und entwässertem Natriumacetat (10 Thle.) (K. Hofmann, *B.* 26, 1143). — Unlöslich in kaltem Natron.

Körper $C_{19}H_{12}O_5 = \underset{\overset{\cdot}{O}}{C_6H_5.C}\left\langle \begin{array}{c} [C_6H_2(OH)_2] \\ C_6H_2(OH) \end{array} \right\rangle O$ (?). *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf ca. 100° von 1 Thl. Pyrogallol mit 1 Thl. Benzaldehyd und 15 Thln. rauchender HCl (K. Hofmann, *B.* 26, 1144). Man reinigt das Produkt durch wiederholtes Lösen in heifser Essigsäure (von 50%) und Fällen der Lösung mit Wasser. — Rother Niederschlag. Verliert bei 90° allmählich $^1/_2$ Mol. Wasser. Die Lösung in Natronlauge ist blau. Wird durch Zinkstaub + Natron entfärbt.

Triacetylderivat $C_{25}H_{18}O_8 = C_{19}H_9O_5(C_2H_3O)_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (Hofmann).

2. ***Phenylmethandi-2,4,6-Phenyltriol*** $C_6H_5.CH[C_6H_2(OH)_3]_2$.

m-Nitrophenyldiphloroglucin $C_{19}H_{15}NO_8 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem Phloroglucin mit m-Nitrobenzaldehyd auf 200—230° (Bertoni, *G.* 21, 173). — Amorph. Schwärzt sich gegen 245°.

2. Phenole $C_{20}H_{18}O_6$.

1. ***Aethenyltribrenzkatechin (Hexaoxytriphenyläthan)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von 11 g Brenzkatechin mit 4,5 g Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ und 60 g Benzol (Wislicenus, Siegfried, *A.* 243, 181). Man kocht das Produkt einige Stunden lang mit Eisessig und Zinkstaub und fällt durch Wasser. — Hellgraue Flocken. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig,

unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird von Eisenchlorid in einen Körper $C_{20}H_{16}O_6$ umgewandelt; Brom liefert ein Hexabromderivat dieses Körpers.

Hexacetat $C_{32}H_{30}O_{12} = C_{20}H_{12}O_6(C_2H_3O)_6$. Flocken (W., Zw.).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2.C[C_6H_3(\overset{O}{O}H)_2].C_6H_3(OH)$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Aethenyltribrenzkatechin mit (2 Mol.) $FeCl_3$ (Wislicenus, Zwanziger, *A.* 243, 183). — Kocht man das Produkt 10 Stunden lang mit viel Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, so resultiren dunkelbraune **Flocken** $C_{30}H_{26}O_{11} = C_{20}H_{11}O_6(C_2H_3O)_5$, die sich leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig lösen, aber schwer in Alkohol und gar nicht in Aether, CS_2, Ligroïn und Benzol.

Hexabromderivat $C_{20}H_{10}Br_6O_6$. *B.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Aethenyltribrenzkatechin und Brom und Erwärmen (Wislicenus, Siegfried, *A.* 243, 184). — Dunkelbraun, amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig. Geht, bei 100°, in einen Körper $C_{19}H_8Br_6O_6$ über.

Pentacetat $C_{30}H_{20}Br_6O_{11} = C_{20}H_5Br_6O_6(C_2H_3O)_5$. Braunes, amorphes Pulver (Wislicenus, Siegfried). Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn.

2. ***Aethenyltriresorcin*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erwärmen von 33 g Resorcin mit 14 g Dichloräther und 900 g Benzol (Wislicenus, Siegfried, *A.* 243, 173). — Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkalien, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Soda, unlöslich in Aether, Ligroïn, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird von Eisenchlorid zu $C_{20}H_{16}O_6$ (s. u.) oxydirt. Brom erzeugt das Hexabromderivat der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$. Geht, bei 100°, in einen Körper $C_{19}H_{16}O_6$ über. Das in Wasser gelöste Aethenyltriresorcin kann durch viel HCl und durch NaCl ausgefällt werden. Nach dem Trocknen im Vakuum ist es dann schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig und wandelt sich bei 100° nicht in einen Körper $C_{19}H_{16}O_6$ um.

Anhydrid $C_{20}H_{16}O_5$. *B.* Durch Erwärmen von Dichloräther mit 3 Mol. Resorcin, ohne Zusatz von Benzol (Wislicenus, *A.* 243, 171). — Orangefarbige Flocken. Löslich in Natronlauge; wird daraus durch Säuren (aber nicht durch CO_2) gefällt.

Monoacetat $C_{22}H_{20}O_7 = C_{20}H_{17}O_5.C_2H_3O_2$. *B.* Aus Aethenyltriresorcin und Eisessig bei 85° (Wislicenus, Siegfried, *A.* 243, 175). — Amorphes, ockergelbes Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Hexacetat $C_{32}H_{30}O_{12} = C_{20}H_{12}O_6(C_2H_3O)_6$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus 1 Thl. Aethenyltriresorcin und 10—12 Thln. Essigsäureanhydrid bei 175° (Wislicenus, Siegfried). — Amorph. Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn; löslich in $CHCl_3$, Aceton, Eisessig und Benzol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thl. des Monoacetates mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (W., S.). — Unlöslich in Aceton, Eisessig, Benzol u. s. w.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2.C[C_6H_3(\overset{O}{O}H)_2]_2.C_6H_3(OH)$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von Aethenyltriresorcin mit (2 Mol.) $FeCl_3$ (Wislicenus, Siegfried, *A.* 243, 177). — Chokoladenbraune Flocken. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 170° langsam ein braunes **Pentacetylderivat** $C_{30}H_{26}O_{11} = C_{20}H_{11}O_6(C_2H_3O)_5$, das sich in Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig löst, aber nicht in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn und Benzol.

Hexabromderivat $C_{20}H_{10}Br_6O_6$. *B.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Aethenyltriresorcin und Brom und Erwärmen (Wislicenus, Siegfried, *A.* 243, 179). — Rothbraune Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$, Eisessig, Soda und Aetznatron. Unlöslich in Benzol und Ligroïn. Geht bei 100° in einen Körper $C_{19}H_8Br_6O_6$ über. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 100° ein

Pentacetylderivat $C_{30}H_{20}Br_6O_{11} = C_{20}H_6Br_5(C_2H_3O)_5O_6$, das rothe Flocken bildet, sich leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig löst, aber nicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn.

3. ***Aethenyltrihydrochinon*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 33 g Hydrochinon mit 14 g Dichloräther und 88 g Essigäther (Wislicenus, Siegfried, *A.* 243, 185). Sowie das Gemisch dick wird und stark schäumt, gieſst man Eisessig hinzu, kocht mit etwas Zinkstaub und fällt mit Wasser. — Amorph. Löst sich, frisch gefällt, in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt. Liefert, mit Eisessig bei 145°, ein Hexacetat $C_{32}H_{30}O_{12} = C_{20}H_{12}O_6(C_2H_3O)_6$, das sich leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig löst, aber nicht in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn und Benzol.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2.C[C_6H_3(OH)_2](O-).C_6H_3(OH)$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Aethenyltrihydrochinon mit (2 Mol.) $FeCl_3$ (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* 243, 187). — Dunkelgrüne Flocken.

Bromderivat $C_{20}H_7Br_9O_6$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Aethenyltrihydrochinon mit Brom (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* 243, 188). — Hellbraune Flocken. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und CS_2, unlöslich in Ligroïn.

Verbindung $C_{16}H_{13}ClO_4$. *B.* Beim Erwärmen von 3 g Hydrochinon mit 10 g Dichloräther und Essigäther (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* 243, 192). Löslich in Alkohol.

XII. Phenole mit acht Atomen Sauerstoff.

Oktooxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_8 = C_6H_3(OH)_2.CH[C_6H_2(OH)_3]_2$.

1. ***Pyrogallolderivat.*** **Methyläther** (**Pyrogallolvanilleïn**) $C_{20}H_{18}O_8 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH[C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Beim Vermischen von 1 Thl. Vanillin mit 1,67 Thln. Pyrogallol, 20 Thln. Weingeist (von 96%) und 50 Thln. konc. HCl (ETTI, *M.* 3, 638). $C_8H_8O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{20}H_{18}O_8 + H_2O$. Man fügt, nach einer ½ Stunde, Wasser bis zur Trübung hinzu, lässt 24 Stunden stehen und reinigt dann die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser. — Farblose Krystalle, welche durch die Gegenwart einer Spur HCl hellblauviolett gefärbt werden. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in absolutem Alkohol. Geht, bei längerem Stehen über Vitriolöl, rasch bei 100—110° in das Anhydrid $C_{40}H_{34}O_{15}$ über.

2. ***Phloroglucinderivat.*** **Methyläther** (**Phloroglucinvanilleïn**) $C_{20}H_{18}O_8 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH[C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Aus Phloroglucin, Vanillin, Alkohol und konc. HCl (ETTI, *M.* 3, 640). — *D.* Wie bei Pyrogallolvanilleïn. — Gelblichweifse Krystalle, die durch konc. HCl intensiv roth gefärbt werden, ohne wägbare Mengen HCl aufzunehmen. Löslichkeit wie bei Pyrogallolvanilleïn. Geht, beim Stehen über Vitriolöl oder bei 100°, in das braunrothe Anhydrid $C_{40}H_{34}O_{15}$ über.

XIII. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

A. Alkohole $C_nH_{2n-6}O$.

Die aromatischen Alkohole sind isomer mit den Phenolen und unterscheiden sich von diesen in der Konstitution nur dadurch, dass sie die HO-Gruppe in der Seitenkette enthalten. Einige von ihnen finden sich in der Natur (in Pflanzen). Sie lassen sich nach ähnlichen Reaktionen darstellen wie die Alkohole der Fettreihe:

1. Aus ihren Haloïdestern (den Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, mit den Haloïden in der Seitenkette). Durch Kochen mit Kaliumacetat und Alkohol führt man die Haloïdester in Acetate über und zerlegt letztere durch Alkali:

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5.CH_2Cl} + K.C_2H_3O_2 = \underset{\text{Benzylacetat}}{C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O} + KCl$$

$$C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O + KHO = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5.CH_2(OH)} + K.C_2H_3O_2$$

2. Durch Reduktion der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumamalgam (und Wasser):

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.COH} + H_2 = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5.CH_2(OH)}$$

Auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Aldehyde entstehen aromatische Alkohole:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2C_6H_5.CHO} + KHO = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5.CH_2.OH} + \underset{\text{Kaliumbenzoat.}}{C_6H_5.CO_2K}$$

3. Alkohole $R.C_6H_4.CH_2.OH$ entstehen beim Behandeln von Säureamiden $R.C_6H_4.CO.NH_2$ mit Natriumamalgam, in angesäuerter Lösung (HUTCHINSON, *Soc.* 57, 957). $CH_3.C_6H_4.CO.NH_2 + 4H = CH_3.C_6H_4.COH + NH_3 + 2H = CH_3.C_6H_4.CH_2.OH + NH_3$.

4. Durch Reduktion der (gemischten) Ketone $C_nH_{2n-8}O$ mit Wasser und Natriumamalgam entstehen sekundäre Alkohole. $C_6H_5CO.CH_3 + H_2 = C_6H_5.CH(OH).CH_3$.

5. Aus Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ und Zinkalkylen entstehen sekundäre Alkohole, ganz wie aus den Aldehyden der Fettreihe.

In ihrem allgemeinen Verhalten gleichen die aromatischen Alkohole den Fettalkoholen. Sie verbinden sich wie diese und unter denselben Bedingungen mit Säuren. Je nachdem das Hydroxyl an ein mehr oder weniger hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Natur und Anzahl der Seitenketten bewirken aufserdem zahlreiche Isomerien. Ein Alkohol C_8H_8O kann sein: $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$ oder $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ und $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$. In letzterem Falle sind zwei Seitenketten vorhanden, und man hat daher die drei isomeren Formen o-, m-, p- des Alkohols zu unterscheiden. Die primären aromatischen Alkohole oxydiren sich regelmäfsig und gehen in die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über. Abweichend ist nur das Verhalten der primären aromatischen Alkohole gegen koncentrirte Schwefelsäure. Sie liefern damit keine Aetherschwefelsäuren, wie die primären Fettalkohole, sondern scheiden harzige Kohlenwasserstoffe ab.

Die den aromatischen Verbindungen charakteristische Leichtigkeit der Bildung von Substitutionsprodukten wohnt auch den aromatischen Alkoholen inne. Eine direkte Einführung von Cl, Br, NO_2 in den Alkohol gelingt natürlich hier ebensowenig, wie bei den Fettalkoholen, weil Chlor, Salpetersäure u. s. w. zunächst oxydirend einwirken. Man erhält aber die substituirten Alkohole durch Austausch der Haloïde, in den entsprechenden Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe, gegen Hydroxyl nach folgendem Schema:

$C_6H_4Cl.CH_2Cl + K.C_2H_3O_2 = C_6H_4Cl.CH_2(C_2H_3O_2) + KCl$
Chlorbenzylchlorid — Chlorbenzylacetat.

$C_6H_4Cl.CH_2(C_2H_3O_2) + KHO = C_6H_4Cl.CH_2(OH) + K.C_2H_3O_2$
Chlorbenzylalkohol.

$C_6H_4(NO_2).CH_2Cl + K.C_2H_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2(C_2H_3O_2) + KCl$
Nitrobenzylchlorid — Nitrobenzylacetat.

Die Aether $(C_nH_{2n-7})_2O$ der aromatischen Alkohole sind nicht unzersetzt flüchtig. Bei längerem Kochen zerfallen sie in Aldehyde und Kohlenwasserstoffe. $(C_6H_5.CH_2)_2O = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_3$.

Natrium wirkt auf die zusammengesetzten Aether der aromatischen Alkohole ganz anders ein als auf die Ester der Fettalkohole. In letzterem Falle wird Alkohol abgeschieden, und das Säureradikal tritt in ein zweites Molekül des zusammengesetzten Aethers ein. Bei den Estern der aromatischen Alkohole wird aber umgekehrt Säure abgeschieden, und das Alkoholradikal tritt in das Molekül des zusammengesetzten Aethers ein:

$$2CH_3.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_7H_7 + C_2H_3O_2Na + H.$$

1. Benzylalkohol, Phenmethylol $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$. *V.* Im Perubalsam, in geringer Menge (als „Peruvin") im freien Zustande, wesentlich aber an Benzoësäure gebunden und daneben auch an Zimmtsäure (KRAUT, *A.* 152, 129; vgl. SCHARLING, *A.* 97; 168; KRAUT, *A.* 107, 208; 109, 255; STRECKER, *J.* 1868, 566). An Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 289). An Zimmtsäure und zum Theil auch an Benzoësäure gebunden im Tolubalsam (BUSSE, *B.* 9, 830). — *B.* Beim Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholischem Kali (CANNIZZARO, *A.* 88, 129) oder mit Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1862, 263). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Benzoësäure (HERRMANN, *A.* 132, 76). Beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam und Salzsäuregas (LIPPMANN, *Z.* 1865, 700). Aus Benzylchlorid durch Behandeln mit Kaliumacetat und Zerlegen des gebildeten Benzylacetates mit Kali (CANNIZZARO, *A.* 96, 246). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit 10 Thln. Wasser und 3 Thln. frisch gefälltem Bleioxyd auf 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 81) oder bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 353). Bei mehrstündigem Kochen von Benzylchlorid mit 10procentiger Potaschelösung (MEUNIER, *Bl.* 38, 159). — *D.* Man erhitzt Perubalsam mit dem vierfachen Volumen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) so lange, bis eine einzige klare Lösung entsteht. Man lässt erkalten, presst ab und destillirt den flüssigen Antheil anhaltend mit Wasser. Der meiste Benzylalkohol geht milchig über, den Rest gewinnt man aus dem wässerigen Destillat durch Ausschütteln mit Aether (KACHLER, *B.* 2, 514). 10 Thle. Bittermandelöl werden mit einer Lösung von 9 Thln. KOH in 10 Thln. Wasser bis zur Emulsionbildung geschüttelt, dann einen Tag sich selbst überlassen und hierauf mit so viel Wasser versetzt, dass das ausgeschiedene Kaliumbenzoat eben gelöst ist. Man schüttelt nun mit Aether und destillirt

die ätherische Lösung direkt, ohne sie vorher durch $CaCl_2$ zu entwässern (R. MEYER, *B.* 14, 2394). Man verseift Benzylacetat mit (1 Mol.) alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit Benzol aus (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 167). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 92,6° bei 10 mm; 141,2 bei 100 mm; 189,0° bei 500 mm; 204,7° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Privatmitth.*). Siedep.: 206,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0628 bei 0°; = 1,0507 bei 15,4° (KOPP, *A.* 94, 311). Siedep.: 204° (kor.); 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4,0 Thle. Benzylalkohol (MEYER). Spec. Gew. = 1,0427 bei 19,8°/4°; Mol.-Brechungsvermögen = 53,30 (EYKMAN, *R.* 12, 186). Mol.-Verbrennungswärme = 895,267 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 4). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Bittermandelöl, von Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140°, in Toluol über (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure, P_2O_5, $ZnCl_2$ und auch Fluorbor) scheiden ein Harz $C_{14}H_{12}$ ab (CANNIZZARO, *A.* 92, 114). Borsäureanhydrid erzeugt bei 100—120° Benzyläther und bei höherer Temperatur das Harz $C_{14}H_{12}$. Chlorbor wirkt unter Salzsäureentwickelung ein; bei der Destillation des Produktes werden Benzylchlorid, Bibenzyl u. a. erhalten (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 396). Bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung werden Toluol und Benzoësäure gebildet (CANNIZZARO, *A.* 90, 253). Benzylalkohol verbindet sich mit $CaCl_2$; namentlich beim Erwärmen scheidet sich die krystallinische Verbindung ab (MEYER).

Methylbenzyläther $C_8H_{10}O = C_6H_5.CH_2.OCH_3$. *B.* Aus Benzylchlorid, Kali und Holzgeist (SINTENIS, *A.* 161, 334). Aus Benzylsulfid, Methyljodid und Holzgeist (s. Benzylsulfid) (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 23). — Flüssig. Siedep.: 167—168°. Spec. Gew. = 0,938 bis 0,987 bei 19—20° (CAHOURS).

Aethylbenzyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5.CH_2.OC_2H_5$. Siedep.: 185° (CANNIZZARO, *J.* 1856, 581). Chlor zerlegt den Aether, in der Kälte, in HCl, $C_2H_5.Cl$ und Bittermandelöl. Bei höherer Temperatur enstehen C_2H_5Cl und Benzoylchlorid. Wirkt das Chlor, in der Kälte, bei Gegenwart von Jod ein, so erhält man Aethyljodid und gechlorte Benzaldehyde (SINTENIS, *A.* 161, 331). Brom erzeugt in der Kälte: HBr, $C_2H_5.Br$, Bittermandelöl, Benzoylbromid und Benzylbromid (PATERNÒ, *B.* 5, 288). Zerfällt, beim Behandeln mit P_2O_5, in Aethylen und Anthracen.

Isobutylbenzyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5.CH_2.OCH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 211,5 bis 212,5° (i. D.) bei 743 mm (von 0°) (ERRERA, *G.* 17, 196; vgl. CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3006). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) wirkt heftig ein und erzeugt Benzaldehyd und Isobutylnitrat.

Isoamyläther $C_{12}H_{18}O = C_6H_5.CH_2.OCH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 236,5 bis 237° (i. D.) bei 748 mm (von 0°) (ERRERA, *G.* 17, 197). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) in Benzaldehyd und Isoamylnitrat zerlegt.

Methylendibenzyläther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(OCH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und $C_6H_5.CH_2.ONa$ bei 150° (ARNHOLD, *A.* 240, 201). — Flüssig. Siedet oberhalb 360°; spec. Gew. = 1,053 bei 20°.

Aethenylamidoximbenzyläther $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C(NH_2):N.O.C_7H_7$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Aethenylaminoxim, unter starker Abkühlung, mit der Lösung von (2 Atomen) Natrium in absolutem Alkohol und Zusatz von (1 Mol.) Benzylchlorid (NORDMANN, *B.* 17, 2751). Man erwärmt das Gemisch 16 bis 20 Stunden lang auf dem Wasserbade und verdunstet dann die vom NaCl abfiltrirte Lösung zum gröfsten Theile; säuert hierauf mit HCl schwach an und verdampft zur Trockne auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol behandelt und die Lösung mit Aether gefällt. Den erhaltenen Niederschlag löst man in wenig Wasser, fällt die Lösung mit Natron und reinigt das gefällte Oel durch wiederholtes Lösen in HCl und Fällen mit Natron. — Hellgelbes Oel. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich nicht mit Basen. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Schuppen. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Methylbenzylglyoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.CH:NO.C_7H_7$. *B.* Beim Kochen von Nitrosoaceton mit (1 Mol.) Natriumäthylat und Benzylchlorid (V. MEYER, CERESOLE, *B.* 15, 3071). — Aromatisch riechende, grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—46°; Siedep.: 244° (CERESOLE, *B.* 16, 835). Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien kaum angegriffen. Die Lösung in rauchender Salpetersäure wird auf Zusatz von Natronlauge nicht roth [Unterschied vom isomeren Benzylnitrosoaceton $CH_3.CO.C(NHO).C_7H_7$].

Benzylacetoxim $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7$ s. S. 536.

Phenylbenzyläther $C_{13}H_{12}O = C_7H_7.OC_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid und Phenolkalium bei 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 81; STÄDEL, *A.* 217, 44). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 286—287° (SINTENIS, *A.* 161, 337). Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 100°, in Phenol und Benzylchlorid.

Chlorphenylbenzyläther $C_{13}H_{11}ClO = C_7H_7.O.C_6H_4Cl$. Chlor, in kalt gehaltenen Phenylbenzyläther eingeleitet, bildet Trichlorphenol und Benzylchlorid. Wirkt aber das Chlor bei Gegenwart von Quecksilberoxyd ein, so erhält man Benzylchlorphenyläther (SINTENIS). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°.

Bromphenylbenzyläther $C_{13}H_{11}BrO = C_7H_7.OC_6H_4Br$. Brom spaltet den Phenylbenzyläther in Tribromphenol und Benzylbromid. Bei Gegenwart von Quecksilberoxyd erzeugt das Brom Benzylbromphenyläther (SINTENIS). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 59 bis 59,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Nitrophenylbenzyläther $C_{13}H_{11}NO_3 = C_7H_7.OC_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus reinem Benzylchlorid und dem Kalisalz des o-Nitrophenols, in Gegenwart von Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 121). — Krystalle. Schmelzp.: 29°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

b. ***p-Nitroderivat.*** Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106° (KUMPF, *A.* 224, 123). Wird durch alkoholisches Kali nicht verseift. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

Dinitrophenylbenzyläther $C_{13}H_{10}N_2O_5 = C_7H_7.O.C_6H_3(NO_2)_2$. a. ***2,4-Dinitroderivat.*** *B.* Beim Zusammenreiben von 2,4-Dinitrophenolsilber mit Benzyljodid (KUMPF *A.* 224, 128). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Alkoho, und Aether. Wird durch alkoholisches Kali verseift. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht langsam, schon in der Kälte, 2,4-Dinitranilin.

b. ***2,6-Derivat.*** *B.* Aus dem Silbersalz des 2,6-Dinitrophenols und Benzyljodid (KUMPF, *A.* 224, 130). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Eisessig.

Pikrinsäurebenzyläther $C_{13}H_9N_3O_7 = C_7H_7.O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus pikrinsaurem Silber und Benzyljodid (KUMPF, *A.* 224, 131). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 147°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Alkoholisches Ammoniak spaltet leicht in Benzylalkohol und Trinitranilin. Wird durch Kochen mit Eisessig zersetzt, unter Bildung von Benzylacetat.

Bromnitrophenyläther $C_{13}H_{10}BrNO_3 = C_7H_7O.C_6H_3Br(NO_2)$. a. ***4-Brom-2-Nitroverbindung.*** *B.* Aus 4-Brom-2-Nitrophenolkalium, Benzylchlorid und Alkohol, (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 57). — Lange, dicke, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, $CHCl_3$ oder Benzol.

b. ***2-Brom-4-Nitroverbindung.*** *B.* Wie der 2-Nitro-4-Bromphenyläther (ROLL). — Glänzende Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dibromnitrophenyläther $C_{13}H_9Br_2NO_3 = C_7H_7O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. a. ***4,6-Dibrom-2-Nitroverbindung.*** *B.* Aus dem Silbersalz des entsprechenden Dibromnitrophenols, Benzylchlorid und Alkohol (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 57). — Grofse, hellgelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 64,5°.

b. ***2,6-Dibrom-4-Nitroverbindung.*** Zolllange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93,5° (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 58).

Benzylkresyläther $C_{14}H_{14}O = C_7H_7.O.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Kresyläther.*** Flüssig. Siedep.: 285—290°. Erstarrt nicht in der Kälte (STÄDEL, *A.* 217, 45).

b. ***m-Kresyläther.*** Atlasglänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 43°; Siedep.: 300—305° (STÄDEL). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. ***p-Kresyläther.*** Seideglänzende Schüppchen oder langgestreckte, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 41° (STÄDEL, *A.* 217, 44). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert beim Nitriren Dinitro-p-Kresol und Dinitrobenzylalkohol.

Benzyl-3-Nitro-4-Kresyläther (CH_3 = 1) $C_{14}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CH_2O.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-Kresolkalium, Alkohol und Benzylchlorid (FRISCHE, *A.* 224, 142). — Breite, durchsichtige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Liefert, beim Auflösen in abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51), Dinitro-p-Kresol, Nitrobenzylnitrat, Benzaldehyd und p-Nitrobenzyldinitrokresyläther.

Benzyl-5-Dinitro-4-Kresyläther $C_{14}H_{12}N_2O_5 = C_6H_5.CH_2O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Dinitro-p-Kresols und Benzyljodid (FRISCHE, *A.* 224, 143). — Weifslichgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Wird von alkoholischem Ammoniak, bei 100°, sehr leicht zerlegt in Benzylalkohol und Dinitro-p-Toluidin.

β **Naphtyläther** $C_{17}H_{14}O = C_7H_7.O.C_{10}H_7$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (STÄDEL, *A.* 217, 48). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

1-Nitroso-2-Naphtyläther $C_{17}H_{13}NO_2 = C_7H_7.O.C_{10}H_6(NO)$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 1-Nitroso-2-Naphtols mit Benzylchlorid und Alkohol (BÖTTCHER, *B.* 16, 634). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 98°.

Brenzkatechindibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(OCH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Brenzkatechin, Kali, Benzylbromid und Alkohol (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 378). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°.

Resorcinmonobenzyläther $C_{13}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$. Amorph (?) (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 376). Löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Kalilauge.

Resorcindibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(OCH_2.C_6H_5)_2$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76° (SCHIFF, PELLIZZARI). Kaum löslich in Wasser und Kalilauge.

Oxyanthranoldibenzyläther $C_{14}H_8(OC_7H_7)_2$ s. S. 1002.

Hydrochinonbenzyläther $C_{13}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.OCH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Hydrochinon, KOH, (1 Mol.) Benzylbromid und Alkohol; Benzylarbutin zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Glykose und Hydrochinonbenzyläther (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 369). — Silberglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 122—122,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in kochendem Wasser.

Dibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(OCH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Hydrochinon, KOH, (2 Mol.) Benzylbromid und Alkohol (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 370). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. In kaltem Alkohol weniger löslich als der Monobenzyläther. Unlöslich in Kalilauge (Unterschied vom Monobenzyläther).

2-Nitrohydrochinonbenzyläther (4) (?) $C_{13}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylnitroarbutin mit verdünnter H_2SO_4 (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 371). — Atlasglänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156—158°. — Das Ammoniaksalz bildet zinnoberrothe Blättchen.

Dibenzyläther $C_{20}H_{17}NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OC_7H_7)_2$. Bei sehr gelindem Erwärmen von Hydrochinondibenzyläther mit koncentrirter Salpetersäure (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 374). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° (SCH., P.); 78° (COLSON, *Bl.* [3] 1, 348). Löslich in 12 Thln. absol. Aether und in weniger als 8 Thln. kochenden Alkohols (von 95%) (COLSON).

Dinitrohydrochinonbenzyläther $C_{13}H_{10}N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Hydrochinonbenzyläther in kalt gehaltene, farblose, koncentrirte Salpetersäure (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 372). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Löslich in Alkohol, Benzol und in kochendem Wasser. Absorbirt zunächst 1 Mol. NH_3 unter Bildung eines blutrothen Salzes $C_{13}H_{10}N_2O_6.NH_3$, welches aber durch überschüssiges NH_3 in das ziegelrothe Salz $C_{13}H_{10}N_2O_6.2NH_3$ übergeht. Dieses verliert, beim Ueberleiten von Luft, wieder 1 Mol. NH_3.

Benzylarabinosid $C_{12}H_{16}O_5 = C_5H_9O_5.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen eines stark gekühlten Gemenges von 5 g Arabinose und 20 g Benzylalkohol mit Salzsäuregas (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* 27, 2482). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 172—173° (kor.). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Benzyläther $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5.CH_2)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid auf 120—125° (CANNIZZARO, *A.* 92, 115). Entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190° (LIMPRICHT, *A.* 139, 313). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Benzylalkohol mit Natrium und dann mit Benzylchlorid (LOWE, *A.* 241, 374). — Flüssig. Siedep.: 295—298° (i. D.); spec. Gew. = 1,0359 bei 16°; Molek.-Brechungsvermögen = 105,6 (LOWE). Zerfällt, beim Erhitzen über 315°, in Bittermandelöl, Toluol und etwas Harz $C_{14}H_{16}$ (?).

Oxalen-p-Tolylamidinamidoximbenzyläther $C_{16}H_{18}N_4O$. Siehe S. 512.

Verbindungen des Benzylalkohols mit Säuren. Die Verbindungen mit den Haloïdsäuren sind bei den Substitutionsprodukten des Toluols beschrieben.

Benzylnitrat $C_7H_7.NO_3$. *B.* Scheint bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf $AgNO_3$ zu entstehen. Destillirt man das Produkt, so gehen, unter stürmischer Entwickelung salpetriger Dämpfe, Bittermandelöl und Benzoësäure über (BRUNNER, *B.* 9, 1745). — Bei der Einwirkung von Benzyljodid auf Silbernitrit entstehen Bittermandelöl, Benzoësäure und Stickoxyd (BRUNNER, RENESSE, *B.* 9, 1454).

Anthracenbenzylnitrat. Siehe S. 261.

Dibenzylphosphat $C_{14}H_{15}PO_4 = OH.PO(O.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von Tribenzylphosphat mit höchst koncentrirter, heifser, wässeriger Kalilauge (LOSSEN, KÖHLER,

A. 262, 211). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 78—79°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Ca.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$.

Methyldibenzylphosphat $C_{15}H_{17}PO_4 = CH_3O.PO(OC_7H_7)_2$. *B.* Aus $PO_4(CH_3)Ag_2$ und Benzylchlorid oder aus $PO_4(CH_2.C_6H_5)_2Ag$ und CH_3J (LOSSEN, KÖHLER). — Bleibt bei —20° flüssig. Spec. Gew. = 1,2089 bei 0°. Beim Schütteln mit heifser, höchst konc. Kalilauge entsteht Dibenzylphosphat.

Tribenzylphosphat $C_{21}H_{21}PO_4 = PO_4(CH_2.C_6H_5)_3$. Grofse, flache Prismen. Schmelzpunkt: 64° (LOSSEN, KÖHLER).

Phosphazobenzolbenzylester $C_{13}H_{12}NPO + 2H_2O = C_6H_5.N:P.O.CH_2.C_6H_5 + 2H_2O$. *B.* Beim Schütteln von Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5.N.PCl$, gelöst in Benzol, mit Natriumbenzylat (MICHAELIS, SCHROETER, *B.* 27, 496). Man löst das Produkt in feuchtem Aether und krystallisirt das sich allmählich ausscheidende Krystallpulver aus Aether + Benzol um. — Schmelzp.: 105°. Sehr leicht löslich, mit saurer Reaktion, in Wasser.

Essigsäurebenzylester $C_9H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_7$. *B.* Bei der Destillation von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure (CANNIZZARO, *A.* 88, 130). Aus Benzylchlorid und alkoholischem Kaliumacetat (CANNIZZARO, *A.* 96, 246). Dabei entstehen gleichzeitig Benzylalkohol und etwas Aethylbenzyläther. Je höher die Temperatur steigt, um so weniger Benzylacetat wird gebildet (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 157). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig (TIEMANN, *B.* 19, 355). — *D.* Durch 20—30stündiges Sieden, am Kühler mit vorgesetztem Chlorcalciumrohr, von (150 g) Benzylchlorid mit (110 g) entwässertem Kaliumacetat und (200 g) Eisessig (SEELIG). — Nach Birnen riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206°; spec. Gew. = 1,0570 bei 16.5° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 320). Liefert, beim Erhitzen auf 160°, mit absolutem Alkohol und entwässertem Natriumacetat, Benzylalkohol und Aethylacetat. Mit Chlor entstehen, bei 150—170°: Benzoylchlorid und Acetylchlorid; mit Brom entstehen, bei niederer Temperatur, o- und p-Brombenzylbromid, bei höherer: Benzoylbromid und Acetylbromid (SEELIG).

Monochloressigsäurebenzylester $C_9H_9ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_7H_7$. *B.* Bei mehrtägiger Digestion von (27 g) Benzylalkohol mit (27 g) Chloressigsäure, zuletzt unter Einleiten von HCl-Gas bis zur Sättigung, und fraktionnirter Destillation unter vermindertem Druck (SEUBERT, *B.* 21, 282). — Dickflüssig. Siedep.: 147,5° bei 9 mm; spec. Gew. = 1,2223 bei 4°. Mol. Brechungsvermögen = 78,98.

Dichloressigsäurebenzylester $C_9H_8Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.C_7H_7$. Dicke, nach Orangen riechende Flüssigkeit. Siedep.: 179° bei 60 mm; spec. Gew. = 1,3130 bei 4°. Mol.-Brechungsvermögen = 87,62 (SEUBERT, *B.* 21, 283).

Trichloressigsäurebenzylester $C_9H_7Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_7H_7$. Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 178,5° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,3887 bei 4°. Mol.-Brechungsvermögen = 96,25 (SEUBERT, *B.* 21, 283).

Propionsäurebenzylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_3H_5O_2.C_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 219—220°; spec. Gew. = 1,0360 bei 16,5°/17,5° (CONRAD, HODGKINSON). Zerfällt, bei der Behandlung mit Natrium, in Natriumpropionat und Benzylpropionsäurebenzylester.

Buttersäurebenzylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.C_7H_7$. Siedep.: 238—240°; spec. Gew. = 1,016 bei 16°/17,5° (CONRAD, HODGKINSON).

Isobuttersäurebenzylester $C_7H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 1,0160 bei 18° (HODGKINSON, *A.* 201, 168). Giebt, beim Erwärmen mit Natrium, Benzyldimethylessigsäurebenzylester $C_{11}H_{13}O_2.C_7H_7$, Natriumisobutyrat, Toluol, Benzoësäure und ein Oel $(C_{14}H_{16}O)_x$ (Siedep.: 350—355°)

Benzylurethan (**Carbamidsäurebenzylester**) $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140° (CAMPISI, AMATO, *J.* 1871, 732; *B.* 4, 412). Erhitzt man blos auf 100°, so entstehen Dibenzylharnstoff und Benzaldehyd. Entsteht, neben Dibenzylharnstoff, aus Benzylalkohol und Cyanurchlorid (CANNIZZARO, *B.* 3, 518). — Grofse Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, mäfsig in Aether, wenig in heifsem Wasser. Zerfällt, bei 220°, in Benzylalkohol und Cyanursäure.

o-Tolylcarbamidsäurebenzylester $C_{15}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolylcarbonimid und Benzylalkohol bei 100° (GATTERMANN, CANTZLER). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83—84°.

Benzylallophanat $C_9H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_7H_7$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Benzylalkohol (TRAUBE, *B.* 22, 1573). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylallophansäurebenzylester $C_{15}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO_2.C_7H_7$. *B.* Aus Benzylurethan und Phenylcarbonimid bei 150° (TRAUBE, *B.* 22, 1573). — Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cyancampholsäurebenzylester $C_{18}H_{23}NO_2 = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2.C_7H_7$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen auf 200° von 10 g Cyancampher mit 25 ccm Benzylalkohol und 0,5 g Natrium (MINGUIN, *A. ch.* [6] 30, 515); [7] 2, 386). — Tafeln (aus Toluol). Schmelzpunkt: 70—71°. Destillirbar. Für die Lösung von 2,15 g in 10 ccm Toluol ist $[\alpha]_D = 43,8°$. Wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol.

Oxalsäuredibenzylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_2O_4.(C_7H_7)_2$. *B.* Aus Benzylchlorid und Silberoxalat (BEILSLEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 341). — Krystallschuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5°. Siedet nicht ganz unzersetzt, kann aber nur durch Destillation völlig rein erhalten werden. Leicht löslich in siedendem Alkohol, so gut wie gar nicht in kaltem.

Oxamidsäurebenzylester $C_9H_9NO_3 = NH_2.C_2O_2.OC_7H_7$. *B.* Beim Uebergiefsen von Oxamethanchlorid $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ mit Benzylalkohol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 134—135°.

Dibenzylsuccinat $C_{18}H_{18}O_4 = C_4H_4O_4(C_7H_7)_2$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 41,5 bis 42,5° (DEL ZANNA, GUARESCHI, *G.* 11, 256).

Hydrocamphocarbonsäure, Monobenzylester $C_{18}H_{24}O_4 = CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Dibenzylester, aus Camphocarbonsäureäthylester und Natriumbenzylat (MINGUIN, *thèse*, 33). — Flüssig. Siedep.: 250—257° bei 10 mm; $[\alpha]_D = 52°$.

Dibenzylester $C_{25}H_{30}O_4 = C_9H_{16}(CO_2.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Siehe den Monobenzylester (MINGUIN). — Siedep.: 260—290° bei 10 mm; $[\alpha]_D = 35,5°$.

β-Benzhydrylhydroxylaminbenzyläther $(C_6H_5)_2CH.NH.OC_7H_7$. Siehe S. 636.

βγ-Oxalen-p-Tolylamidinamidoximbenzyläther $C_9H_{11}N_4O.C_7H_7$. Siehe S. 512.

Benzylrhodanid $C_8H_7NS = C_6H_5.CH_2.SCN$. *B.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 2, 637; BARBAGLIA, *B.* 5, 689). — Prismen. Schmelzp.: 41° (B.); 36—38° (H.). Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 230—235° (B.); 256° (H.). Riecht durchdringend nach Kresse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (B.); schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 (H.). Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Bittermandelöl und Benzoësäure, aber keine Benzylsulfonsäure. Verbindet sich heftig mit gasförmigem Bromwasserstoff; die Verbindung ist in Aether unlöslich und wird durch Wasser sofort zersetzt (H.).

Benzylmerkaptan, Phenmethylthiol (Benzylsulfhydrat) $C_7H_8S = C_6H_5.CH_2.SH$. *B.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat (MÄRCKER, *A.* 136, 75). — Unangenehm, lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 194—195°; spec. Gew. = 1,058 bei 20°. Oxydirt sich langsam an der Luft, rascher in Gegenwart von NH_3, zu Benzyldisulfid. Noch leichter erfolgt diese Oxydation durch Brom. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt zu Bittermandelöl, Benzoësäure und Schwefelsäure. — $Hg(C_7H_7S)_2$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol. Verhalten gegen Aethyljodid: MÄRCKER, *A.* 140, 89. — $C_7H_7S.HgCl$. In Weingeist äufserst schwer löslicher Niederschlag.

Methyläther $C_8H_{10}S = C_7H_7S.CH_3$. *B.* Aus Benzylchlorid und $Pb(SCH_3)_2$ (OBERMEYER, *B.* 20, 2926). — Flüssig. Siedep.: 195—198°.

Aethyläther $C_9H_{12}S = C_7H_7S.C_2H_5$. *B.* Aus Benzylmerkaptan, Natrium und Aethyljodid (MÄRCKER, *A.* 140, 88). — Höchst penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 214 bis 216°.

2,4-Dinitrophenyläther $C_{13}H_{10}N_2O_4S = C_7H_7S.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol, alkoholischem K_2S und Benzylchlorid (WILLGERODT, *B.* 18, 331). — Gelbliche, rhomboïdische Blätter (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 128°.

Phenylbenzylsulfon $C_{13}H_{12}SO_2 = C_6H_5.SO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid (KNÖVENAGEL, *B.* 21, 1349; R. und W. OTTO, *B.* 21, 1696). Entsteht auch beim Kochen von benzolsulfinsaurem Natium (KN.). — Schmelzp.: 148°. Destillirt unzersetzt. Löst sich bei 20° in 60 Thln. Alkohol und in 7 Thln. siedendem Alkohol. Schwer löslich in Aether und Benzol.

Phenylchlorbenzylsulfon $C_{13}H_{11}ClSO_2 = C_6H_5.SO_2.CHCl.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenchlorid, benzolsulfinsaurem Natrium und Alkohol bei 100° (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 516). — Kleine Nadeln.

Orthothioameisensäurebenzyläther (Benzylmerkaptanformyläther) $C_{22}H_{22}S_3 = CH(S.C_7H_7)_3$. *B.* Beim Kochen von Chloroform mit einer wässerigen Lösung von Natriumbenzylmerkaptid C_7H_7SNa (DENNSTEDT, *B.* 11, 2265). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (DENNSTEDT, *A.* 13, 238). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol. Zerfällt, mit rauchender Salzsäure erst bei 250° in Ameisensäure und Benzylmerkaptan. Die heifse, alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat zunächst

einen gelben Niederschlag von Benzylmerkaptansilber $C_7H_7.SAg$; durch mehr Silbernitrat fallen farblose krystallinische Niederschläge aus, gebildet aus Doppelverbindungen von Benzylmerkaptansilber mit Silbernitrat. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Dibenzylsulfonmethan und Dibenzylsulfonthiobenzylmethan. — $CH(C_7H_7S)_3 + 3PtCl_4$. Rother, pulveriger Niederschlag.

Dibenzylsulfonmethan $C_{15}H_{16}S_2O_4 = CH_2(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Dibenzylsulfonthiobenzylmethan, bei der Oxydation von Orthothioameisensäurebenzyläther mit angesäuertem $KMnO_4$ (Laves, *B.* 25, 356). Man trennt die beiden Körper durch $CHCl_3$, worin nur Dibenzylsulfonmethan leicht löslich ist. — Amorph. Schmelzp.: 207,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Aether.

Dibenzylsulfonthiobenzylmethan $C_{22}H_{22}S_3O_4 = C_6H_5.CH_2.S.CH(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Dibenzylsulfonmethan (s. d.), bei der Oxydation von Orthothioameisensäurebenzyläther mit angesäuertem $KMnO_4$ (Laves, *B.* 25, 356). — Kleine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 214°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in heifsem Alkohol und $CHCl_3$.

Orthothioessigsäurebenzyläther $C_{23}H_{24}S_3 = CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5)_3$. *B.* Bei fünftägigem Erhitzen auf 115° von (3 Mol.) Benzylmerkaptan mit (2 Mol.) $CH_3.CCl_3$ und überschüssiger Natronlauge (von 20%) (Laves, *B.* 25, 358). — Glasglänzende Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 46°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. $KMnO_4$ erzeugt Tribenzylsulfonmethylmethan und Benzylsulfonthiobenzylmethylmethan.

Benzylsulfonthiobenzylmethylmethan $C_{16}H_{18}S_2O_2 = C_6H_5.CH_2.S.CH(CH_3)(SO_2.CH_2.C_6H_5)$. *B.* Bei der Oxydation von rohem Orthothioessigsäurebenzyläther mit $KMnO_4$ (Laves, *B.* 25, 359). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Aether, Benzol und Alkalien, leicht löslich in heifsem Alkohol.

Tribenzylsulfonmethylmethan $C_{23}H_{24}S_3O_6 = CH_3.C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_3$. *B.* Bei der Oxydation von reinem Orthothioessigsäurebenzyläther mit $KMnO_4$ (und H_2SO_4) Laves, *B.* 25, 358). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°.

Thiocarbamidsäurebenzylester $C_8H_9NSO = NH_2.CO.S.C_7H_7$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Benzylrhodanid in absolutem Alkohol, in der Kälte, mit Salzsäuregas und lässt das Gemisch stehen (Werner, *Soc.* 57, 292). — Grofse, dünne, glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol. Zerfällt, bei 200°, in Cyanursäure und Benzylmerkaptan. Wird von Schwefelsäure (von 20%) bei 170° gespalten in NH_3, CO_2 und Benzylmerkaptan. — $C_8H_9NSO.2AgNO_3$. Niederschlag. Wird von NH_3 zerlegt in $AgNO_3$, $C_6H_5.CH_2.SAg$, $NH_4.NO_3$ und Harnstoff.

Phenylthiocarbamidsäurebenzylester $C_{14}H_{13}NSO = NH(C_6H_5).CO.S.C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrochlorids des Iminophenylcarbamidthiosäurebenzylesters mit Schwefelsäure (von 20%) auf 170° (Werner, *Soc.* 57, 296). — Schiefe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. — $C_{14}H_{13}NSO.2AgNO_3$. Niederschlag.

Iminocarbamidthiosäurebenzylester (Cyanaminobenzylmerkaptan, Benzylthioformamidin) $C_8H_{10}N_2S = NH_2.C(NH).S.C_7H_7$. *B.* Thioharnstoff verbindet sich direkt mit Benzylchlorid zu dem Hydrochlorid $C_8H_{10}N_2S.HCl = CH_4N_2S + C_7H_7.Cl$. Durch Zerlegen des Salzes mit Alkalien erhält man die freie Base (Bernthsen, Klinger, *B.* 12, 575; Werner, *Soc.* 57, 285). — Kleine Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Schmilzt bei 88° (W.) und zerfällt bei wenig höherer Temperatur in Benzylmerkaptan und Dicyandiamid. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. — $C_8H_{10}N_2S.HCl$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{10}N_2S.HCl.HgCl_2$. Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 112° (W.). Mäfsig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird von Kalilauge zerlegt nach der Gleichung: $C_8H_{10}N_2S.HCl.HgCl_2 + 2KHO = C_6H_5.CH_2.S.HgCl + CN.NH_2 + 2KCl + 2H_2O$. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 20%) auf 170° entstehen Benzyldisulfid und Ammoniak. Erhitzt man das trockene Salz $C_8H_{10}N_2S.HCl.HgCl_2$ für sich, so hinterbleibt zunächst die amorphe Verbindung $C_8H_{10}N_2S.HgCl_2$ (W.). — $(C_8H_{10}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 157° (W.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{10}N_2S.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Flitter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 130—131° (W.). — $(C_8H_{10}N_2S)_2.H_2SO_4$. Dicke, sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (W.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{10}N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Nädelchen. Schmilzt bei 182—183° (W.).

Iminophenylcarbamidthiosäurebenzylester $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).C(NH).S.C_7H_7$. *B.* Aus Phenylthioharnstoff, Benzylchlorid und etwas Alkohol (Werner, *Soc.* 57, 275). Man zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch (1 Mol.) Kali. — Flache Prismen (aus

verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird von Schwefelsäure (von 20%) bei 170° zerlegt in NH_3 und Thiophenylcarbamidsäurebenzylester. — $C_{14}H_{14}N_2SHCl$. Krystallinisch. Schmelzpunkt: 112°. In allen Verhältnissen löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{14}N_2S.HCl.Hg_2Cl_2$. Prismen. Schmelzp.: 128—129°. — Pikrat $C_{14}H_{14}N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 136—137°. Unlöslich in kaltem Wasser.

Phenyliminophenylcarbamidthiosäurebenzylester $C_{20}H_{18}N_2S = NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).S.C_7H_7$. *B.* Aus Thiocarbanilid, Benzylchlorid und etwas Alkohol (WERNER, *Soc.* 57, 297). — Hellgelb, dickflüssig. Wird von verdünnter H_2SO_4 bei 170° zerlegt in Anilin und den Ester $NH(C_6H_5).CO.S.C_7H_7$. — $C_{20}H_{18}N_2S.HCl$. Kleine, glänzende Prismen. Schmelzp.: 152—153°. — $C_{20}H_{18}N_2S.HCl.HgCl_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 136°.

Iminodithiocarbonsäuredibenzylester $C_{16}H_{15}NS_2O_2 = NH(CO.S.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Dibenzyl-α-Phenyldithiodimethylketuret $C_{25}H_{25}N_3S_2$ mit koncentrirter HCl (FROMM, *A.* 275, 38). — Schmelzp.: 146°. Nicht flüchtig. Alkoholisches NH_3 spaltet in Biuret und Benzylmerkaptan $C_6H_5.CH_2.SH$. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen CO_2, NH_3 und $C_7H_7.SH$.

Benzylthioglykolsäure $C_9H_{10}SO_2 = C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzylmerkaptan, Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1641). — Flache Täfelchen aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 58—59°. — $C_9H_9SO_2.Ag$.

Aethylester $C_{11}H_{14}SO_2 = C_9H_9SO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (GABRIEL). — Flüssig. Siedep.: 275—290° (G.).

Amid $C_9H_9SO.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester und wässerigem Ammoniak bei 100° (GABRIEL). — Breite, rektanguläre Platten. Schmelzp.: 97° (G.).

Benzylsulfid $C_{14}H_{14}S = (C_6H_5.CH_2)_2S$. *B.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Schwefelkalium (MÄRCKER, *A.* 136, 88). — Rhombische Tafeln (aus Aether oder Chloroform) (FORST, *A.* 178, 371). Schmelzp.: 49°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Stilben, Stilbensulfid $C_{14}H_{12}S$ (siehe Hydrobenzoïn), Bibenzyl, Thionessal $C_{28}H_{20}S$, Tolallylsulfür $C_{14}H_{10}S$ und Toluol (FORST). Wird von kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) zu Benzylsulfoxyd $C_{14}H_{14}SO$ (siehe S. 1055) oxydirt. Brom wirkt auf Benzylsulfid, schon in der Kälte, sehr leicht ein und erzeugt Benzylbromid und Bromschwefel (MÄRCKER, *A.* 140, 87).

Platobenzylsulfinsalze: LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 521. — $Pt[S(C_7H_7)_2Cl]_2$. *B.* Aus (2 Mol.) Benzylsulfid und (1 Mol.) K_2PtCl_4, in Gegenwart von Alkohol. — Schmelzp.: 159°. Krystallisirt aus Chloroform mit 1 Mol. $CHCl_3$. — $Pt[S(C_7H_7)_2Br]_2$. Schmelzp.: 139°. Krystallisirt mit 1 Mol. Alkohol und mit 1 Mol. $CHCl_3$. — $Pt[S(C_7H_7)_2J]_2$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 129°. — $Pt[S(C_7H_7)_2.NO_2]_2$. Schmelzp.: 126°. Krystallisirt, aus Chloroform, mit 2 Mol. $CHCl_3$. — $OH.(C_7H_7)_2S.Pt.S(C_7H_7)_2.NO_3$. Syrup. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Platinbenzylsulfinchlorid $Cl_2Pt[S(C_7H_7)_2Cl]_2$. Hochgelbe Prismen. Schmilzt bei 172° unter Zersetzung (LÖNDAHL).

Dimethylbenzylsulfinjodid $C_9H_{13}JS = C_6H_5.CH_2S(CH_3)_2J$. *B.* Entsteht, neben Trimethylsulfinjodid, beim Erhitzen von 2 Thln. Methyljodid mit 3 Thln. Benzylsulfid auf 100° (SCHÖLLER, *B.* 7, 1274; vgl. CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 26). I. $(C_7H_7)_2S + 2CH_3J = (CH_3)_2S + 2C_7H_7.J$; — II. $(CH_3)_2S + C_7H_7.J = C_7H_7.S(CH_3)_2J$. — $[C_7H_7.S(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln, schwerer löslich in Wasser als das Trimethylsulfinplatindoppelsalz.

Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Benzylbromid und Holzgeist auf 100° werden Trimethylsulfinbromid und Methylbenzyläther gebildet. Daneben entstehen wenig Benzylalkohol und Dimethylbenzylsulfinjodid (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 21). $C_7H_7Br + (CH_3)_2S + 2CH_3.OH = S(CH_3)_3Br + C_7H_7.OCH_3 + H_2O$.

Diäthylbenzylsulfinjodid $C_{11}H_{17}JS = C_7H_7.S(C_2H_5)_2J$. *B.* Aus Benzylsulfid und Aethyljodid bei 100° (SCHÖLLER, *B.* 7, 1276). — $[C_7H_7.S(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$.

Aminoäthyläther $C_9H_{13}NS = C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von 6 g Aethylbenzylsulfidphtalamidsäure $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit 600 ccm HCl (spec. Gew. = 1,13) (MICHELS, *B.* 25, 3050). — Oel. Siedep.: 270—272° bei 754,5 mm. Unbeständig. — $C_9H_{13}NS.HCl$. — $(C_9H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelbes Krystallpulver.

Diäthylendisulfidbenzylbromid $C_4H_8S_2.C_7H_7Br$. *B.* Aus Diäthylendisulfid und Benzylbromid bei 150° (MANSFELD, *B.* 19, 2666). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Wasser um. — Trimetrische Krystalle (RINNE, *B.* 19, 2666). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erwärmen mit (1 Mol.) Kali erfolgt heftige Einwirkung, unter Bildung eines nicht destillirbaren Oeles $C_{11}H_{14}S_2$,

das sich schwer mit Wasserdämpfen verflüchtigt. — $C_4H_8S_2.C_7H_7Cl$. *B.* Aus der Benzylbromidverbindung $C_4H_8S_2.C_7H_7Br$ und AgCl. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 143°. — $C_4H_8S_2 + C_6H_5.CH_2J$. *B.* Aus Diäthylendisulfid von Benzyljodid bei 100°. — Nadeln. Zersetzt sich bei 145°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_4H_8S_2.C_7H_7.C_6H_2(NO_2)_3O$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 111—112°.

o-Nitrobenzylsulfid $C_{14}H_{12}N_2O_4S = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2S$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 und dann von H_2S in eine auf 15° gehaltene, gesättigte alkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid (JAHODA, *M.* 10, 874; BAMBERGER, *Privatmitth.*). — Schwefelgelbe, monokline (GRÄNZER, *M.* 10, 876) Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 125,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

o-Aminobenzylsulfid $C_{14}H_{16}N_2S = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_2S$. *B.* Beim Kochen von o-Nitrobenzylsulfid mit $SnCl_2$ + Salzsäure (JAHODA, *M.* 10, 879). — Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl + 2H_2O$. Rubinrothe Krystalle (aus verd. Alkohol). — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl.PtCl_4$.

Benzylsulfoxyd $C_{14}H_{14}SO = (C_6H_5.CH_2)_2SO$. *B.* Beim Behandeln von Benzylsulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), in der Kälte (MÄRCKER, *A.* 136, 89). — Blätter. Schmelzp.: 130° (M.); 133° (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1284). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, sehr löslich in Alkohol und Aether. Giebt, beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), Benzoësäure und Schwefelsäure.

o-Nitrobenzylsulfoxyd $C_{14}H_{12}N_2O_5S = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2SO$. *B.* Beim Eintragen von $KMnO_4$ in eine eisessigsaure Lösung von o-Nitrobenzylsulfid (JAHODA, *M.* 10, 882). — Flocken. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = (C_6H_5.CH_2)_2SO_2$. *B.* Entsteht, neben Benzylsulfonsäure, aus Benzylchlorid und K_2SO_3 (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 375). Bei der Oxydation von Benzylsulfoxyd mit $KMnO_4$ und Eisessig (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1284). Aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid (OTTO, *B.* 13, 1277). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Benzol und Eisessig. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure und Schwefelsäure übergeführt.

1¹-Dibrombenzylsulfon $C_{14}H_{12}Br_2SO_2 = SO_2(C_6H_4.CH_2Br)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 Mol. Brom in, auf 160—180° erhitztes, Benzylsulfon (GENVRESSE, *Bl.* [3] 9, 707). — Schmelzp.: 108°.

o-Nitrobenzylsulfon $C_{14}H_{12}N_2SO_6 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Nitrobenzylsulfid mit rauch. Salpetersäure auf 150° oder beim Behandeln mit überschüssigem $KMnO_4$ und Eisessig (JAHODA, *M.* 10, 882). — Seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 200°.

Benzylolsulfon $C_{14}H_{14}SO_4 = SO_2(C_6H_4.CH_2.OH)_2$. *B.* Bei 2tägigem Kochen von 1 Thl. 1¹-Dibrombenzylsulfon $SO_2(C_6H_4.CH_2Br)_2$ mit 2 Thln. K_2CO_3 und 40 Thln. Wasser (GENVRESSE, *Bl.* [3] 9, 708). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156°. Nicht flüchtig.

Benzyl-p-Tolylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus p-tolylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid (OTTO, *B.* 13, 1278). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. Reichlich löslich in heifsem Alkohol, in Eisessig und Benzol.

p-Chlorbenzyl-p-Tolylsulfon $C_{14}H_{13}ClSO_2 = C_6H_5.CHCl.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Benzylidenchlorid und p-toluolsulfinsaurem Natrium (OTTO, *J. pr.* [2] 40, 519). — Glasglänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 203°.

Benzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (C_6H_5.CH_2)_2S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylidenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von KHS (CAHOURS, *A.* 70, 40), neben Dithiobenzoësäure (KLINGER, *B.* 15, 862). $3C_6H_5.CHCl_2 + 7KHS = (C_6H_5.CH_2)_2S_2 + C_6H_5.CS_2K + 6KCl + 2H_2S$. Beim Stehen einer Lösung von Benzylmercaptan an der Luft, namentlich in Gegenwart von Ammoniak (MÄRCKER, *A.* 136, 86). — *D.* Man versetzt Benzylmerkaptan mit einer ätherischen Bromlösung, so lange noch Entfärbung eintritt (MÄRCKER, *A.* 140, 86). Darstellung aus $C_6H_5.CHCl_2$: BÖTTINGER, *B.* 12, 1053. — Verhalten: FLEISCHER, *A.* 140, 234; BÖTTINGER. — Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 71—72° (HOFMANN, *B.* 20, 15). Leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Weingeist, schwer in kaltem. Liefert, bei der Destillation, dieselben Zersetzungsprodukte wie Benzylsulfid. Wird von Salpetersäure zu Benzoësäure und Thiobenzoësäure oxydirt. Blausäure, konc. HCl und wässerige Kalilauge sind ohne Wirkung; beim Schmelzen mit Kali wird aber Benzylmerkaptan gebildet. Acetylchlorid und Jod wirken nicht ein (KLINGER, *B.* 10, 1878). Wird von Brom selbst bei 100° nicht angegriffen. Erhitzt man es mit Wasser und Brom auf 130°, so entstehen Benzoësäure und Bromwasserstoff, unter Abscheidung von Schwefel (M., *A.* 140. 88). — $C_{14}H_{14}S_2.AgNO_3$. Scheidet sich beim Vermischen der kalt gesättigten, alkoholischen

Lösungen der Komponenten in federartigen Krystallen aus (KLINGER). Leicht löslich in Wasser, nicht schwer in Alkohol.

o-Nitrobenzyldisulfid $C_{14}H_{12}N_2O_4S_2 = [C_6H_4(NO_2).CH_2.S]_2$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von o-Nitrobenzylsulfid (s. d.) (JAHODA, *M.* 10, 883). — Gelbe, heftig riechende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 47°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in warmem Alkohol.

Di-o-Cyanbenzyldisulfid $(CN.C_6H_4.CH_2)_2S_2$ siehe o-Oxymethylbenzoësäure $C_8H_8O_3$.

Selencyanbenzyl $C_6H_5.CH_2.SeCN$. *B.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Selencyankalium, in der Kälte (JACKSON, *A.* 179, 15). — Aeufserst widrig riechende Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

Benzylselenid $C_{14}H_{14}Se = (C_6H_5.CH_2)_2Se$. *B.* Eine alkoholische Aetznatronlösung wird, bei Ausschluss von Luft, mit P_2Se_5 behandelt und dann mit Benzylchlorid gekocht (JACKSON, *A.* 179, 8). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht schwach. — Wird, bei gelindem Erhitzen mit starker Salpetersäure, in salpetersaures Benzylselenid übergeführt, das (aus Alkohol) in kleinen rhombischen Krystallen anschiefst und bei 88° schmilzt. Es ist fast unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol; die Lösungen zersetzen sich rasch. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrates wird, durch Salzsäure, ein weifser Niederschlag gefällt (Chlorid?), der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbe Nadeln (Oxychlorid?) übergeht. — $[(C_7H_7)_2Se]_2.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver, sehr wenig löslich in Alkohol.

Benzyldimethylselenintrijodid $C_9H_{13}SeJ_3 = C_6H_5.CH_2.Se(CH_3)_2.J_3$. *B.* Bei längerem Digeriren von Benzyldiselenid mit Methyljodid, neben Benzyljodid und Trimethylseleninjodid (JACKSON). $(C_7H_7Se)_2 + 5CH_3J = C_7H_7Se(CH_3)_2J_3 + Se(CH_3)_3J + C_7H_7.J$. — Schwarze, metallglänzende Nadeln von widrigem Geruche (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in heifsem Alkohol und in Aether. — $[C_7H_7Se(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Blättchen, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Benzyldiselenid $C_{14}H_{14}Se_2 = (C_6H_5.CH_2)_2Se_2$. *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumdiselenid (JACKSON). — Strohgelbe Schuppen (aus Alkohol). Wird an der Sonne roth. Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Löst sich in Aether weniger, aber in Alkohol leichter, als Benzylmonoselenid.

Benzylselenige Säure $C_6H_5.CH_2.SeO.OH$. *B.* Beim Oxydiren von Benzyldiselenid mit starker Salpetersäure (JACKSON). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem; leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr löslich; das Bleisalz ein unlösliches Pulver. — $Ag.C_7H_7SeO_2$. Haarförmige Krystalle (aus heifsem Wasser), sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte des Benzylalkohols. **p-Chlorbenzylalkohol** $C_7H_7ClO = C_6H_4Cl.CH_2.OH$. *B.* Man stellt aus p-Chlorbenzylchlorid und alkoholischem Kaliumacetat p-Chlorbenzylacetat dar und zerlegt Letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, auf 160° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 344). — *D.* Man kocht p-Chlorbenzylchlorid oder p-Chlorbenzylbromid mit Wasser am Kühler (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 88). — Lange Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 66° (B., K.); 70,5° (J., F.). Siedet unzersetzt. In siedendem Wasser wenig löslich, fast gar nicht in kaltem, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

Aethyläther $C_9H_{11}ClO = C_6H_4Cl.CH_2O.C_2H_5$. *B.* Aus $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (NAQUET, *A. Spl.* 2, 251; BEILSTEIN, KUHLBERG). — Siedep.: 215—218° (SINTENIS, *A.* 161, 335). Siedep.: 225—227° (i. D.) bei 741 mm (von 0°) (ERRERA, *G.* 17, 208). Zerfällt, bei längerem Erhitzen, in p-Chlorbenzaldehyd und C_2H_6. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) spaltet sofort p-Chlorbenzaldehyd ab.

p-Dichlorbenzyläther $C_{14}H_{12}Cl_2O = (C_6H_4.Cl.CH_2)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von p-Chlorbenzylalkohol mit $ZnCl_2$ (ERRERA, *G.* 18, 243). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54—55°. In Alkohol viel schwerer löslich als p-Chlorbenzylalkohol. Zerfällt, bei längerem Sieden, in p-Chlortoluol und p-Chlorbenzaldehyd.

Acetat $C_9H_9ClO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.C_6H_4Cl$. Flüssig. Siedep.: 240° (B., K.).

p-Chlorbenzylrhodanid $C_8H_6ClNS = C_6H_4Cl.CH_2.SCN$. *B.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylbromid mit alkoholischer Rhodankaliumlösung (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 91). — Lange, unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 17°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w.

p-Chlorbenzylmerkaptan $C_7H_7ClS = C_6H_4Cl.CH_2.SH$. *B.* Aus Chlorbenzylchlorid und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, *A.* 116, 347; 147, 346). — Krystalle. Schmelzp.: 84 bis 85° (?) (B.). Uebelriechende Flüssigkeit; erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei 19—20° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 167). — $Hg(C_7H_6ClS)_2$. Farblose Nadeln, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heifsem (J., W.).

p-Chlorbenzylsulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S = (C_6H_4Cl.CH_2)_2S$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf Chlorbenzylchlorid oder auf $C_6H_4Cl.CH_2Br$ (PAULY, *A.* 167, 187). — Dickes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Chlortoluol, HCl und ein Sulfid $C_{14}H_8S_2$ (?) (s. Tolallylsulfür) (P.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 42° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 166). Löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2.

p-Chlorbenzylsulfon $C_{14}H_{12}Cl_2SO_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2SO_2$. *B.* Entsteht, neben Chlorbenzylsulfonsäure, bei der Einwirkung von Chlorbenzylchlorid auf Kaliumsulfit. Unterscheidet sich von jener durch Unlöslichkeit in Wasser (VOGT, HENNINGER, *A.* 166, 374). Bei der Oxydation von p-Chlorbenzylsulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn.

Gleichzeitig mit p-Chlorbenzylsulfon werden (bei Anwendung von rohem p-Chlorbenzylchlorid) zwei isomere Sulfone erhalten, die bei 149° und bei 185° schmelzen. Sie verdanken ihre Entstehung augenscheinlich einem Gehalte an isomeren (o-?)Chlorbenzylchloriden (V., H.).

p-Chlorbenzyldisulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2.S_2$. Unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 59° (JACKSON, WHITE). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2.

p-Chlorbenzyldisulfon $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2S_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Chlorbenzyldisulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 169). — Wachsartig. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, Eisessig.

1¹-Chlorbenzyläthyläther $C_9H_{11}ClO = C_6H_5.CHCl.OC_2H_5$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit alkoholischem Ammoniak (HÜBNER, BENTE, *B.* 6, 805). — Flüssig. Siedep.: 210—212°.

Dichlorbenzylalkohol $C_7H_6Cl_2O = C_6H_3Cl_2.CH_2.OH$. *B.* Man stellt aus Dichlorbenzylchlorid und Kaliumacetat Dichlorbenzylacetat dar und zerlegt Letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 350). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 77°.

Acetat $C_9H_8Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_5Cl_2$. Siedep.: 259° (BEILSTEIN, KUHLBERG).

Trichlorbenzylalkohol $C_7H_5Cl_3O = C_6H_2Cl_3.CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlorbenzylchlorid mit Alkohol und Kaliumacetat auf 150—160° entsteht wesentlich freier Trichlorbenzylalkohol. — Derselbe krystallisirt und wird von Chromsäuregemisch zu Trichlorbenzoësäure oxydirt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 241).

Tetrachlorbenzylalkohol $C_7H_4Cl_4O = C_6HCl_4.CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorbenzylchlorid mit Alkohol und Kaliumacetat auf 180° entsteht kein Acetat, sondern freier Tetrachlorbenzylalkohol (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Krystalle.

Pentachlorbenzylalkohol $C_7H_3Cl_5O = C_6Cl_5.CH_2.OH$. *B.* Aus Pentachlorbenzylchlorid, Alkohol und Kaliumacetat bei 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Feine, kurze Nadeln. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Wasser und in kaltem, absolutem Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Brombenzylalkohol $C_7H_7BrO = C_6H_4Br.CH_2.OH$. a. ***o-Brombenzylalkohol.*** Abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 80° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 316). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem und in Ligroïn; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Rhodanid $C_7H_6Br.SCN$. Oel (JACKSON, WHITE).

b. ***m-Brombenzylalkohol.*** *B.* Beim Erhitzen von m-Brombenzylbromid mit Wasser auf 130° (JACKSON, WHITE, *J.* 1880, 481). — Bleibt im Kältegemisch flüssig.

c. ***p-Brombenzylalkohol.*** *B.* Wie Chlorbenzylalkohol; entsteht auch bei anhaltendem Kochen von p-Brombenzylbromid mit Wasser (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 246). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 77° (J., L.); 75° (ERRERA, *G.* 18, 238). Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Aethyläther $C_9H_{11}BrO = C_6H_4Br.CH_2.OC_2H_5$. Fruchtartig riechendes Oel. Siedet fast unzersetzt bei 243° (i. D.) bei 729 mm (von 0°) (ERRERA, *G.* 17, 204). Nur ein sehr kleiner Theil zerfällt bei der Destillation in p-Brombenzaldehyd und C_2H_6. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) saltet sofort p-Brombenzaldehyd ab.

p-Dibrombenzyläther $C_{14}H_{12}Br_2O = (C_6H_4Br.CH_2)_2O$. Entsteht, neben p-Brombenzylalkohol, beim Kochen von p-Brombenzylbromid mit verd. Natronlauge; beim Behandeln von p-Brombenzylalkohol mit H_2SO_4, B_2O_3 oder $ZnCl_2$ (ERRERA, *G.* 18, 240). Kochendes Wasser entzieht dem Gemische den p-Brombenzylalkohol. — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen, in p-Bromtoluol und p-Brombenzaldehyd.

Acetat $C_9H_9BrO_2 = C_2H_3O_2.C_7H_6Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250—260° (JACKSON, LOWERY). Schmelzp.: 32°; Siedep.: 260—263° (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 173).

p-Brombenzylmerkaptan $C_7H_7BrS = C_6H_4Br.CH_2.SH$. *B.* Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem KHS (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* 5, 268). — Krystallinisch. Riecht unangenehm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser in Wasser und Eisessig. — $Hg(C_7H_6BrS)_2$. Perlmutterglänzende Masse (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in CS_2 und Aether.

Dibrombenzylsulfid $C_{14}H_{12}Br_2S = (C_6H_4Br.CH_2)_2S$. *B.* Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Na_2S (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* 5, 267). — Grofse, dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn oder Eisessig, leicht in CS_2, Benzol und Aether.

Dibrombenzylsulfon $C_{14}H_{12}Br_2SO_2 = (C_6H_4Br.CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dibrombenzylsulfid mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (JACKSON, HARTSHORN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroïn und Eisessig, leicht in Aether und CS_2.

Dibrombenzyldisulfid $C_{14}H_{12}Br_2S_2 = (C_6H_4Br.CH_2)_2S_2$. *B.* Aus p-Brombenzylbromid und Na_2S_2 (JACKSON, HARTSHORN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Eisessig; leicht löslich in Aether, CS_2 und Benzol.

p-Brombenzylrhodanid $C_6H_4Br.CH_2.SCN$. Bänderartig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 25° (JACKSON, LOWERY). Sehr löslich in Alkohol. Riecht stark und unangenehm.

p-Jodbenzylalkohol $C_7H_7JO = C_6H_4J.CH_2.OH$. *B.* Aus p-Jodbenzylbromid wie p-Brombenzylalkohol (JACKSON, MABERY, *B.* 11, 56; MABERY, *Am.* 2, 251). — Aromatisch riechende Schuppen (aus CS_2). Schmelzp.: 71,8°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, CS_2, Aether.

Rhodanid $C_8H_6JNS = C_6H_4J.CH_2.SCN$. Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 40° (JACKSON, MABERY). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2 u. s. w.

Nitrobenzylalkohole $C_7H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.OH$. a. ***o-Nitrobenzylalkohol.*** *B.* Beim Kochen von o-Uronitrotoluolsäure mit verdünnter Schwefelsäure (JAFFÉ, *H.* 2, 55). o-Nitrobenzaldehyd wird von koncentrirter, wässeriger Natronlauge, schon in der Kälte, leicht gespalten in o-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrobenzoësäure (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2804). Das Acetat entsteht bei 8—10stündigem Kochen von (1 Thl.) o-Nitrobenzylchlorid mit einer wässerigen Lösung von (1½—2 Thln. wasserfreiem) Natriumacetat (PAAL, BODEWIG, *B.* 25, 2962). Man kocht das Acetat mit verd. Schwefelsäure. — *D.* Aus o-Nitrobenzaldehyd: GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2403. Man kocht 10 g o-Nitrobenzylchlorid mit 8 g geglühter Potasche und 150 ccm Wasser 4 Stunden lang (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* 25, 3291). Man kocht 1 Thl. o-Nitrobenzylchlorid 6 Stunden lang mit 600 Thln. Wasser und 3 Thln. $CaCO_3$ (HÄUSSERMANN, BECK, *J. pr.* [2] 47, 400). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 74°. Lässt sich unzersetzt verflüchtigen, verpufft aber bei schnellem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei der Destillation mit wässeriger Kalilauge, in o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoësäure.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_7H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Wie bei der isomeren p-Nitroverbindung (ERRERA, *G.* 18, 235). — Gelbes Oel. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Nitrophenyläther $C_{13}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Erwärmen der vereinigten alkalischen Lösungen von o-Nitrobenzylchlorid und o-Nitrophenolkalium (LELLMANN, MAYER, *B.* 25, 3584). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Aether.

m-Aminophenyl-o-Nitrobenzyläther $C_{20}H_{17}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.O.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus (1 Mol.) m-Aminophenol mit (2 Mol.) o-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Natriumacetat, gelöst in Alkohol (LELLMANN, MAYER, *B.* 25, 3583). — Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Aether.

Nitrobenzylformiat $C_8H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.O.CHO$. Oel (PAAL, BODEWIG, *B.* 25, 2966).

Acetat $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.O.C_2H_3O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 35 bis 36° (PAAL, BODEWIG). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mäfsig löslich in Ligroin.

o-Uronitrotoluolsäure $C_{13}H_{15}NO_9$. *B.* o-Nitrotoluol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn über als o-Nitrobenzoësäure und uronitrotoluolsaurer Harnstoff (JAFFÉ, *H.* 2, 47). Man verdampft den Harn im Wasserbade, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet den Alkohol und behandelt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und Aether. Dadurch geht o-Nitrobenzoësäure in den Aether über. Aus der wässerigen Schicht krystallisirt uronitrotoluolsaurer Harnstoff, den man durch Kochen mit $BaCO_3$ zerlegt. Das Filtrat wird koncentrirt und mit Alkohol gefällt.

Die freie Säure bildet eine strahlig-krystallinische, asbestähnliche Masse. Sie ist in Wasser und Alkohol äufserst zerfliefslich. Ihre Lösung ist stark sauer, zeigt linksseitige Circumpolarisation und reducirt, schon bei schwachem Erwärmen, FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) entweicht stürmisch CO_2. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4—5 Thle. H_2O), in o-Nitrobenzylalkohol und eine syrupartige Säure. — $Ba(C_{13}H_{14}NO_9)_2$. Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Uronitrotoluolsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_{13}H_{15}NO_9 + 2^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 148—149° (JAFFÉ). In Wasser äufserst leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

o-Nitrobenzylrhodanid $C_8H_6N_2SO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.SCN$. *B.* Bei einstündigem Kochen einer Lösung von 25 g o-Nitrobenzylchlorid und 15 g KSCN in 75 ccm absol. Alkohol (CASSIRER, *B.* 25, 3028). — Rhombische Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75°.

Di-o-Nitrodibenzyldisulfid $C_{14}H_{12}N_2S_2O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2.S—]_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von o-Nitrobenzylrhodanid in alkoholischem NH_3 (CASSIRER, *B.* 25, 3029). — Schmelzp.: 112—113°. Unlöslich in Kalilauge.

b. ***m-Nitrobenzylalkohol.*** *B.* Aus m-Nitrobenzoësäurealdehyd und alkoholischem Kali (GRIMAUX, *Z.* 1867, 562). — *D.* Man trägt, unter Abkühlen, 2 Thle. m-Nitrobenzylaldehyd in eine Lösung von 1 Thl. KOH in 6 Thln. Wasser ein, lässt über Nacht stehen und extrahirt dann mit Aether (BECKER, *B.* 15, 2090). — Lange, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 27° (STÄDEL, *B.* 27, 2112). Siedep.: 175—180° bei 3 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_7H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Kali (ERRERA, *G.* 18, 234). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

c. ***p-Nitrobenzylalkohol.*** *B.* Aus dem Acetat $C_2H_3O_2.C_7H_6(NO_2)$ (s. S. 1060) mit wässerigem Ammoniak bei 100° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 343). — *D.* Zu der heifsen Lösung von 20 Thln. p-Nitrobenzylacetat in 40 Thln. Spiritus fügt man 35 Thle. Natronlauge (von 15%), kühlt nach 5 Minuten rasch ab und giefst in 200 Thle. Eiswasser. Oder: man trägt 1 Thl. sehr fein gepulverten p-Nitrobenzaldehyd in 5—6 Thle. Natronlauge von 15% ein, lässt 12 Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt (BASLER, *B.* 16, 2715). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Liefert, beim Behandeln mit Benzol und Vitriolöl, Dinitrodibenzylbenzol $C_{20}H_{16}(NO_2)_2$ und p-Nitrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}(NO_2)$. Beim Erhitzen mit p-Nitrotoluol und Vitriolöl entsteht Dinitrobenzyltoluol.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_7H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit überschüssigem Alkohol, im Rohr, im Salzwasserbade (ERRERA, *G.* 18, 233). Man zerstört das unverbundene Nitrobenzylchlorid durch etwas alkoholisches Kali. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 24—24,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Phenyläther $C_{13}H_{11}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.OC_6H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid, Phenol, KOH und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 104). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

Nitrophenyläther $C_{13}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.O.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid, o-Nitrophenol, Kali und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 107). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 129°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid, p-Nitrophenol, KOH und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 110). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig.

Dinitrophenyl-p-Nitrobenzyläther $C_{13}H_9N_3O_7 = C_6H_3(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. a. ***2,4-Dinitroderivat.*** *B.* Beim Nitriren von Phenylbenzyläther (STÄDEL, *A.* 217, 177). Aus p-Nitrobenzyljodid und 2,4-Dinitrophenolsilber (KUMPF, *A.* 224, 114). Aus Phenyl-p-Nitrobenzyläther und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (KUMPF, *A.* 224, 105). — *D.* Man trägt 1 Thl. Phenylbenzyläther in 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein, fällt die Lösung mit Eis, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus Eisessig um (STÄDEL, *A.* 217, 177). — Kleine, orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 198° (ST.); 201° (K.). Unlöslich, in der Kälte, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in heifsem Toluol oder Eisessig. Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak bei 100°, in p-Nitrobenzylalkohol und 2,4-Dinitranilin.

b. ***2,6-Dinitroderivat.*** *B.* Beim Zerreiben von p-Nitrobenzyljodid mit dem Silbersalz des 2,6-Dinitrophenols (KUMPF, *A.* 224, 117). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Pikrinsäurenitrobenzyläther $C_{13}H_8N_4O_9 = C_7H_6(NO_2).O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus pikrinsaurem Silber und p-Nitrobenzyljodid (KUMPF, *A.* 224, 119). — Lange Nadeln oder Rhomben (aus Benzol). Schmelzp.: 108°. Nur spurenweise löslich in kaltem Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Benzol oder Eisessig. Wird durch alkoholisches Ammoniak, schon in der Kälte, in p-Nitrobenzylalkohol und Trinitranilin zerlegt.

Nitrobenzyl-3,5-Dinitro-o-Kresyläther $C_{14}H_{11}N_3O_7 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *D.* Durch Nitriren von Benzyl-o-Kresyläther (STÄDEL). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol oder Benzol.

p-Nitrobenzyl-p-Kresyläther $C_{14}H_{13}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Kresolkalium, p-Nitrobenzylchlorid und Alkohol (FRISCHE, *A.* 224, 144). — Gelblichweifse Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 180—200° nicht zerlegt.

p-Nitrobenzyl-3-Nitro-4-Kresyläther $C_{14}H_{12}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.OC_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des m-Nitro-p-Kresols, p-Nitrobenzylchlorid und Alkohol (FRISCHE, *A.* 224, 145). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 100° nicht angegriffen; bei 140° tritt Verkohlung ein.

p-Nitrobenzyl-3,5-Dinitro-p-Kresyläther $C_{14}H_{11}N_3O_7 = C_6H_4(NO_2).CH_2.O.C_6H_2.(NO_2)_2CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Dinitro-p-Kresols und p-Nitrobenzyljodid (FRISCHE, *A.* 224, 145). Beim Behandeln von Benzylkresyläther, Benzylnitrokresyläther, Benzyldinitrokresyläther oder Nitrobenzylnitrokresyläther mit rauchender Salpetersäure (FRISCHE). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 186,5°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 80—100° leicht zerlegt in Nitrobenzylalkohol uud Dinitrotoluidin.

p-Nitrobenzylnitrat $C_7H_6N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NO_3$. *B.* Beim Eintragen von p-Nitrobenzylalkohol in höchst koncentrirte Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 341). Aus p-Nitrobenzylchlorid und $AgNO_3$ (STÄDEL, *A.* 217, 214). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Verliert, schon beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, Salpetersäure.

p-Nitrobenzylacetat $C_9H_9NO_4 = C_2H_3O_2.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen von Benzylacetat in höchst koncentrirter, gut abgekühlter Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Kaliumacetat (GRIMAUX, *Z.* 1867, 562). — Blassgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (B., K.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

Rhodanid $C_8H_6N_2SO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.SCN$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium oder durch Nitriren von Benzylrhodanid (HENRY, *B.* 2, 638). — Kleine Nadeln. Nicht destillirbar.

p-Nitrobenzylmerkaptan $C_7H_7NSO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.SH$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Schwefelammonium (STRAKOSCH, *B.* 5, 698). — Blättchen. Schmelzp.: 140°. Löslich in Alkohol und Aether. Geht, bei längerem Behandeln mit Ammoniak oder Schwefelammonium über in

p-Nitrobenzyldisulfid $C_{14}H_{12}N_2S_2O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2S_2$. Gelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 89° (STRAKOSCH). Löslich in Alkohol und Aether.

2-Chlor-4-Nitrobenzylalkohol $C_7H_6ClNO_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CH_2.OH$. **Methyläther** $C_8H_8ClNO_3 = C_7H_5ClNO_3.CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid mit NaOH und Holzgeist (WITT, *B.* 25, 83). — Blätter. Schmelzp.: 54°.

Aethyläther $C_9H_{10}ClNO_3 = C_7H_5ClNO_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 33° (WITT).

o-Cyanbenzylselenmerkaptan (Selenophtalimidin) $C_8H_7NSe = CN.C_6H_4.CH_2.SeH = C_6H_4\langle{C(NH) \atop CH_2}\rangle Se$. *B.* Man trägt (10 g) o-Cyanbenzylselencyanid (s. u.) allmählich in (75 ccm) Vitriolöl ein (DRORY, *B.* 24, 2564). Man giefst nach einem Tage in Eiswasser, übersättigt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Oel, das allmählich erstarrt. Löslich in Alkalien. Geht, an der Luft, allmählich in Cyanbenzyldiselenid über. Das Hydrochlorid zerfällt, beim Eindampfen mit Wasser, in Phtalid, o-Cyanbenzylchlorid und Selen. Beim Erwärmen einer verdünnten wässerigen Lösung des Sulfats entsteht Selenophtalid. — $(C_8H_7NSe.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, pulveriger Niederschlag. — $C_8H_7NSe.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Wasser. — Perjodid $C_8H_7NSe.HJ.J$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) o-Cyanbenzylselencyanid mit (20 ccm) HJ (spec. Gew. = 1,70) (DRORY). — Glänzende, feine, dunkelviolette Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 223°. Sehr schwer löslich. — Pikrat $C_8H_7NSe.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen 170°, ohne zu schmelzen.

Methyläther $C_9H_9NSe = CN.C_6H_4.CH_2.Se.CH_3$. *B.* Bei dreistündigem Stehen einer mit (1,6 g) KOH und (2 g) CH_3J versetzten alkoholischen Lösung von (4 g) Selenophtalimidinhydrochlorid (DRORY, *B.* 24, 2568). — Oel. Siedep.: 180—200°.

Nitrobenzylselencyanid $C_8H_6N_2SeO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.Se.CN$. *B.* Beim Eintragen von Benzylselencyanid in, auf —4° abgekühlte, rauchende Salpetersäure oder aus Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Selencyankalium (JACKSON, *A.* 179, 16). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp: 122.5°. Fast geruchlos. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Alkohol oder Wasser.

o-Cyanbenzylselencyanid $C_9H_6N_2Se = CN.C_6H_4.CH_2.Se.CN$. *B.* Bei einstündigem Kochen der alkoholischen Lösung gleicher Mol. o-Cyanbenzylchlorid und Selencyankalium (DRORY, *B.* 24, 2565). — Rhomboëder oder Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 121°. Beim Eintragen in Vitriolöl entsteht o-Cyanbenzylselenmerkaptan. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure (oder HBr) auf 100° entstehen o-Cyanbenzylselenmerkaptan und o-Cyanbenzylchlorid. Mit HJ (spec. Gew. = 1.7) entsteht o-Cyanbenzylselenmerkaptanperjodid. Natronlauge erzeugt o-Cyanbenzyldiselenid und dann Selenophtalid C_8H_6OSe.

o-Cyanbenzyldiselenid $C_{16}H_{12}N_2Se_2 = [CN.C_6H_4.CH_2.Se—]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von o-Cyanbenzylselenmerkaptan mit Natronlauge (DRORY, *B.* 24, 2568). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 108—110°. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 160° Phtalid.

Aminobenzylalkohol $C_7H_9NO = NH_2.C_6H_4.CH_2.OH$. a. ***o-Aminobenzylalkohol.*** *B.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzylalkohol, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 15, 2109). Entsteht, auch in kleiner Menge, beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Zn und HCl. — Nadeln (aus Benzol); Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 82°. Siedet zum gröfsten Theil unzersetzt bei 270—280°; siedet unzersetzt bei 160° bei 5—10 mm (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2968). Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Beim Kochen mit CS_2 (und Alkohol) entsteht Thiocumazon. Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol entsteht ausschliefslich o-Toluidin. Beim Erhitzen mit Epichlorhydrin entsteht Chloroxyisopropylaminobenzylalkohol. — $C_7H_9NO.HCl$. Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzpunkt: 108°. — $(C_7H_9NO)_2.H_2SO_4$. Krystallpulver. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in Alkohol. — Dioxalat $C_7H_9NO.C_2H_2O_4$. Nadeln. Schmelzp.: 130° (PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1084). Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, schwer in Aether. — Pikrat $C_7H_9NO.C_6H_3N_3O_7$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110°.

Isopropyl-o-Aminobenzylalkohol $C_{10}H_{15}NO = (CH_3)_2.CH.NH.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $2^1/_2$ Thln. Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von 1 Thl. Isopropyliden-o-Aminobenzylalkohol (s. S. 1063) (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2976). — Oel. Siedet, nicht unzersetzt, bei 250—260°, gegen 170° bei 45 mm. Zerfällt, beim Kochen, in 2-Dimethyldihydrindol $C_{10}H_{13}N$ und H_2O.

Chloroxyisopropyl-o-Aminobenzylalkohol $C_{10}H_{14}ClNO_2 = CH_2(OH).C_6H_4.NH.CH(CH_2Cl).CH_2.OH$. *B.* Bei kurzem Sieden von (1 Thl.) o-Aminobenzylalkohol mit 2,5 Thln. Epichlorhydrin (PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1087). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Acetate $C_9H_{11}NO_2$. a. ***Aminobenzylacetat*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Bei vierstündigem Stehen, in der Kälte, von o-Acetaminobenzylacetat mit verdünnter Salzsäure (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* 22, 1667). — Gelbes Oel. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Feine Nadeln. — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige Tafeln oder platte Nadeln.

b. ***o-Acetaminobenzylalkohol*** $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Aus o-Aminobenzylalkohol mit Essigsäureanhydrid, in der Kälte (Södermann, Widman, *B.* 22, 1667). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 114°. — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Lange, gelbe Krystalle.

Diacetat $C_{11}H_{13}NO_3 = C_2H_3O.C_9H_{10}NO_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von o-Aminobenzylalkohol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Söderbaum, Widman, *B.* 22, 1667). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 91°. Sehr leicht löslich in Benzol. Liefert, mit verdünnter, kalter Salzsäure, o-Aminobenzylacetat $NH_2.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_3O$.

Diacetaminobenzylacetat $C_{13}H_{15}NO_4 = N(C_2H_3O)_2.C_6H_4.CH_2O.C_2H_3O$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von o-Aminobenzylalkohol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Söderbaum, Widman, *B.* 22, 1668). — Zähes Oel.

ω-Oxytolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Aus o-Aminobenzylalkohol, KCNO und Salzsäure (Söderbaum, Widman, *B.* 22, 1668). — Vierseitige Tafeln oder Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 180°; dabei entsteht Dioxytolylharnstoff. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in Alkohol, Aceton, Benzol u. s. w. Beim Erwärmen mit HCl entsteht Ketotetrahydrochinazolin $C_8H_8N_2O$.

Phenyl-ω-Oxytolylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Beim Vermischen gleicher Thle. o-Aminobenzylalkohol und Phenylcarbonimid, beide gelöst in Benzol (Söderbaum, Widman, *B.* 22, 1670). — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 191°. Sehr schwer löslich. Geht, beim Erwärmen mit Salzsäure, in 3-Phenyl-2-Ketotetrahydrochinazolin $C_{14}H_{12}N_2O$ über.

Dioxytolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = CO(NH.C_6H_4.CH_2.OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxytolylharnstoff auf 180° (Söderbaum, Widman, *B.* 22, 1669). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 108°.

Phenyl-ω-Oxytolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2SO = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Aus o-Aminobenzylalkohol und Phenylsenföl (Söderbaum, Widman, *B.* 22, 1671). Kurze, vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Benzophendihydrothiomiazen $C_{14}H_{12}N_2S$.

Thiocumazon $C_8H_7NSO = C_6H_4\Big\langle{NH.CS \atop CH_2.O}$ oder $C_6H_4\Big\langle{N—C.SH \atop CH_2.O}$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von 1 Thl. o-Aminobenzylalkohol in wenig absolutem Alkohol, mit 2 Thln. CS_2 (Paal, Laudenheimer, *B.* 25, 2979). Man destillirt im Dampfstrom und löst den Rückstand in Alkohol. — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 142°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Säuren und in verd. Natron. — $K.C_8H_6NSO$. Atlasglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

o-Aminobenzylrhodanid (**ω-Rhodan-o-Toluidin**) $C_8H_8N_2S = C_6H_4(NH_2).CH_2.S.CN$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 10 g o-Nitrobenzylrhodanid, gelöst in absolutem Alkohol, mit 35 g $SnCl_2$ und HCl (spec. Gew. = 1,19) (Cassirer, *B.* 25, 3029). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137—138°. — $(C_8H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 215—217°. — Pikrat $C_8H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 223°.

o-Aminobenzylalkohol und Aldehyde. **Aethylidenaminobenzylalkohol** $C_9H_{11}NO = CH_3.CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Man löst o-Aminobenzylalkohol in Acetaldehyd bei 0° (Paal, Laudenheimer, *B.* 25, 2969). — Oel. Siedep.: 135—137° bei 5 mm. Beständig gegen Alkalien. Wird von Säuren leicht in die Komponenten zerlegt.

Trichloräthylidenaminobenzylalkohol $C_9H_8Cl_3NO = CCl_3.CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92° (Paal, Laudenheimer). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Allyliden-bis-o-Aminobenzylalkohol $C_{17}H_{20}N_2O_2 = CH_2:CH.CH(NH.C_6H_4.CH_2.OH)_2$ (?). *B.* Aus o-Aminobenzylalkohol und Akroleïn, beide gelöst in Aether (Paal, Laudenheimer, *B.* 25, 2970). — Amorphes Pulver.

Isopropylidenaminobenzylalkohol $C_{10}H_{13}NO = (CH_3)_2C:N.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Aus o-Aminobenzylalkohol und Aceton (Paal, Laudenheimer). — Grofse Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 120°. Schwer löslich in Ligroïn. Wird von Alkalien nicht verändert. Wird von Säuren in die Komponenten gespalten.

b. ***p-Aminobenzylalkohol.*** *B.* Beim Eintragen von p-Nitrobenzylacetat in salzsaures Zinnchlorür (O. u. G. Fischer, *B.* 24, 724). — Silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95°. Reducirt Höllensteinlösung. Beim Erhitzen mit p-Nitrotoluol und Vitriolöl entsteht Nitroaminobenzyltoluol. — $C_7H_9NO.HCl$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. — $C_7H_9NO.HBr$. Nadeln. — Dioxalat $C_7H_9NO.2C_2H_2O_4$. Nädelchen.

Diacetylderivat $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2O.C_2H_3O$. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188° (O. und G. FISCHER). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Dimethylaminobenzylalkohol $C_9H_{13}NO = N(CH_3)_2.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von 1 Thl. p-Dimethylaminobenzaldehyd mit 1 Thl. KHO und 1/2 Thl. Wasser (ROUSSET, *Bl.* [3] 11, 318). — Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_3O$. Schmelzp.: 102° (ROUSSET). Leicht löslich in Alkohol etc.

2-Chlor-4-Aminobenzylalkohol $C_7H_8ClNO = C_6H_3Cl(NH_2).CH_2.OH$. *B.* Aus 2-Chlor-4-Nitrobenzylalkohol oder p-Hydrazo-o-Dichlorbenzylalkohol mit Sn + HCl (WITT, *B.* 25, 85). — Oel. — $C_7H_8ClNO.HCl$. Breite Nadeln. Sublimirt bei 254°, unter partieller Zersetzung.

Aethyläther $C_9H_{12}ClNO = C_7H_7ClNO.C_2H_5$. Oel. — $C_9H_{12}ClNO.HCl$. Lange Nadeln. Sublimirt bei 240°, unter partieller Zersetzung (WITT).

Dibromaminobenzyläthyläther $C_9H_{11}Br_2NO = NH_2.C_6H_2Br_2.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Bromiren, in der Hitze, eines p-toluidinhaltigen o-Toluidins und nachheriges Erwärmen der erhaltenen Verbindung $NH_2.C_6H_2Br_2.CH_2Br$ (?) mit Alkohol (WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 286). — Glänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: 196°.

2. Alkohole $C_8H_{10}O$.

1. ***Phenäthylol (1¹), Methylphenylcarbinol*** $C_6H_5.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus 1¹-Bromäthylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Silberacetat wird das Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$ dargestellt und dieses durch Aetznatron verseift (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 141; BERTHELOT, *Z.* 1868, 589). Aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ und Natriumamalgam (EMMERLING, ENGLER, *B.* 6, 1006). — Siedep.: 202—204°; spec. Gew. = 1,013. Wird der Alkohol tropfenweise in überschüssiges Acetylchlorid eingetragen, so bilden sich vorzugsweise das Chlorid C_8H_9Cl und freie Essigsäure.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. *B.* Aus $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (THORPE, *Z.* 1871, 131). — Siedep.: 185—187°; spec. Gew. = 0,931 bei 21,9°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Siedep.: 213—216°; spec. Gew. = 1,05 bei 17° (R.). Siedep.: 217—220° (THORPE, *Z.* 1871, 132). Zerfällt, bei der Destillation, zum Theil in Essigsäure und Styrol C_8H_8. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali erhält man überwiegend Styrol und Metastyrol.

Dibromnitromethyl-m-Nitrophenylcarbinol $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CBr_2(NO_2)$. **Methyläther** $C_9H_8Br_2N_2O_5 = C_8H_5Br_2N_2O_5.CH_3$. *B.* Beim Versetzen von 1²,3-Dinitrozimmtsäureester $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2.C_2H_5$ oder von 1²,3-Dinitrostyrol $C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$ mit Holzgeist, NaOH und Bromwasser (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 237). — Blättchen. Schmelzp.: 145—146°.

Aethyläther $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_5 = C_8H_5Br_2N_2O_5.C_2H_5$. *B.* Wie der Methyläther. — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 98—99° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 237).

p-Aminomethylphenylcarbinol $C_8H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Aminoacetophenon, vertheilt in wässerigem Alkohol, mit Natriumamalgam (ROUSSET, *Bl.* [3] 11, 321). — Schmelzp.: 93°. Siedep.: 190° bei 18 mm. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln.

Diacetylderivat $C_{12}H_{15}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(O.C_2H_3O).CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Aminomethylphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid (ROUSSET). — Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Trichlormethylaminophenylcarbinol $C_9H_{10}Cl_3NO = NH(CH_3).C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. *B.* Bei 24stündigem Erwärmen von 1 Mol. Chloralhydrat mit 1 Mol. Methylanilin (BÖSSNECK, *B.* 21, 782). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 112° unter Zersetzung. — $C_9H_{10}Cl_3NO.HCl$. Dicke Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosoderivat $C_9H_9Cl_3N_2O_2 = N(NO)(CH_3).C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118° (BÖSSNECK).

Trichlormethyl-p-Dimethylaminophenylcarbinol (Dimethylaminophenyltrichloräthylalkohol) $C_{10}H_{12}Cl_3NO = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. *B.* Man trägt, im Verlaufe einiger Stunden, 100 g $ZnCl_2$ in eine kalte Lösung von 200 g Chloralhydrat in 300 g Dimethylanilin ein, lässt einige Wochen stehen und fällt dann durch koncentrirte HCl (BÖSSNECK, *B.* 18, 1519; KNÖFLER, BÖSSNECK, *B.* 20, 3193). Das Hydrochlorid zerlegt man durch Alkali. — Blättchen. Schmilzt, unter totaler Zersetzung, bei 111°. Zersetzt

sich, beim Kochen mit Kalilauge in $CHCl_3$ und p-Dimethylaminobenzaldehyd. — $C_{10}H_{12}Cl_3NO.HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Acetat $C_{12}H_{14}Cl_3NO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{11}Cl_3N$. Schmelzp.: 84—85° (BÖSSNECK, *B.* 18, 1518).

Trichlormethyläthylaminophenylcarbinol $C_{10}H_{12}Cl_3NO = NH(C_2H_5).C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. *B.* Aus Chloralhydrat und Aethylanilin (BÖSSNECK, *B.* 21, 783). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. — $C_{10}H_{12}Cl_3NO.HCl$. Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{11}Cl_3N_2O_2 = N(NO)(C_2H_5).C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 138° (BÖSSNECK).

Trichlormethyldiäthylaminophenylcarbinol(Diäthylaminophenyloxytrichloräthan) $C_{12}H_{16}Cl_3NO = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. Bei zweitägigem Stehen bei 40° von 20 g Chloralhydrat mit 60 g Diäthylanilin und 10 g $ZnCl_2$ (BÖSSNECK, *B.* 19, 368). — Oel. Wird durch alkalisches Kali in $CHCl_3$ und p-Diäthylaminobenzaldehyd gespalten. — $C_{12}H_{16}Cl_3NO.HCl$. Würfel.

2. ***Benzylcarbinol, Phenäthylol (1²) (Phenyläthylalkohol)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus dem Aldehyd der α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit Natriumamalgam (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 373). — Flüssig. Siedep.: 212°; spec. Gew. = 1,0337 bei 21°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Siedep.: 224°; spec. Gew. = 1,0286 (R.).

Isonitrosobenzylcarbinol $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzoylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$ mit einer alkalischen Hydroxylaminlösung (V. MEYER, NÄGELI, *B.* 16, 1623). Man verdunstet den Alkohol und extrahirt den Rückstand mit Aether. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 70°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Beim Erwärmen mit HCl wird Hydroxylamin abgespalten.

3. ***Methylphen-2-Methylol, o-Tolylcarbinol (Tolubenzylalkohol)*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Aus o-Toluylsäurealdehyd und Natriumamalgam (RAYMANN, *Bl.* 27, 498). Aus o-Tolubenzylamin und HNO_2 (KRÖBER, *B.* 23, 1028). Durch Kochen von 1¹-Bromo-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ mit alkalihaltigem Wasser (40—50 Thln.) (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 115). Aus o-Toluylsäureamid mit Natriumamalgam, in saurer Lösung (HUTCHINSON, *B.* 24, 174). — Nadeln. Schmelzp.: 31° (KR.); 34°; Siedep.: 223° (i. D.) bei 750 mm (H.). Spec. Gew. = 1,08 (im festen Zustande), = 1,023 bei 40°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in 100 Thln. kalten Wassers und in 66 Thln. siedenden Wassers.

4. ***Methylphen-3-Methylol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$. *D.* Durch Verseifung des Acetates $C_2H_3O_2.C_8H_9$ (s. u.) mit Kali (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 15, 1747). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 215° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9157 bei 17° (R., W.). Siedep.: 217°; spec. Gew. = 1,036 bei 0°; löst sich in 20 Thln. kalten Wassers (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 117).

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. *D.* Aus m-Xylylbromid $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (RADZISZEWSKI, WISPEK). — Flüssig. Siedep.: 202° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9302 bei 17°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. *D.* Aus m-Xylylbromid und Kaliumacetat (R., W.). — Flüssig. Siedep.: 226°.

Offenbar dasselbe Acetat erhielt VOLLRATH (*Z.* 1866, 489) aus gechlortem (Steinkohlentheer-) Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Kaliumacetat. Es siedete bei 226°. — Aus demselben Chlorxylol stellte VOLLRATH ein flüssiges Merkaptan $C_8H_9.SH$ und ein flüssiges Sulfid $(C_8H_9)_2S$ dar.

5. ***Methylphen-4-Methylol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Aus p-Toluylsäurealdehyd und alkoholischer Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* 124, 255). — Nadeln. Schmelzp.: 58,5—59,5°. Siedep.: 217°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. *D.* Aus p-Xylylbromid $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1745). — Flüssig. Siedep.: 203° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9304 bei 17°.

6. ***Xylylalkohol*** $C_8H_{10}O$. *B.* Bei der Destillation von Aloë mit Kalk (REMBOLD, *A.* 138, 188). — Flüssig. Löslich in Kali und daraus durch Säuren fällbar. Ist vielleicht ein Phenol.

3. Alkohole $C_9H_{12}O$.

1. ***Phenpropylol (1¹), Aethylphenylcarbinol*** $C_6H_5.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Aus Aethylphenylketon und Natriumamalgam (BARRY, *J.* 1874, 535; ERRERA, *G.* 16, 320). Beim Eintröpfeln von Bittermandelöl in abgekühltes Zinkäthyl und Zerlegen des gebildeten Pro-

duktes, nach neuntägigem Stehen, mit Wasser (WAGNER, Ж. 16, 322). — Flüssig. Siedep.: 212°; spec. Gew. = 0,99 bei 15° (B.). Siedet nicht unzersetzt bei 219—220°, aber ohne Zersetzung bei 143° bei 87 mm; spec. Gew. = 1,016 bei 0°; = 0,994 bei 23°/0°. Liefert, bei der Oxydation, Aethylphenylketon und Allylbenzol. Absorbirt, schon in der Kälte, Salzsäuregas unter Bildung von $C_6H_5.CHCl.C_2H_5$.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. *B.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CHCl.C_2H_5$ und Silberacetat (ERRERA, *G.* 16, 323). — Flüssig. Siedep.: 227—228° (i. D.).

2. ***Phenpropylol (1²), Methylbenzylcarbinol*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Behandeln von Methylbenzylketon mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol (ERRERA, *G.* 16, 315). — Flüssig. Siedepunkt: 214,5—215,5° (i. D.).

3. ***Phenpropylol (1³), Phenylpropylalkohol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *V.* An Zimmtsäure gebunden im Storax (MILLER, *A.* 188, 202). — *B.* Aus Styron $C_6H_5.CH:CH.CH_2(OH)$ und Natriumamalgam (RÜGHEIMER, *A.* 172, 123), namentlich bei Gegenwart von viel Wasser (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). — *D.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Styron aus Storax (R.). — Dickflüssig. Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,008 bei 18°. In Wasser etwas löslich, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether. Geht, bei der Oxydation mit CrO_3 (in Eisessig gelöst), in Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$ über.

Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_9H_{11}O.C_2H_5$. *B.* Bei 1—2stündigem Kochen von 1³-Chlorpropylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ mit koncentrirtem, alkoholischem Kali (ERRERA, *G.* 16, 314). — Flüssig. Siedep.: 220—222° (i. D.).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 244—245° (RÜGHEIMER).

Dibromphenylpropylalkohol $C_9H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$ u. s. w. s. Styron.

4. ***Phenmethoäthylol (1¹), Dimethylphenylcarbinol*** $C_6H_5.C(OH)(CH_3)_2$. Die **Sulfonsäure (Oxypropylbenzolsulfonsäure)** $OH.C_3H_6.C_6H_4.SO_3H$ dieses Alkohols entsteht bei der Oxydation von Isopropylbenzolsulfonsäure $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.SO_3H$ mit alkalischer Chamäleonlösung (R. MEYER, BAUR, *A.* 219, 301). — Die freie Säure krystallisirt schwer. Das Baryum- und Bleisalz gehen bei 110—140°, unter Wasserverlust, in Salze der Propenylbenzolsulfonsäure $C_3H_5.C_6H_4.SO_3H$ über. Das Kalisalz giebt mit PCl_5 ein Chlorid, aus welchem, durch NH_3, das Propenylbenzolsulfamid $C_3H_5.C_6H_4.SO_2.NH_2$ entsteht. — K.Ā (bei 140°). Undeutliche Krystalle. Erheblich löslich in absolutem Alkohol. — Ba.Ā₂. Undeutlich blätterig-krystallinisch. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — Pb.Ā₂.

5. ***2,4-Dimethylphenmethylol, m-Xylobenzylalkohol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1¹-Aminopseudocumolsulfat $[(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH_2]_2H_2SO_4$ mit KNO_2 (HINRICHSEN, *B.* 21, 3085). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 22°. Siedep.: 232°.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_{11}O.C_2H_3O$. Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 230—234° (HINRICHSEN, *B.* 22, 123).

6. ***3,5-Dimethylphenmethylol, Mesitylalkohol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.OH$. *B.* Der Essigsäureester dieses Alkohols entsteht bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf Mesitylbromid $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Br$ (WISPEK, *B.* 16, 1577). — Flüssig. Siedep.: 218—221°.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 228—231° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,0903 bei 16,5° (WISPEK).

4-Brommesitylalkohol $C_9H_{11}BrO = (CH_3)_2.C_6H_2Br.CH_2.OH$. *B.* Das Acetat dieses Alkohols entsteht aus 1¹,4-Dibrommesitylen $(CH_3)_2.C_6H_2Br.CH_2Br$ und Kaliumacetat (SCHRAMM, *B.* 19, 213). — Kurze, breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—66,5°. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu p-Brommesitylensäure oxydirt. Zersetzt sich, bei der Destillation, unter Bildung von p-Brommesitylaldehyd.

4. Alkohole $C_{10}H_{14}O$.

1. ***Phenbutylol (1¹), Propylphenylcarbinol*** $C_3H_7.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Aus Aethylenacetophenon, Natrium und wässerigem Aether (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 886). — Stark aromatisch riechendes Oel.

2. ***Phenbutylol (1³), Methylphenäthylcarbinol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Acetocinnamon $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ und Natriumamalgam (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 255). — Krystallinisch. Schmelzp.: 68°.

3. ***Phen-1²-Methopropylol (1¹), Isopropylphenylcarbinol*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Isopropylphenylketon mit Zinkstaub und alkoholischem Kali (Claus, *J. pr.* [2] 46, 481). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 300°.

4. ***Phen-1²-Methopropylol (1²)*** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. **Phenyldichlorpseudobutylalkohol** $C_{10}H_{12}Cl_2O = C_6H_5.CCl_2C.(CH_3)_2OH$. *B.* Aus Acetonchloroform, $AlCl_3$ und Benzol siehe den Alkohol $C_{16}H_{17}ClO$ (Willgerodt, Genieser, *J. pr.* [2] 37, 367). — Flüssig. Siedet gegen 217°.

5. ***4-Methoäthylphenmethylol, p-Cuminalkohol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Aus Cuminol und alkoholischem Kali (Kraut, *A.* 92, 66). — *D.* Man kocht eine Stunde lang 1 Vol. Cuminol mit 4—5 Vol. alkoholischer Kalilösung (1 Thl. KOH, 5 Thle. Alkohol), fügt dann Wasser hinzu, destillirt und schüttelt das Destillat mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und lässt den Rückstand 1—2 Tage lang, unter häufigem Schütteln, mit $NaHSO_3$ stehen. Dann fügt man Aether hinzu, wäscht die ätherische Lösung nacheinander mit sehr verdünnter Sodalösung, salzsäurehaltigem und reinem Wasser, entwässert über $CaCl_2$ und destillirt die durch ein trockenes Filter gegossene Lösung (Fileti, *G.* 14, 498). — Flüssig. Siedep.: 242° (246,6° kor.); spec. Gew. = 0,9775 bei 15° (Kraut, *A.* 192, 224). In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen (R. Meyer, *B.* 10, 153). Liefert, bei anhaltendem Kochen mit Zinkstaub, Cymol (Kraut, *A.* 192, 224). Zerfällt, beim Kochen mit kleinen Mengen von Mineralsubstanzen (B_2O_3, $ZnCl_2$, H_2SO_4), in Cumináther und Wasser. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Oxypropylbenzoësäure und Terephtalsäure (Widman, (*Privatmitth.*).

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. *B.* Aus p-Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (Errera, *G.* 14, 282). — Flüssig. Siedep.: 227°. Liefert mit rauchender Salpetersäure m-Nitrocuminaldehyd.

Cuminäther $C_{20}H_{26}O = (C_{10}H_{13})_2O$. *B.* Beim Kochen von Cuminalkohol mit kleinen Mengen von Mineralsubstanzen ($ZnCl_2, H_2SO_4$ ...) (Fileti, *G.* 14, 500). Aus Natriumcuminalkoholat und Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ (Fileti). — *D.* Man erhitzt Cuminalkohol, dem 1—2 Tropfen Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) zugesetzt sind, 15 Minuten lang auf 200° und destillirt hierauf, wobei der oberhalb 300° übergehende Antheil besonders aufgefangen wird (Fileti). — Oelig. Siedet gegen 350°, dabei theilweise in Cymol und Cuminaldehyd zerfallend. Diese Spaltung erfolgt vollständig bei 370°.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 250° bei 751 mm; spec. Gew. = 1,000 bei 15° (Widman, *Privatmitth.*). Liefert, beim Nitriren, ein o- und ein m-Nitroderivat.

Carbamidsäureester $C_{11}H_{15}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$. *B.* Entsteht, neben Cumylchlorid $C_{10}H_{13}Cl$, beim Einleiten von Chlorcyan in Cumylalkohol (Spica, *J.* 1875, 414). Bei der Destillation mit Wasser geht das Cumylchlorid allein über. — Prismen. Schmelzpunkt: 88—89°. Verflüchtigt sich oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, in Alkohol und Aether.

m-Nitrocuminalkohol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. m-Nitrocuminol mit 1 Thl. KOH und 2 Thln. H_2O (Widman, *Privatmitth.*). — Gelbes Oel.

6. ***Methylphen-4-Methoäthylol (4²), α-p-Tolylpropylalkohol*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Aldehyds mit Natriumamalgam (Errera, *G.* 21, 85). — Flüssig. Siedep.: 239°.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 242—244° (Errera).

7. ***4-Aethylphenäthylol*** $C_2H_5.C_6H_4.CH(OH).CH_3$. **4¹-Bromäthylphenäthylol (1¹)** (**p-α-Bromäthyl-α-Oxäthylbenzol**) $C_{10}H_{13}BrO = CH_3.CHBr.C_6H_4.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Di-α-Oxäthylbenzol $C_6H_4[CH(OH).CH_3]_2$ und konc. HBr (Ingle, *B.* 27, 2528). — Nädelchen. Schmelzp.: 136°.

8. ***1,2-Dimethylphenäthylol (4¹), Methyl-o-Xylylcarbinol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(CH_3).OH$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-o-Xylylketon mit Zinkstaub und alkoholischem Kali (Claus, *J. pr.* [2] 41, 410). — Oel. Siedep.: 255—260°.

9. ***2,4,5-Trimethylphenmethylol, Cumobenzylalkohol*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Cumobenzylaminhydrochlorid $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH_2.HCl$ mit einem geringen Ueberschuss von $NaNO_2$ (Krömer, *B.* 24, 2411). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°.

10. ***3,4,5-Trimethylphenmethylol, 1-3,4,5-Hemimellibenzlalkohol*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Hemimellibenzylaminhydrochlorid 1-3,4,5-$(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH_2.HCl$ mit $NaNO_2$ (KRÖMER, *B.* 24, 2413). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

11. Das ***Aminoderivat*** $C_{10}H_{13}(NH_2)O$ (S. 765) ist wahrscheinlich das Derivat eines Alkohols und nicht eines Phenols.

5. Alkohol $C_{11}H_{16}O$.

Methyl-4²-Methopropylphenol (4²) $CH_3.C_6H_4.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. **Tolyldichlorpseudobutylalkohol** $C_{11}H_{14}Cl_2O = CH_3.C_6H_4.CCl_2.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus Acetonchloroform, Toluol und $AlCl_3$ (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 369. — Hellgelbes Oel. Siedep.: 245°.

6. Alkohole $C_{12}H_{18}O$.

1. ***1,3-Dimethylphen-4-Butylol (4¹), 4-Propyl-1,3-Xylylcarbinol*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus 4-Propyl-1,3-Xylylketon mit Natriumamalgam und Alkohol (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 474). — Oel. Siedep.: 270°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***1,2,3,5-Tetramethylphenäthylol (4¹), Methyl-α-Tetramethphenylcarbinol*** $CH_3.CH(OH).C_6H(CH_3)_4$. *B.* Aus Methyl-α-Tetramethylphenylketon $CH_3.CO.C_6H_4(CH_3)_4$ mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3098). — Flüssig. Siedet oberhalb 300°.

3. ***1, 2, 4, 5-Tetramethylphenäthylol (4¹), Methyl-α-Tetramethylphenylcarbinol*** $CH_3.CH(OH).C_6H(CH_3)_4$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Ketons $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$ (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3101). — Blättchen. Schmelzp.: 72°.

4. ***Pentamethylphenmethylol, Mellithylalkohol*** $(CH_3)_5.C_6.CH_2.OH$. *B.* Siehe das Acetat (JACOBSEN, *B.* 22, 1217). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Acetat $C_{14}H_{20}O_2 = C_{12}H_{17}O.C_2H_3O$. *B.* Aus Mellithylchlorid $(CH_3)_5.C_6.CH_2Cl$, gelöst in Eisessig, und Kaliumacetat in der Wärme (JACOBSEN, *B.* 22, 1217). — Blättchen oder flache Prismen (aus Alkohol, sehr leicht in Aether und Essigsäure.

7. Methyl-4-Propylphen-2-Propylol (2¹) $C_{13}H_{20}O = CH_3[1].C_6H_3(C_3H_7)[4].CH(OH)[2].C_2H_5$.

B. Durch Reduktion von Aethyl-p-Cymylketon mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub (und Kali) (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 532). — Oel. Siedet gegen 300°.

8. Methyl-4-Propylphen-2-Butylol (2¹) $C_{14}H_{22}O = CH_3[1].C_6H_3(C_3H_7)[4].CH(OH)[2].C_3H_7$.

B. Durch Reduktion von Propyl-p-Cymylketon mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub (und Kali) (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 536). — Oel. Siedet oberhalb 300°.

9. Phellylalkohol (Cerin) $C_{17}H_{28}O$.

V. In der Korksubstanz. Wird daraus durch Auskochen mit Alkohol erhalten (SIEWERT, *Z.* 1868, 383). — Krystallinisch. Schmelzp.: 100°. Löslich in 500 Thln. siedendem und in 5000 Thln. kaltem, absolutem Alkohol.

10. Alkohole $C_{18}H_{30}O$.

1. ***Sycocerylalkohol.*** *V.* An Essigsäure gebunden in dem Harze von Ficus rubiginosa (New South Wales) (H. MÜLLER, W. DE LA RUE, *J.* 1861, 638). Vgl. den Alkohol $C_{32}H_{54}O$ (S. 1076). — *D.* Dem Harze werden, durch kalten Alkohol, harzige Beimengungen entzogen. Den Rückstand krystallisirt man aus siedendem Alkohol um und zerlegt ihn dann durch Natriumäthylat. — Sehr dünne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

2. ***Lactucerol.*** Im deutschen Lactucarium (dem eingetrockneten Milchsaft von Lactuca virosa) finden sich die Monoessigsäureester von α- und β-Lactucerol (HESSE, *A.* 234, 243).

α-Lactucerol $(C_{18}H_{30}O + H_2O)_2$. *D.* Man erschöpft deutsches Lactucarium, in der Kälte, mit Ligroïn, verdunstet die Ligroïnlösung und kocht den Rückstand mit Alkohol aus. Die aus der alkoholischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle erwärmt man mit alkoholischem Kali und versetzt die Lösung mit Wasser, wodurch α- und β-Lactucerol

gefällt werden. Den mit Wasser gewaschenen und an der Luft getrockneten Niederschlag löst man in möglichst wenig kochendem Alkohol und erhält dann, beim Erkalten, α-Lactucerol. Dieses wird nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, hierauf mit Essigsäureanhydrid auf 80° erwärmt. das gebildete Acetat erst aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch alkoholisches KOH zerlegt. — Krystallisirt, aus $CHCl_3$ oder Aether, wasserfrei, aus Alkohol von 90° mit $1 H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166—181° (H., *A.* 244, 270). Destillirt unzersetzt im Kohlensäurestrome. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in kaltem Alkohol. Aceton und Eisessig, sehr leicht in Aether. $CHCl_3$ und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung in Chloroform und bei p = 2,372 und t° = 15° ist $[\alpha]_D = +76{,}2°$.

Monoacetat $C_{38}H_{62}O_3 = C_2H_3O_2.OC_{36}H_{59}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von α-Lactucerol mit Essigsäureanhydrid auf 80° (HESSE, *A.* 244, 270). — Schmelzp.: 202—207°. Geht, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, leicht in das Diacetat $(C_{21}H_{34}O_2)_2$ über.

Diacetat $C_{20}H_{32}O_2 = (C_2H_3O_2.C_{18}H_{29})_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 196—210° (HESSE, *A.* 234, 248; 244, 270). Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 1, t = 15° ist $[\alpha]_D = 63{,}6°$.

Dipropionat $[C_{21}H_{31}O_2 = C_3H_5O_2.C_{18}H_{29}]_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (H., *A.* 234, 249). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Dibenzoat $[C_{25}H_{34}O_2 = C_7H_5O_2.C_{18}H_{29}]_2$. *B.* Aus α-Lactucerol und Benzoësäure bei 130° (HESSE, *A.* 244, 271). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

β-**Lactucerol** $(C_{18}H_{30}O + H_2O)_2$. *D.* Siehe α-Lactucerol. Die alkoholische Mutterlauge vom α-Lactucerol wird verdunstet und das ausgeschiedene β-Lactucerol wieder in wenig heifsem Alkohol gelöst. Beigemengtes α-Lactucerol scheidet sich, beim Erkalten, zunächst wieder aus. — Lange, silberglänzende Nadeln (aus Aether oder $CHCl_3$). Scheidet sich aus heifsem Alkohol als gelatinöse Masse ab und hält dann $1 H_2O$. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 4, t = 15° ist $[\alpha]_D = +38{,}2°$.

Diacetat $[C_{20}H_{32}O_2 = C_2H_3O_2.C_{18}H_{29}]_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 230° (HESSE, *A.* 234, 250). In Alkohol und Ligroïn schwerer löslich als α-Lactucerolacetat.

II. Alkohole $C_{20}H_{34}O$.

1. ***Quebrachol*** $C_{20}H_{34}O + xH_2O$. *V.* In der weifsen Quebrachorinde (von Aspidosperma Quebracho *Schl.*) (HESSE, *A.* 211, 272). Kann der Rinde durch Aether, Ligroïn oder $CHCl_3$ entzogen werden. Man verdunstet den Auszug und entzieht dem Rückstande, durch Auskochen mit wenig Alkohol, das Quebrachol. — Blättchen (aus Alkohol). Verliert rasch das Krystallwasser. Schmelzp.: 125°. Destillirt unzersetzt (?). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, Aceton, weniger in Eisessig; unlöslich in Wasser und Alkalien. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei t = 15° und p = 4 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = -29{,}3°$. Schüttelt man die Chloroformlösung mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,76), so färbt sich die Chloroformschicht nach fünf Minuten purpurroth. Wendet man eine Säure vom spec. Gew. = 1,84 an, so wird die Chloroformschicht gelb und dann röthlich braun, während die Säure sich gelbbraun, dann dunkelbraun färbt und grün fluorescirt (s. Phytosterin).

Acetat $C_{22}H_{36}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{33}$. Gleicht dem Quebrachol. Schmelzp.: 115° (H.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; in heifsem Alkohol etwas schwerer als Quebrachol.

2. ***Cupreol*** $C_{20}H_{34}O + H_2O$. *V.* Zu 0,002—0,005% in den Cuprea-(China)-Rinden; neben Cinchol in der Rinde von Cinchona officinalis, C. Calisaya var. Schuhkrafft (HESSE, *A.* 228, 291). — *D.* Man erschöpft die Rinden mit Ligroïn, verdunstet den Auszug, krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, behandelt das rohe Cupreol mit Essigsäureanhydrid und zerlegt das, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte, Cupreolacetat durch alkoholisches Kali. — Krystallisirt (aus Ligroïn oder Aether) in wasserfreien, langen Nadeln, aus Alkohol, mit $1 H_2O$, in Blättchen. Schmelzp.: 140°. Unzersetzt flüchtig im Kohlensäurestrome. Linksdrehend; bei p = 3,156 (wasserfrei), t = 15° und l = 220 ist $[\alpha]_D = -37{,}5°$. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heifsem Alkohol, schwieriger in Ligroïn. Die Lösung in $CHCl_3$ wird beim Schütteln mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,76) blutroth. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator.

Acetat $C_{22}H_{36}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{33}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (HESSE, *A.* 228, 293). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether.

Propionat $C_{23}H_{38}O_2 = C_3H_5O_2.C_{20}H_{33}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (HESSE, *A.* 228, 293).

8. ***Cinchol*** $C_{20}H_{34}O + H_2O$. *V.* In allen echten Chinarinden, besonders (bis zu 0,03%) in den Ledgerianarinden; nicht in den Cuprearinden (HESSE, *A.* 228, 294). — *D.* Wie bei Cupreol. — Krystallisirt, aus Alkohol, mit $1 H_2O$ in Blättchen. Verliert im Exsiccator alles Krystallwasser und schmilzt dann bei 139°. Bei p = 6, t = 15° ist für die Lösung in $CHCl_3$: $[\alpha]_D = -34,6°$. Identisch mit Cholestol (s. u.).

Acetat $C_{22}H_{36}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{33}$. Kleine mikroskopische Prismen (aus Alkohol), die sich allmählich in Blättchen umwandeln (HESSE, *A.* 234, 376). Schmelzp.: 124° (H., *A.* 228, 295). Für die Lösung in $CHCl_3$, bei p = 4 ist $[\alpha]_D = -41,7°$ (H.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether.

Propionat $C_{23}H_{38}O_2 = C_3H_5O_2.C_{20}H_{33}$. Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 110° (HESSE, *A.* 228, 295). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

12. Cholestol $C_{22}H_{38}O + H_2O$ oder $C_{20}H_{34}O$ (?). *V.* Findet sich, neben Chinovin, in der falschen Chinarinde (LIEBERMANN, *B.* 17, 871; 18, 1803; vgl. HESSE, *A.* 234, 377). — *D.* Das alkoholische Extrakt der Rinde wird durch Säuren von Alkaloïden befreit, dann mit Natronlauge behandelt und die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Blättchen (aus Eisessig); Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Liefert mit HJ Chinoterpen $C_{10}H_{16}$. Giebt mit $CHCl_3$ (oder Essigsäureanhydrid) und H_2SO_4 dieselben Färbungen wie Cholesterin. $[\alpha]_D = -39,2°$ (für wasserfreies Cholestol). Nimmt direkt Brom auf, doch scheint das entstandene Dibromid rasch 1 Atom Br zu verlieren.

Cholestolacetat krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 124—126° schmelzen.

Cholestolbenzoat schmilzt bei 144°.

13. Ilicylalkohol $C_{25}H_{44}O$ oder $C_{22}H_{38}O$. *V.* An Säuren gebunden in dem aus der Rinde von Ilex aquifolium bereiteten Vogelleim (J. und J. PERSONNE, *Bl.* 42, 150). — *D.* Der bei 100° getrocknete Vogelleim wird mit $CHCl_3$ oder Ligroin ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit koncentrirtem alkoholischen Kali gekocht und dann mit Wasser gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser und mit verdünnter Essigsäure gewaschen und hierauf wiederholt aus Alkohol von 90% umkrystallisirt (J. u. J. P.). — Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.: 175°. Siedet oberhalb 350°. Sublimirt, unter einem Druck von 100 mm, bei 115°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol von 80%. In jedem Verhältniss löslich in kochendem Alkohol (von 90%) oder Ligroïn, Aether und $CHCl_3$.

Das **Acetat** schmilzt bei 204—206° (PERSONNE, *Bl.* 42, 152).

Im japanischen Vogelleim (s. Mochylalkohol) findet sich, an Palmitinsäure (?) gebunden, ein ***Ilicylalkohol*** $C_{22}H_{38}O$, vermuthlich identisch mit dem Alkohol aus Ilex aquifolium (DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 53, 676). — Kleine, glänzende Prismen. Schmelzp.: 172°. Sublimirt in Nadeln. Mäfsig löslich in Alkohol von 85—90%, unlöslich in Alkohol von 80%.

14. Mochylalkohol $C_{26}H_{46}O$. *V.* An Palmitinsäure (?) gebunden im japanischen Vogelleim (tori mochi), welcher durch Auskochen der inneren Rinde von Ilex integra *Thunb.* (Prinus integra H. u. A.) mit Wasser bereitet wird (DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 53, 274). — Kleine, glänzende Prismen. Schmelzp.: 234°. Gut löslich in Alkohol von 95—98°, unlöslich in Alkohol von 80°. Leicht löslich in Aether, sehr schwer in Ligroïn.

B. Alkohole $C_nH_{2n-8}O$.

1. Alkohol C_8H_8O.

Aethylphenylvinyläther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CH:CH.OC_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1^2-Chlorstyrol $C_6H_5.CH:CHCl$ mit Natriumäthylat auf 180° (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). Aus 1^2-Bromstyrol und Natriumäthylat (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 41). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 217°; spec. Gew. = 0,9812 bei 0°. Giebt mit Brom ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Aethylalkohol und Phenylacetaldehyd.

2. Alkohole $C_9H_{10}O$.

1. ***Styron [Zimmtalkohol, Phenpropenylol (1^3)]*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$. *V.* An Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (SIMON, *A.* 31, 274; TÖL, *A.* 70, 3). Im Perubalsam (an Zimmtsäure gebunden?) (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). — *D.* Storax wird mit Sodalösung destillirt, so lange noch Styrol übergeht. Den Rückstand destillirt man mit Natronlauge, wobei rohes Styron übergeht, das man durch Fraktionniren reinigt. —

Zweckmäfsiger dürfte es sein, reines Styracin (aus Storax) mit koncentrirter Kalilauge zu destilliren. Ein Theil des Styrons scheidet sich im Destillat aus. Den Rest gewinnt man durch Versetzen des Destillates mit Kochsalz und Ausschütteln mit Aether (Töl). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 33° (Töl); Siedep.: 250° (Wolff, *A.* 75, 300); spec. Gew. = 1,04017 bei 24,8°/4°; 1,03024 bei 36,1°/4°; 1,00027 bei 77,3°/4°; Brechungsvermögen: Nasini, Bernheimer, *G.* 15, 84. Siedep.: 253,5—254,5° bei 747,3 mm; spec. Gew. = 1,0440 bei 20°/4°; 1,0338 bei 33°/4°; Brechungsvermögen μ_α = 1,57510 (Brühl, *A.* 235, 17; vgl. Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 348, 352). Riecht nach Hyacinthen. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Oxydation, durch Platinschwarz, in Zimmtaldehyd über. Bei stärkerer Oxydation treten Zimmtsäure und dann Bittermandelöl auf. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entstehen Phenylpropylalkohol und etwas Allylbenzol (Rügheimer, *A.* 172, 122). In Gegenwart von viel Wasser entsteht mit Natriumamalgam fast nur Phenylpropylalkohol; bei Gegenwart von wenig Wasser und natriumreichem Amalgam werden Styrol und Holzgeist, aber kein Allylbenzol gebildet (Hatton, Hodgkinson, *Soc.* 39, 319). $C_9H_{10}O + H_2 = C_8H_8 + CH_3(OH)$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 180—200° entstehen Toluol und Allylbenzol (Tiemann, *B.* 11, 671). Verbindet sich direkt mit Brom Giebt mit rauch. Schwefelsäure eine Sulfonsäure(?) (Wolff).

Aether und Ester: Ramdohr, *J.* 1858, 446.

Styrylchlorid C_9H_9Cl. *B.* Beim Einleiten von HCl in Styron und darauf folgendes Erhitzen auf 100°. — Erstarrt nicht bei —19°.

Jodid C_9H_9J. *B.* Aus Styron und PJ_2. — Schweres Oel. Lässt sich nicht mit Wasser destilliren.

Cyanid $C_9H_9.CN$. *B.* Aus dem Jodid und alkoholischem Cyankalium. — Gelbliches Oel, leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verharzt beim Kochen mit Kalilösung.

Aethylstyryläther $C_{11}H_{14}O = C_9H_9.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid C_9H_9Cl und Natriumäthylat. — Flüssig, siedet bei hoher Temperatur. Schwerer als Wasser.

Styryläther $C_{18}H_{18}O = (C_9H_9)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Styron mit B_2O_3 auf 100°. — Hellgelbes, dickes Oel, schwerer als Wasser. Zersetzt sich theilweise bei der Destillation.

Styrylsulfid $C_{18}H_{18}S = (C_9H_9)_2.S$. Gelbliches, übelriechendes, nicht destillirbares Oel.

Additionsprodukte des Styrons: Grimaux, *Bl.* 20, 120.

Bromid (Stycerindibromhydrin) $C_9H_{10}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Styron in $CHCl_3$. — Tafeln oder Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, bei längerem Kochen mit Wasser, in Stycerin $C_9H_9(OH)_3$ über.

Stycerintribromhydrin $C_9H_9Br_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Styrylbromid C_9H_9Br und Brom; bei wiederholtem Destilliren von Styronbromid $C_9H_{10}O.Br_2$ mit überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure. — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 124°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$.

Stycerinchlordibromhydrin $C_9H_9ClBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Cl$. *B.* Aus Styrylchlorid und Brom. — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 96,5°. Ziemlich löslich in Chloroform, wenig in kaltem Aether.

Stycerinacetodibromhydrin $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2(C_2H_3O_2)$. *B.* Aus Styronbromid $C_9H_{10}O.Br_2$ und Acetylchlorid. — Schiefe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 85—86°.

2. ***Phenpropenylol (1²)*** (?) $C_6H_5.C_2H(OH).CH_3$. **Aethyläther** $C_{11}H_{14}O = C_9H_9O.C_2H_5$. *B.* Aus Allylbenzolbromid $C_6H_5.C_3H_5Br_2$ und alkoholischem Kali bei 135° (Errera, *G.* 16, 327). — Flüssig. Siedep.: 225°.

3. ***α-Oxyhydrinden*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Aminohydrinden und $NaNO_2$ (König, *A.* 275, 350). — Naphtalinartig riechende Krystalle. Schmelzp.: 54—54,5°. Siedet bei 220° unter Zerfall in C_9H_8 (?) und H_2O.

3. Alkohole $C_{10}H_{12}O$.

1. ***Phenbutenylol*** $C_6H_5.C_2H(OH).C_2H_5$. *B.* Das Acetat dieses Alkohols entsteht beim Erhitzen von $C_6H_5.C_4H_6Br$ (Additionsprodukt von HBr an Aethylphenylacetylen $C_6H_5.C_2.C_2H_5$) mit Silberacetat und Eisessig auf 150—160°. Das Acetat wird dann durch K_2CO_3, im Rohr, verseift (Morgan, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 224—226°; spec. Gew. = 0,985 bei 16°.

Acetat $C_{12}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{11}$. Siedep.: 223—230° (Morgan).

2. ***Allylphenylcarbinol, Phen-1³-Butenylol (1¹)*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Durch Digeriren von 40 g Benzaldehyd mit 72 g Allyljodid, 30 g Zinkspänen und 140 g absol. Aether (FOURNIER, *Bl.* [3] 9, 600). — Flüssig. Siedep.: 228—229°; spec. Gew. = 1,004 bei 18°; μ_D = 1,534. Zersetzt sich bei wiederholtem Destilliren.

Acetat $C_{12}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{11}$. *B.* Durch Kochen von Allylphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid (FOURNIER). — Flüssig. Siedep.: 239—240°; spec. Gew. = 1,015 bei 18°.

4. Alkohole $C_{11}H_{14}O$.

1. ***Tetramethylenphenylcarbinol*** $\dot{C}H_2.CH_2$ / $\dot{C}H_2.CH.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Keton C_3H_6:CH.CO.C_6H_5, mit feuchtem Aether und Natrium (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 64). — Dickflüssig. Siedep.: 257—259° bei 750 mm.

Verbindung $(C_{11}H_{14}O)_2$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Tetramethylenphenylcarbinol (PERKIN, SINCLAIR). — Dickflüssig. Siedep.: 320° bei 60 mm. Geht, bei wiederholtem Destilliren im Vakuum, in Tetramethylenphenylcarbinol über.

2. ***Methylhydrindencarbinol*** $CH_3.CH(OH).CH\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Methylhydrindenketon $CH_3.CO.CH\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C_6H_4$ mit Natrium und Alkohol (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 242). — Nadeln. Schmelzp.: 45°. Siedep.: 185—190° bei 80 mm.

Acetat $C_{13}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{11}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 188—190° bei 70 mm (P., R.).

5. Aethylhydrindencarbinol $C_{12}H_{16}O = C_2H_5.CH(OH).CH\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C_6H_4$.

B. Aus Aethylhydrindenketon mit Natrium und Alkohol (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 244). — Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 67°; Siedep.: 192° bei 80 mm. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Acetat $C_{14}H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_{12}H_{15}$. Siedep.: 210° bei 80 mm (P., R.).

6. Alkohole $C_{26}H_{44}O$.

1. ***Cholesterin*** $C_{26}H_{44}O + H_2O = C_{27}H_{44}O + H_2O$ (?) (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 15, 365; vgl. REINITZER, *M.* 9, 425). *V.* Hauptbestandtheil der meisten menschlichen Gallensteine. In der Galle (GMELIN, TIEDEMANN). Im Blut (BOUDET); im Gehirn (GMELIN, *A.* 41, 238); in der Retina des Ochsenauges (zu 0,7%) (CAHN, *H.* 5, 215); in den Karpfeneiern (GOBLEY, *A.* 76, 360); in der Milz (MARCET, *J.* 1860, 592); im Darmkanal von Säugethieren und Vögeln (GMELIN, TIEDEMANN); in den Exkrementen des Krokodils (MARCET). Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). Im Wollfett (SCHULZE, *Z.* 1870, 453; *B.* 5, 1075; 6, 251). In der Milch (TOLMATSCHOW, HOPPE, *H.* 9, 224). — *D.* Aus Gallensteinen. Die gepulverten Gallensteine werden mit Wasser ausgekocht und dann in kochendem Weingeist gelöst. — Man erschöpft Gallensteine mit Benzol, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (THUDICHUM, *Fr.* 1, 122). — Aus Gehirn. Kleingeschnittenes Gehirn wird in einer Stöpselflasche mit etwas mehr als ½ Thl. starkem Alkohol übergossen. Nach einigen Tagen filtrirt man ab, presst den Rückstand scharf aus und übergiefst ihn mit Aether. Nach mehrtägigem Stehen kühlt man das Gemisch auf 0° ab, filtrirt, presst kalt aus und verdunstet die ätherische Lösung. Das ausgeschiedene Cholesterin wird mit alkoholischem Kali ausgekocht und aus Aetheralkohol umkrystallisirt. — Oder: Man vermischt die Gehirnmasse mit genügend viel gebrannten Gypses, um alles Wasser (80%) zu binden. Das feste Gemisch wird, nach einigen Tagen, gepulvert und mit Aether übergossen. Die ätherische Lösung kühlt man auf 0° ab, filtrirt und destillirt den Aether ab. Das rückständige Cholesterin wird mit alkoholischem Kali, dann mit Alkohol (von 68%) ausgekocht und schliefslich aus Aetheralkohol umkrystallisirt. 1 Pfund Gehirn giebt 2 g Cholesterin (WALITZKY, *Ж.* 8, 235). — Darstellung nach BAUMSTARK: *H.* 9, 157. — Krystallisirt aus Chloroform in wasserfreien Nadeln, aus Alkohol oder Aether in wasserhaltigen Blättchen oder monoklinen Tafeln (HEINTZ, *J.* 1850, 575). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100°. Schmelzp.: 145—146° (GOBLEY; HESSE, *A.* 192, 177); 148,5° (kor.) (REINIZER). Spec. Gew. = 1,067 (HOPPE), = 1,03 (geschmolzen) (HEIN, *J.* 1847/48, 920). Linksdrehend; wasserfreies Cholesterin dreht in ätherischer Lösung bei 15°: $[\alpha]_D = -31,12$ (2 g gelöst in 100 ccm Aether); in Chloroformlösung: $[\alpha]_D = -(36,61° + 0,249.c)$ (wenn c = 2 bis 8 g in 100 ccm Lösung) (HESSE, *A.* 192, 178). Molekularbrechungsvermögen = 200,88 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350). Unlöslich in Wasser. Kaum löslich in kaltem, wässerigem Alkohol. Löslich in 9 Thln. kochendem Alkohol (spec. Gew. = 0,84), in 5,55 Thln. kochendem Alkohol

(spec. Gew. = 0,82) (CHEVREUL). Leicht löslich in Aether, CS_2. Destillirt unzersetzt im Vakuum oberhalb 360° (CHEVREUL). Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt verflüchtigen. Destillirt man Cholesterin bei hoher Temperatur, so zerfällt es zum Theil in Kohlenwasserstoffe [α-Cholesterilen $C_{26}H_{42}$, C_nH_{2n} (Siedep.: 140°), $C_{28}H_{44}$ (Siedep.: 240°)] u. a. Körper (HEINTZ, *A.* 76, 366). Mit Natrium entsteht Cholesterinnatrium $C_{26}H_{43}O.Na$. PCl_5 erzeugt Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung und Essigsäure entstehen Cholestensäure $C_{25}H_{40}O_4$, Oxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_5$, Dioxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_6$ und Trioxycholesterin $C_{25}H_{42}O_3$. Mit Salpetersäure entsteht Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ und eine Säure $C_{18}H_{27}NO_4$ (s. Trinitrocholesterilen S. 1074). Koncentrirte Schwefelsaure oder P_2O_5 erzeugen (5) isomere Cholesterilene $C_{26}H_{42}$. Mit Chlor oder Brom werden Additionsprodukte erhalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 230° entstehen Kohlenwasserstoffe $(C_{10}H_{16})_x$ und $C_{26}H_{44}$ (?) (LIEBERMANN, *B.* 18, 1808).

Reaktionen des Cholesterins. Durch koncentrirte Schwefelsäure und wenig Jod wird Cholesterin bald violett, blau, grün und roth gefärbt. — Man löst einige Centigramm Cholesterin in 2 ccm Chloroform, fügt 2 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,76; HESSE, *A.* 211, 283) hinzu und schüttelt um. Die Chloroformlösung färbt sich blutroth, dann kirschroth bis purpurn, während die Schwefelsäureschicht eine stark grüne Fluorescenz zeigt. Gießt man einige Tropfen der Chloroformlösung in eine Schale, so färbt sie sich rasch blau, dann grün, endlich gelb (SALKOWSKI, *Fr.* 11, 443). — Tröpfelt man reine koncentrirte Schwefelsäure in eine kaltgehaltene, gesättigte Lösung von Cholesterin in Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Lösung vorübergehend rosenroth und dann bleibend blau (LIEBERMANN, *B.* 18, 1804). — Verdampft man eine kleine Menge Cholesterin mit einem Tropfen Salpetersäure in gelinder Wärme, so bleibt ein gelber Fleck, der, noch warm, mit einem Tropfen NH_3 übergossen, roth wird. Nachheriger Zusatz eines festen Alkalis bewirkt keine Aenderung der Färbung (Unterschied des Cholesterins von Harnsäure) (SCHIFF, *A.* 115, 313). — Verdampft man Cholesterin mit einem Gemisch aus 2—3 Vol. koncentrirter Salzsäure (oder H_2SO_4) und 1 Vol. mäßig verdünnter Eisenchloridlösung, so färbt sich der Rückstand violett (SCHIFF). Am besten verdunstet man, in einer Schale, etwas Cholesterin mit sehr wenig $FeCl_3$, etwas HCl und $CHCl_3$, bei gelinder Wärme, fast bis zur Trockene, bis sich der Rand violettroth zu färben beginnt. Dann lässt man erkalten, fügt wieder $CHCl_3$, verdunstet und erhitzt. Der ganze Schaleninhalt färbt sich nun purpurviolett, dann blauviolett und schließlich schmutzig grünlich. — Man stellt Cholesterylpropionat (s. d.) dar.

Nachweis von Cholesterin in Fetten u. s. w. Die zu prüfende Substanz wird, im zugeschmolzenen Rohr, mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen. Es entsteht Cholesterinbenzoat, das in siedendem Alkohol fast unlöslich ist und aus Aether in charakteristischen, rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt (SCHULZE, *Fr.* 17, 174).

Quantitative Bestimmung von Cholesterin als Acetat oder durch die Jodzahl: OBERMÜLLER, *H.* 16, 147; *B.* 25, 66.

Natriumcholesterylat $C_{26}H_{43}O.Na$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine gesättigte Lösung von Cholesterin in Steinöl (LINDENMEYER, *J.* 1863, 543; vgl. dagegen: RAYMANN, *Bl.* 47, 899). — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Steinöl). Schmelzp.: 150°. Wird von Wasser langsam zersetzt, rascher durch Alkohol. Giebt, beim Erhitzen mit Aethyljodid auf 100°, einen, aus Aether, in Tafeln krystallisirenden Körper [= Cholesteryläther $(C_{26}H_{43})_2O$?], der bei 141° schmilzt. Aus der Natriumverbindung und Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ entstehen bei 71° schmelzende Krystalle, die sich in Aether, aber nicht in Alkohol lösen. — $C_{26}H_{43}O.K$ (OBERMÜLLER, *H.* 15, 38).

Benzyläther $C_{34}H_{52}O = C_{27}H_{45}O.CH_2.C_6H_5$. Dünne Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 78° (OBERMÜLLER, *H.* 15, 44).

Cholesterinchlorid $C_{27}H_{46}O_2Cl_2 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cholesterin in $CHCl_3$ (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 15, 101). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

Dichlorcholesterindichlorid $C_{27}H_{44}Cl_4O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit Jod versetzte, Lösung von Cholesterin in $CHCl_3$ (M., S., *M.* 15, 102). — Harzartig. Unlöslich in Alkohol. Verliert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, 1 Mol. HCl.

Cholesterinbromid $C_{26}H_{44}O.Br_2$. *B.* Beim Eintragen von, in CS_2 gelöstem, Brom in eine Lösung von wasserfreiem Cholesterin in CS_2 (WISLICENUS, MOLDENHAUER, *A.* 146, 178). — Kleine, dünne Nadeln (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Schmilzt, beim Erhitzen, unter Verkohlung. Wird von Natriumamalgam wieder in Cholesterin übergeführt.

Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ oder $C_{27}H_{45}Cl$. *B.* Aus Cholesterin und PCl_5 (Planer, *A.* 118, 26). — *D.* Man verreibt 50 g wasserfreies Cholesterin mit 27 g PCl_5, übergiefst, nach einigem Stehen, mit Wasser und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade. Man schüttelt das Gemisch mit Aether, verdunstet die abgehobene ätherische Lösung und versetzt den Rückstand mit dem mehrfachen Vol. Alkohol (Mauthner, Suida, *M.* 15, 87; vgl. Raymann, *Bl.* 47, 899). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (Walitzky). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge. Setzt sich mit Kalium- oder Silberacetat nicht um in Cholesterinacetat, wohl aber beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entsteht Cholesterilen $C_{26}H_{42}$. Beim Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam wird Hydrocholesterilen $C_{26}H_{44}$ gebildet (Walitzky, *Ж.* 8, 236).

Bromid $C_{26}H_{43}Cl.Br_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von Cholesterylchlorid (Raymann, *Bl.* 47, 900). — Pulver. Krystallisirt, aus kaltem CS_2, in grofsen Krystallen. Schmelzp.: 128°. Verliert bei 158° HCl und HBr. Beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natriumäthylat wird Cholesterylchlorid regenerirt.

Nach Berthelot (*A.* 112, 359) entsteht, bei 8—10stündigem Erhitzen von Cholesterin mit rauchender Salzsäure auf 100°, Cholesterylchlorid als eine durchscheinende, harzartige, in Aether lösliche Masse.

Chlorid $C_{52}H_{85}Cl = (C_{26}H_{42})_2.HCl$. *B.* Beim Erhitzen von Cholesterylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 160—220° (Walitzky). — Dünne Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Löslich in Aether und in kochendem Alkohol.

Essigsaures Cholesterin $C_{26}H_{44}O.C_2H_4O_2$. *B.* Beim Auflösen von Cholesterin in Eisessig (Hoppe, *J.* 1863, 545). — Krystalle. Schmelzp.: 110°. Verliert bei 120° alle Essigsäure. Ebenso beim Uebergiefsen mit Alkohol.

Cholesterylacetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$ oder $C_{29}H_{48}O_2 = C_2H_3O_2.C_{27}H_{45}$. *B.* Beim Erhitzen von Cholesterin mit Essigsäure (Berthelot, *A. ch.* [3] 56, 54). Aus Cholesterin und Acetylchlorid (Löbisch, *B.* 5, 513). Entsteht auch beim Behandeln von Cholesterylchlorid oder Trichlorcholestan mit Zinkstaub und Eisessig (Mauthner, Suida, *M.* 15, 370). Beim Erhitzen von Cholesterin mit Essigsäureanhydrid (Reinitzer, *M.* 9, 428). — Monokline (Zepharovich, *M.* 9, 429) Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 113° (Raymann, *Bl.* 47, 899); 114,3—114,7° (kor.) (Reinitzer). Existirt in drei physikalisch isomeren Formen (Lehmann, *M.* 9, 430). Trikline Krystalle (Obermayer, *J.* 1886, 1301). Beim Erkalten der auf einer Glastafel geschmolzenen und mit einem Deckgläschen bedeckten Substanz tritt eine Färbung auf: erst smaragdgrün, dann blau, schliefslich roth. Wird durch Wasser nicht zersetzt (R.).

Dichlorid $C_{29}H_{48}Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{27}H_{45}Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cholesterinacetat in $CHCl_3$; aus Cholesterindichlorid und Essigsäureanhydrid (Mauthner, Suida, *M.* 15, 103). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°.

Bromid $C_{29}H_{48}Br_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{27}H_{45}Br_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Brom (in CS_2) in eine gekühlte Lösung von Cholesterylacetat in CS_2 (Reinitzer, *M.* 9, 424). — Lange Tafeln (aus Aetheralkohol). Monokline und trikline (Zepharovich, *M.* 9, 433) Tafeln. Schmelzpunkt der monoklinen Form: 118° (kor.), jener der triklinen: 115,8° (kor.).

Cholesterylpropionat $C_{30}H_{50}O_2 = C_3H_5O_2.C_{27}H_{45}$. Cholesterinartige Blättchen. Schmelzp.: 98° (Obermüller, *H.* 15, 39). Leicht löslich in Aether, CS_2 und Benzol. Die geschmolzene Substanz wird, beim Abkühlen, violett und dann allmählich blau, grün und roth (charakteristisch).

Bromid $C_{30}H_{50}Br_2O_2 = C_3H_5O_2.C_{27}H_{45}Br_2$. Quadratische Blättchen (aus Aetheralkohol. Schmelzp.: 110° (Obermüller).

Cholesterylbutyrat $C_{30}H_{50}O_2 = C_4H_7O_2.C_{26}H_{43}$. Aus Buttersäure und Cholesterin bei 200° (Berthelot). — Fest. Leicht schmelzbar. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Cholesterylstearat $C_{44}H_{78}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{26}H_{43}$. *B.* Aus 1 Thl. Cholesterin und 8—10 Thln. Stearinsäure bei 200° (Berthelot). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 65°. Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Aether.

Heptachlorcholesterin $C_{26}H_{37}Cl_7O$. *B.* Beim Behandeln von Cholesterin mit trockenem Chlor (Schwendler, Meissner, *A.* 59, 107). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 60°. Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Aether.

Dinitrocholesterin $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$. *B.* Beim Eintragen von wasserfreiem Cholesterin in kalte, rauchende Salpetersäure, welches dadurch zu öligen Tropfen schmilzt, die man abhebt und aus Alkohol umkrystallisirt (Preis, Raymann, *B.* 12, 224; vgl. dagegen Mauthner, Suida, *M.* 15, 110). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und in Aether.

Nitrocholesterylchlorid $C_{26}H_{42}(NO_2)Cl$. *B.* Beim Eintragen von Cholesterylchlorid in kalte, rauchende Salpetersäure (PREIS, RAYMANN; MAUTHNER, SUIDA, *M.* 15, 105). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°.

Verbindung $C_{54}H_{89}Cl_4N_3O_3$. *B.* Beim Einleiten von NOCl in eine ätherische Lösung von Cholesterylchlorid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 15, 107). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 110°. Beim Behandeln mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht ein **Körper** $C_{54}H_{89}Cl_2N_3O_4$, der (aus Aether) in langen Nadeln krystallisirt und bei 147° schmilzt.

Trinitrocholesterilen (?) $C_{25}H_{37}(NO_2)_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Cholesterin in ein Gemisch von 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Eisessig (LATSCHINOW, *Ж.* 10, 360). — Blättchen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Indifferent. Löst sich, unter Zersetzung, beim Kochen mit Kalilauge; die Lösung hält salpetrige Säure.

Nach MAUTHNER, SUIDA (*M.* 15, 110) entsteht, beim Behandeln von Cholesterin mit rauchender HNO_3, eine **Säure** $C_{18}H_{27}NO_4$, deren Kaliumsalz $K.C_{18}H_{26}NO_4$ in Alkohol schwer löslich ist. — $Cu.\bar{A}_2$. Hell olivenfarbiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Ochergelber Niederschlag.

Oxydationsprodukte des Cholesterins durch Kaliumpermanganat.
a. **Trioxycholesterin** $C_{25}H_{42}O_3$. *D.* In eine kochende Lösung von 3 Thln. Cholesterylacetat in 10 Thln. Eisessig werden allmählich 5 Thln. $KMnO_4$ eingetragen. Man giebt HCl und $NaHSO_3$ (bis zur Entfärbung) hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Kalilauge und destillirt dann den Aether ab. Aus dem Rückstande wird, durch kalten Eisessig, Trioxycholesterinacetat ausgezogen. Letzteres verseift man durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 100—120° (LATSCHINOW, *Ж.* 10, 358). — Gelbliches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und Kali, aber nicht in NH_3. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Trioxycholesterindiacetat $C_{29}H_{46}O_5 = C_{25}H_{40}(C_2H_3O)_2O_3$. Scheidet sich aus Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. harzartig aus (LATSCHINOW). Fügt man zur gesättigten essigsauren Lösung, etwas Wasser, so fällt es als schweres Pulver von schwach krystallinischem Gefüge aus. Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, kaltem Eisessig u. s. w.

b. **Cholestensäure** $C_{25}H_{40}O_4$ (oder $C_{26}H_{42}O_4$?). *D.* Man löst 1 Thl. Cholesterin in 10 Thln. Eisessig und fügt allmählich 3 Thle. fein pulverisirtes Kaliumpermanganat hinzu. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt, entfärbt den Niederschlag mit HCl und $NaHSO_3$ und schüttelt ihn mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit angesäuertem Wasser gewaschen und dann mit Kalilauge geschüttelt. In die Kalilauge gehen drei Säuren über, in Aether gelöst bleiben indifferente Körper. Fügt man alkoholische Bleizuckerlösung zu der Aetherlösung, so werden harzige Stoffe gefällt. Es bleiben jetzt noch Cholesterin und Trioxycholesterin (?) im Aether gelöst. — Die drei im Kali gelösten Säuren sind sich sehr ähnlich. Es sind schwache Säuren, amorph, gelb. Nur die Salze der Alkalien lösen sich in Wasser; die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Mit allen übrigen Metallsalzen geben die Alkalisalze amorphe, gelatinöse Niederschläge. Von der Gesammtausbeute an Säuren bestehen 60% aus Dioxycholestensäure, 30% aus Cholestensäure und 10% aus Oxycholestensäure. Zur Trennung der Säuren bereitet man die Calciumsalze, löst das getrocknete Gemenge derselben in Benzol und fällt dioxycholestensaures Salz durch das zehnfache Volum Aether, oder man fällt dasselbe Salz durch Zursatz von 10 Vol. absolutem Alkohol bei Siedehitze. Man filtrirt kochendheifs und erhält, beim Erkalten, einen Niederschlag von oxycholestensaurem Salze, während das cholestensaure Salz gelöst bleibt. Die Salze der Dioxycholestensäure lösen sich nur in Benzol, jene der Oxycholestensäure in Benzol und Aether, und die Salze der Cholestensäure in Benzol, Aether und kaltem Alkohol (LATSCHINOW, *Ж.* 9, 82). — Die freie Säure fällt, aus den Salzen, als ein gelber, amorpher, käsiger Niederschlag aus, der, beim Kochen mit Wasser, schmilzt und beim Erkalten harzartig erstarrt. Die trockene Säure schmilzt bei 60—70°. Kaum löslich in kochendem Wasser. Geht beim Trocknen nicht in Anhydrid über. — $Cu(C_{25}H_{39}O_4)_2$. — $Ag.C_{25}H_{39}O_4$. Schmilzt bei 130° und färbt sich dabei stahlblau.

c. **Oxycholestensäure** $C_{25}H_{40}O_5$. Gleicht im Aeufseren der Cholestensäure (LATSCHINOW). Bei Trocknen bei 100° geht die Säure in ein Anhydrid $C_{50}H_{78}O_9$ über. Sie schmilzt dann bei 80—100°. Die Salze lösen sich in Aether und in einem kochendem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol. In kaltem Alkohol sind sie unlöslich. — $Pb(C_{25}H_{39}O_2)_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Schmilzt nicht bei 140°.

d. **Dioxycholestensäure** $C_{25}H_{40}O_6$. Gleicht im Aeufseren der Cholestensäure (LATSCHINOW). Geht bei 100—110° in ein Anhydrid $C_{50}H_{78}O_{11}$ über, das bei 74—85° schmilzt.

Wird von $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, leicht oxydirt, wobei aber nur flüchtige Fettsäuren entstehen. — $K.C_{25}H_{39}O_6$. Zerfliefsliche, amorphe Kugeln. — $Ca(C_{25}H_{39}O_5)_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Löslich in Ammoniak.

Höchst wahrscheinlich ist Dioxycholestensäure identisch mit der Säure $C_{24}H_{40}O_6$, die Löbisch (*B.* 5, 510) bei der Oxydation von Cholesterin mit Chromsäuregemisch erhielt.

2. ***Phytosterin (Cholesterin der Pflanzen)*** $C_{26}H_{44}O + H_2O$. *V.* Im Samen der Erbsen, Bohnen, Mandeln u. s. w. (Benecke, *A.* 122, 249); im Weizenkleber (Ritthausen, *J.* 1863, 544); im Mais (Hoppe, *J.* 1866, 698). In der Calabarbohne (Hesse, *A.* 192, 175). Im Colchicum-Samen (Paschkis, *H.* 8, 356). — *D.* Man behandelt Saaterbsen mit Ligroïn, verdunstet die Lösung, presst den Rückstand zwischen Fliefspapier und krystallisirt ihn aus Alkohol um (Hesse). — Krystallisirt aus $CHCl_3$, Aether oder Ligroïn in wasserfreien Nadeln, aus Alkohol in wasserhaltigen Blättchen. Schmelzp.: 132—133°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Löslich in 6,65 Thln. Chloroform bei 20° (Lindenmeyer, *J.* 1863, 542). $[\alpha]_D = -34,2°$ (bei 1,636 g wasserfreien Phytosterins in 100 ccm $CHCl_3$). Giebt, mit $CHCl_3$ und H_2SO_4, dieselbe Reaktion wie Cholesterin (Hesse; Salkowski, *Fr.* 26, 572).

Acetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$. Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (Hesse, *A.* 228, 296).

Das Cholesterin aus dem Fette der Saubohnen, Wicken, Erbsen und Lupinen verhält sich ganz wie Isocholesterin (s. unten); es schmilzt bei 131,5—136,5°; $[\alpha]_D = -30,40$ bis $-33,43°$; das Acetat schmilzt bei 117—126°; das Benzoat bei 144—147° (Jacobson, *H.* 13, 64).

3. ***Paraphytosterin*** $C_{24}H_{40}O + H_2O$ oder $C_{26}H_{44}O + H_2O$. *V.* In den Samenschalen von Phaseolus vulgaris (Likiernik, *H.* 15, 430). — Breite, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Für die Lösung von 0,345 g wasserfreier Substanz in 10 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = -44,1°$. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Phasol $C_{15}H_{24}O$. *V.* Neben Paraphytosterin in den Samenschalen von Phaseolus vulgaris (Likiernik, *H.* 15, 433). In Alkohol löslicher als Paraphytosterin. — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—190°. Für eine vierprocentige Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = +30,6°$. Leicht löslich in heifsem Alkohol; in $CHCl_3$ weniger löslich als Cholesterin.

4. ***Isocholesterin*** $C_{26}H_{44}O$ (vgl. ***Phytosterin***). *V.* Neben Cholesterin im Wollfett (E. Schulze, *J. pr.* [2] 7, 163). — *D.* Beim Behandeln des Wollfettes mit kaltem Alkohol geht das Cholesterin in Lösung. Den in Alkohol unlöslichen Theil erhitzt man mit alkoholischer Kalilösung, in geschlossenen Gefäfsen auf 100°, lässt den Alkohol verdunsten, rührt den Rückstand mit Wasser an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand mit der vierfachen Menge Benzoësäure auf 200° erhitzt. Die gebildeten Benzoësäureester werden mit Potaschelösung gewaschen und dann in Aether aufgenommen. Man verdampft den Aether, kocht den Rückstand mit kleinen Mengen Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus Aether um. So werden Tafeln von benzoësaurem Cholesterin und Nadeln von benzoësaurem Isocholesterin erhalten, die man durch Schlämmen trennt. Das benzoësaure Isocholesterin verseift man durch Kochen mit alkoholischem Kali. — Gallertartige Massen oder Flocken (aus Alkohol). Eine koncentrirte Lösung in heifsem Alkohol gesteht, beim Erkalten, zur Gallerte. Krystallisirt (aus Aether) in feinen Nadeln. Schmelzp.: 137—138°. $[\alpha]_D = +60°$ (bei 7,344 g Substanz in 100 ccm Aether) (Schulze, *B.* 12, 149). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether. Aus der Lösung in heifser Essigsäure krystallisirt eine lose Verbindung des Cholesterins mit Essigsäure. Beim Verdampfen von wenig Isocholesterin mit einigen Tropfen koncentrirter Salpetersäure hinterbleibt ein gelber Fleck, der beim Uebergiefsen mit NH_3 eine gelbrothe Färbung annimmt. Mit H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,76) und Chloroform giebt Isocholesterin keine Reaktion wie Cholesterin, es erfolgt nur eine langsam hervortretende, schliefslich in Braun übergehende Färbung (Sch., *J. pr.* [2] 25, 459). Die Lösung in sehr viel Essigsäureanhydrid wird, auf Zusatz eines Tropfens Vitriolöl, gelb und später rothgelb (Sch., *H.* 14, 522).

Chlorid $C_{26}H_{43}Cl$. Gelbe, harzartige Masse. Leicht löslich in Aether, schwieriger in Alkohol (Schulze).

Acetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$. Unkrystallinisch. Schmilzt unter 100° (Sch.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Stearat $C_{44}H_{78}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{26}H_{43}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 72° (Sch.). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

5. ***Paracholesterin*** $C_{26}H_{44}O + H_2O$ oder $C_{26}H_{46}O + H_2O$ (?). *V.* Im Schleimpilze Aethalium septicum, der auf alten Lohehaufen vegetirt („Lohblüthe" der Gerber) und fast ganz aus Protoplasma besteht (Reinke, Rodewald, *A.* 207, 229). — *D.* Der Pilz

wird mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet. Den Rückstand kocht man mit alkoholischem Kali, verjagt dann den Alkohol, zieht das Paracholesterin durch Aether aus und krystallisirt es aus Alkohol um. — Seideglänzende Nadeln (aus Aether oder $CHCl_3$). Krystallisirt. aus Alkohol, in Krystallwasser haltenden Blättchen. Schmelzp.: 134—134,5°, Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Für die Lösung in Chloroform (p = 2,7 g und t = 20°) ist $[\alpha]_D$ = — 28,88°. Beim Schütteln der Chloroformlösung mit Vitriolöl tritt dieselbe Färbung ein, wie mit Cholesterin (E. SCHULZE, *J. pr.* [2] 25, 459). Bei längerem Stehen färbt sich die Chloroformlösung blau und dann violett.

6. ***Caulosterin*** $C_{26}H_{44}O + H_2O$. *V.* In den Wurzeln und dem hypocotylen Glied der Keimlinge von, im Dunkeln gezogenen, gelben Lupinen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 25, 165). — Schmelzp.: 158—159°. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 5, ist $[\alpha]_D$ = — 49,6°. Giebt mit $CHCl_3$ und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Cholesterin.

Cholesterinartige Körper. 1. **Ambraïn** $C_{25}H_{48}O$ (?). *V.* In der grauen Ambra. Diese wird in den Tropen, in Stücken auf dem Meere schwimmend oder auch an den Küsten, gefunden. Sie ist vielleicht eine Art Gallen- oder Darmstein der Pottwale (Physeter macrocephalus). Dient zum Parfümiren. — *D.* Man kocht die Ambra mit Alkohol aus, wobei beim Erkalten Ambraïn auskrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 36° (PELLETIER, *A.* 6, 25).

2. **Castorin.** *V.* Im Castoreum (Bibergeil, die zwei birnförmigen Beutel an den Geschlechtstheilen des Bibers. Wird in der Medicin benutzt). Nach VALENCIENNES (*J.* 1861, 803) rühren die Wirkungen des Castoreums nicht von dem Castorin, sondern von dem flüchtigen Oele des Bibergeils her. — *D.* Man mengt Bibergeil mit gelöschtem Kalk und kocht dann mit Alkohol aus (VALENCIENNES). Das sibirische Castoreum (von Castor Fiber) ist reicher an Castorin, als das „canadische" (von Castor Canadensis *Kuhl.*). — Kleine Nadeln. Löslich löslich in kochender Essigsäure.

7. Ergosterin $C_{26}H_{40}O + H_2O$. *V.* Im Mutterkorn (TANRET, *A. ch.* [6] 20, 289). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°; Siedep.: 185° bei 20 mm. Spec. Gew. = 1,040 (flüssig). 1 Thl. löst sich in 500 Thln. kaltem und in 32 Thln. kochendem Alkohol (von 94%), in 18 Thln. kochendem, absolutem Aether, in 45 Thln. kaltem $CHCl_3$. Für die Lösung in $CHCl_3$ (1 g gelöst in 30 ccm) ist $[\alpha]_D$ = — 114°. Löst sich in rauchender Salpetersäure mit braunrother Farbe und unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Verhält sich gegen $HCl + FeCl_3$ wie Cholesterin. Die Lösung in Vitriolöl ist orangeroth und wird auf Wasserzusatz roth und dann violett. Schüttelt man die orangerothe Lösung in Vitriolöl mit $CHCl_3$, so bleibt das Chloroform farblos.

Formiat $C_{27}H_{40}O_2 = CHO_2.C_{26}H_{39}$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 154° (TANRET). Löslich in 26 Thln. kaltem und in 11 Thln. kochendem Aether. $[\alpha]_D$ = — 93,4°.

Acetat $C_{28}H_{42}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{39}$. Perlmutterglänzende Schuppen. Schmilzt bei 169° unter Zersetzung (TANRET). Löslich in 150 Thln. kochenden Alkohols (von 95%), in 27 Thln. kaltem und in 16 Thln. kochendem Aether. $[\alpha]_D$ = — 80°.

Butyrat $C_{30}H_{46}O_2 = C_4H_7O_2.C_{26}H_{39}$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 95° (TANRET). Aeufserst löslich in Aether. $[\alpha]_D$ = — 57°.

8. Homocholesterin $C_{28}H_{48}O$. *V.* In den Blättchen von Chrysanthemum cinerariaefolium (in Dalmatien, als Insektenpulver gesammelt (ZUCO, *G.* 19, 209). — *D.* Man zieht die Blüthen mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit wässeriger und dann mit alkoholischer Kalilauge. Das Ungelöste wird in Aether gelöst und die ätherische Lösung in ein Kältegemisch gebracht, wodurch ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} ausfällt. Man saugt ab, verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid. Der gebildete Essigsäureester wird erst aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt und hierauf durch alkoholisches Kali verseift. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 183°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in heifsem Alkohol. Zeigt alle Reaktionen des Cholesterins.

Acetat $C_{30}H_{50}O_2 = C_2H_3O_2.C_{28}H_{47}$. Perlmutterglänzende Schuppen. Schmelzp.: 223° (ZUCO). Schwer löslich in Alkohol.

9. Alkohol $C_{32}H_{54}O$. *V.* An Essigsäure gebunden im Harze von Ficus rubiginosa und macrophylla (vgl. Sycocerylalkohol S. 1067) (RENNIE, GOYDER, *Soc.* 61, 918). — Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Acetat $C_{34}H_{56}O_2 = C_2H_3O_2.C_{32}H_{53}$. Krystalle. Schmelzp.: 120—121° (R., G.).

C. Alkohole $C_nH_{2n-10}O$.

1. Lupeol $C_{26}H_{42}O$ (?). *V.* In den Samenschalen von Lupinus luteus (LIKIERNIK, *H.* 15, 415). — *D.* Man extrahirt die Samenschalen mit Aether, kocht das Gelöste mit alkoholischem Kali, dampft die Lösung ein und schüttelt sie, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Aether aus. Zur Reinigung stellt man das Benzoat dar. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Für die Lösung von 1,994 g in 20 ccm ist $[\alpha]_D = +27°$. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Beim Versetzen einer Lösung von etwa 0,01 g Lupeol in 5 ccm $CHCl_3$ mit zehn Tropfen Essigsäure und zwei Tropfen Vitriolöl entsteht allmählich eine intensiv violettrothe Färbung.

Acetylderivat $C_{28}H_{44}O_2 = C_{26}H_{41}O.C_2H_3O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 223° (LIKIERNIK, *H.* 15, 423). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether.

Bromlupeol $C_{26}H_{41}BrO$. *B.* Aus Lupeol und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (LIKIERNIK). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°.

2. Amyrin $C_{30}H_{50}O$ s. Elemiharz (Bd. III).

D. Alkohole $C_nH_{2n-12}O$.

Alkohole $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7.CH_2.OH$.

1. ***Naphtenmethylol (1), α-Naphtobenzylalkohol.*** *B.* Beim Erwärmen von 13,7 Thln. salzsaurem α-Naphtobenzylamin $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$ mit 6 g $NaNO_2$ und Wasser (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 258). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 59,5—60°; Siedep.: 301° (kor.) bei 715 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Naphenmethylol (2), β-Naphtylmethylalkohol.*** *B.* Aus β-Menaphtylamin $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$ und salpetriger Säure (BAMBERGER, BÖKMANN, *B.* 20, 1118). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 80—80,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

E. Alkohole $C_nH_{2n-14}O$.

1. α-Naphtenäthenylol (1[1]), Methylen-α-Naphtylcarbinol $C_{12}H_{10}O = CH_2:C(OH).C_{10}H_7$. **Aethyläther** $C_{14}H_{14}O = C_{12}H_9O.C_2H_5$. *B.* Aus $C_{10}H_7.CCl:CH_2$ und höchst koncentrirtem, alkoholischem KOH (LEWY, *Bl.* [3] 6, 386). — Flüssig. Siedep.: 190—195° bei 20 mm.

2. Alkohole $C_{13}H_{12}O$.

1. ***Diphenylmethanol (Diphenylcarbinol, Benzhydrol)*** $(C_6H_5)_2.CH.OH$. *B.* Beim Behandeln von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 133, 6); beim Erhitzen von Benzophenon mit alkoholischem Kali auf 160° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 174). Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2.CHBr$ liefert mit Kaliumacetat den Essigester des Benzhydrols (s. u.). — *D.* Durch Kochen von Benzophenon mit alkoholischem Kali und Zink (ZAGUMENNY). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 67,5—68°; Siedep.: 297—298° bei 748 mm. Löslich in 2000 Thln. Wasser von 20°; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2, $CHCl_3$. Zerfällt, bei längerem Sieden, zum Theil in Wasser und Benzhydroläther. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzophenon übergeführt. Mit Brom entsteht Dibrombenzhydrol. Von alkoholischem Kali wird Benzhydrol bei 180° nicht angegriffen. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink wird Benzpinakon $C_{26}H_{20}(OH)_2$ gebildet. Kocht man eine essigsaure Lösung von Benzhydrol mit starker Salzsäure und Zink, so entsteht Tetraphenyläthan. Von verdünnter Schwefelsäure wird Benzhydrol bei 180° in Wasser und Benzhydroläther gespalten.

Aethyläther $C_{15}H_{16}O = C_2H_5.OC_{13}H_{11}$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzhydrol in absolutem Alkohol mit Vitriolöl (LINNEMANN). Wird leichter erhalten durch Vermischen des Bromids $(C_6H_5)_2CHBr$ mit alkoholischem Kali (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 339). — Flüssig. Siedep.: 288° (F., B.); spec. Gew. = 1,029 bei 20° (L.). Löslich in 20 Vol. Alkohol (von 80°).

Isoamyläther $C_{18}H_{22}O = C_5H_{11}.OC_{13}H_{11}$. *D.* Aus dem Bromid $(C_6H_5)_2.CHBr$, KOH und Isoamylalkohol (FRIDEL, BALSOHN). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 310°.

Benzhydroläther $C_{26}H_{22}O = (C_{13}H_{11})_2O$ oder $C_{26}H_{20}O = \frac{(C_6H_5)_2.C}{(C_6H_5)_2.C}\!\!>\!O$. *B.* Bei längerem Kochen von Benzhydrol (LINNEMANN) oder beim Erhitzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 5 Vol. H_2O) auf 180° (ZAGUMENNY); bei der Einwirkung von Benzoylchlorid oder PCl_3 auf Benzhydrol (LINNEMANN). Beim Kochen des Bromids $(C_6H_5)_2CHBr$ mit Wasser (FRIEDEL, BALSOHN). — Monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 109° (Z.); 111°; Siedep.: 315° bei 745 mm (L.). Leicht löslich in Benzol, schwer in kochendem Alkohol (von 95°). Wandelt sich, beim Kochen mit Eisessig, Zinkstreifen und etwas Salzsäure, in Tetraphenyläthan um (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 431).

THÖRNER und ZINCKE (*B.* 11, 1398) erhielten denselben Körper beim Schmelzen von Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH).(C_6H_5)_2[(C_{26}H_{22}O_2 - H_2O = C_{26}H_{20}O)]$, und da er durch Acetylchlorid glatt in das isomere β-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5$ übergeht, so ertheilen sie ihm die Formel $C_{26}H_{20}O$ statt $C_{26}H_{22}O$.

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$. *B.* Durch Kochen von Benzhydrol mit Eisessig (LINNEMANN). Durch Behandeln des Bromids $(C_6H_5)_2CHBr$ mit Kaliumacetat und Eisessig (FRIEDEL, BALSOHN). — Orthorhombische, flache Prismen. Schmelzp.: 41,5° (VINCENT, *Bl.* 35, 304). Siedep.: 301—302° bei 731 mm; spec. Gew. = 1,49 bei 22° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Succinat $C_{30}H_{26}O_4 = C_4H_4O_4(C_{13}H_{11})_2$. Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142° (LINNEMANN). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, bei der Destillation, in freie Bernsteinsäure und Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ (ZAGUMENNY).

Dibrombenzhydrol $C_{13}H_{10}Br_2O$. *D.* Durch Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol mit 1 Thl. Brom auf 200° (LINNEMANN). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Benzhydrol über.

Dimethylaminobenzhydrol $C_{15}H_{17}NO = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei 50stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (1 Mol.) Benzaldehyd mit (1 Mol.) Dimethylanilin und 20 Thln. konc. Salzsäure; durch Reduktion von 1 Thl. Dimethylaminobenzophenon, gelöst in Alkohol, mit 10 Thln. Natriumamalgam (mit 3% Na) (ALBRECHT, *B.* 21, 3293). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 69—70°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., etwas schwerer in Ligroïn. Liefert, beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$, Leukomalachitgrün.

Dimethylnitroaminobenzhydrol $C_{15}H_{16}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei 40stündigem Erwärmen von 151 g p-Nitrobenzaldehyd mit 121 g Dimethylanilin und 3 kg konc. Salzsäure (ALBRECHT, *B.* 21, 3292). — Feine, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_{15}H_{16}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, platte Nadeln.

Jodmethylat $C_{15}H_{16}N_2O_3.CH_3J$. Harte Krystallmasse. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung (ALBRECHT, *B.* 21, 3295).

Diaminobenzhydrol $C_{13}H_{14}N_2O = (C_6H_4.NH_2)_2.CH.OH$ (?). a. ***α-Derivat.*** *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von α-Diamidobenzophenon in absol. Alkohol (WICHELHAUS, *B.* 22, 988). — Krystallpulver. Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Bei längerem Zusammenstehen eines Gemisches von β-Diaminobenzophenon und Alkohol mit Natriumamalgam (STÄDEL, *A.* 218, 351). — Wird aus der salzsauren Lösung, durch NH_3, in glänzenden Blättchen gefällt. Schmelzp.: 128—129°. — $C_{13}H_{14}N_2O.2HCl + 2H_2O$. Nadeln. — $C_{13}H_{14}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Acetylderivat. *B.* Aus Diaminobenzhydrol und Essigsäureanhydrid (ST.). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 220°. Ungemein schwer löslich in Alkohol.

a-Dimethyldiaminobenzhydrol $C_{15}H_{18}N_2O = C_6H_4.NH_2.CH(OH).C_6H_4N(CH_3)_2$. *B.* Durch vorsichtige Reduktion von p-Nitrodimethylaminobenzhydrol mit Zinkstaub und Salzsäure (ALBRECHT, *B.* 21, 3295). — Krystallisirt (aus Benzol) in benzolhaltigen Nadeln, die bei 142° unter Benzolverlust schmelzen. Die benzolfreie Verbindung schmilzt bei 165°. Spaltet beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt 1 Mol. Wasser ab. Löst man den Rückstand in Salzsäure und versetzt die Lösung mit NaOH, so fällt wieder Dimethyldiaminobenzhydrol aus. Löst sich in Essigsäure mit blauer Farbe.

Tetramethyldiaminobenzhydrol $C_{17}H_{22}N_2O = [N(CH_3)_2C_6H_4]_2.CH.OH$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Tetramethyldiaminobenzophenon mit Alkohol und Natriumamalgam (MICHLER, DUPERTUIS, *B.* 9, 1900; NATHANSON, MÜLLER, *B.* 22, 1879). Leukauramin zerfällt, beim Erwärmen mit verd. HCl, in NH_4Cl und Tetramethyl-

diaminobenzhydrol (ROSENSTIEHL, *Bl.* [3] 11, 405). $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.NH_2 + HCl + H_2O = NH_4Cl + C_{17}H_{22}N_2O$. — Trikline (SCHALL, *B.* 22, 1881) Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit parasubstituirten Aminen zu Triphenylmethanderivaten. Absorbirt 3 Mol. trockenes Salzsäuregas unter Bildung der Verbindung $C_{17}H_{23}N_2Cl_3$ (ROSENSTIEHL, *Bl.* [3] 9, 127). Liefert, mit Hydroxylamin, eine Verbindung $C_{17}H_{23}N_3O$. Beim Kochen mit $NaHSO_3$ entsteht das Salz $Na.C_{17}H_{21}N_2SO_3$. Verbindet sich mit 1 Mol. HCN zu dem Nitril $C_{17}H_{21}N_2.CN$. Beim Kochen mit einer schwach ammoniakalisch gehaltenen Lösung von essigsaurem Ammoniak entsteht eine krystallinische **Verbindung** $C_{34}H_{43}N_5 = NH\left[CH\langle{}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}\right]_2$ (Schmelzp.: 185°; sehr schwer löslich in Alkohol) (WEIL, *B.* 27, 1408).

Salze: NATHANSOHN, MÜLLER. — $C_{17}H_{22}N_2O.HCl$. Kleine, zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_{17}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Reichlich löslich in heißem Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{22}N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Dunkelgrüne Krystallkörner. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Benzol.

Jodmethylat $C_{17}H_{22}N_2O.2CH_3J$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* 22, 1882). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Oxim $C_{17}H_{23}N_3O = OH.N:C\langle{}^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_6H_6.N(CH_3)_2}$ (?). *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzhydrol mit etwas mehr als 1 Mol. $NH_2.OH.HCl$, gelöst in verd. Alkohol, und festem $NaHCO_3$ (WEIL, *B.* 27, 1404). — Krystalle. Schmilzt bei 154° unter Zersetzung.

Säure $C_{17}H_{22}N_2SO_3 = [C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.CH.SO_3H$ (bei 100°). *B.* Das Na-Salz entsteht bei kurzem Kochen von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Natriumbisulfitlösung (WEIL, *B.* 27, 1405). Man fällt mit konc. Natronlauge und zerlegt das gefällte Salz mit nicht überschüssiger Mineralsäure. — Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 120°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird durch Kochen mit verd. Mineralsäure nicht verändert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl erfolgt Spaltung in Benzhydrol und SO_2.

Thiobenzhydrol $C_{13}H_{11}.SH$. *B.* Entsteht, neben dem Thiopinakon $C_{26}H_{22}(SH)_2$, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Benzhydrol (ENGLER, *B.* 11, 926). — $Hg(C_{13}H_{11}S)_2$. Weißer Niederschlag.

2. ***Biphenylmethylol (3), m-Phenylbenzylalkohol*** $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Siehe den Methyläther (s. u.) (ADAM, *A. ch.* [6] 15, 245). Man zerlegt den in CS_2 gelösten Methyläther, bei 0°, durch trockenes Jodwasserstoffgas. — Dickflüssig; erstarrt sehr langsam krystallinisch. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Ligroïn.

Methyläther $C_{14}H_{14}O = C_{13}H_{11}O.CH_3$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. 3^1-Brom-m-Methyldiphenyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_2Br$ mit 6 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Kali (ADAM). — Syrup. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Aethyläther $C_{15}H_{16}O = C_{13}H_{11}O.C_2H_5$. Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig (ADAM). Sehr leicht löslich in Aether.

3. Alkohole $C_{14}H_{14}O$.

1. ***Phenylbenzylcarbinol (Toluylenhydrat, Bibenzylol (1¹), 1,2-Diphenyläthanol)*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 62), oder mit HCl und Zn, in alkoholischer Lösung (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn oder Desoxybenzoïn mit alkoholischem Kali (LIMPRICHT, SCHWANERT). I. $3C_{14}H_{12}(OH)_2 = 2C_{14}H_{14}O + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ H_2$. — II. $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_6O = 2C_{14}H_{14}O + H_2O + C_{18}H_{18}O_2$ (Diäthylcarbobenzonsäure). Aus s-Diphenyläthylamin $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.C_6H_5$ und HNO_2 (PURGOTTI, *G.* 23 [2] 228). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Aether. 1 Thl. Alkohol (von 94%) löst bei 7° 4,2 Thle. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) leicht in Desoxybenzoïn verwandelt. Rauchende Jodwasserstoffsäure bewirkt Reduktion zu Bibenzyl. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° oder bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (von 20%) tritt Spaltung in Wasser und Stilben ein.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. *B.* Aus Acetylchlorid und Toluylenhydrat (LIMPRICHT, SCHWANERT). — Dickflüssig. Zerfällt bei der Destillation, nur zu einem geringen Theile, in Essigsäure und Stilben. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenyloxäthylamin $C_{14}H_{15}NO = C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 100 g Natriumamalgam (mit 2,5% Na) in eine 50° warme Lösung von 5 g Benzoïnoxim $C_6H_5.CH(OH).C(N.OH).C_6H_5$ in 30 ccm Alkohol (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 493). Die Lösung ist durch (10 g) Eisessig sauer zu halten. Man verdünnt mit

Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch NH_3. Entsteht, neben Tetraphenylpyrazin, bei der Reduktion einer eisessigsauren Lösung von α- oder β-Benzildioxim C_6H_5.C(:N.OH). C(:N.OH).C_6H_5, oder auch von Benzilmonoxim, mit Natriumamalgam (POLONOWSKA, *B.* 21, 488; KRAFFT, *B.* 23, 2784; ZANETTI, *G.* 20, 689; FEIST, *B.* 27, 213). — Kleine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 165° (Z.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — $C_{14}H_{15}NO.HCl$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe, mikroskopische Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 185—186° (Z.). — Das Pikrat schmilzt unter Zersetzung bei 168—179° (Z.).

Dimethylderivat $C_{16}H_{19}NO$ = C_6H_5.CH[N(CH_3)$_2$].CH(OH).C_6H_5. *B.* Das Hydrojodid $C_{16}H_{19}NO.HJ$ entsteht beim Kochen von Diphenyloxäthylamin mit CH_3J und Alkohol (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 494). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 108 bis 110°. — $(C_{16}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Diacetylderivat $C_{18}H_{19}NO_3$ = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).C_6H_5. Krystallpulver. Schmelzp.: 159° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA). Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, gefällt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

2. ***m-Methyldiphencarbinol, Biphenyläthylol (3¹)*** $C_6H_5.C_6H_4$.CH(OH).CH_3. *B.* Beim Behandeln von m-Acetylbiphenyl $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (ADAM, *Bl.* 49, 101). — Schmelzp.: 85—86°. Nicht destillirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3. ***p-Phenyltolylcarbinol, 3-Methophenylmethanolphenyl*** $CH_3.C_6H_4$.CH. (OH).C_6H_5. *B.* Beim Behandeln von Phenyltolylketon mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 265). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°.

4. ***Methyldiphenylcarbinol, Diphenylmethylmethanol*** CH_3.C(OH)(C_6H_5)$_2$. **Nitromethyldiphenylcarbinol** $C_{14}H_{13}NO_3$ = CH_3.C(OH)(C_6H_5)($C_6H_4.NO_2$). Durchsichtige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107° (ANSCHÜTZ, ROMIG, *B.* 18, 664). Liefert, mit Acetylchlorid, Nitrodiphenyläthylen.

4. Alkohole $C_{15}H_{16}O$.

1. ***2,3-Diphenylpropylalkohol, Bibenzylmethylol (1¹)*** $C_6H_5.CH_2$.CH(C_6H_5).CH_2. OH. *B.* Aus Diphenylpropylaminhydrochlorid, gelöst in wenig Wasser, und $AgNO_2$ (FREUND, REMSE, *B.* 23, 2863). — Oel. Siedep.: 300—302°.

2. ***1,3-Diphenylpropylalkohol, 1,3-Diphenylpropanol (1¹)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2$. CH(OH).C_6H_5. *B.* Aus Benzylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$, wässerigem Aether und Natrium (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1008). — Dickflüssig. Siedep.: 240° bei 70 mm.

3. ***Dimethylbenzhydrol (Ditolylcarbinol, Bismethophenylmethanol)*** (CH_3. C_6H_4)$_2$.CH.OH. *B.* Beim Behandeln von Ditolylketon mit Natriumamalgam (WELLER, *B.* 7, 1184). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (W.); 61—61,5° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton, Eisessig.

4. ***Benzyl-p-Tolylcarbinol, 4-Methophenyläthanolphenyl (1¹)*** $C_6H_5.CH_2$. CH(OH).$C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzyl-p-Tolylketon $C_{15}H_{14}O$ mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Kleine, warzenförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 66°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in H_2O und Benzyl-p-Tolyläthylen $C_{15}H_{14}$.

5. ***Dibenzylcarbinol, 1,3-Diphenylpropanol (2)*** ($C_6H_5.CH_2$)$_2$.CH.OH. *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von Dibenzylketon erst mit $NaHCO_3$-Lösung und dann, unter Kühlung, innerhalb 6—7 Tagen mit (1 Thl.) Natrium (BOGDANOWSKY, *B.* 25, 1272). Beim Behandeln von Dibenzylcarbinamin ($C_6H_5.CH_2$)$_2$.CH.NH_2 mit HNO_2 (NOYES, *Am.* 14, 229). — Flüssig. Siedep.: 327°. Spec. Gew. = 1,0619 bei 16,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit CH_3J auf 265° entstehen Dibenzylmethan und ein Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{22}$.

6. ***o-Phenylxylylcarbinol, 3,4-Dimethophenylmethenolphenyl*** C_6H_5.CH(OH). C_6H_3(CH_3)$_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-o-Xylylketon $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 469). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68°; Siedep.: 336° (i. D.) bei 744 mm.

7. ***m-Phenylxylylcarbinol, 2,4-Dimethophenylmethanolphenyl*** C_6H_5.CH (OH).C_6H_3(CH_3)$_2$. *B.* Aus Phenyl-m-Xylylketon, Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 472). — Schmelzp.: 57°; Siedep.: 330,8° (i. D.) bei 744 mm.

8. ***p-Phenylxylylcarbinol, 2,5-Dimethophenylmethanolphenyl*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenyl p-Xylylketon, Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 475). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$, Benzol.

5. Alkohole $C_{16}H_{18}O$.

1. ***p-Ditolyläthanol, Bis-4-Methophenyläthanol (1[1])*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Desoxytoluoïn $C_7H_7.CH_2.CO.C_7H_7$ mit Alkohol und Natriumamalgam (BUTTENBERG, *A.* 279, 336). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°.

2. ***4-Aethophenyläthanolphenyl*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Aethyldesoxybenzoin $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$ mit alkoholischem Kali auf 160° (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Flüssig. Siedet oberhalb 350°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Aethylstilben und Wasser.

3. ***Phenylmesitylcarbinol, 2,4,6-Trimethophenylmethanolphenyl*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln einer verdünnten Lösung von Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2.(CH_3)_3$ in wasserhaltigem Alkohol mit Natriumamalgam (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 209). — Lange Prismen. Scheidet sich aus den Lösungen zunächst ölig aus. Schmelzp.: 34°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoylmesitylen oxydirt. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht der Aether $(C_{16}H_{17})_2O$.

Aethyläther $C_{18}H_{22}O = C_{16}H_{17}O.C_2H_5$. *B.* Man tröpfelt allmählich 15 ccm Vitriolöl in ein Gemisch aus 10 g Phenylmesitylcarbinol und 100 g absolutem Alkohol, kocht einige Minuten lang und fällt dann mit Wasser (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 214). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 32°.

Aether $C_{32}H_{34}O = (C_{16}H_{17})_2O$. *B.* Beim Kochen von Phenylmesitylcarbinol mit einem Gemisch aus gleichen Thln. Vitriolöl und H_2O (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 213). — Krystalle. Schmelzp.: 137°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Aether, Aceton und noch leichter in $CHCl_3$ und Ligroïn.

Acetat $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{16}H_{17}$. Prismen (aus kaltem absoluten Alkohol). Schmelzp.: 52° (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 216).

4. ***Diphenylmethanmethoäthylol*** $(C_6H_5)_2.CH.C(CH_3)_2.OH$. **Diphenylchlorpseudobutylalkohol** $C_{16}H_{17}ClO = (C_6H_5)_2.CCl.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Bei dreitägigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (1 Mol.) festem Acetonchloroform mit Benzol und (2 Mol.) $AlCl_3$ (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 366). Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen. — Oel. Siedep.: 239°.

6. Alkohole $C_{17}H_{20}O$.

1. ***Phenylisodurylcarbinol. 2,3,4,6-Tetramethophenylmethanolphenyl*** $(CH_3)_4.C_6H.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzoylisodurol $(CH_3)_4.C_6H.CO.C_6H_5$ mit Natrium, in Gegenwart einer wässerigen Lösung von $NaHCO_3$ (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 172). — Flüssig. Siedet oberhalb 360°.

Das **Acetat** ist flüssig und siedet oberhalb 360°.

2. ***Phenyl-p-Cymylcarbinol*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(C_3H_7,CH_3)$. *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-p-Cymylketon $C_6H_5.CO.C_6H_3[CH_3.CH(CH_3)_2]$ (CLAUS, ELBS, *B.* 18, 1798). — Dickes Oel. Siedep.: 327°.

3. ***Di-p-Xylylcarbinol, 2,5-Tetramethodiphenylmethanol*** $[C_6H_3(CH_3)_2]_2.CH.OH$. *B.* Durch Behandeln von Di-p-Xylylketon $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$ mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 483). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°.

7. Alkohol $C_{18}H_{22}O$.

Dimethophenylmethanmethoäthylol (1[1]) $(CH_3.C_6H_4)_2CH.C(CH_3)_2.OH$. **Ditolylchlorpseudobutylalkohol** $C_{18}H_{21}ClO = (C_6H_4.CH_3)_2CCl.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus Acetonchloroform, Toluol und $AlCl_3$ (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 369). — Gelbes Oel. Siedep.: 265°.

F. Alkohole $C_nH_{2n-16}O$.

I. Fluorenalkohol, Fluorenol $C_{13}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.OH$ (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 504).

B. Beim Behandeln einer kaltgehaltenen, alkoholischen Lösung von Diphenylenketon

$(C_6H_4)_2$.CO mit Natriumamalgam. — Krystallisirt (aus Benzol) in benzolhaltigen, hexagonalen Tafeln, welche an der Luft das Benzol langsam verlieren, aber rasch beim Erwärmen (BAMBERGER, *Privatmitth.*). Schmelzp.: 153°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von einer wässerigen Lösung von CrO_3 in Diphenylenketon übergeführt. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, blau.

Fluorenäther $C_{26}H_{18}O = (C_{13}H_9)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Fluorenalkohol für sich oder mit Essigsäureanhydrid oberhalb des Schmelzpunktes. — Harzartig. Schmelzp.: 270° (B.). Wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_9$. Rhombische Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzpunkt: 75° (BARBIER).

2. Alkohol $C_6H_5.CH:C(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Das **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{14}H_{11}$ entsteht beim Er-Erhitzen von gebromtem Stilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Silberacetat und Eisessig auf 140° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 73). Es ist syrupförmig, zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Desoxybenzoin und zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Essigsäure und Tolan $C_{14}H_{10}$. Beim Erhitzen mit Wasser oberhalb 200° liefert es Essigsäure und Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$.

3. Diphenyläthenol $(C_6H_5)_2.C:CH.OH$. **Diphenylvinyläthyläther** $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2.C:CH.OC_2H_5$. *B.* Entsteht, neben etwas Tolan, bei 8—10stündigem Erhitzen auf 100° von 25 g Diphenylchloräthylen $(C_6H_5)_2C:CHCl$ mit der Lösung von 1 g Natrium in 60 ccm absol. Alkohol (BUTTENBERG, *A.* 279, 327). — Flüssig. Siedep.: 178—182° bei 18 mm. Beim mehrstündigen Stehen mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, erfolgt Spaltung in C_2H_5Cl und Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2.CH.CHO$. Beim Eintröpfeln von Vitriolöl in die alkoholische Lösung entstehen Krystalle $C_{14}H_{10}$ (Schmelzpunkt: 157—158°).

Nitrit $(C_6H_5)_2.C:CH.O.NO$ und **Dinitrit** $(C_6H_5)_2.C:[C(NO_2).O.NO]$ s. α-Diphenyläthan Bd. II, S. 231, 232.

4. Retenfluorenalkohol $C_{17}H_{18}O$ = [Strukturformel: $CH_3.C$ — C—CH(OH)—C — CH; CH⟨ ⟩C C⟨ ⟩CH; CH C.CH(CH_3)_2 CH CH]. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Retenketon $OC\langle^{C_6H_4}_{C_6H_2(CH_3).C_3H_7}$ mit Natriumamalgam (EKSTRAND, *B.* 17, 694) oder (weniger gut) mit Zinn und Salzsäure (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 141). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133 bis 134°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Oxydationsmittel in Retenketon umgewandelt.

Acetat $C_{19}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{17}H_{17}$. Seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 70 bis 71° (EKSTRAND; BAMBERGER, HOOKER).

G. Alkohol $C_nH_{2n-20}O$.

α-Phenylnaphtylcarbinol $C_{17}H_{14}O = C_6H_5.CH(OH).C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von α-Phenylnaphtylketon mit Natriumamalgam (LEHNE, *B.* 13, 359). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 86,5°. Destillirt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Liefert mit H_2SO_4 oder P_2O_5 blauviolette Kondensationsprodukte. Beim Behandeln von Phenylnaphtylcarbinol mit Benzol und P_2O_5 entsteht α-Phenylnaphtylketon.

H. Alkohole $C_nH_{2n-22}O$.

Diese Alkohole entstehen durch Oxydation derjenigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}, welche ein tertiäres Wasserstoffatom enthalten. $(C_nH_{2n-7})_3CH + O = (C_nH_{2n-7})_3C.OH$. Die Reaktion gelingt auch mit Aminoderivaten jener Kohlenwasserstoffe. $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_5 + O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_6H_5$. Charakteristisch für diese Körper ist die Leichtigkeit, mit der sie ihren Sauerstoff abgeben. Durch Zink und Salzsäure wird ihnen direkt der Sauerstoff entzogen. $(NH_2.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_5 + H_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_5 + H_2O$. Das farblose Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol wandelt sich, beim Erhitzen mit

HCl, in einen grünen Farbstoff um. $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_6H_5 + HCl = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2CCl.C_6H_5 + H_2O$. Noch leichter, nämlich schon in der Kälte, erfolgt diese Umwandlung eines farblosen Körpers in einen Farbstoff bei den Triaminoderivaten. $(NH_2.C_6H_4)_3C.OH + HCl = (NH_2.C_6H_4)_3.CCl + H_2O$. Diese Triaminoderivate — z. B. Pararosanilin — entstehen bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und p-Toluidin (mit Arsensäure u. s. w.). $2C_6H_5.NH_2 + CH_3.C_6H_4.NH_2 + O_3 = (NH_2.C_6H_4)_3.C.OH + 2H_2O$.

Die Homologen des Pararosanilins erhält man durch Oxydation eines Gemenges von Anilin, o- und p-Toluidin, oder von Anilin und 1,3-4-Xylidin u. s. w. Dazu ist jedesmal eine Base erforderlich, welche eine Seitenkette in der p-Stellung zur Aminogruppe enthält. Solche Basen (p-Toluidin, 1,3-4-Xylidin, Aminomesitylen . . . . . .) liefern den Kohlenstoff zur Bildung des Carbinolrestes R.OH. Diese Basen geben, für sich oder zu zwei gemischt, bei der Oxydation keinen Farbstoff, wohl aber, wenn man sie mit Anilin, o-Toluidin, 1,2-3-Xylidin u. s. w. mischt und dann oxydirt. Auch diese Basen geben für sich oder mit einander gemischt, bei der Oxydation, keinen Farbstoff. (In diesen Basen befindet sich keine Seitenkette in der p-Stellung zur Aminogruppe, wohl aber eine Seitenkette in der o-Stellung). Basen, welche Seitenketten in der m-Stellung zur Amidogruppe haben (m-Toluidin, 1,3-5-Xylidin), geben weder für sich, noch mit Anilin u. s. w. gemischt, bei der Oxydation einen Farbstoff (Rosenstiehl, Gerber, *A. ch.* [6] 2, 355).

Je höher das Molekulargewicht der Homologen des Pararosanilins steigt, um so mehr wächst die Löslichkeit der freien Base (Triaminocarbinole) in Aether und auch die Löslichkeit der Hydrochloride in Wasser. Zugleich nimmt die Krystallisirbarkeit dieser Hydrochloride ab und färben dieselben immer mehr violett.

Durch Erhitzen mit Anilin entstehen aus dem Rosanilin (blaue) Farbstoffe, indem 1—3 Atome Wasserstoff der Aminogruppen durch Phenyl vertreten werden. Je höher das Molekulargewicht der Homologen des Rosanilins ist, um so schwieriger erfolgt dieser Austausch von Wasserstoff gegen Phenyl.

1. Chrysofluorenalkohol $C_{17}H_{12}O = C_{16}H_{10}.CH.OH$. *B.* Beim Behandeln von Chrysoketon mit Zn und HCl (Bamberger, Kranzfeld, *B.* 18, 1934). — Glänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 166—167°. Sublimirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Vitriolöl blau.

2. Triphenylcarbinol, Triphenylmethanol $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C.OH$. *B.* Beim Kochen von Triphenylmethan mit Chromsäuregemisch oder beim Behandeln von Triphenylbrommethan mit Wasser (Hemilian, *B.* 7, 1206) oder besser mit Sodalösung (Bouveault, *Bl.* [3] 9, 374). Entsteht, neben Triphenylmethan, wenn das Einwirkungsprodukt von Chloraluminium auf ein Gemenge von CCl_4 und Benzol (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 500), von Chlorpikrin und Benzol (Elbs, *B.* 16, 1274), oder von Perchlormethylformiat und Benzol (Hentschel, *J. pr.* [2] 36, 311) mit Wasser behandelt wird. Es entstehen hierbei als intermediäre Produkte Triphenylchlormethan und Diphenyldichlormethan. Aus Pararosanilin durch Austausch von NH_2 gegen H (E. Fischer, Jennings, *B.* 26, 2225). — *D.:* E. u. O. Fischer, *B.* 14, 1944. — Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (aus Benzol) (Groth, *J.* 1881, 518). Schmelzp.: 159° (E. u. O. Fischer, *A.* 194, 271); 162,5° (Fr., C.). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Destillirt unzersetzt über Natronkalk; wird von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 Triphenylcarbinolchlorid $C_{19}H_{15}Cl$. Beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 entstehen Biphenyl und Triphenylmethan. Ebenso erhält man mit Toluol und P_2O_5 Diphenyltolylmethan. Während der freie Alkohol sehr beständig ist, zersetzen sich viele seiner Ester sehr leicht; das Chlorid z. B. schon beim Kochen mit Wasser.

Chlorid $C_{19}H_{15}Cl$ und **Bromid** $C_{19}H_{15}Br$ siehe Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ S. 287.

Methyläther $C_{20}H_{18}O = CH_3.O.C_{19}H_{15}$. *B.* Aus $CCl(C_6H_5)_3$ und Holzgeist (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 503). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 82°.

Aethyläther $C_{21}H_{20}O = C_2H_5.O.C_{19}H_{15}$. *B.* Beim Kochen von $C_{19}H_{15}Cl$ mit Alkohol (Hemilian). Beim Erhitzen von Bis-Ttriphenylcarbinolacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (Allen, Kölliker, *A.* 227, 114). $[C(C_6H_5)_3]_2.C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KHO + C_2H_5.OH = 2C_{19}H_{15}O.C_2H_5 + 2K.C_2H_3O_2$. — Monokline Krystalle (Hintze, *J.* 1884, 462). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. In Benzol viel leichter löslich als Triphenylcarbinol (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 502). Liefert mit Acetylchlorid Triphenylcarbinolacetat.

Acetat $C_{21}H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_{19}H_{15}$. *B.* Aus dem Aethyläther und Acetylchlorid (Allen, Kölliker, *A.* 227, 116). — Prismen. Schmelzp.: 99°.

Nitrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{15}NO_3 = (C_6H_5)_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$. a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Das Acetat entsteht aus m-Nitrotriphenylbrommethan $C_6H_4(NO_2).C(C_6H_5)_2Br$ (dargestellt durch Versetzen einer Lösung von m-Nitrotriphenylmethan in CS_2 mit Brom und Aussetzen an die Sonne) und Kaliumacetat (TSCHACHER, *B.* 21, 190). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Beim Eintragen von (4—5 Thln.) CrO_3 in eine erwärmte Lösung von (1 Thl.) p-Nitrotriphenylmethan (in Eisessig) (BAEYER, LÖHR, *B.* 23, 1623). — Krystallinische Masse (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 136°. Sehr schwer löslich in Ligroïn. Wird von Zinn und Eisessig zu p-Aminobenzophenon reducirt.

p-Trinitrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{13}N_3O_7 = (C_6H_4.NO_2)_3.C.OH$. *B.* Bei der Oxydation von p-Trinitrotriphenylmethan mit CrO_3 und Essigsäure (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 256). Entsteht nicht beim Nitriren von Triphenylcarbinol. — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, CS_2 und Aether, leichter in Benzol und Eisessig. Löst sich in alkoholischer Kalilauge mit intensiv violettblauer Farbe (RICHTER, *B.* 21, 2476). Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in p-Rosanilin über.

Aminotriphenylcarbinol $C_{19}H_{17}NO = NH_2.C_6H_4.C(C_6H_5)_2.OH$. a. ***m-Aminoderivat.*** *B.* Aus m-Nitrotriphenylcarbinol mit Zinkstaub und Eisessig (TSCHACHER, *B.* 21, 190). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 155°. — $C_{19}H_{17}NO.HCl$.

Acetylderivat $C_{21}H_{19}NO_2 = C_2H_3O_2.C_{19}H_{16}N$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164° (TSCHACHER).

b. ***p-Aminoderivat.*** *B.* Man verseift das Acetylderivat (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (BAEYER, LÖHR, *B.* 23, 1625). — Kleine Krystallwarzen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Die Salze sind gefärbt. — $C_{19}H_{17}NO.HCl + H_2O$. Glänzende, rothe Würfel. — $(C_{19}H_{17}NO)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Rothe Tafeln. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{21}H_{19}NO_2 = C_2H_3O_2.C_{19}H_{16}N$. *B.* Durch vorsichtige Oxydation von Acetyl-p-Aminotriphenylmethan mit Chromsäure und Eisessig (BAEYER, LÖHR). — Feine, glänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 176°.

4-(p)-Diaminotriphenylcarbinol $C_{19}H_{18}N_2O = (NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$. *B.* Das Chlorid $C_{19}H_{17}N_2Cl$ (s. u.) entsteht bei 3—4stündigem Erhitzen eines Gemisches von 40 Thln. salzsaurem Anilin, 45 Thln. Nitrobenzol, 40 Thln. Benzotrichlorid und 5 Thln. Eisenfeile auf 180° (DÖBNER, *A.* 217, 242). $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.NH_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)Cl + 2HCl$ Das Produkt wird in heifses Wasser gegossen, durch Wasserdampf das unveränderte Nitrobenzol entfernt und durch Zusatz von HCl und Eindampfen und Zusatz von NaCl das Chlorid ausgeschieden. Hierbei bleibt salzsaures Violanilin ungelöst. Aus dem Chlorid fällt Natronlauge freies Diaminotriphenylcarbinol, das man von beigemengtem Benzenyldiphenylamidin durch Umkrystallisiren aus Alkohol befreit. Entsteht, auch wenn man das ölige Produkt der Einwirkung von PCl_5 auf Aminobenzophenon mit Anilin und Vitriolöl versetzt (DÖBNER). $C_6H_5.CCl\langle{}^{C_6H_4}_{NH} + C_6H_5.NH_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)Cl$. — Wird aus dem Chlorid, durch Alkali, in der Kälte flockig, in der Wärme krystallinisch gefällt. Scheidet sich, aus der ätherischen Lösung, als allmählich erstarrendes Oel ab. Löst sich leicht in heifsem Alkohol mit violetter Farbe und fällt, beim Erkalten, in undeutlichen, kleinen, gelblichen Krystallen aus. Schmilzt unter 100° zu einem blauvioletten Oel. Bleibt bei 130° unverändert. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Löst sich in kalten, verdünnten Säuren fast farblos auf, in der Hitze mit intensiv rothvioletter Farbe. (Austritt von Wasser. $C_{19}H_{18}N_2O.HCl$ ist farblos und verwandelt sich, in der Wärme, in $C_{19}H_{17}N_2Cl$). Ueberschüssige, concentrirte Mineralsäure entfärben die Lösung. Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu Diaminotriphenylmethan (Schmelzp.: 139°) reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist, Malachitgrünjodmethylat $C_{23}H_{24}N_2.2CH_3J$.

Chlorid $C_{19}H_{17}N_2Cl = (NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)Cl$. *B.* Siehe Diaminotriphenylcarbinol (DÖBNER). — Kleine, dunkelblaue, kupferglänzende Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser mit rothvioletter Farbe, weit leichter in siedendem. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit violetter Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, zum Theil, in Salzsäure und Diaminotriphenylcarbinol.

Tetramethyl-4.4¹-Diaminotriphenylcarbinol (**Malachitgrün, Bittermandelölgrün**) $C_{23}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *B.* Bei der Oxydation von Tetramethyldiaminotriphenylmethan: durch Schütteln einer schwach mit Schwefelsäure versetzten, wässerigen Lösung dieser Base mit Braunstein, in der Kälte (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 796; 11, 950); oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Base mit Chloranil

(O. Fischer, *A.* 206, 130). Beim Erwärmen eines Gemisches von (2 Mol.) Dimethylanilin und dem halben Gewicht Chlorzink mit (1 Mol.) Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (Doebner, *A.* 217, 250). [Man vermischt das Dimethylanilin mit dem Chlorzink, setzt Sand hinzu und trägt in das, auf 100° erwärmte, Gemisch allmählich das Benzotrichlorid ein. Nach einigen Stunden destillirt man das Produkt mit Wasser und versetzt die filtrirte Lösung des Rückstandes mit NaCl, wodurch ein Zinkdoppelsalz ausfällt. Es wird durch ein Aetzkali zerlegt und die freie Base in das Oxalat übergeführt (Döbner)]. Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzoylchlorid (O. und E. Fischer) oder Benzoësäureanhydrid (O. Fischer) mit 2 Thln. Dimethylanilin und $1^1/_2$ Thln. Chlorzink.

Die Konstitution des Malachitgrüns (als p-Derivat) ergiebt sich daraus, dass beim Behandeln von p-Diaminotriphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.NH_2)_2$ mit Methyljodid, dasselbe Derivat entsteht wie aus Malachitgrün und CH_3J.

Farblose, würfelähnliche Krystalle (aus Benzol) Schmelzp.: 132° (D.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit grüner Farbe, ziemlich löslich in CS_2 und Aceton, leicht in heifsem Benzol und Ligroïn. Frisch gefällt ist die Base in Aether leicht löslich; in krystallisirter Form löst sie sich schwer. Die Base und ihre Salze bleiben beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unzersetzt. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° entstehen Dimethylanilin und Benzoyldimethylanilin $C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Wird von Zink und HCl in Tetramethyldiaminotriphenylmethan zurück verwandelt. Verbindet sich leicht (schon bei wiederholtem Umkrystallisiren) mit Alkoholen. Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, in eisessigsaurer Lösung, ein amorphes, gelbliches Hexanitroderivat, das sehr schwer löslich und indifferent ist und nicht mehr färbt. Löst sich in Säuren zu farblosen Lösungen, die erst nach einigem Stehen, rascher beim Erhitzen, in Farbstoffe übergehen. Offenbar entsteht erst ein Additionsprodukt, das später, unter Wasserverlust, in den Farbstoff übergeht. — Die neutralen Salze sind grün und in Wasser meist leicht löslich. Sie färben Zeuge intensiv smaragdgrün. Die sauren Salze (mit Mineralsäuren) sind rothgelb und werden, schon durch Wasser, in neutrale Salze übergeführt.

Salze: O. Fischer, *A.* 206, 132; Döbner, *A.* 217, 252. Malachitgrün absorbirt, in der Kälte, drei Mol. trockenes Salzsäuregas unter Bildung der Verbindung $C_{23}H_{27}N_2Cl_3$ (Rosenstiehl, *Bl.* [3] 9, 688). Ebenso entsteht $C_{23}H_{27}N_2Br_3$ (R.). — $C_{23}H_{24}N_2.ZnCl_2 + H_2O$. Glänzende, grüne, schmale Blättchen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $3(C_{23}H_{24}N_2.HCl).2ZnCl_2 + 2H_2O$ (Döbner). Dicke, dunkelgrüne, cantharidenglänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (O. Fischer, *B.* 14, 2521). Wird bei 100° nicht wasserfrei. Schmilzt gegen 130° unter Zersetzung. Ist der käufliche Farbstoff (Malachitgrün). — $C_{23}H_{24}N_2.H_2SO_4$. Dicke Krystalle. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in cantharidengrünen Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{23}H_{24}N_2.3C_2H_2O_4$. Glänzende, grüne Prismen; etwas weniger in Wasser löslich als die anderen Salze. Leicht löslich in Alkohol (Döbner). — Pikrat („alkoholisches Malachitgrün") $C_{23}H_{24}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grüne, goldglänzende Nadeln (aus Benzol) (Döbner). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. — Dipikrat $C_{23}H_{24}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Prismen (aus Benzol).

Jodmethylat $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2(CH_3J)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Diaminotriphenylcarbinol mit Methyljodid und Holzgeist auf 120° (Döbner, *B.* 15, 236). — *D.* Durch Digeriren der Base mit Methyljodid und Holzgeist bei 100—110° (Fischer). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert bei 100° Wasser und Methyljodid. Hinterlässt bei 160° die freie Base $C_{23}H_{26}N_2O$.

Nach Döbner (*A.* 217, 254) entsteht, beim Erhitzen der Base mit Methyljodid und Holzgeist auf 100°, die **Verbindung** $C_{23}H_{26}N_2O(CH_3J)_2$. Sie bildet hellgrüne Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 171—172°, dabei die Base $C_{23}H_{26}N_2O$ hinterlassend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr schwer in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Verändert sich nicht bei 100°.

Aethyläther $C_{25}H_{30}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OC_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Base $C_{23}H_{26}N_2O$ mit Alkohol, im Rohr, auf 110° (O. Fischer, *A.* 206, 132). — Schmelzpunkt: 162°.

Teträthyldiaminotriphenylcarbinol $C_{27}H_{34}N_2O = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *B.* Bei der Oxydation von Teträthyldiaminotriphenylmethan (O. Fischer, *B.* 14, 2521). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzotrichlorid und Diäthylanilin mit $ZnCl_2$ (Döbner, *A.* 217, 261). — *D.* Wie bei Malachitgrün. — Wird aus der wässerigen Lösung der Salze, durch Alkalien, als flockiger, röthlicher Niederschlag gefällt, der sich leicht in Aether löst. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als ein rothbraunes Oel aus, das allmählich fest wird. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit grüner Farbe. Löst sich in verdünnten Säuren mit blassgrüner Färbung, die beim Erhitzen intensiv grün wird. Die Lösung in koncentrirten Mineralsäuren ist gelbbraun gefärbt. Die Salze finden

als „Brillantgrün" Verwendung in der Färberei. — $2(C_{27}H_{33}N_2Cl) + ZnCl_2 + 2H_2O$. Rothbraune Nadeln oder goldglänzende Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser mit grüner Farbe (D.). — $C_{27}H_{32}N_2.H_2SO_4$ (Brillantgrün). Dem Mussivgold ähnliche, trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1884, 760) Krystalle. Reichlich löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Das Oxalat $C_{27}H_{34}N_2O.C_2H_2O_4$ wird in gleicher Weise wie Malachitgrün als Farbstoff benutzt. Es krystallisirt aus Wasser in grofsen, goldglänzenden Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird beim Trocknen matt blaugrün.

p-Chlorbittermandelölgrün $C_{23}H_{25}ClN_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4Cl).OH$. *B.* Beim Erwärmen auf 40—60° von Tetramethyldiaminodiphenyl-p-Chlorphenylmethan mit Mangansuperoxydhydrat und (3 Mol.) Schwefelsäure (von 25%) (KÄSWURM, *B.* 19, 744). Man fällt mit NaCl, nimmt den abfiltrirten Niederschlag in Wasser auf, übersättigt mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle. Schmilzt unter intensiver Grünfärbung bei 144 bis 146°. Leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Teträthyldiamino-p-Chlortriphenylcarbinol $C_{27}H_{33}ClN_2O = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4Cl).OH$. *B.* Bei der Oxydation von Teträthylaminodiphenyl-p-Chlorphenylmethan mit verdünnter H_2SO_4 und Mangansuperoxydhydrat (KÄSWURM, *B.* 19, 745). — Grofse, glänzende Tafeln (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 120—121°.

Nitrobittermandelölgrün $C_{23}H_{25}N_3O_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$.
a. ***o-Nitrobittermandelölgrün.*** *B.* Bei langsamem Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge PbO_2 in eine Lösung von (1 Mol.) o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan in (3 Mol.) Schwefelsäure (von 50%). Man erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade und fällt dann die filtrirte Lösung mit NaCl. Der Niederschlag wird in heifsem Wasser gelöst, mit Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1890). — Kleine, rothgelbe, stark glänzende Krystalle (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Die neutralen Salze sind intensiv grün.
b. ***m-Nitrobittermandelölgrün.*** *B.* Beim Behandeln von m-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chloranil (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 802; vgl. *B.* 13, 672). — Die freie Base krystallisirt schwer. — Pikrat $C_{23}H_{23}N_3O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, grüne Nadeln (aus Alkohol oder Benzol).
c. ***p-Nitrobittermandelölgrün.*** *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid und 2 Mol. Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 800). Beim Erwärmen einer Lösung von p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$ in verdünnter Schwefelsäure mit Braunstein (O. FISCHER, *B.* 14, 2528). — Feine, gelbe, goldglänzende Prismen oder grofse, granatrothe Rosetten (aus Alkohol). Weniger löslich als Bittermandelölgrün. Giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, erst einen violetten Farbstoff und dann Tetramethyl-p-Leukanilin, welches durch Oxydation äufserst leicht wieder in den violetten Farbstoff übergeht. — Das Pikrat bildet feine, mikroskopische Nadeln.

Diphenyldiaminotriphenylcarbinol $C_{31}H_{26}N_2O = [NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *B.* Das Chlorid $C_{31}H_{25}N_2Cl$ dieses Alkohols entsteht beim Erhitzen von (1 Thl.) Diphenylamin mit Benzotrichlorid (oder Benzoylchlorid) und (½ Thl.) $ZnCl_2$ auf 100° (MELDOLA, *Soc.* 41, 192). $C_6H_5.CCl_3 + 2NH(C_6H_5)_2 = C_{31}H_{25}N_2Cl + 2HCl$. — Das Carbinol $C_{31}H_{26}N_2O$, aus einer alkoholischen Lösung des Chlorids durch NH_3 abgeschieden, ist amorph, leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2; löslich in kochendem Alkohol und Aceton.

Chlorid (**Diphenylamingrün**) $C_{31}H_{25}N_2Cl = [NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.CCl.C_6H_5$. *B.* Siehe das Carbinol $C_{31}H_{26}N_2O$ (MELDOLA). — Bronzefarbene Körner. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung färbt Seide und Wolle blaugrün.

Sulfonsäure $C_{31}H_{24}N_2SO_3 = NH(C_6H_5).C_6H_4.C(C_6H_5).C_6H_4.N.C_6H_4.SO_3H$ (C und N durch Bindungsstrich verbunden). *D.* Man erwärmt das Chlorid $C_{31}H_{25}N_2Cl$ oder das Carbinol $C_{31}H_{26}N_2O$ einige Minuten lang mit Vitriolöl im Wasserbade, bis eine Probe des Gemisches, auf Zusatz von Wasser, einen in kochender Sodalösung löslichen Niederschlag liefert (MELDOLA). Erwärmt man länger, so wird eine Disulfonsäure gebildet, die sich leicht in Wasser löst mit blaugrüner Farbe. — Dunkelgrüne Flocken. Das Natriumsalz färbt Wolle, in alkalischen Laugen, grün.

Phenyldiphenylpiperazincarbinol (**Diäthylendiaminotriphenylcarbinol**)
$C_{23}H_{22}N_2O = C_6H_4.N\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle N.C_6H_4$ (beide C_6H_4 verbunden mit $OH.C.C_6H_5$). *B.* Aus Diäthylendiphenyldiamin mit Benzotrichlorid (BISCHOFF, *B.* 22, 1781).

4-Triaminotriphenylcarbinol (p-Rosanilin) $C_{19}H_{19}N_3O = (NH_2.C_6H_4)_3.C.OH =$

NH_2 NH_2 OH C NH_2

B. Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und p-Toluidin mit Arsensäure (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 8, 192). I. $CH_3.C_6H_4.NH_2 + O_2 = CHO.C_6H_4.NH_2 + H_2O$. — II. $CHO.C_6H_4.NH_2 + 2C_6H_5.NH_2 = CH(C_6H_4.NH_2)_3 + H_2O$. — III. $CH(C_6H_4.NH_2)_3 + O = OH.CH(C_6H_4.NH_2)_3$. Beim Behandeln von Trinitrotriphenylcarbinol $[C_6H_4(NO_2)]_3.C.OH$ mit Zinkstaub und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 274). Beim Erhitzen von p-Nitrodiaminotriphenylmethan mit Eisenchlorür auf 170° (O. FISCHER, *B.* 15, 678). Beim Erhitzen von p-Nitrobenzylidenbromid $C_6H_4(NO_2).CHBr_2$ mit Anilin (J. ZIMMERMANN, A. MÜLLER, *B.* 17, 2936; 18, 997). Beim Erhitzen von Aurin $OH.C(C_6H_4.OH)_3$ mit wässerigem NH_3 auf 120° (DALE, SCHORLEMMER, *B.* 10, 1016, 1123). — Wird aus den Salzen, durch Natron, in amorphen Flocken gefällt, die sich rasch in Krystallblättchen umwandeln (R.). Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit HCl, in Anilin und p-Diaminobenzophenon $CO(C_6H_4.NH_2)_2$ (WICHELHAUS, *B.* 19, 110). Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 180—200°, in Anilin und p-Toluidin. Wird von salpetriger Säure in Aurin umgewandelt. Geht, beim Behanden mit Zinkstaub und Salzsäure, in p-Leukanilin $C_{19}H_{19}N_3$ über. Liefert, mit Glycerin, Vitriolöl und Pikrinsäure bei 150°, Trichinylmethan $CH(C_9H_6N)_3$. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, einen violettgrauen, aber keinen blauen Farbstoff. Aus p-Rosanilin, Aldehyd und koncentrirter HCl entstehen, in der Kälte, zwei Farbstoffe (s. Farbstoffe, Aldehydblau). — $C_{19}H_{18}N_3Cl = (NH_2.C_6H_4)_2.C{<}^{NH}_{C_6H_4} + HCl$. 100 Thle. Wasser lösen bei 9° 0,240 Thle. (R.). Elektrische Leitfähigkeit: MIOLATI, *B.* 26, 1789. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über p-Rosanilin entsteht die braunrothe Verbindung $C_{19}H_{21}N_3Cl_4$ (ROSENSTIEHL, *Bl.* [3] 9, 690). Raucht an der Luft; verliert leicht Salzsäure. — $C_{19}H_{21}N_3Br_4$ (R.).

Die Konstitution des Pararosanilins ergiebt sich aus jener des entsprechenden Triaminotriphenylmethans (s. Leukanilin). Der Zerfall des Pararosanilins (durch HCl) in p-Diaminobenzophenon $(NH_2.C_6H_4)_2CO$ beweist, dass mindestens zwei Aminogruppen in p-Stellung vorhanden sein müssen. Aus Bittermandelöl und Anilin entsteht p-Diaminotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$, das beide Aminogruppen in p-Stellung enthält. Aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin entsteht p-Nitrodiaminotriphenylmethan $C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_4.NH_2)_2$, das durch Reduktion in dasselbe Leukanilin übergeht, wie das p-Rosanilin. Demnach befinden sich alle drei Aminogruppen in p-Stellung.

Di-o-Chlor-p-Rosanilin $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O = (NH_2.C_6H_3Cl)_2.C(OH).C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° eines Gemisches aus 20,9 g p-Toluidin, 50 g o-Chlortoluidin und 106 g Arsensäurelösung (von 75%) (HEUMANN, HEIDLBERG, *B.* 19, 1989). Mit m- oder p-Chloranilin, anstatt o-Chloranilin, gelingt die Bildung eines isomeren Farbstoffes nicht. — Goldgrüne, krystallinische Masse. Löst sich in wenig HCl mit blaurother Farbe, die auf Zusatz von mehr HCl braungelb wird.

Tetramethylrosanilin $C_{23}H_{27}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_6H_4.NH_2$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Beim Behandeln des Acetylderivates von o-Tetramethylleukanilin $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ mit der theoretischen Menge verdünnter H_2SO_4 und etwas mehr als der theoretischen Menge PbO_2 (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1892). Man erwärmt auf dem Wasserbade, versetzt die filtrirte Lösung mit Natron und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um. — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 190—191°. Die Salze lösen sich mit blaugrüner Farbe in Wasser.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Das Acetylderivat dieser Base entsteht beim Behandeln von Tetramethylacetyl-p-Leukanilin mit PbO_2 (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* 16, 2904). Durch Kochen dieses Acetylderivates mit HCl erhält man salzsaures Tetramethylrosanilin. — Kleine Krystalle (aus Aether).

Pentamethylrosanilin (Methylanilinviolett) $C_{24}H_{29}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NH.CH_3).OH$. *B.* Bei der Oxydation von Dimethylanilin durch Kaliumchlorat und Kupfervitriol, durch Kupfernitrat und Kochsalz (HOFMANN, *B.* 6, 357) oder beim Erwärmen des-

selben mit Benzolsulfochlorid auf 100° (HASSENCAMP, *B.* 12, 1275). $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.SO_2Cl = C_{24}H_{28}N_3Cl + 2H_2O + C_6H_5.SH$. Hexamethyltriaminotriphenylmethan $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$ zerfällt, beim Schütteln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, glatt in Ameisenaldehyd und Methylviolett (E. u. O. FISCHER, *B.* 11, 2097). Das käufliche Methylviolett besteht aus Penta- und Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol $C_{25}H_{31}N_3O$, welche man durch Auskochen mit Ligroïn trennen kann (WICHELHAUS, *B.* 16, 2006; 19, 108). — Rothbraunes Pulver. Schmelzp.: 130° (WICHELHAUS). Schmilzt unter Wasser. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Aether, löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Geht, beim Erhitzen mit Schwefelammonium, in Pentamethylleukanilin über. Löst sich in HCl mit rothvioletter Farbe. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure, in Dimethylanilin und Trimethyldiaminobenzophenon $NH(CH_3).C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Löst sich leicht in Säuren; die Salze werden durch Natron, aber nicht durch Ammoniak zerlegt (HOFMANN). — Die Salze trocknen zu amorphen, messing- bis kupferfarbenen Massen ein (W.). Färbt gebeizte Stoffe intensiv violett. — $C_{24}H_{28}N_3.J$. Mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether (HOFMANN). — Pikrat $C_{24}H_{27}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem (H.).

Pentamethylacetrosanilinacetat $C_{28}H_{33}N_3O_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.N[CH_3, C_2H_3O])O.C_2H_3O$. B. Beim Behandeln von käuflichem Methylanilinviolett mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* 16, 2905). — Derbe Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 223—225°. Liefert mit Zinkstaub Pentamethylacetyl-p-Leukanilin.

Brompentamethylrosanilin $C_{24}H_{28}BrN_3O$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Brom auf 120° (BRANDENBURG, BRUNNER, *B.* 10, 1845; 11, 697). — $C_{24}H_{26}BrN_3.3HBr$. Dunkelblaue, kupferglänzende, zerfliefsliche Masse. Löslich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe.

Durch Behandeln von Rosanilin mit Methyljodid und Holzgeist werden violette Farbstoffe (HOFMANN's Violett) dargestellt, gebildet durch den Eintritt von Methylgruppen an die Stelle von Wasserstoff im Rosanilin. Die Farbstoffe haben eine verschiedene Nuance, je nachdem drei oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind (HOFMANN, *J.* 1863. 418). Dass sich auch ein Pentamethylrosanilin, auf diese Weise, wird erhalten lassen, kann keinem Zweifel unterliegen. Es ist indessen unzulässig, das käufliche HOFMANN'sche Violett mit dem Methylanilinviolett, ohne weiteres, zu identificiren, weil Letzteres sich vom Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ ableitet, das käufliche Rosanilin aber, zum gröfsten Theile, aus dem Körper $C_{20}H_{21}N_3O$ besteht und sich vom Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ ableitet. Wurde zur Fabrikation von HOFMANN's Violett ein p-rosanilinhaltiges Präparat verwendet, so enthält es natürlich Methylanilinviolett beigemengt (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 294; vgl. HOFMANN, *B.* 6, 362).

Hexamethyl-p-Rosanilin (krystallisirtes Methylviolett) $C_{25}H_{31}N_3O = OH.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. *B.* Das Jodid dieser Base entsteht, neben dem Jodmethylat derselben, beim Erhitzen von Methylanilinviolett mit Holzgeist und Methyljodid auf 115—120°. Aus der Lösung krystallisirt das Jodmethylat, während das Jodid gelöst bleibt (HOFMANN, *B.* 6, 363). Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Chloranil in 2 Thle. Dimethylanilin und längeres Erwärmen des Gemisches auf 60—70° (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *B.* 13, 212, 2100). Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, dann durch Natron zerlegt, die freie Base in HCl gelöst und durch NaCl das Hydrochlorid gefällt. Man reinigt die Base durch unvollständiges Ausfällen aus den Lösungen der Salze (WICHELHAUS, *B.* 16, 2005). Das Chlorid entsteht bei der Einwirkung von $COCl_2$ oder von Chlorameisensäuremethylester, in Gegenwart von $AlCl_3$, auf Dimethylanilin (HOFMANN, *B.* 18, 767; WICHELHAUS, *B.* 19, 109). — Röthlich-dunkelviolette, monokline Tafeln (GRÜNLING, *B.* 18, 1271). Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Nadeln, die an der Luft rasch verwittern. Schmelzp.: 195° (W.). Unlöslich in Wasser. Löslich in Aether, Aceton und Ligroïn, schwerer in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Die Salze krystallisiren sehr gut und färben blauviolett. Wird durch Kochen mit HCl in Dimethylanilin und Tetramethyldiaminobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ gespalten. Das Chlorid wird von wässerigem Schwefelammonium zu α-Hexamethylleukanilin $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$ reducirt. Absorbirt 4 Mol. Salzsäuregas unter Bildung der Verbindung $C_{25}H_{33}N_3Cl_4$ (ROSENSTIEHL, *Bl.* [3] 9, 123). — $C_{25}H_{30}N_3Cl$. Hexagonale Krystalle mit grünlich braunem Metallglanz (aus Wasser) (WODA, *B.* 18, 768; GRÜNLING, *B.* 19, 1271). — $(C_{25}H_{30}N_3Cl)_2.3PtCl_4$. Ziegelrother, krystallinischer Niederschlag (H., *B.* 18, 768). Wird von Wasser zersetzt. — $C_{25}H_{33}N_3Br_4$ (bei 100°) (R.). — $C_{25}H_{31}N_3O.2HJ$. Grüne Krystalle. Verliert bei 100° 1 Mol. Methyljodid und geht in das Jodid des Methylanilinvioletts $C_{24}H_{28}N_3J$ über. — Pikrat $C_{25}H_{29}N_3.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kupferrothglänzende Prismen, die im durchfallenden Lichte gelbgrün erscheinen.

Jodmethylat $C_{26}H_{34}N_3J_3 = C_{25}H_{31}N_3J_2.CH_3J$. *D.* Man erhitzt 3—4 Stunden lang 10 Thle. p-Rosanilin mit 12 Thln. Methyljodid und 20 Thln. Holzgeist auf 115° (HOFMANN, *B.* 6, 365). — Vgl. Hexamethylrosanilin (S. 1092).

Tetramethylphenyltriaminotriphenylcarbinol $C_{29}H_{31}N_3O = NH(C_6H_5).C_6H_4.C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Oxydation von Tetramethylphenyltriaminotriphenylmethan mit MnO_2 und H_2SO_4 (MICHAELIS, *A.* 274, 216). — $C_{29}H_{30}N_3.Cl$. Kantharidengrüne Krystallmasse.

Hexaphenylrosanilin $C_{55}H_{43}N_3O = OH.C[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$. *B.* Das Chlorid $C_{55}H_{42}NCl$ entsteht bei vierstündigem Erhitzen von salzsaurem Triphenylamin mit $COCl_2$ auf 180 bis 200° (HEYDRICH, *B.* 19, 758). — Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorids mit NH_3, so fällt das Hexaphenylrosanilin in harzigen Flocken aus. Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. — $C_{55}H_{42}NCl$. Tiefblaue, rothglänzende Masse.

Triphenylmethylrhodanid $C_{20}H_{15}NS = (C_6H_5)_3.C\,SCN$. *B.* Beim Verdampfen einer Lösung von Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3CBr$ in CS_2 mit einer alkoholischen Lösung von Rhodanammonium (ELBS, *B.* 17, 700). — Diamantglänzende Prismen (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 137°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Malachitgrünsulfonsäure (Helvetiagrün) $C_{23}H_{25}N_2O.SO_3H$. *D.* Man erwärmt gelinde die Base $C_{23}H_{26}N_2O$ des Malachitgrüns mit überschüssiger, rauch. Schwefelsäure, bis eine Probe des Gemisches, durch überschüssiges Natron, nicht mehr gefällt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Soda und dampft ein. Es scheidet sich das Natriumsalz der Monosulfonsäure aus (DÖBNER, *A.* 217, 258). — Grüne Nadeln mit rothbraunem Reflex. Die Salze sind meist schwer löslich. — Das Natriumsalz bildet fast farblose, silberglänzende Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwieriger in kaltem. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Verliert bei 180° $2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Farblose Nadeln. Wird bei 100° dunkelgrün, ohne Wasser abzugeben.

Bis-Triphenylmethylsulfon $C_{38}H_{30}SO_2 = [(C_6H_5)_3C]_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Bis-1¹,1¹-Dibromtolylsulfon $\begin{matrix}CHBr_2.C_6H_4\\CHBr_2.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!SO_2$ und Benzol (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 506). — Schmelzp.: 68°. In jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich bei 0° in rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Hexanitroderivates.

3. Diphenyltolylcarbinol, Methophenyldiphenylmethanol $C_{20}H_{18}O = CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Diphenyltolylmethan $C_{20}H_{18}$ mit CrO_3 und Essigsäure (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 283). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Triaminodiphenyltolylcarbinol (Rosanilin) $C_{20}H_{21}N_3O = [C_6H_4(NH_2)]_2.C[C_6H_3(NH_2).CH_3].OH$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe oben, links mit NH_2, rechts mit NH_2 und CH_3, verbunden über C(OH) mit einem dritten Ring unten mit NH_2] (E. u. O. FISCHER, *B.* 13, 2207). *B.* Die technische Darstellung der Rosanilinsalze geschieht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, p- und o-Toluidin. $C_6H_7N + 2C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{21}N_3O + 2H_2O$. Aus reinem o-Toluidin und Anilin kann kein salzsaures Rosanilin (Fuchsin) dargestellt werden (O. u. E. FISCHER; ROSENSTIEHL, *B.* 13, 2205). Als Oxydationsmittel sind die verschiedensten Stoffe vorgeschlagen worden: Zinnchlorid (VERGUIN, *J.* 1860, 720), Quecksilbernitrat (GERBER-KELLER, J. 1860, 720) u. a. Am bequemsten hat sich die Anwendung der Arsensäure erwiesen (MEDLOCK; GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1860, 721). Bei der Oxydation eines Gemenges von 6,5 Thln. Anilin und 3,5 Thln. 1,3-4-Xylidin mit 16 Thln. Arsensäure (von 75° B.) (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 340). — *D.* Man erhitzt, in einer Retorte, rohes Anilin mit syrupdicker Arsensäure auf 120—140°. Dabei destillirt mit den Wasserdämpfen

ein Theil der Basen unzersetzt über. Den Rückstand löst man in verdünnter Salzsäure und fällt, durch Kochsalz, salzsaures Rosanilin. Alle Arsensäure bleibt an Natron gebunden in Lösung und kann daraus durch Zusatz von Kalk und Kreide gefällt werden. Aufser dem salzsauren Salze kommt auch zuweilen das essigsaure Rosanilin als Fuchsin im Handel vor. Um ein arsenfreies Fuchsin herzustellen, sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Depouilly und Lauth (*J.* 1860, 721) erhitzen Anilinöle (d. h. Anilin mit Toluidin gemengt) mit Anilinnitrat; Coupier (*J.* 1869, 1162) behandelt Anilinöl mit Nitrotoluol (das Nitrobenzol enthält), Salzsäure und kleinen Mengen von metallischem Eisen. Coupier's Verfahren, zweckmäjsig modificirt, durch Weglassung von Salzsäure und Eisen, hat sich technisch bewährt (Brüning, *B.* 6, 25). Man verwendet, als Zusatz, kleine Mengen Eisenchlorür oder vanadinsaures Ammoniak. Bei der Oxydation durch Nitrobenzol wirkt dieses nur durch seinen Sauerstoffgehalt: es wird hierbei das Nitrobenzol zu Benzol reducirt. Ebenso wirken Chlornitrobenzol, p-Nitrotoluol u. s. w. (M. Lange. *B.* 18, 1919). Verwendet man Dinitroxylol, so entweicht gleichzeitig Methylchlorid.

Für Versuche im Kleinen (Vorlesungsversuche) eignet sich am besten das Erhitzen der Anilinöle mit festem Sublimat. Nach Field (*D.* 1865, 177, 410) soll man 2 Thle. Anilinöl mit 1 Thl. Jod gelinde erhitzen und dann das Produkt in Alkohol lösen.

Die Fuchsinbildung wurde zuerst von Natanson (*A.* 98, 297) 1856 beobachtet, gelegentlich der Einwirkung von Aethylenchlorid auf Anilin: dann von Hofmann (*J.* 1858, 351) bei der Einwirkung von CCl_4 auf Anilin. Früher schon (*A.* 47, 72), 1843, theilte Hofmann mit, dass Anlilin beim Erwärmen mit etwas rauchender Salpetersäure sich erst blau und dann scharlachroth färbe.

In der Technik werden Anilinöle oxydirt, d. h. Gemenge von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Es bildet sich dabei vorzugsweise das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Sehr wahrscheinlich sind aber demselben kleine Mengen p-Rosanilin $C_{19}H_{19}N_3O$ und vielleicht auch der Base $C_{21}H_{23}N_3O$ beigemengt (O. u. E. Fischer, *A.* 194, 276; *B.* 13, 2206).

Trennung des Rosanilins vom Pararosanilin: Girard, de Laire, Monnet, *Bl.* 37, 186. Pararosanilin ist eine stärkere Base als Rosanilin (Monnet).

Die Konstitution des Rosanilins ergiebt sich aus der Analogie seiner Eigenschaften mit denen des Pararosanilins. Da zu seiner Bildung o- und p-Toluidin erforderlich sind, muss eine Aminogruppe zum CH_3 in o-Stellung sein und eine andere Aminogruppe zum C.OH in p-Stellung sich befinden, da ja das Methyl des p-Toluidins der Oxydation unterliegt und in C.OH übergeht. Durch Oxydation eines Gemisches von o-Toluidin und Anilin lässt sich kein Rosanilin erzeugen; dies gelingt nur in Gegenwart von p-Toluidin (O. u. E. Fischer, *B.* 13, 2205).

Die im Folgenden zu beschreibenden Salze und Derivate sind sämmtlich mit Handelswaare angestellt und beziehen sich daher im Allgemeinen auf das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Es bleibt in den meisten Fällen dahingestellt, ob die analysirten Präparate wirklich homogen waren.

Rosanilin und Rosanilinsalze: Hofmann, *J.* 1862, 347. — Das freie Rosanilin krystallisirt in farblosen Nadeln oder Tafeln. Absorptionsspektrum: Hartley, *Soc.* 51, 165. Es ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol. Liefert bei der Destillation Anilin und Ammoniak (Hofmann, *A.* 132, 163). Verbindet sich mit 1—3 Molekülen einer einbasischen Säure. Die einsäurigen Salze sind sehr beständig; sie sind im durchfallenden Lichte roth und besitzen einen grünen Metallglanz. Ihre alkoholischen Lösungen sind intensiv carmoisinroth gefärbt. Sie färben Wolle und Seide direkt (1 Thl. Fuchsin vermag 200 Thle. Wolle dunkelrosa zu färben). Für das Färben von Baumwolle bedarf es eines Beizmittels (Oelbeize, Gerbstoff, Thonerdesalze), und beim Baumwollendruck mischt man den Farbstoff mit Albumin (oder Caseïn). — Die dreisäurigen Salze sind braungelb, löslicher in Wasser und Alkohol als die einsäurigen. Sie zersetzen sich bei 100° und durch Wasser. Das blausaure Salz verhält sich wie eine Base. Reines p-Rosanilin zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit HCl, in o-Toluidin und p-Diaminobenzophenon $CO(C_6H_4.NH_2)_2$ (Wichelhaus, *B.* 19, 110). Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Wasser auf 235° werden Phenol, NH_3, eine bei 176° schmelzende Base $C_{20}H_{20}N_2O_2$, die in rothen Nadeln krystallisirt und ein öliges Platindoppelsalz liefert, und eine Säure $C_{20}H_{19}NO_3$ gebildet. Die Säure krystallisirt ebenfalls in rothen Nadeln und löst sich in Alkohol und in siedendem Wasser (Liebermann, *B.* 5, 144). Steigert man die Hitze auf 270°, so zerfällt das Rosanilin in HN_3, Phenol, Dioxybenzophenon $[C_6H_4(OH)]_2.CO$ (Liebermann, *B.* 6, 951; 11, 1435), Diaminohomobenzophenon $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$ und Aminooxyhomobenzophenon $OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (Liebermann, *B.* 16, 1927). Beim Erhitzen von Rosanilin mit salzsäurehaltigem Wasser auf 240° tritt Zerlegung in Anilin, Toluidin und Harze ein (L., *B.* 5, 146). Liefert,

bei der Reduktion mit Schwefelammonium, Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$. Setzt sich, beim Erhitzen mit Anilin, um in NH_3 und Triphenylrosanilin (Unterschied von Pararosanilin). Beim Erhitzen von Rosanilin mit Chlor-2,4-Dinitrobenzol auf 180—200° entsteht das Chlorid $C_{20}H_{19}[C_6H_3(NO_2)_2]N_3Cl$ (?), das einen blauen Farbstoff bildet. Es gelingt, auf diese Weise nur eine Dinitrophenylgruppe in das Molekül des Rosanilins einzuführen (NÖLTING, *Bl.* 37, 390). — $C_{20}H_{20}N_3.Cl + 4H_2O$ (WEIGLE, *Ph. Ch.* 11, 229). Rhombische, metallgrünglänzende Tafeln. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 169. Schwer löslich in Wasser, löslicher in Alkohol. — $(C_{20}H_{20}N_3.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{20}H_{19}N_3.3HCl$. Braune Nadeln. Liefert, beim Behandeln mit Wasser, das Salz $C_{20}H_{20}N_3Cl$. — $(C_{20}H_{20}N_3Cl.2HCl)_2.3PtCl_4$. — $C_{20}H_{20}N_3Br$. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $(C_{20}H_{19}N_3)_2.H_2SO_4$ (bei 130°). Metallisch-grüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Acetat $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Dicke, grüne, später braunwerdende Krystalle. In Wasser und Alkohol leichter löslich als das salzsaure Salz. — Oxalat $(C_{20}H_{19}N_3)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. — Pikrat $C_{20}H_{19}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. In Wasser sehr schwer lösliche, rothe Nadeln. — Das Tannat ist völlig unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Essigsäure. Carminfarben (KOPP, *J.* 1862, 694).

Verbindung mit Phenol $C_{20}H_{21}N_3O + C_6H_6O$ (DYSON, *Soc.* 43, 470).

Hydrocyanrosanilin $C_{20}H_{20}N_3.CN$. *D.* Siehe p-Rosanilin (H. MÜLLER, *Z.* 1866, 2). — Wird aus den Salzen, durch NH_3, als Krystallpulver gefällt; aus alkoholischer Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Giebt weder Blausäure, noch Rosanilinreaktionen. — Das salzsaure Salz bildet grofse (monokline?) Krystalle; leicht löslich in Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist leicht löslich und harzig. — Das Pikrat ist ein gelber, flockiger Niederschlag.

Tetrabromrosanilin $C_{20}H_{17}Br_4N_3O$ (?). *D.* Durch Fällen eines Rosanilinsalzes mit Brom (CARO, GRAEBE, *A.* 179, 203). — Die freie Base krystallisirt aus Benzol in Säulen; sie ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Die Salze sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit violetter Farbe.

Methylirte Rosaniline: GIRARD, HOFMANN, *B.* 2, 440.

Monomethylrosanilinsalze entstehen bei der Oxydation von Monomethylanilin (LAUTH, *Réper. chim. appl.* 3, 345 (1861); *Bl.* 7, 363 (1867)].

Trimethylrosanilin $C_{23}H_{27}N_3O = C_{20}H_{18}(CH_3)_3N_3O$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Rosanilinsalz mit 2 Thln. Methyljodid, 8 Thln. Holzgeist und 1 Thl. KOH (HOFMANN, *N. Handw. d. Chem.* 1, 624). Beim Erhitzen eines Gemenges von Mono- und Dimethylanilin mit $CuCl_2$; Rosanilin und Jodgrün setzen sich, in alkoholischer Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur um unter Bildung von Trimethylrosanilin (GIRARD, WILLM, *Bl.* 25, 200). — Das Jodid $C_{23}H_{26}N_3J$ krystallisirt; löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. — Das salzsaure Salz $C_{23}H_{27}N_3Cl_2$ kommt im Handel als HOFMANN's Violett vor. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 172.

Tetramethylrosanilin $C_{24}H_{29}N_3O$. *B.* Das Jodid $C_{24}H_{28}N_3J$ wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodgrün, im Grofsen, gewonnen. Es entsteht auch aus dem Jodgrün durch Erhitzen auf 120—150°. — Lange, dünne, blauviolette Nadeln. Aeufserst löslich in Alkohol.

Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}N_3O$. *D.* Das Jodid (Jodgrün) wird durch Erhitzen von 1 Thl. Fuchsin mit 2 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Methyljodid auf 100° dargestellt. Das Produkt wird mit heifsem Wasser behandelt, die ungelösten violetten Farbstoffe abfiltrirt und die Lösung mit Soda genau neutralisirt und dann mit Kochsalz gesättigt. Hierdurch wird der Rest an Beimengungen abgeschieden und aus der Lösung wird nun, durch Pikrinsäure, das Pikrat des Pentamethylrosanilins — käufliches Jodgrün — gefällt.

Aus der Lösung des Chlorids wird, durch koncentrirte Kalilauge, ein chlorhaltiges, bräunliches Harz abgeschieden, das sich in reinem Wasser leicht löst und erst an Silberoxyd alles Chlor abgiebt. Das so dargestellte freie Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}N_3O$ ist in reinem Wasser sehr leicht löslich und wird daraus nur durch sehr koncentrirte Kalilauge als farbloses Harz gefällt. Es löst sich in verdünnter, kalter Salzsäure zur farblosen Flüssigkeit ($C_{25}H_{31}N_3O.2HCl$?), die erst beim Erwärmen (unter Bildung von $C_{25}H_{31}N_3Cl_2$) grün wird (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 2351). — Das Chlorid trocknet im Vakuum zu einer grünen, durchsichtigen, glasartigen Masse ein. — $C_{25}H_{33}N_3O.Cl_2.ZnCl_2$. Schön krystallisirtes, käufliches „Methylgrün". Verliert, erst bei längerem Stehen im Vakuum, 1 Mol. Wasser. Löslich in Wasser. Die grüne Lösung wird auf Zusatz von Säuren gelbbraun (APPENZELLER, *B.* 6, 965). — $C_{25}H_{31}N_3Cl_2.PtCl_4$. Brauner, nicht krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_{25}H_{31}N_3J_2$ +

H_2O. Grüne, metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert, beim Erwärmen, Methyljodid und bildet $C_{24}H_{28}N_3J$. — Pikrat $C_{25}H_{29}N_3 . 2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbgrüne, kupferglänzende Prismen (aus Alkohol). Völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Das käufliche Jodgrün ist offenbar eine Heptamethylverbindung (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* 16, 2910). Entfernt man aus dem käuflichen Jodgrün das Zink durch Soda, übersättigt die zinkfreie Lösung mit HCl, dampft ein und erhitzt den Rückstand auf 110°, so hinterbleibt Pentamethyl-p-Rosanilin, aus welchem durch Reduktion Pentamethyl-p-Leukanilin (Schmelzp.: 173°) hervorgeht.

Absorptionsspektrum des Jodgrüns $C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_5.2CH_3J$: HARTLEY, *Soc.* 51, 175.

Hexamethylrosanilin $C_{26}H_{33}N_3O = C_{20}H_{15}(CH_3)_6N_3O$. *B.* Das Jodid wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodgrün erhalten; es bildet sich auch beim Erhitzen von Pentamethylrosanilinjodid mit Methyljodid oder bei mehrstündigem Erhitzen des Jodids mit Holzgeist, im Rohr, auf 100°. $2C_{25}H_{31}N_3J_2 = C_{26}H_{34}N_3J_3 + C_{24}H_{28}N_3J$. — *D.* Man erhitzt 5 Thle. Rosanilin mit 6 Thln. Methyljodid und 10 Thln. Holzgeist 3—4 Stunden lang auf 115° (HOFMANN, *B.* 6, 364). — Braungrüne, metallisch schillernde, lange Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol mit violetter Farbe. Verliert bei 150—160° langsam 2 Mol. Methyljodid. Aus der alkoholischen Lösung wird, durch Pikrinsäure, Tetramethylrosanilinsalz $C_{24}H_{27}N_3 . C_6H_3(NO_2)_3O$ gefällt. — Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium, in Tetramethylleukanilin über.

Triäthylrosanilin $C_{26}H_{33}N_3O = [C_6H_4.NH(C_2H_5)]_2.C(OH)[C_6H_3(NH.C_2H_5).CH_3]$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Rosanilin mit 1 Thl. Aethyljodid, 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. KOH (HOFMANN). — Die freie Base entwickelt bei der Destillation Aethylanilin (HOFMANN, *A.* 132, 163). — Das Chlorid und Acetat werden zum Färben benutzt (HOFMANN's Violett). — $C_{26}H_{33}N_3.J_2$. Grünglänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit violetter Farbe. Hat einen mehr röthlichen Ton und ist etwas weniger löslich als das entsprechende Trimethylrosanilinsalz.

Teträthylrosanilinjodid $C_{28}H_{36}N_3J$. *D.* Durch Behandeln von Triäthylrosanilin mit Aethyljodid (HOFMANN, J. 1863, 419). — Wird, aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser harzartig gefällt.

Monophenylrosanilin $C_{26}H_{25}N_3O = C_{20}H_{20}(C_6H_5)N_3O$. *B.* Entsteht als erstes Produkt bei der Einwirkung von Anilin auf Rosanilin (HOFMANN, *N. Handw.* 1, 626). — Die Salze werden als Violet impérial rouge in der Färberei angewandt. Sie bilden meist bronzeglänzende Krystalle, welche sich in Alkohol und Essigsäure mit violettrother Farbe lösen.

Diphenylrosanilin $C_{32}H_{29}N_3O = C_{20}H_{19}(C_6H_5)_2N_3O$. *B.* Entsteht durch weitere Einwirkung von Anilin auf Rosanilin (HOFMANN). — Die Salze (Violet impérial bleu) haben eine blauviolette Farbe.

Triphenylrosanilin (Anilinblau) $C_{38}H_{33}N_3O = [NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_5$. *B.* Die Salze dieser Base (bleu de Lyon, bleu de Paris) entstehen beim Erhitzen von Rosanilinsalzen mit überschüssigem Anilin (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1862, 696). Beim Erhitzen von rohem (ditolylaminhaltigem) Diphenylamin mit C_2Cl_6 (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1867, 963). Beim Behandeln eines Gemenges von Diphenylamin und o-Toluidin mit Brom (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 10, 1847). $2NH(C_6H_5)_2 + 2NH_2(C_7H_7) + 6Br = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + NH_3 + 6HBr$. — *D.* Man erhitzt am besten Rosanilinsalze von organischen Säuren (Essigsäure, Benzoësäure) mit Anilin. Die freie Base erhält man durch Eingiefsen der Lösung eines Salzes in alkoholischem Ammoniak in Wasser (HOFMANN, *J.* 1863, 417). — Kaum krystallinisch. Färbt sich beim Waschen und Trocknen bläulich. Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der trockenen Destillation Diphenylamin.

Salze: HOFMANN, *A.* 132, 162. — $C_{38}H_{32}N_3Cl$. Bläulichbraune Krystallkörner, die bei 100° rein braun werden. Völlig unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich mit blauer Farbe, in Alkohol. — $(C_{38}H_{31}N_3)_2.H_2SO_4$. In Alkohol weniger löslich als das salzsaure Salz.

Trichlortriphenylrosanilin $C_{38}H_{30}Cl_3N_3O = (C_6H_4Cl.NH.C_6H_4)_2.C(OH)C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_4Cl$. a. ***o-Chlorderivat.*** *B.* Beim Erhitzen von 10 g Rosanilin mit 100 g o-Chloranilin und 1,2 g Benzoësäure (HEUMANN, HEIDLBERG, *B.* 19, 1992). Man behandelt das Produkt mit HCl, löst das gebildete Hydrochlorid in Alkohol, fällt es durch HCl aus und zerlegt es durch NH_3. — Rother, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt Seide blauviolett.

b. ***m-Chlorderivat.*** *B.* Aus Rosanilin, m-Chloranilin und Benzoësäure (HEUMANN, HEIDLBERG). — Gleicht dem o-Chlorderivat. Färbt Seide blauviolett.

c. ***p-Chlorderivat.*** *B.* Aus Rosanilin, p-Chloranilin und Benzoësäure (Heumann. Heidlberg). — Färbt Seide blauviolett.

Anilinblausulfonsäuren: Bulk, *B.* 5, 417. 1. **Monosulfonsäure** $C_{38}H_{30}N_8.SO_3H$. *D.* Durch 5—6stündiges Erwärmen von salzsaurem Rosanilin mit Vitriolöl auf 30°. — Dunkelblaue Masse, die zu metallglänzenden Körnern eintrocknet. Unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Salze sind wenig gefärbt. Erwärmt man sie aber mit Säuren (selbst Essigsäure), so wird die stark färbende Säure abgeschieden. Geht, beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 100°, in farblose Triphenylleukanilinsulfonsäure über. — $Na.C_{38}H_{30}N_3SO_3$. Grauschwarz, amorph. Leicht löslich in heifsem Wasser mit blauer Farbe. Bildet das käufliche (wasserlösliche) Alkaliblau oder Nicholsonblau (die Salze des Triphenylrosanilins sind in Wasser unlöslich und lösen sich nur in Alkohol).

2. Die **Disulfonsäure** erhält man beim Erwärmen von 1 Thl. salzsaurem Triphenylrosanilin mit 5—6 Thln. Schwefelsäure auf 60°. — Die Salze sind in Wasser löslicher als jene der Monosulfonsäure. Das in kaltem Wasser leicht lösliche Ammoniumsalz (auch das Natriumsalz) bildet das käufliche, wasserlösliche Blau.

3. **Trisulfonsäure** entsteht neben der Disulfonsäure. Giefst man das Produkt der Einwirkung in Wasser, so wird die Disulfonsäure niedergeschlagen, während die Trisulfonsäure gelöst bleibt. Sie kann durch Sättigen der Lösung mit NaCl in feinen Flocken gefällt werden. — Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

4. **Tetrasulfonsäure.** *B.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylrosanilin. — *D.* 1 Thl. Anilinblau wird mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 140° erhitzt. — Metallglänzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Schwefelammonium, auf 100°, entsteht Triphenylleukanilintetrasulfonsäure. — $Pb_2.C_{38}H_{27}N_3S_4O_{12}$ (bei 100°).

Tribenzylrosanilinjodmethylat $C_{42}H_{40}N_3J = C_{20}H_{16}(C_6H_5.CH_2)_3N_3.CH_3J$. *B.* Beim Behandeln von Rosanilin mit einer Mischung von Benzylchlorid, Methyljodid und Holzgeist (Hofmann, *B.* 6, 263). — Metallisch-grünglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas löslicher in heifsem.

p-Tritolylrosanilin $C_{41}H_{39}N_3O = [(NH.C_6H_4.CH_3).C_6H_4]_2.C(OH)[C_6H_3(NH.C_6H_4.CH_3).CH_3]$. *B.* Durch Erhitzen von Rosanilinacetat mit 2 Thln. p-Toluidin (Hofmann, *A.* 132, 290). $C_{20}H_{21}N_3O + 3C_7H_7.NH_2 = C_{41}H_{39}N_3O + 3NH_3$. — Die Salze sind meist löslicher als jene des Triphenylrosanilins. Bei der Destillation liefern sie Phenyltolylamin. — $C_{41}H_{38}N_3Cl$ (bei 100°). Kleine, blaue Krystalle, unlöslich in Wasser.

Acetylrosanilin $C_{22}H_{21}N_3O = C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Acetamid auf 180° (Beckerhinn, *J.* 1870, 768). — Röthlichbraun. Unlöslich in Wasser, Aether und Alkalien; löslich mit rother Farbe in Alkohol, $CHCl_3$ und CS_2. — $C_{21}H_{21}N_3O.HCl$. Dunkelblau, metallglänzend. Löst sich mit violetter Farbe in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt.

Tetracetylrosanilin $C_{28}H_{29}N_3O_5 = [(NH.C_2H_3O).C_6H_4]_2.C(C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O].C.C_2H_3O_2$. *B.* Aus Rosanilin und Essigsäureanhydrid; beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Triacetylleukanilin (Renouf, *B.* 16, 1303). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 153—155°. Liefert, beim Kochen mit HCl, Rosanilin.

Rosanilin und Aldehyde: Schiff, *A.* 140, 101.

Triäthylidendirosanilin $C_{46}H_{45}N_7O_3 = (C_{20}H_{16}N_3)_2(CH:CH_3)_3.HNO_3$. *B.* Durch Versetzen von Rosanilinnitrat mit Aldehyd und Salzsäure (Lauth, Willm, *Wagner's Jahrb. d. Technol.* 1862, 565). — Blauer Farbstoff, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, aber unlöslich in Salzlösungen.

Das aus Fuchsin darstellbare, schwefelhaltige Aldehydgrün ist bei den Farbstoffen beschrieben.

Valerylidenrosanilin $C_{25}H_{27}N_3 = C_{20}H_{17}N_3.C_5H_{10}$. *B.* Beim Behandeln einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Rosanilinsalzen mit Isovaleraldehyd entstehen Salze des Valerylidenrosanilins (Schiff, *Z.* 1867, 176). — Einsäurige Base. Die Salze sind unlöslich in Wasser, Aether und in verdünnten Säuren. Leicht löslich mit violettblauer Farbe in Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol und Aethyljodid entsteht ein Monoäthylderivat.

Oenanthylidenrosanilin $C_{27}H_{31}N_3 = C_{20}H_{17}N_3.C_7H_{14}$. *D.* Aus Rosanilinsalzen, schwefliger Säure und Oenanthol (Schiff, *Z.* 1867, 176). — Verhält sich ganz wie das Valerylidenderivat. — $C_{27}H_{31}N_3.2HCl.PtCl_4$. Gelb. — $C_{27}H_{31}N_3.HAsO_3$. Kupferroth.

Triönanthylidendirosanilin $C_{61}H_{74}N_6 = (C_{20}H_{16}N_3)_2(C_7H_{14})_3$. *B.* Das Acetat entsteht beim Zusammenreiben von Rosanilinacetat mit Oenanthol (Schiff). — $C_{61}H_{74}N_6$.

$2HCl.PtCl_4$. Schmutzig gelbbrauner, krystallinisch-flockiger Niederschlag. — $C_{61}H_{74}N_6.4HCl.2PtCl_4$. — $C_{61}H_{74}N_6.H_3AsO_4$. — Acetat $C_{61}H_{74}N_6(C_2H_4O_2)_2$. Kupferglänzende Masse; unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol mit tief violettblauer Farbe.

4. Phenylditolylcarbinol $C_{21}H_{20}O$.

Triaminophenylditolylcarbinol $C_{21}H_{23}N_3O = [NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2.C(OH).C_6H_4.NH_2$. *D.* Durch Oxydation von Triaminophenylditolylmethan (O. Fischer, *B.* 15, 679). — Die Salze haben einen mehr blauen Ton als Fuchsin.

Ein ***isomeres (?) Triaminophenylditolylcarbinol (Toluolroth)*** entsteht bei der Oxydation eines Gemenges von 1 Thl. p-Toluidin und 2 Thln. o-Toluidin mit Arsensäure (Rosenstiehl, Gerber, *A. ch.* [6] 2, 348; vgl. Coupier, *Bull. soc. ind. de Mulhouse* [1866] 36, 259).

5. Triphenylpseudobutylalkohol $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_3C[C(CH_3)_2].OH$.

B. Aus Acetonchloroform, Benzol und $AlCl_3$. S. den Alkohol $C_{16}H_{17}ClO$ (Willgerodt, Genieser, *J. pr.* [2] 37, 368). — Gelbliche Flüssigkeit. Siedet bei etwa 260°.

6. p-Trixylylpseudobutylalkohol $C_{28}H_{34}O = [C_6H_3(CH_3)_2]_3[C(CH_3)_2]C(OH)$.

B. Aus Acetonchloroform, p-Xylol und $AlCl_3$. S. den Alkohol $C_{16}H_{17}ClO$ (Willgerodt, Genieser, *J. pr.* [2] 37, 370). — Oel. Siedet oberhalb 300°.

I. Alkohole $C_nH_{2n-24}O$.

Alkohole $C_{20}H_{16}O$.

Triphenylvinylalkohol $(C_6H_5)_2.C:C(C_6H_5).OH$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, wenn $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Benzol, Chloral und CS_2 eingetragen wird, man dann Wasser zusetzt und das ausgeschiedene Produkt destillirt (Biltz, *B.* 26, 1957). — Monokline, seideglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Benzophenon. Mit Natriumäthylat entstehen Benzoësäure und Diphenylmethan.

Hydrophenolphtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O = C_6H_4\langle{CH(C_6H_4Cl) \atop CH(OH)}\rangle C_6H_3Cl$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dichlorphenylanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O$ (s. u.) mit mit Natriumamalgam (Baeyer, *A.* 202, 97). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 56°. Oxydirt sich an der Luft sehr leicht zu Dichlorphenylanthranol. Leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$, CS_2; schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

K. Alkohole $C_nH_{2n-26}O$.

1. Phenylanthranol $C_{20}H_{14}O = C_6H_4\langle{C(C_6H_5) \atop C(OH)}\rangle C_6H_4$.

B. Beim Auflösen von (1 Thl.) o-Triphenylmethancarbonsäure $(C_2H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ in 3 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (Baeyer, *A.* 202, 55). Der Niederschlag wird mit kalter Sodalösung gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 141—144°. Zersetzt sich, zum gröfsten Theil, bei der Destillation. Mit gelber Farbe löslich in heifsem Alkohol, Ligroïn, Aceton. Sehr leicht löslich in Aether mit stark grüngelber Fluorescenz. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnten, ätzenden, kohlensauren Alkalien. Giebt, beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure, Phenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_2$. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Phenylanthracen und beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 170° Phenylanthracenhydrür $C_{20}H_{16}$.

Acetat $C_{22}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{13}$. *D.* Durch Erhitzen von Phenylanthranol mit Essigsäureanhydrid auf 140° (Baeyer). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165 bis 166°. Löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton mit blauer Fluorescenz.

Dichlorphenylanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O = C_6H_4\langle{C(C_6H_4Cl) \atop C(OH)}\rangle C_6H_3Cl$. *B.* Durch Kochen von Phenolphtalideïnchlorid $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3Cl}\rangle C(OH).C_6H_4Cl$ mit Zinkstaub und Essigsäure (Baeyer, *A.* 202, 95). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Sehr schwer löslich in Alkohol; ziemlich leicht in Aceton und Aether mit blaugrüner Fluorescenz.

leicht in Benzol und CS_2. Geht durch Oxydationsmittel in Phenolphtalideïnchlorid über und durch Natriumamalgam in Hydrophtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O$. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt, das durch Feuchtigkeit sehr rasch in HBr und Phenolphtalideïnchlorid zerfällt.

Tetramethyldiaminophenylanthranol s. Säure $C_{20}H_{16}O_3$.

2. Methylphenylanthranol $C_{21}H_{16}O = CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ \dot{C}(OH)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Methyltriphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit Vitriolöl auf 100° (HEMILIAN, *B.* 16, 2365). Man fällt die Lösung mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol um. — Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 130° dunkelbraun und schmilzt bei 156—157°. Löslich in Aether, siedendem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in kochenden. Liefert, mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig, Methylphenyloxanthranol $C_{21}H_{16}O_2$. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylphenylanthracen $C_{21}H_{16}$ gebildet.

L. Alkohole $C_nH_{2n-28}O$.

Alkohol $C_{23}H_{18}O$.

Alkohol $C_{33}H_{33}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_{10}H_6.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Versetzen von Viktoriablau B $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{N}H(C_6H_5)Cl\end{matrix}$ (siehe Basen $C_nH_{2n-25}N_3$) mit Soda (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* 22, 1890). — Ziegelroth, amorph. Schmelzp.: 95°. — Pikrat $C_{33}H_{33}N_3O.C_6H_3N_3O_7$. Dunkelblauer, flockiger Niederschlag.

Alkohol $C_{34}H_{35}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_{10}H_6.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Viktoriablau IV R $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{N}(CH_3)(C_6H_5)Cl\end{matrix}$ (s. Base $C_{23}H_{21}N_3$) mit Soda (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* 22, 1892). — Ziegelrothe Flocken. Schmelzp.: 77°. Schwer löslich in Benzol, reichlich in Alkohol. — Pikrat $C_{34}H_{35}N_3O.C_6H_3N_3O_7$. Dunkelviolette bis dunkelblaue Nadeln.

M. Alkohole $C_nH_{2n-30}O$.

1. Alkohol $C_{22}H_{14}O = \begin{matrix}C_{10}H_6.CH\\ \dot{C}_{10}H_6.\dot{C}.OH\end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Dinaphtylenglykol $C_{22}H_{12}(OH)_2$, beim Behandeln von β-Naphtol mit $CHCl_3$ und wenig Alkali; bei 2—3stündigem Kochen des Chlor- oder Bromhydrins des Dinaphtylenglykols mit Essigsäure (von 8° B.) und überschüssigem Zinkstaub (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 188). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 260°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, fast unlöslich in CS_2. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure, ein in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Nitrat.

Acetat $C_{24}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{22}H_{13}$. *D.* Man kocht den Alkohol mit einem Gemisch gleicher Gewichtstheile Acetylchlorid und Essigsäure (ROUSSEAU). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 280°. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in kochendem Benzol.

2. Diphenylbenzhydrol, Diphenophenylmethanol $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH.OH$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylketon $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$ mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* 7, 1189). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 151°. In Alkohol und Benzol äufserst leicht löslich (W.). Bei 15° lösen $CHCl_3$ und Aceton 10%, Aether und Benzol 5%, CS_2 3%, Alkohol 1,25% und Ligroïn 0,5% (ADAM, *Bl.* 47, 688).

3. β-Benzpinakolinalkohol, Tetraphenyläthanol $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2.CH.C(C_6H_5)_2.OH$. *B.* Man erhitzt β-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ mit Zinkäthyl drei Tage lang auf 130—140° und zerlegt das Produkt durch Wasser (DELACRE, *Privatmitth.*). — Monokline (CESARO) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. CrO_3 (+ Essigsäure) oxydirt zu β-Benzpinakolin. Alkoholisches Kali spaltet in Benzaldehyd und Triphenylmethan. Mit Essigsäureanhydrid (oder mit Acetylchlorid) entsteht bei 200° Tetraphenyläthylen.

Acetat $C_{28}H_{24}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{21}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzpinakolinalkohols und Acetylchlorid, in Gegenwart von Aether (DELACRE). — Krystalle. Schmelzpunkt: 131°.

N. Alkohol $C_nH_{2n-34}O$ bis $C_nH_{2n-40}O$.

1. Phenyldi-α-Naphtylmethanol $C_{27}H_{20}O = (\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2.C(C_6H_5).OH$. *B.* Beim Kochen des Pinakolins $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit alkoholischem Kali (Elbs, *J. pr.* [2] 35, 506). — Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aether und Aceton. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenyldinaphtylmethan $C_{27}H_{20}$.

2. α-Dypnopinalkohol $C_{32}H_{28}O = \begin{matrix} CH_2.C(C_6H_5).:CH.C(OH).C_6H_5 \\ \dot{C}H_2.C(C_6H_5):CH.\dot{C}H.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei viertägigem Erhitzen auf 100° von 4,6-α-Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ mit 11 g $Zn(C_2H_5)_2$ (Delacre, *Privatmitth.*). — Trimetrische (Franck) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Wird von Acetylchlorid in α-Dypnopinakolen $C_{32}H_{26}$ umgewandelt.

γ-Dypnopinalkohol. *B.* Aus γ-Dypnopinakolin und $Zn(C_2H_5)_2$, wie bei α-Dypnopinalkohol (Delacre). — Trikline (Franck) Krystalle. Schmelzp.: 128—129°. Liefert, beim Kochen für sich, oder beim Behandeln mit Acetylchlorid, 1,3,5-Triphenylbenzol.

3. Trinaphtylcarbinol, Trinaphtylmethanol $C_{31}H_{22}O = (C_{10}H_7)_3.C.OH$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und $C(NO_2)Cl_3$ mit Aluminiumchlorid und Kochen des Produktes mit Wasser (Elbs, *B.* 16, 1275). Das meiste unangegriffene Naphtalin wird durch Destillation mit Wasser entfernt; den Rest entfernt man durch Behandeln des Rückstandes mit Alkohol. Das hierbei Ungelöste wird in warmem Chloroform gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. — Bräunlichgelbes Krystallpulver (aus Aceton). Backt bei etwa 180° zusammen und ist bei 278° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, schwer in Aether und Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn.

XIV. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Im Nachfolgenden sind nur solche Alkohole (Glykole) zusammengestellt, welche zwei Hydroxylgruppen in der Seitenkette enthalten. Diejenigen (alkoholartigen) Körper, in welchen blos ein Hydroxyl vorhanden, das andere Sauerstoffatom aber ganz an Kohlenstoff oder an Kohlenstoff und Sauerstoff u. s. w. gebunden ist, sind bei den Ketonen (als Oxyketone z. B. $CH_2(OH).CO.C_6H_5$), Chinonen u. s. w. abgehandelt. Die beiden Hydroxyle können in einer oder in zwei Seitenketten vorkommen.

A. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

I. Alkohole $C_8H_{10}O_2$.

1. ***o-Tolylenalkohol (Phtalalkohol, 1,2-Phendimethylol)*** $o\text{-}C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *B.* Beim Behandeln einer kochenden Lösung von Phtalylchlorid $C_6H_4(CO.Cl)_2$ in Eisessig mit Natriumamalgam (Hessert, *B.* 12, 646). Beim Kochen von $1^1,2^1$-Dibrom-o-Xylol mit Sodalösung (Baeyer, Perkin, *B.* 17, 124) oder (8—10 Stunden lang) mit 30 Thln. einer Lösung von (1 Mol.) Potasche (Colson, *A. ch.* [6] 6, 106). — Tafeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 64,2—64,8°; der sublimirte oder aus Wasser krystallisirte Phtalalkohol schmilzt bei 62,5° (Colson). Löst sich bei 18° in 4 Thln. trockenen Aethers; viel leichter löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol. Wird von kaltem Vitriolöl, unter vorübergehender Rothfärbung, rasch verharzt. Lässt man hierbei die Temperatur nicht über 70° steigen, so resultirt ein Syrup $C_{16}H_{18}O_3$, der nicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Bei Anwendung von 20 Thln. Vitriolöl auf 1 Thl. o-Tolylenalkohol entsteht ein amorpher, unlöslicher, sehr beständiger Körper $(C_8H_8O)_x$ (?), offenbar identisch mit dem Körper, der durch Erhitzen von $1^1,2^1$-Dibromxylol mit Wasser auf 200° erhalten wird (Hjelt, *B.* 19, 1539; vgl. Grimaux, *A.* 155, 343). Wird von Salpetersäure zu Phtalid $C_8H_6O_2$ von $KMnO_4$ zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Absorbirt leicht Salzsäuregas unter Bildung von $1^1,2^1$-Dichlorxylol $C_6H_4(CH_2.Cl)_2$.

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2.OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von $1^1,2^1$-Dibrom-o-Xylol mit alkoholischer Kalilösung (Leser, *B.* 17, 1825). — Flüssig. Siedep.: 247—249° bei 720 mm.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 37°. Destillirbar (Hessert).

Tetrachlorxylylenoxyd $C_8H_4Cl_4O = C_6Cl_4<\substack{CH_2\\CH_2}>O$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 230° von 7,7 g Tetrachlorphtalsäure mit 3,5 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 2 g rothem Phosphor (GRAEBE, *A.* 238, 331). — Lange Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Benzol oder Eisessig. Unlöslich in kochenden Alkalien.

o-Xylylensulfid $C_8H_8S = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>S$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von $1^1,2^1$-Dibrom-o-Xylol mit einer wässerigen Lösung von K_2S (LESER, *B.* 17, 1824). Das Produkt wird mit Wasser überdestillirt. — Nicht unzersetzt siedendes, nach Merkaptan riechendes Oel, das etwas über 0° zu grofsen Krystallen erstarrt. Verharzt rasch beim Aufbewahren. — $2C_8H_8S + HgCl_2$. Lange Nadeln (HJELT, *B.* 22, 2904).

Jodmethylat $C_8H_8S.CH_3J$. Blättchen. Schmelzp.: 154—155° (HJELT).

2. ***m-Tolylenalkohol, 1,3-Phendimethylol*** m-$C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *B.* Beim Kochen von $1^1,3^1$-Dibrom-m-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ mit 30 Thln. Wasser und (1 Mol.) K_2CO_3 (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 112). — Krystallinisch. Schmelzp.: 46—47°; spec. Gew. (flüssig) = 1,161 bei 18°; 1,135 bei 53°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Aether. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure.

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2.OC_2H_5)_2$. *B.* Aus $1^1,3^1$-Dibromxylol und alkoholischem Kali (KIPPING, *Soc.* 53, 46). — Bleibt bei 0° flüssig. Siedep.: 246—247° bei 712 mm.

m-Xylylensulfid $C_8H_8S = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>S$. *B.* Aus $1^1,3^1$-Dibrom-m-Xylol und K_2S (HJELT, *B.* 22, 2905). — Amorph.

3. ***p-Tolylenalkohol (p-Xylylenalkohol, 1,4-Phendimethylol)*** p-$C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von $1^1,4^1$-Dichlor-p-Xylol $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). Beim Behandeln von Terephtalaldehyd $C_6H_4(CHO)_2$ mit koncentrirter Natronlauge (W. LÖW, *A.* 231, 374). — Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich leicht mit Wasserstoffsäuren. Wird von Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure oxydirt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_2.OH).C_6H_4.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von $1^1,4^1$-Dichlor-p Xylol mit sehr koncentrirtem alkoholischen Kali auf 100° (GRIMAUX, *Bl.* 16, 193). — Flüssig. Siedep.: 250—252°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure $1^1,4^1$-Dichlor-p-Xylol. Mit PCl_5 entstehen $CH_2Cl.C_6H_4.OC_2H_5$, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ und ein Körper [$C_6H_4(CH_2Cl)_2$?], aus welchem, durch Wasser, Terephtalaldehyd entsteht (COLSON, *Bl.* 42, 153).

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2.C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus $1^1,4^1$-Dichlor-p-Xylol, Kaliumacetat und Alkohol bei 150° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). — Blätter. Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Kondensationsprodukte n-(C_8H_8O). *B* Beim Erhitzen von $1^1,4^1$-Dichlor-p-Xylol mit Wasser auf 200° oder beim Destilliren desselben mit sehr koncentrirter, wässeriger Kalilauge (GRIMAUX). — Gelb, amorph, unlöslich, schmilzt gegen 300°.

4. ***Styrolenalkohol (Phenylglykol, Phenäthyldiol)*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Man kocht 1 Thl. Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ mit 1/2 Thl. Kaliumcarbonat und 2 Thln. Wasser 3—4 Tage lang am Kühler und schüttelt mit Aether aus (ZINCKE, *A.* 216, 293). Krystallisirt (aus einem Gemenge von Ligroïn und Benzol) in feinen Nadeln. Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 272—274° (i. D.) bei 755 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwer in Ligroïn. Geht, beim Kochen mit Schwefelsäure von 15%, in das Pinakolin C_8H_8O über. Mit einer Schwefelsäure von 20% entsteht α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und mit Schwefelsäure von 65% der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzaldehyd oxydirt. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) entstehen Benzoylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ und Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.CO_2H$.

Aether (Pinakolin) $C_8H_8O = C_6H_5.\overset{O}{CH.CH_2}$ oder $C_{16}H_{16}O_2$ (?). *B.* Beim Kochen von Styrolenalkohol mit wässeriger Schwefelsäure (von 16%) (ZINCKE, *A.* 216, 298). Man kocht 15—20 Minuten lang, lässt erkalten, schüttelt mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung. Aus dem Rückstande entfernt man, durch $NaHSO_3$, α-Toluylsäurealdehyd und destillirt das Ungelöste mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die über $CaCl_2$ entwässerte ätherische Lösung abdestillirt und der Rückstand in luftverdünntem Raume destillirt. — Dickes, gelbliches Oel. Siedep.: 260° bei 50 mm. Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. Geht beim Kochen

mit Schwefelsäure (von 20%) oder mit koncentrirter Salzsäure oder Benzoylchlorid in α-Toluylaldehyd über. Schwefelsäure von 65% erzeugt den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Mit PBr_5 entsteht Styrolbromid. Benzoësäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein, aber mit Benzoësäure entsteht Styrolendibenzoat $C_6H_5.C_2H_3(C_7H_5O_2)_2$. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 150° nicht angegriffen. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$. *B.* Bei 10—12stündigem Kochen von 5 Thln. Styrolbromid mit 4 Thln. Kaliumacetat und 8 Thln. Eisessig (ZINCKE). — *D.* Man kocht Styrolenalkohol mit Essigsäureanhydrid (Z.). — Dickes, geruchlosfs Oel. Siedep.: 183—185° bei 25 mm; 274° (i. D.) bei 755 mm. Wenig löslich in Wasser.

p-Bromphenylglykol $C_8H_9BrO_2 = C_6H_4Br.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Bei zehntägigem Kochen von (1 Mol.) p-Bromstyroldibromid $C_6H_4Br.CHBr.CH_2Br$ mit (1 Mol.) Potasche, gelöst in (5 Thln.) Wasser (SCHRAMM, *B.* 24, 1335). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol.

Distyrolsulfid $C_{16}H_{16}S = (C_8H_8)_2S$. *B.* Entsteht, neben $NH_4.SCN$, beim Erhitzen von Styrolrhodanid mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100° (NAGEL). — Feine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°.

Verbindung $C_8H_8S = C_6H_5.\overset{S}{CH.CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von 1[1],1[2]-Dibromäthylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ mit alkoholischem KSH auf 125° (SPRING, MARSENILLE, *Bl.* [2] 7, 14). Man wäscht das Produkt mit heifser Kalilauge. — Durchdringend riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,0988 bei 16°. Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Styrolrhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_5.CH(SCN).CH_2.SCN$. *B.* Beim Digeriren von Styrolbromid mit Rhodankalium und Alkohol (NAGEL, *A.* 216, 324). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Toluol, weniger in Ligroïn. Wenig löslich in siedendem Wasser. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium, Distyrolsulfid. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 110°, NH_3 und H_2S. Oxydationsmittel erzeugen Benzoësäure.

Verbindung mit Benzol $C_{10}H_8N_2S_2.C_6H_6$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 62° (NAGEL). Zersetzt sich an der Luft.

p-Nitrostyrolrhodanid $C_{10}H_7N_3S_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH(SCN).CH_2.SCN$. *B.* Beim Behandeln von Styrolrhodanid mit rauchender Salpetersäure (NAGEL). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Verbindet sich nicht mit Benzol. Liefert, bei der Oxydation, p-Nitrobenzoësäure.

2. Alkohole $C_9H_{12}O_2$.

1. ***Methylphenyläthylenglykole, Phenpropyldiol (1[1], 1[2])*** $CH_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$. a. ***α-Alkohol.*** *B.* Beim Kochen von Phenylpropylenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ mit Kaliumacetat und Zerlegen des gebildeten Diacetates durch Kochen mit alkoholischem Kali (ZINCKE, *B.* 17, 709). Man destillirt die alkalische Lösung mit Wasser (um gebildetes Bromallylbenzol $C_6H_4.C_3H_4Br$ zu entfernen) und schüttelt dann den Rückstand mit Aether aus. — Scheidet sich, beim Verdunsten der Lösungen, meistens ölförmig ab. Krystallisirt in grofsen Tafeln beim Verdunsten einer Lösung in Aether und Ligroïn an der Luft. Schmelzp.: 52—53°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, wenig löslich in Ligroïn.

b. ***β-Alkohol.*** *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von Phenylpropylenbromid mit einer Potaschelösung (1:6) (ZINCKE, *B.* 17, 710). Das gebildete Bromallylbenzol wird zunächst durch Destillation mit Wasser entfernt und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. — Monokline, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Lösungsmilteln, aber doch viel schwerer als der α-Alkohol.

2. ***Pseudocumenylalkohol, Methylphen-2,4-Dimethylol*** $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 2[1],4[1]-Dibrom-, 2,4-Trimethylphen mit Sodalösung (HJELT, GADD, *B.* 19, 867). — Schmelzp.: 77,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird von Chromsäuregemisch in a-Methylisophtalsäure übergeführt.

3. ***Mesitylenglykol, Methylphen-3,5-Dimethylol*** $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. des Mesitylenderivates $CH_3.C_6H_3(CH_2Cl)_2$ mit 30 Thln. Wasser und $PbCO_3$ (ROBINET, COLSON, *Bl.* 40, 110). — Syrup. Siedep.: 190° bei 20 mm. Siedet nicht unzersetzt bei 280° bei 750 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in 2½ Thln. Aether.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_{10}O_2(C_2H_3O)_2$. *D.* Aus dem Chlorid $CH_3.C_6H_3(CH_2Cl)_2$ mit Eisessig und Silberacetat (ROBINET, COLSON, *Bl.* 40, 111). — Flüssig. Siedep.: 244° bei 120 mm; spec. Gew. = 1,12 bei 20°.

Brommesitylenglykol $C_9H_{11}BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br(CH_2.OH)_2$. *B.* Durch Kochen von $1^1,4^1$-Tribrommesitylen $CH_3.C_6H_2Br(CH_2Br)_2$ mit H_2O und $PbCO_3$ (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 99). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 121°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in 25—30 Thln. kochenden Wassers; schwerer löslich in Aether, viel leichter in Alkohol.

3. Alkohole $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***Phenylbutylenglykol, Phenbutyldiol*** ($1^1,4^1$) $C_6H_5.CH(OH).C_2H_4.CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Benzoylpropionaldehyd $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CHO$ mit Natriumamalgam (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 476). Man nimmt die Reduktion in Gegenwart von wässerigem Alkohol vor. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit HCl neutralisirt und das abgeschiedene Oel mit heifsem Wasser gewaschen und dann in $CHCl_3$ gelöst. Aus Benzoylpropylalkohol und Natriumamalgam (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 890). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 75° (M., P.). Siedep.: 200° (B.). Fast unlöslich in siedendem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in Benzol. Wird von CrO_3 zu Benzoylpropionaldehyd oxydirt.

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Aus Phenylbutylenglykol und Acetylchlorid (BURCKER). — Gelbbrauner Syrup, der, in dünnen Schichten getrocknet, blätterig erstarrt. Löslich in $CHCl_3$.

2. ***p-Bis-α-Oxyäthylbenzol*** $C_6H_4[CH(OH).CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Diacetylbenzol mit Natriumamalgam im CO_2-Strom (INGLE, *B.* 27, 2527). — Oel.

4. Alkohole $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***ω-Phenylpentamethylenglykol, Phenpentyldiol*** ($1^1,5^1$) $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Benzoylbutylalkohol $C_6H_5.CO.C_4H_8.OH$ mit Natriumamalgam (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 311). — Dickes Oel, das im Exsiccator erstarrt und bei 54° schmilzt. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich bei der Destillation.

2. ***Phen-1^3-Methobutyldiol*** ($1^1,1^2$), ***Isopropylphenyläthylenglykol*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd mit alkoholischem Kali oder mit Natriumamalgam (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 390). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 81—82°; Siedep.: 286—287°.

Diacetat $C_{15}H_{20}O_4 = C_{11}H_{14}(O.C_2H_3O)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 295 bis 297° (S., F.).

B. Alkohole $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Oxyketon $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ s. Ketone $C_nH_{2n-8}O$.

2. o-Cumaralkohol $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.OH$.

Glyko-o-Cumaralkohol $C_{15}H_{20}O_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CH_4.OH + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Glykocumaraldehyd mit Natriumamalgam (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1962). — Feine Nadeln (aus Wasser). Wird bei 106—108° wasserfrei und schmilzt bei 119°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

3. Dioxyhexahydrobiphenyl (m-Chinit) $C_{12}H_{16}O_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(OH).CH_2\\CH(OH).CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_5$.

B. Durch Reduktion von 5-Phenylcyclohexandion (1,3) mit Alkohol und Natrium (KNÖVENAGEL, *B.* 27, 2341). — Schmelzp.: 157°.

C. Alkohole $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Acenaphtylenglykol $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH.OH\\CH.OH\end{matrix}\right.$.

B. Das Monoacetat entsteht beim Kochen von 2 g Acenaphtylenbromid mit 2 g KOH und 7—8 ccm Eisessig (EWAN, COHEN, *Soc.* 55, 578). Man kocht das Monoacetat 2—3 Stunden lang mit alkoholischem Kali. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 204—205°. Wenig löslich in Holzgeist und heifsem Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu Naphtalinsäure oxydirt. Mit Natriumäthylat und CH_3J entsteht bei

150° ein Körper $C_{12}H_8O = C_{10}H_6\langle{}^{CH_2}_{CO}$ (?), der in Nadeln krystallisirt und bei 119 bis 119,5° schmilzt.

Monoacetat $C_{14}H_{12}O_3 = OH.C_{12}H_8.OC_2H_3O$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—122,5° (EWAN, COHEN, *Soc.* 55, 579). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = C_{12}H_8(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus dem Monoacetat und Essigsäureanhydrid (E., C.). — Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 130°.

2. Alkohole, Diphenyläthandiol $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$.

1. ***Hydrobenzoïn.*** *B.* Beim Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholischer Salzsäure und Zink (ZININ, *A.* 123, 125); entsteht, neben Benzylalkohol und Isohydrobenzoïn, beim Behandeln von Bittermandelöl mit Natriumamalgam (FITTIG, AMMANN, *A.* 168, 67). Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetylchlorid entsteht nur Hydrobenzoïnacetat (PAAL, *B.* 16, 636). Wendet man Benzoylchlorid, statt Acetylchlorid, an, so erhält man wesentlich Isohydrobenzoïnbenzoat, neben Hydrobenzoïnbenzoat (PAAL, *B.* 17, 909). Beim Behandeln von Benzoïn $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ mit alkoholischem Kali (ZININ, *Z.* 1866, 343) oder mit Natriumamalgam (GRIMAUX, *B.* 2, 281). Aus Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ und Natriumamalgam (FORST, ZINCKE). Stilbenbromid giebt, beim Behandeln mit Silberacetat, Essigester von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 254; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 345; 160, 177). — *D.* Je 10 g Benzoïn werden mit 100—120 g Alkohol (von 40—50%) gelinde erwärmt und mit kleinen Stücken 4 procentigen Natriumamalgams versetzt, bis alles Benzoïn gelöst ist. Das freiwerdende Natron wird von Zeit zu Zeit nahezu mit H_2SO_4 abgestumpft. Dann verdunstet man den meisten Alkohol und fällt die Flüssigkeit mit Wasser. Hierdurch wird Hydrobenzoïn gefällt, während alle Benzoësäure in Lösung bleibt. Das rohe Hydrobenzoïn nimmt man in Alkohol auf, filtrirt vom ungelösten Benzoïnpinakon $C_{28}H_{26}O_4$ ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Das gefällte Hydrobenzoïn wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt; in den Mutterlaugen bleibt eine kleine Menge Isohydrobenzoïn (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 151). — Atlasglänzende Blättchen (aus Essigsäure oder wässerigem Alkohol); monokline Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 134° (FORST, ZINCKE); 138° (PAAL, *B.* 16, 637). Siedet oberhalb 300°. Löslich in 400 Thln. Wasser bei 15° und in 80 Thln. siedenden Wassers (FITTIG, AMMANN). Leicht löslich in heifsem Alkohol. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure erst in Benzoïn und dann in Benzil über. Mit Chromsäuregemisch entsteht Benzaldehyd (ZINCKE, *A.* 198, 121). Liefert, bei der Behandlung mit PCl_5, zwei (α- und β-) Stilbenchloride $C_{14}H_{12}Cl_2$, mit PCl_3 aber nur α-Chlorid und mit PBr_5 nur ein Bromid $C_{14}H_{12}Br_2$. Brom erzeugt Benzil und Stilbenbromid. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{12}O$ und Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2CH.COH$.

Anhydrid $C_{28}H_{24}O_2 = \frac{C_6H_5.CH.O.CH.C_6H_5}{C_6H_5.CH.O.CH.C_6H_5}$. *D.* Man kocht je 10 g Hydrobenzoïn mit 200 g 20 procentiger Schwefelsäure ½ Stunde lang am Kühler, giebt dann Wasser hinzu und destillirt den Diphenylacetaldehyd ab. Den Rückstand zieht man mit Aether aus, entwässert die ätherische Lösung durch $CaCl_2$ und destillirt dann den Aether ab. Der Rückstand wird aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt (BREUER, ZINCKE; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 160, 186). Beim Verreiben gleicher Thle. Hydrobenzoïn und P_2O_5 (AUWERS, *B.* 24, 1782). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 131—132°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig und in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen auf 250—270°, in Bittermandelöl und Stilben. $2C_{14}H_{12}O = 2C_7H_6O + C_{14}H_{12}$. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, die Körper $(C_{15}H_{13}O_2)_x$, $C_{28}H_{22}O_3$ und Benzoësäure. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor auf 200° zu Bibenzyl und einem flüchtigen Oel reducirt, das von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt wird. Schwefelsäure (von 20%) wirkt erst bei 200—210° auf Hydrobenzoïnanhydrid ein und bildet Diphenylacetaldehyd. Leichter wirkt Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) ein und erzeugt, bei 160—170°, Diphenylacetaldehyd, α-Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ und harzige Nebenprodukte. Beim Kochen des Anhydrids mit Benzoylchlorid entsteht α-Stilbenchlorid; ebenso wirkt PCl_5. Mit Essigsäure vereinigt sich das Anhydrid schon bei 160—170° zu Hydrobenzoïndiacetat, während Essigsäureanhydrid erst bei 230—240° einwirkt und dann, neben Hydrobenzoïndiacetat, noch Stilben und Bittermandelöl liefert.

Monacetat $C_{16}H_{16}O_2 = OH.C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Essigsäure auf 180° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 160, 190). — Lange Nadeln (aus

wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 84° (FORST, ZINCKE). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Stilbenbromid mit Silberacetat; beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (FITTIG, AMMANN; FORST, ZINCKE; vgl. SCHWANERT, LIMPRICHT). Beim Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl und Acetylchlorid mit Zinkstaub (PAAL, *B.* 15, 1818; 16, 636). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Nicht leicht löslich in kaltem Alkohol; löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Liefert mit PCl_5 α-Stilbenchlorid.

m-Dichlorhydrobenzoïn $C_{14}H_{12}Cl_2O_2 = C_6H_4Cl.CH(OH).CH(OH).C_6H_4Cl$. *B.* Aus m-Dichlorbenzil mit Natriumamalgam (KLIMONT, *Dissert.*). — Lange, feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Dinitrohydrobenzoïndiacetat $C_{18}H_{16}N_2O_8 = C_6H_4(NO_2).CH(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2).C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus p-Dinitrostilbenbromid $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.C_6H_4(NO_2)$ und alkoholischem Kaliumacetat bei 160° (ELBS, BAUER, *J. pr.* [2] 34, 345). — Kleine, undeutliche Krystalle. Bräunt sich bei 210° und schmilzt gegen 340°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther.

Carbonat $C_{15}H_{12}O_3 = CO_3.C_{14}H_{12}$. *B.* Beim Uebergiefsen der Natriumverbindung des Hydrobenzoïns (dargestellt durch längeres Erwärmen einer Benzollösung von Hydrobenzoïn mit Natriumamalgam) mit Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* 226, 81). — Lange, spiefsige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch alkoholisches Kali leicht verseift.

Verbindung $C_{30}H_{28}N_2O_4 = C_{14}H_{12}O_2(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Hydrobenzoïn mit (2 Mol.) o-Tolylcarbonimid (AUWERS, *B.* 24, 1779). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233—234°.

Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$. *B.* Entsteht, neben dem Körper $(C_{15}H_{13}O_2)_x$ und Benzoësäure, beim Eintragen von CrO_3 in eine kochende Lösung von 1 g Hydrobenzoïnanhydrid in 20—30 ccm Eisessig (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 169). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst der Körper $C_{28}H_{22}O_3$ aus. — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154,5 bis 155°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, bei längerem Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, einen bei 97—98° schmelzenden Körper, der aus Alkohol in grofsen Tafeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° werden Bibenzil und der Körper $C_{15}H_{13}O_2$ gebildet.

Verbindung $(C_{15}H_{13}O_2)_X$. *B.* Bei der Oxydation von Hydrobenzoïnanhydrid mit CrO_3 und Essigsäure; beim Erhitzen des Körpers $C_{28}H_{20}O_3$ mit HJ und Phosphor auf 200° (BREUER, ZINCKE). — Breite Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Benzophenon.

2. ***Isohydrobenzoïn*** $C_{14}H_{12}(OH)_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrobenzoïn, bei der Behandlung von Bittermandelöl mit Natriumamalgam, in gröfserer Menge namentlich dann, wenn das Amalgam auf ein (am Kühler) erhitztes Gemisch von Bittermandelöl und Wasser einwirkt. Bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von Alkohol entsteht mehr Hydrobenzoïn als Isohydrobenzoïn, und zwar um so mehr, je stärker der Alkohol ist (FITTIG, AMMANN, *A.* 168, 70). Isohydrobenzoïndibenzoat entsteht, neben weniger Hydrobenzoïndibenzoat, beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Benzoylchlorid mit Zinkstaub (PAAL, *B.* 17, 909). Stilbenbromid und Silberacetat liefern das Monoacetat des Isohydrobenzoïns und die Diacetate von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn; aus Stilbenbromid, Kaliumacetat und Eisessig erhält man Isohydrobenzoïndiacetat, neben Stilben und einer sehr kleinen Menge Hydrobenzoïndiacetat (Stilbenbromid, Alkohol und Kaliumacetat liefern nur Stilben und Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$) (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 262). — *D.* Stilbenbromid, gelöst in der dreifachen Menge Eisessig, wird mit (dem $1^1/_2$fachen der theoretischen Menge) Kaliumacetat 10—12 Stunden lang am Kühler gekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man ab (auf dem Filter bleiben KBr, Stilben und Stilbenbromid), wäscht den Niederschlag mit Eisessig und destillirt aus den Filtraten die meiste Essigsäure ab. Den Rest sättigt man mit Alkali, zieht durch Aether das gebildete Isohydrobenzoïndiacetat aus und zerlegt es durch Kochen mit alkoholischem Kali. Das freie Isohydrobenzoïn krystallisirt man aus Wasser um (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 154). — Krystallisirt wasserfrei aus Alkohol, Aether oder verdünnter Essigsäure; aus Aether werden monokline Prismen erhalten. Aus heifsem Wasser werden kleine, wasserhaltige Krystalle erhalten, die bei 95—96° schmelzen, jedoch sehr rasch das Wasser verlieren und dann undurch-

sichtig werden. Die wasserfreien Krystalle schmelzen bei 119,5°; man erhält sie stets bei anhaltendem Kochen der wässerigen Lösung oder bei starkem Eindampfen derselben. 1 Thl. löst sich in 526 Thln. Wasser bei 15° und in 820 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol leichter als Hydrobenzoïn. Auch in Essigsäure (von 30—50%) ist Isohydrobenzoïn leichter löslich als Hydrobenzoïn (F., Z.). Verhält sich bei der Oxydation (mit CrO_3 oder HNO_3) wie Hydrobenzoïn. Giebt mit PCl_3 oder PCl_5 nur α-Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$; mit PBr_5 entsteht Stilbenbromid. Brom erzeugt Benzil und Stilbenbromid. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{12}O$ und Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$; es wird aber mehr Anhydrid und weniger Aldehyd erhalten, als aus Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid werden Isohydrobenzoïn-, Mono- und Dibenzoat gebildet und daneben Hydrobenzoïndibenzoat. Es kann also Isohydrobenzoïn zum Theil in Hydrobenzoïn umgewandelt werden (Forst, Zincke).

Anhydrid $C_{28}H_{24}O_2 = \frac{C_6H_5.CH.O.CH.C_6H_5}{C_6H_5.\dot{C}H.O.\dot{C}H.C_6H_5}$. Aus Isohydrobenzoïn und P_2O_5. — Gypsähnliche, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 101—102,5° (Breuer, Zincke, *A.* 198, 160). In Alkohol leichter löslich als Hydrobenzoïnanhydrid. Verhält sich bei starkem Erhitzen, gegen HCl, Benzoylchlorid, Jodwasserstoffsäure und Phosphor, sowie gegen CrO_3 und Essigsäure ganz wie Hydrobenzoïnanhydrid. Mit PCl_5 entsteht aber, aufser α-Stilbenchlorid, viel eines chlorhaltigen Körpers $C_{28}H_{23}ClO$. Verbindet sich nicht mit Essigsäureanhydrid bei 160—170° und fast gar nicht mit Essigsäure bei 250°; dafür wirken Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid auf Isohydrobenzoïnanhydrid ganz wie auf Hydrobenzoïnanhydrid.

Monacetat $C_{16}H_{16}O_3 = OH.C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)$. *B.* Entsteht in grofser Menge bei der Einwirkung von Kaliumacetat oder Silberacetat auf Stilbenbromid (Forst, Zincke, *A.* 182, 282). — Gleicht der isomeren Hydrobenzoïnverbindung, krystallisirt aber in dickeren, kürzeren Nadeln und schmilzt bei 87—88°.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Durch Behandeln von Isohydrobenzoïn mit Acetylchlorid (Fittig, Ammann); aus dem Monoacetat mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid (Forst, Zincke). — Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Löst man die Blättchen in kaltem Alkohol und lässt die Lösung langsam verdunsten, so krystallisiren rhombische Prismen, welche das erste Mal bei 117—118°, dann aber bei 105—106° schmelzen (F., Z.). Beide Formen sind leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Acetochlorid $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)Cl$ (?). *B.* Beim Behandeln von Isohydrobenzoïn mit Acetylchlorid (Forst, Zincke). — Limpricht und Schwanert (*A.* 162, 182) geben diesem Körper die Formel $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)_2$.

Carbonat $C_{15}H_{12}O_3 = CO_3.C_{14}H_{12}$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Chlorameisensäureester mit Natriumamalgam (W. Wallach, *J. pr.* [2] 25, 263).

$$2C_7H_6O + 2Na + 2CClO_2.C_2H_5 = \frac{C_6H_5.CH.O.CO_2.C_2H_5}{C_6H_5.\dot{C}H.O.CO_2.C_2H_5} + 2NaCl = CO_2 + (C_2H_5)_2O +$$

$CO_3.C_{14}H_{12} + 2NaCl$. Entsteht auch beim Uebergiefsen der Natriumverbindung des Isohydrobenzoïns mit Chlorameisensäureäthylester (Wallach, *A.* 226, 80). — Monokline Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether oder CS_2, leicht löslich in heifsem Alkohol oder Aether und in kaltem Benzol. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert. Beim Erwärmen mit PCl_3 entsteht α-Stilbenchlorid.

Verbindung $C_{30}H_{28}N_2O_4 = C_{14}H_{12}O_2(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Isohydrobenzoïn mit (2 Mol.) o-Tolylcarbonimid (Auwers, *B.* 24, 1779). — Nädelchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 163°.

Verbindung $C_{28}H_{23}ClO$ (?). *B.* Entsteht, neben α-Stilbenchlorid, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Isohydrobenzoïn (Breuer, Zincke, *A.* 198, 167). — Harzig; wandelt sich nur sehr langsam in Warzen um. Schmelzp.: 149—150°.

Stilbensulfid $C_{14}H_{12}S$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von Benzylsulfid $(C_7H_7)_2S$ (Barbier, *J.* 1876, 421). — Nadeln. Schmelzp.: 168—169°. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu unbeständigen rothen Nadeln und mit Dinitroanthrachinon (von Fritzsche) zu hellgelben, rhombischen Lamellen.

3. ***Isomeres Isohydrobenzoïn.*** Scheidet sich aus beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Isohydrobenzoïn mit Natriumamalgam (M. Wallach, *A.* 226, 80). — Grofse, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt das erste Mal bei 145° und nach dem Umkrystallisiren konstant bei 124—125°. Verhält sich gegen Essigsäureanhydrid wie Isohydrobenzoïn. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in Isohydrobenzoïn um.

4. ***Diphenyläthylenglykol*** $(C_6H_5)_2.C(OH).CH_2.OH$. **Nitrit** $(C_6H_5)_2.C(OH).CH_2.ONO$ s. Diphenyläthan Bd. II, S. 231.

3. Acetophenonpinakon, Diphenyldimethyläthandiol $C_{16}H_{18}O_2 = \frac{C_6H_5.C(OH).CH_3}{C_6H_5.C(OH).CH_3}$.

B. Beim Behandeln einer Lösung von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ in verdünntem Weingeist mit Natriumamalgam (EMMERLING, ENGLER, *B.* 4, 147; 6, 1005; BUCHKA, *B.* 10, 1714). — Lange Spiefse oder kurze Prismen. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Kochen, vollständig beim Erhitzen im Rohr auf 280—300°, in Acetophenon und Methylphenylcarbinol (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 641). $[C_6H_5.C(OH).CH_3]_2 = C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.CH(C_6H_5).OH$. Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° in Wasser und das Pinakon $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ zerlegt. Mit Acetylchlorid entsteht ein öliger, chlorhaltiger Körper; mit Essigsäureanhydrid (bei 180—200°) der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$.

4. Methyl-p-Tolylpinakon $C_{18}H_{22}O_2 = \frac{CH_3.C_6H_4.C(OH).CH_3}{CH_3.C_6H_4.C(OH).CH_3}$.

B. Durch Reduktion einer Lösung von (1 Vol.) Methyl-p-Tolylketon in (10 Vol.) Alkohol (von 70%) mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 403). — Hexagonale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Sublimirbar. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

5. Alkohole $C_{20}H_{26}O_2$.

1. ***Propylphenonpinakon*** $\frac{C_6H_5.C(OH).C_3H_7}{C_6H_5.C(OH).C_3H_7}$. *B.* Beim Behandeln von Normalpropylphenylketon (gelöst in wässerigem Alkohol) mit Natriumamalgam (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* 6, 499). — Spiefsige Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 64°.

2. ***Isopropylphenylpinakon*** $\frac{C_6H_5.C(OH).CH(CH_3)_2}{C_6H_5.C(OH).CH(CH_3)_2}$. *B.* Entsteht, neben p-Isopropylphenylcarbinol $C_{10}H_{14}O$, bei der Reduktion von p-Isopropylphenylketon mit Zinkstaub und alkoholischem Kali (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 481). — Prismen. Schmelzp.: 96°.

3. ***Hydrocuminoïn*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$ mit Natriumamalgam (in ätherischer Lösung) (CLAUS, *A.* 137, 104) oder mit Zink und alkoholischer Salzsäure (RAAB, *B.* 10, 54). Aus Cuminoïn $C_9H_{11}.CH(OH).CO.C_9H_{11}$ mit Natriumamalgam (BOESLER, *B.* 14, 324). Beim Erhitzen von 25 g Cuminol mit 25 g Natriumacetat und 38 g Essigsäureanhydrid auf 150—160° entstehen Cumenylakrylsäure und Hydrocuminoïndiacetat (WIDMANN, *B.* 19, 256). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Cuminoïn übergeführt.

Diacetat $C_{24}H_{30}O_4 = C_{20}H_{24}(C_2H_3O_2)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144° (RAAB).

D. Alkohole $C_nH_{2n-18}O_2$ bis $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Alkohol $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4[CH(C_6H_5).OH]_2$.

B. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Dibenzoylbenzol $C_6H_4.(CO.C_6H_5)_2$ mit Natriumamalgam (WEHNEN, *B.* 9, 310). — Atlasglänzende Nadeln (aus heifsem, wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Natron, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von CrO_3 sehr leicht zu Dibenzoylbenzol oxydirt. Verbindet sich leicht mit Essigsäure, giebt aber mit Acetylchlorid kein Acetat.

Acetat $C_{22}H_{20}O_3 = OH.C_{20}H_{16}.C_2H_3O_2$. *D.* Durch Erhitzen des Alkohols mit Eisessig (W.). — Warzen. Schmelzp.: 94—97°.

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_{20}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 160° (W.). — Quadratische Täfelchen. Schmelzp.: 133—144°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem, in Aether und Eisessig.

2. Ditetramethylendiphenylglykol $C_{22}H_{26}O_2 = \left[\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH.C(C_6H_5)(OH)-}\right]_2$.

B. Entsteht, neben dem Alkohol $C_{11}H_{14}O$, aus $\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH.CO.C_6H_5}$, mit feuchtem Aether und Natrium (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 66). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 153 bis 154°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, mäfsig in kochendem Alkohol.

E. Alkohole $C_nH_{2n-30}O_2$.

I. Dinaphtylenglykol $C_{22}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_{10}H_6.C(OH) \\ \dot{C}_{10}H_6.\ddot{C}(OH) \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln eines Gemenges von β-Naphtol und $CHCl_3$ mit Natronlauge (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 151). — *D.* Man erhitzt ein Gemenge von 300 g β-Naphtol, 200 g NaOH und 4 l H_2O im Wasserbade auf 60° und giefst dazu allmählich 200 g $CHCl_3$. Wenn die Lösung gelb geworden ist (nach etwa einer Stunde), werden 100 g $CHCl_3$ und 150 g NaOH, gelöst in wenig Wasser, allmählich eingetragen. Man erhitzt noch eine Stunde lang und destillirt dann das Chloroform ab. Der im Rückstande befindliche Niederschlag wird abfiltrirt, rasch mit heifsem Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und endlich mit Aether oder Benzol behandelt. In den Alkohol geht der gleichzeitig entstandene Aether $C_{22}H_{12}O$ über. — Kleine Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr wenig löslich in Alkohol, Essigsäure, CS_2, $CHCl_3$, Benzol, etwas löslicher in Aether und Ligroïn. Liefert, mit Chromsäuregemisch, CO_2 und eine sehr kleine Menge eines Körpers $C_{21}H_{12}O = (C_{10}H_6)_2.CO$ (?), der aus Benzol in glänzenden, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich leicht verflüchtigt. Salpetersäure verbindet sich direkt mit Dinaphtylenglykol; bei 160—170° erzeugt konc. HNO_3 sehr wenig eines gelben Körpers. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Isobinaphtyl $(C_{10}H_7)_2$ (Schmelzp.: 187°). Brom erzeugt die Verbindung $C_{22}H_{13}Br_3O$. Mit HCl oder HBr erhält man die Verbindungen $OH.C_{22}H_{12}Cl.HCl + 3H_2O$, resp. $OH.C_{22}H_{12}Br.HBr + 3H_2O$. Mit HJ entsteht $OH.C_{22}H_{12}J$. Alle diese Verbindungen scheiden, beim Kochen mit Alkohol, den Aether $C_{22}H_{10}O$ ab.

Aether $C_{22}H_{12}O$. *B.* Beim Behandeln von Dinaphtylenglykol mit PCl_5 oder beim Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und etwas Phosphor auf 160°. Aus dem Chlorhydrin $C_{22}H_{13}ClO$ (s. u.) durch Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit Essigsäure und wenig Zink (ROSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 179). — *D.* Man erhitzt das Bromhydrin $C_{22}H_{13}BrO.HBr$ (s. u.) erst auf 70° und kocht es dann einige Minuten lang mit einem grofsen Ueberschuss an Alkohol. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt. — Amberfarbene Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 198,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in heifsem, leicht löslich in kochendem Benzol. Verbindet sich mit HBr bei 150° zu dem Bromhydrin $C_{22}H_{13}BrO$. Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas Phosphor auf 180°, die Verbindung $C_{22}H_{13}J_3O$. Wird durch Reduktionsmittel schwer in den Alkohol $C_{22}H_{14}O$ übergeführt.

Chlorhydrin $C_{22}H_{13}ClO = OH.C_{22}H_{12}Cl$. **Verbindung** $C_{22}H_{13}ClO.HCl + 3H_2O$. *D.* Man erhitzt Dinaphtylenglykol mit 15—20 Thln. rauchender Salzsäure auf 150—160° (ROSSEAU). — Chromrothe Nadeln (aus verdünnter HCl). Zersetzt sich langsam an der Luft. Verliert etwas oberhalb 100° das Krystallwasser und 1 Mol. HCl. Löst sich in Essigsäure; aus der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{22}H_{13}ClO.C_2H_4O_2$. Verhält sich im Allgemeinen wie das Bromhydrin.

Bromhydrin $C_{22}H_{13}BrO = OH.C_{22}H_{12}Br$. **Verbindung** $C_{22}H_{13}BrO.HBr + 3H_2O$. *D.* Man erhitzt Dinaphtylenglykol mit stark überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure eine Stunde lang auf 100° (ROSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 161). — Metallgrüne Blättchen. Verliert schon unterhalb 100° das Krystallwasser und 1 Mol. HBr. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, den Aether $C_{22}H_{12}O$. Wird von Zink und Essigsäure in den Alkohol $C_{22}H_{14}O$ übergeführt. Mit NH_3 entsteht, in der Kälte, die Base $OH.C_{22}H_{12}.NH_2$. Löst sich leicht in heifsem Eisessig; beim Erkalten scheidet sich die **Verbindung** $C_{22}H_{13}BrO.C_2H_4O_2$ in bronzegrünen Tafeln ab. Diese Verbindung fängt bei 100° an, Essigsäure zu verlieren; beim Kochen mit Alkohol liefert sie den Aether $C_{22}H_{12}O$.

Dibromid $C_{22}H_{13}OBr_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Dinaphtylenglykol in CS_2. Aus dem Bromhydrin $C_{22}H_{13}OBr$ und Brom; durch Behandeln des Alkohols $C_{22}H_{14}O$ mit Brom (R.). — Orangerothe, glänzende Blättchen. Zersetzt sich gegen 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr wenig löslich in CS_2, wenig löslich in heifser Essigsäure. Zersetzt sich langsam, beim Kochen mit Alkohol, unter Abscheidung des Aethers $C_{22}H_{12}O$.

Jodhydrin $C_{22}H_{13}JO$. **Verbindung** $OH.C_{22}H_{12}J.J_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Dinaphtylenglykol mit 12 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7). Entsteht, auch beim Erhitzen des Aethers $C_{22}H_{12}O$ mit Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 180° (ROUSSEAU). — Krystalle. Wenig löslich in Aether, Benzol und Essigsäure, etwas löslicher in Alkohol und CS_2. Zersetzt sich erst oberhalb 200°. Bleibt beim Kochen mit Alkohol unverändert. Giebt an alkoholisches Kali alles Jod ab.

Mononitrat $OH.C_{22}H_{12}.NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dinaphtylenglykol mit kleinen Mengen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (R.). Aus der Lösung des Mononitrates in Essigsäure scheidet sich die **Verbindung** $OH.C_{22}H_{12}.NO_3 + C_2H_4O_2$ als eine rothe, krystallinische Masse aus.

Dinitrat $C_{22}H_{12}N_2O_6 = C_{22}H_{12}(NO_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Dinaphtylenglykol mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 (Rousseau, *A. ch.* [5] 28, 175). — Rothe, seideglänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190°. Krystallisirt unzersetzt aus Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, den Aether $C_{22}H_{12}O$.

Sulfat $OH.C_{22}H_{12}.SO_4H + H_2SO_4 + H_2O$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Dinaphtylenglykol mit 5 Thln. H_2SO_4 1 Stunde lang auf 100°, lässt erkalten und krystallisirt den Niederschlag aus Schwefelsäure (von 50%) um (Rousseau). — Goldglänzende, rothe Nadeln. Liefert, beim Umkrystallisiren aus Essigsäure, eine **Verbindung** $OH.C_{22}H_{12}.SO_4H + C_2H_4O_2$. Geht, beim Kochen mit Alkohol, in den Aether $C_{22}H_{12}O$ über.

Diacetat $C_{26}H_{18}O_4 = C_{22}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Dinaphtylenglykol mit 8—10 Thln. Essigsäureanhydrid (Rousseau). Man fällt mit Wasser, wäscht den entstandenen Niederschlag mit wenig Wasser und krystallisirt ihn aus Benzol um. Acetylchlorid wirkt, selbst bei Siedehitze, nicht auf Dinaphtylenglykol ein. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192,5°. Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Wird von wässerigen Alkalien nicht verseift.

Base $C_{22}H_{15}NO = OH.C_{22}H_{12}.NH_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen des Bromhydrins $C_{22}H_{13}BrO$ mit alkoholischem Ammoniak (Rousseau, *A. ch.* [5] 28, 184). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Glänzende Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Benzol. Schwache Base; reagirt nicht alkalisch. Erwärmt man das salzsaure Salz mit wenig Alkohol, so färbt sich die Lösung roth; kocht man mit mehr Alkohol, so entsteht der Aether $C_{22}H_{12}O$, ohne dass NH_3 abgeschieden wird. — $C_{22}H_{15}NO.2HCl$. Wenig beständige Blättchen. — $(C_{22}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{22}H_{15}NO.2HBr$ (bei 100°). Goldgrüne Nadeln. Ziemlich beständig.

2. Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzophenon mit Zink und Schwefelsäure (Linnemann, *A.* 133, 26; Zincke, Thörner, *B.* 10, 1473). — *D.* Man kocht 1/4 Stunde lang, unter heftigem Schütteln, ein Gemenge von 1 Thl. Benzophenon, 2 Thln. Zinkstreifen und 10 Thln. Essigsäure (5 Thle. Eisessig, 1 Thl. H_2O), giefst die Lösung ab, kühlt ab, filtrirt, kocht das Filtrat wieder 1/4 Stunde lang mit den Zinkstreifen und wiederholt dies noch einige Male, unter Zusatz neuer Zinkmengen. Alles auskrystallisirte Benzpinakon wird mit Essigsäure (5 Thle. Eisessig, 1 Thl. H_2O) gewaschen und aus (dem 13—14fachen Gewicht) kochendem Eisessig umkrystallisirt (Zagumenny, *Ж.* 12, 426). — Prismen. Schmelzp.: 168° (Z.). Zerfällt, beim Schmelzen, vollständig in Benzophenon und Diphenylcarbinol. Löslich in 39 Thln. kochendem Alkohol (von 95%), in 26 Thln. kochendem Benzol, in 11,5 Thln. kochendem Eisessig (Z.); löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$. Verändert sich (geht in Benzpinakolin über?) beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol und namentlich aus verdünnter Essigsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren: Acetylchlorid und Benzoylchlorid bewirken nur Spaltung in Wasser und Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$. Ebenso wirken PCl_5, Eisessig (bei 180—200°), koncentrirte Jodwasserstoffsäure (bei 170—180°), koncentrirte Salzsäure (bei 200°), verdünnte Schwefelsäure (bei 180—200°). Essigsäureanhydrid bewirkt bei 180—200° Spaltung in Benzhydrol und Benzophenon, und die gleiche Spaltung erfolgt beim Kochen mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° tritt Reduktion zu Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ ein.

Dithiobenzpinakon $C_{26}H_{22}S_2 = (C_6H_5)_2.C(SH).C(SH).(C_6H_5)_2$ [oder eher: $(C_6H_5)_2CH.S.S.CH(C_6H_5)_2$?]. *B.* Bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ (Behr, *B.* 5, 970) oder von Benzhydrolchlorid $(C_6H_5)_2CHCl$ (Engler, *B.* 11, 925) auf alkoholisches Kaliumsulfhydrat. Bei längerer Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium (Engler) oder P_2S_5 (Japp, Raschen, *Soc.* 49, 479) auf Benzophenon. $2(C_6H_5)_2CO + 3H_2S = C_{26}H_{22}S_2 + 2H_2O + S$. Beim Behandeln von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit P_2S_5 (Engler). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (Engler). Wenig löslich in Alkohol, leicht in CS_2. Liefert, bei der Destillation, eine kleine Menge Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$ (B.). Geht, beim Kochen mit Alkohol und Kupferpulver, sehr leicht in Tetraphenyläthan über (E.). Wird von CrO_3 zu Benzophenon oxydirt. Verbindet sich nicht mit Metalloxyden.

Verbindung $C_{26}H_{20}S_5P_2 = S[P\langle{}^{S}_{S}\rangle C(C_6H_5)_2]_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzophenon mit 2 Thln. P_2S_5 auf 150° (Japp, Raschen, *Soc.* 49, 480). Man kocht das

Produkt erst mit Wasser und dann mit Alkohol aus, löst es in kochendem Benzol und fällt die Lösung mit Ligroïn. — Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 226—227°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in heifsem Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig), Benzophenon.

3. Alkohole $C_{28}H_{26}O_2$.

1. ***Phenyltolylpinakon*** $\frac{C_6H_5}{CH_3.C_6H_4}>C(OH).C(OH)<\frac{C_6H_5}{C_6H_4.CH_3}$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon mit Zink und Schwefelsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1476). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger in Aether, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Ligroïn. Zersetzt sich beim Schmelzen und ebenso beim Kochen mit alkoholischem Kali in Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol. Wird von Chromsäure leicht in Phenyltolylketon übergeführt. Verbindet sich nicht mit Säuren. Zerfällt, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid, Acetylchlorid, koncentrirter Salzsäure oder koncentrirter Essigsäure (bei 180—200°) und von verdünnter Schwefelsäure (bei 150—160°) in Wasser und β-Phenyltolylpinakolin $C_{28}H_{24}O$. Bleibt eine alkoholische, mit etwas HCl versetzte, Lösung des Pinakons bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich a-Phenyltolylpinakolin.

2. α-***Desoxybenzoïnpinakon*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.C(OH).C_6H_5\\C_6H_5.CH_2.\dot{C}(OH).C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 60). Beim Behandeln von Benzoïn mit alkoholischer Salzsäure und Zink (ZAGUMENNY, *Ж.* 7, 46; vgl. GOLDENBERG, *A.* 174, 332). — *D.* In die Lösung von 1 Thl. KOH in 7 Thln. Alkohol trägt man 2 Thle. Zinkstaub und 1 Thl. Desoxybenzoïn ein und erwärmt gelinde. Die Reaktion ist beendet, sobald die braune Farbe der Lösung in Hellgelb übergegangen ist. Man filtrirt dann den Niederschlag ab und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol um (ZAGUMENNY, *Ж.* 4, 353). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 213° (Z.). 1 Thl. löst sich in 30 Thln. kochendem und in 150 Thln. kaltem Alkohol (von 90%); 1 Thl. löst sich in 25 Thln. kochendem Eisessig. Zerfällt, bei der Destillation zum gröfsten Theile in Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat. $C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{13}(OH)$.

3. β-***Desoxybenzoïnpinakon*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.C(OH).C_6H_5\\C_6H_5.CH_2.\dot{C}(OH).C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben α-Desoxybenzoïnpinakon, beim Eintragen (innerhalb zwei Stunden) von 120 g Zinkstaub in ein Gemisch aus 60 g Benzoïn und 400 g Eisessig (BLANK,, *A.* 248, 9). Man lässt die Reaktion noch 19 Stunden fortdauern, verdünnt dann mit Wasser, stumpft die Essigsäure durch Soda ab und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand in Aceton gelöst. Man lässt die Acetonlösung an der Luft verdunsten und trennt, durch Auslesen, die Nadeln des β-Desoxybenzoïns von den Blättchen oder Prismen des α-Körpers. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 172°. 100 Thle. kalten Alkohols lösen 0,7 bis 0,8 Thle. Schwer löslich in kaltem Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, bei der Destillation, in Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat.

4. ***Isodesoxybenzoïnpinakon*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH(OH).CH.C_6H_5\\C_6H_5.CH(OH).\dot{C}H.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Aethylbenzoïn und Hydrobenzoïn, beim Erhitzen von je 4 g Benzoïn mit der Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Weingeist (von 92%) auf 150° (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 98). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 61°. In jedem Verhältniss in Aether und starkem Weingeist löslich. Liefert, bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, einen flüchtigen **Körper** $C_{28}H_{24}O$, der sich leicht in heifsem Weingeist löst und daraus in bei 108° schmelzenden Krystallen abscheidet.

F. Alkohol $C_nH_{2n-34}O_2$.

Anthrapinakon $C_{28}H_{22}O_2 = CH_2<\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C(OH).C(OH)<\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>CH_2$. *B.* Entsteht, neben Dihydroanthranol, beim Behandeln von Anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak (K. SCHULZE, *B.* 18, 3034). Man kocht den Zinkstaub, nach beendeter Reduktion, erst mit Ligroïn und dann mit Xylol aus. Die Xylollösung wird verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und dann aus Benzol umkrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmilzt, unter Gasentwickelung, bei 182°. Liefert, mit Acetylchlorid, Bianthranyl $C_{28}H_{18}$.

G. Alkohole $C_nH_{2n-36}O_2$ bis $C_nH_{2n-42}O_2$.

1. Dypnopinakon $C_{32}H_{28}O_2 = \begin{matrix} CH_2.C(C_6H_5):CH.C(OH).C_6H_5 \\ CH_2.C(C_6H_5):CH.C(OH).C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 2–3tägigem Kochen von 30 g Acetophenon mit 20 g Zinkäthyl und 200 g absol. Aether (DELACRE, *Privatmitth.*). Man destillirt den Aether ab und behandelt den Rückstand mit angesäuertem Wasser. Entsteht auch bei zweitägigem Kochen von Dypnon $CH_3.C(C_6H_5).CH.CO.C_6H_5$ mit Zinkäthyl und Aether (D.). — Nadeln (aus Alkohol); monokline (CESARO) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 160,5—161°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Geht sehr leicht (durch Zinkäthyl, PCl_5, starkes Erhitzen für sich, Kochen mit Essigsäure) in Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ über.

Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. a. *α-Derivat.* *B.* Entsteht, neben γ-Dypnopinakolin, beim Schmelzen von Dypnopinakon oder beim Kochen desselben mit Essigsäure (DELACRE). — Glänzende, schwefelgelbe Krystalle. Schmelzp.: 133,5—134°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Salzsäuregas, PCl_3 u. a. in β-Dypnopinakolin umgewandelt. Zerfällt, bei der Destillation, in Acetophenon und 1,3,5-Triphenylbenzol. Zinkäthyl erzeugt Dypnopinalkohol $C_{32}H_{28}O$, α-Dypnopinalkolen $C_{32}H_{26}$ und schliefslich (bei 150°) 1,3,5-Triphenylbenzol. Alkoholisches Kali spaltet bei 180° in Benzoësäure und den Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$; bei 200° entsteht $C_{25}H_{24}$. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht bei 100° Dypnopinakolen $C_{32}H_{24}$.

b. *β-Derivat.* *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 100° von α-Dypnopinakolin mit überschüssigem PCl_3 (DELACRE) oder beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge (von 10%) (D.). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 140,5—141°. Zerfällt, bei der Destillation, im Vakuum, in Acetophenon und 1,3,5-Triphenylbenzol. Wird von (wenig) HNO_3 zu Dehydrodypnopinakolin oxydirt.

c. *γ-Derivat.* *B.* Man erhitzt Dypnopinakon zum Schmelzen und trennt die hierbei entstehenden α- und γ-Dypnopinakoline durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Essigsäure (DELACRE, *Privatmitth.*). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 178°. Wenig löslich in kaltem Alkohol u. s. w. Geht, durch PCl_3, schwaches alkoholisches Kali und durch Erhitzen mit Wasser auf 200°, in β-Dypnopinakolin über.

Dehydrodypnopinakolin $C_{32}H_{24}O$. *B.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von β-Dypnopinakolin mit einigen Tropfen HNO_3 (DELACRE). — Seideglänzende Büschel (aus Alkohol). Schmelzp.: 186,5—187°. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Wird von HJ bei 200° zu β-Dypnopinakolin reducirt.

2. Phenylnaphtylpinakon $C_{34}H_{26}O_2$ (?) $= \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7 \\ C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Phenylnaphtylcarbinol, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von α-Phenylnaphtylketon (LEHNE, *B.* 13, 1360). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 61°.

XV. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

Alkohole $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Benzenylalkohol, Phenmethyltriol $C_7H_8O_3 = C_6H_5.C(OH)_3$.

Triäthyläther $C_{13}H_{20}O_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$. *B.* Entsteht, beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Natriumäthylat auf 100° (LIMPRICHT, *A.* 135, 87). — Flüssig. Siedep.: 220—225°.

Triacetat $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5.C(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Aus Benzotrichlorid und Silberacetat (LIMPRICHT). — Zerfällt sehr leicht in Essigsäureanhydrid und Essigbenzoësäureanhydrid.

2. Das **Hydrophtalid** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ CH(OH) \end{matrix}\right\rangle O$ (s. o-Oxymethylbenzoësäure $C_8H_8O_3$) kann als Aether eines Alkohols $OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH)_2$ betrachtet werden.

3. Alkohole $C_9H_{12}O_3$.

1. ***Stycerin, Phenpropyltriol*** $(1^1, 1^2, 1^3)$ $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Styronbromid $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CH_2(OH)$ mit 30 Thln. Wasser und etwas Silber-

acetat auf 150—165° (GRIMAUX, *J.* 1863, 404). — Hellgelbe, gummiartige Masse. Nicht destillirbar. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether.

2. ***Mesicerin*** $C_6H_3(CH_2.OH)_3$. *B.* Beim Kochen von $1^1,3^1,5^1$-Tribrommesitylen $C_6H_3(CH_2Br)_3$ mit 40 Thln. Wasser und $PbCO_3$ (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 95). — Syrup, der im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Löslich in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und in Aether.

3. ***Dimethythydrophtalid*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\CH(OH)\end{matrix}\right\rangle O$ s. o-Oxyisopropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$.

XVI. Alkohol mit vier Atomen Sauerstoff.

Phtalylpinakon $C_{16}H_{18}O_4 = C_{16}H_{14}(HO)_4$ s. Phtalid, Säuren $C_8H_8O_3$.

XVII. Phenolalkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Als Phenolalkohole bezeichnen wir diejenigen (mehrwerthigen) alkoholartigen Verbindungen, welche Hydroxylgruppen sowohl im Kern, wie in der Seitenkette enthalten. Phenolalkohole mit zwei Atomen Sauerstoff sind also zweiatomige Verbindungen, die sich mit zwei Molekülen einer einbasischen (organischen) Säure verbinden. Von Mineralsäuren werden die Phenolalkohole leicht zersetzt, unter Bildung harziger Anhydride.

Ist der Wasserstoff im Hydroxyl des Kernes durch Alkyle vertreten und in der Seitenkette nur eine Hydroxylgruppe vorhanden, wie z. B. im Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$, so nimmt der Körper durchaus den Charakter eines einatomigen, aromatischen Alkohols an. Der Anisalkohol zeigt in seinem Verhalten die gröſste Aehnlichkeit mit dem Benzylalkohol. Die Phenolalkohole werden durch Reduktion der Aldehyde $C_nH_{2n-6}O_2 = OH.C_nH_{2n-8}.COH$ mit Natriumamalgam dargestellt.

A. Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ entstehen durch Stehenlassen einer Lösung von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ in (1 Mol.) verdünnter Natronlauge mit 1 Mol. Formaldehydlösung (von 40%) (MANASSE, *B.* 27, 2411; LEDERER, *J. pr.* [2] 50, 224. $C_6H_6O + CH_2O = OH.C_6H_4.CH_2.OH$.

I. Phenolalkohole $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.OH$.

1. ***o-Oxybenzylalkohol, Phenolmethylol(2) (Saligenin).*** *B.* Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Emulsin auf Salicin (PIRIA, *A.* 56, 37). $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, REINEKE, *A.* 128, 179). Aus Salicylsäureamid mit Natriumamalgam in saurer Lösung (HUTCHINSON, *B.* 24, 175). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol. o-Aminobenzylalkohol in 1½ Mol. verdünnter H_2SO_4 mit der koncentrirten, wässerigen Lösung von 1 Mol. $NaNO_2$ (PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1084). Beim Erhitzen von (37 Thln.) Phenol mit (3 Thln.) Methylenchlorid, (4 Thln.) NaOH und (5 Thln.) H_2O auf 100° (GREENE, *Am.* 2, 19). Entsteht, neben p-Oxybenzylalkohol, aus Phenol, (1 Mol.) Formaldehyd (von 40%) und (1 Mol.) verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* 27, 2411; LEDERER, *J. pr.* [2] 50, 225). — *D.* Man übergieſst 50 Thle. Salicin mit 200 Thln. Wasser und fügt 3 Thle. Emulsin hinzu. (Das Emulsin gewinnt man durch 2—3stündiges Maceriren von 1 Thl. gepressten Mandeln mit 2—3 Thln. Wasser und Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol). Nach 10—12stündigem Stehen zieht man das gebildete Saligenin durch Schütteln mit Aether aus und krystallisirt es aus Benzol (BEILSTEIN, SEELHEIM, *A.* 117, 84) um (PIRIA). — Rhombische Tafeln oder kleine Rhomboëder. Schmelzp.: 86°. Sublimirt zum Theil schon bei 100°. Spec. Gew. = 1,1613 bei 25°. Lösungs- und Neutralisationswärme (durch NaOH): WERNER, *Ж.* 17, 409; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 171. Löslich in 15 Thln. Wasser von 22°, fast in jedem Verhältniss in siedendem (PIRIA); löslich in 52,5 Thln. Benzol bei 18°, viel leichter in siedendem (B., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Wird von Oxydationsmitteln zunächst in Salicylaldehyd übergeführt. Geht. beim Behandeln mit Mineralsäuren, beim Erhitzen mit Essigsäure-

anhydrid, mit PCl_3 u. s. w., in Saliretin über. Beim Erhitzen mit koncentrirtem alkoholischen NH_3 auf 140° entsteht Dioxydibenzylamin $NH(CH_2.C_6H_4.OH)_2$, während bei 190° Saliretazin $C_{35}H_{33}NO_5$ gebildet wird. Beim Kochen mit Anilin entsteht rasch und glatt Oxybenzylanilin $OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Saligeninlösung entsteht Trichlorphenol.

Methyläther (Methoxylbenzylalkohol) $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$. *B.* Aus Saligenin, Kali und Methyljodid (CANNIZZARO, KÖRNER, *B.* 5, 436). — Flüssig. Siedep.: 247,5° bei 765 mm; spec. Gew. = 1,1200 bei 23°; = 1,0532 bei 100°.

Aethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2(OH)$. Aetherisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei 0°. Siedep.: 265° (BÖTSCH, *M.* 1, 621). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Saligeninglykolsäure $C_9H_{10}O_4 = OH.CH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 3 g Saligenin, 23,5 g Chloressigsäure und 22 g NaOH (gelöst in 85 g H_2O) bei 108—110° (BIGINELLI, *G.* 21, 257). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$.

Methylester $C_{19}H_{20}O_7 = OH.CH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (BIGINELLI). — Nicht destillirbar.

Anhydrid $C_9H_8O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_6$. *B.* Beim Erhitzen von Saligeninglykolsäure im Luftstrome auf 100—108° (BIGINELLI). — Karamelartig. Schmelzp.: 140°. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln.

Saliretin $C_{14}H_{14}O_3 = (OH)C_6H_4.CH_2.OC_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Bei der Einwirkung verdünnter Säuren u. s. w. auf Saligenin (PIRIA). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Salicin mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (spec. Gew. = 1,25) auf 80°, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in mäfsig verdünntem Weingeist und fällt die Lösung mit Salzwasser (KRAUT, *A.* 156, 124). — Gelbliches Pulver, löslich in Alkohol und in Alkalien. Wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren und durch Salzwasser, gefällt. Giebt, beim Behandeln mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat, weder Salicylaldehyd, noch Salicylsäure.

Das von GERHARDT (*A. ch.* [3] 7, 215), durch Behandeln von Saligenin mit Schwefelsäure, dargestellte **Saliretin** entspricht der Formel $C_{28}H_{26}O_5 = 4C_7H_8O_2 - 3H_2O$. — BEILSTEIN und SEELHEIM erhielten, beim Erhitzen von Saligenin mit Essigsäureanhydrid oder mit Aethyljodid, ein Saliretin $C_{56}H_{50}O_9 = 8C_7H_8O_2 - 7H_2O$.

Salireton $C_{14}H_{12}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Saligenin mit Mannit, Glycerin, Methylal u. s. w. auf 100° (GIACOSA, *J. pr.* [2] 21, 221). $2C_7H_8O_2 = C_{14}H_{12}O_3 + H_2O + H_2$. — *D.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Saligenin und Glycerin acht Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. (In den Röhren ist kein Druck vorhanden.) Der Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und das gefällte Harz wiederholt mit Wasser ausgekocht. Ausbeute: 2½% vom Saligenin. — Blätter oder Nadeln. Schmelzp.: 121,5°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Färbt sich beim Uebergiefsen mit koncentrirter Schwefelsäure roth. Leicht löslich in fixen Alkalien, schwer in Ammoniak und aus diesen Lösungen durch Säuren fällbar. Wandelt sich, beim Erhitzen oberhalb 140° oder bei längerem Kochen mit Wasser, in ein Harz C_7H_6O (Saliretin?) um, das sich in Aether und in Alkalien löst.

Saliretazin $C_{35}H_{33}NO_5$. *B.* Beim Erhitzen von Saligenin mit gesättigtem alkoholischen NH_3 auf 180—200° (PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1802). — Gelb. Amorph. Unlöslich in Säuren, Alkalien und den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Chlorsaligenin $C_7H_7ClO_2 = OH.CH_2.C_6H_3Cl.OH$. *B.* Beim Behandeln von Chlorsalicin mit Emulsin (PIRIA, *A.* 56, 60). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Eisenchlorid gebläut. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. Wird von Säuren verharzt.

Kaffeol $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.OCH_3$ (?). Die grünen Kaffeebohnen liefern beim Rösten 0,05% Kaffeol; 0,18% Kaffeïn; 0,48% Fettsäuren (wesentlich Palmitinsäure), CO_2, Essigsäure und kleine Mengen Pyrrol, Methylamin und Hydrochinon (wahrscheinlich von der Chinasäure in den Bohnen herrührend) (BERNHEIMER, *M.* 1, 456). — Angenehm nach Kaffee riechendes Oel. Siedep.: 195—197°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich äufserst schwer in koncentrirter Kalilauge. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure. Verharzt bei der Einwirkung von HJ oder Chromsäuregemisch.

2. ***m-Oxybenzylalkohol, Phenolmethylol (3).*** *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige, durch HCl stets sauer gehaltene, Lösung von m-Oxybenzoësäure (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 165). Nach 10—12 Stunden wird der gebildete

Alkohol mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit $CaCO_3$ erwärmt. Hierdurch entfernt man eine beigemengte ölige Säure, und der Aether nimmt nun fast reinen m-Oxybenzylalkohol auf. Derselbe scheidet sich flüssig ab, erstarrt aber nach einigem Stehen im Vakuum. — Erstarrt zu derben Spiefsen. Schmelzp.: 67°. Siedet gegen 300° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, schwer in Chloroform. Die wässerige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung. Wird von koncentrirter Salzsäure in ein zähflüssiges Harz verwandelt. Mit Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat entsteht keine m-Oxybenzoësäure, wohl aber beim Schmelzen mit Aetzkali.

Monoacetat $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CH_2(C_2H_3O_2)$. *B.* Beim Eintragen von m-Oxybenzylalkohol in ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure (VELDEN). — Krystallinisch. Schmelzp.: 55°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 295—302°. Sehr wenig löslich in Wasser, die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH_2(C_2H_3O_2)$. *B.* Aus m-Oxybenzylalkohol und Essigsäureanhydrid bei 160° (VELDEN). — Erstarrt nicht bei —18°. Destillirt bei 290°. Fast unlöslich in Wasser, die Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. ***p-Oxybenzylalkohol, Phenolmethylol (4).*** *B.* Die Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in 10 Thln. Wasser und 5 Thln. Alkohol wird durch verdünnte H_2SO_4 angesäuert und allmählich, unter Abkühlen, mit 40 Thln. dreiprocentigen Natriumamalgams versetzt. Die Lösung ist stets schwach sauer zu halten, wird dann stark angesäuert und nach 12stündigem Stehen filtrirt. Das Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch $NaHSO_3$ vom p-Oxybenzaldehyd befreit und dann verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit wenig Wasser, löst ihn dann wiederholt in heifsem $CHCl_3$ und fällt mit Ligroïn (J. BIEDERMANN, *B.* 19, 2374). Aus p-Oxybenzamid mit Natriumamalgam in saurer Lösung (HUTCHINSON, *B.* 24, 175). Entsteht, neben Saligenin, aus Phenol, (1 Mol.) Formaldehydlösung (von 40%) und (1 Mol.) verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* 27, 2411; LEDERER, *J. pr.* [2] 50, 225). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, schwer in Benzol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

Methyläther (Anisalkohol) $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von 1 Vol. Anisaldehyd in 1 Vol. Alkohol mit 3 Vol. alkoholischer Kalilösung (von 7° B.). Nach 10—12 Stunden wird der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstande, durch Aether, der Anisalkohol ausgezogen (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189). Aus p-Oxybenzylalkohol, CH_2J, KOH und Holzgeist bei 100° (BIEDERMANN, *B.* 19, 2376). Aus Anissäureamid mit Natriumamalgam in saurer Lösung (HUTCHINSON, *B.* 24, 175). — Nadeln. Schmelzp.: 45° (BIEDERMANN). Siedep.: 258,8°; spec. Gew. = 1,1093 bei 26°, = 1,0507 bei 100° (CANNIZZARO, KÖRNER, *B.* 5, 436). Wird von Oxydationsmitteln (verd. Salpetersäure u. s. w.) erst in Anisaldehyd und dann in Anissäure verwandelt. Koncentrirte Schwefelsäure oder P_2O_5 bewirken die Ausscheidung eines röthlichen Harzes.

Anisylmerkaptan $C_8H_{10}SO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.SH$. *B.* Durch Reduktion von Dianisyldisulfid (s. u.) (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1446). — Oel. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $Ag.C_8H_9SO$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Dianisyldisulfid $C_{16}H_{18}S_2O_2 = [CH_3O.C_6H_4.CH_2.S—]_2$. *B.* Aus Thioanisaldehyd, gelöst in Alkohol, und überschüssigem Schwefelammonium (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1445). — Dünne Blättchen (aus heifsem Alkohol). Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2O.CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid $CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$ und Natriummethylat (CANNIZZARO, *A.* 137, 246). — Flüssig. Siedep.: 225,5° bei 758 mm.

Monoacetat $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CH_2.OC_2H_3O$. *B.* Beim Erhitzen von p-Oxybenzylalkohol mit Eisessig und Schwefelsäure (BIEDERMANN, *B.* 19, 2375). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Vitriolöl nicht gefärbt.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH_2.OC_2H_3O$. *B.* Aus p-Oxybenzylalkohol und Essigsäureanhydrid bei 160° (BIEDERMANN). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 75°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Vitriolöl nicht gefärbt.

2. Phenolalkohole $C_8H_{10}O_2$

1. ***p-Homosaligenin, Methylphenol (4)-Methylol (2)*** ($CH_3 = 1$) $OH.C_6H_3(CH_3)CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von p-Homosalicylaldehyd mit Natriumamalgam, in wäs-

seriger Lösung. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt und der gebildete Alkohol, durch Aether, ausgeschüttelt (SCHOTTEN, *B.* 11, 784). Aus p-Kresol, (1 Mol.) Formaldehydlösung und (1 Mol.) verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* 27, 2411). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in 15 Thln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, fast in jedem Verhältniss in siedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Verdünnte Säuren scheiden aus dem Alkohol ein Zersetzungsprodukt ab (Homosaliretin), das in Wasser unlöslich ist und sich schwer in Aether löst. Es schmilzt bei 200—205° und geht dabei ganz oder theilweise in Homosalicylaldehyd über.

2. ***Phenoläthylol (2)*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.OH$. **Hydrocumaron** $C_8H_8O = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle CH_2$. *B.* Entsteht, neben wenig o-Aethylphenol, beim Aufgiefsen einer siedenden Lösung von Cumaron in absol. Alkohol auf Natrium (ALEXANDER, *B.* 25, 2409). — Oel. Siedep.: 188—189°; spec. Gew. = 1,06488.

3. ***Phenol-3-Aethylol (3¹), Methylphenol (3)-Carbinol*** $OH.C_6H_4.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von m-Oxyacetophenon, gelöst in verd. Methylalkohol, mit Natriumamalgam (von 2%) (BIGINELLI, *G.* 24 [1] 441). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 116—117°.

3. p-Thymotinalkohol, Methyl-4-Isopropylphenol (5) (?)-Methylol (2) $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Thymotinaldehyd $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).CHO$ mit Natriumamalgam (KOTEK, *B.* 16, 2098). — Hellgraues, amorphes Pulver. Schmilzt allmählich zwischen 120—130°. Unlöslich in Wasser und Sodalösung, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Methyl-(4)-Isopropylphenol(6)-Methylol(2). *B.* Aus Thymol, (1 Mol.) Formaldehydlösung (von 40%) und (1 Mol.) verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* 27, 2412). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121°.

Identisch mit der vorhergehenden Verbindung (?).

B. Phenolalkohole $C_nH_{2n-8}O_2$ bis $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Methyl-o-Cumaralkohol, 2-Phenolbutenylol (1³) $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4(OH).CH:CH.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-o-Cumarketon mit Natriumamalgam und Wasser (HARRIES, *B.* 24, 3183). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 47—48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. Benzhydrylphenol, Phenylmethanolphenylol $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.OH$. *B.* Beim Behandeln von (3 g) Benzoylphenol $C_6H_5.CO.C_6H_4(OH)$ mit (200 ccm) Wasser und dreiprocentigem Natriumamalgam (DOEBNER, *A.* 210, 253). — Seideglänzende Nadeln saus Wasser). Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, (chwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Löslich in Alkalien. Die wässerige (oder alkoholische) Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

3. o-Oxyhydroanthranol $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH(OH)}\rangle C_6H_3.OH$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Chinizarin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,8) und überschüssigem Phosphor (LIEBERMANN, GIESEL, *A.* 212, 15). Man verdünnt mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung fast ganz. Der Rückstand wird mit starkem, wässerigem Kali übergossen, der Niederschlag abgesogen, in verdünnter Kalilauge gelöst und durch nicht zu schwache Säure gefällt. Das freie Oxyhydroanthranol wird wieder mit koncentrirter Kalilauge u. s. w. behandelt und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt. — Weifsgelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Lösungen haben eine starke, grüngelbe Fluorescenz. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Geht, beim Kochen mit Essigsäure, Braunstein und etwas Schwefelsäure, in o-Oxyanthrachinon über. Verbindet sich nicht mit NH_3, wohl aber mit Aethylamin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Die alkalische Lösung geht an der Luft nicht in Chinizarin über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. — $K.C_{14}H_{11}O_2$. Krystallisirt nur bei Ueberschuss von Kali in gelben Nadeln. Wird durch Wasser, Alkohol und CO_2

in seine Komponenten zerlegt. — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 100°). Niederschlag, aus mikroskopischen, gelben Nadeln bestehend. — $Pb.C_{14}H_{10}O_2$. Wird durch Fällen einer schwach ammoniakalisch-alkoholischen Lösung von Oxyhydranthranol mit Bleiacetat in citronengelben, mikroskopischen Nadeln erhalten.

Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_2H_3O.C_{14}H_{11}O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Oxyhydroanthranol mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf 150° (L., G.). — Hellgelbe, mikroskopische Krystallwarzen. Schmelzp.: 136—138°.

Aethylamid $C_{16}H_{17}NO = C_{14}H_{10}(OH)(NH.C_2H_5)$. *D.* Beim Erwärmen von Oxyhydroanthranol mit koncentrirter Aethylaminlösung (LIEBERMANN, GIESEL). — Citronengelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Alkohol; die Lösung fluorescirt. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Entwickelt, beim Kochen mit Alkalien, Aethylamin. — Schwache Base; die Salze werden durch viel Wasser zersetzt.

C. Phenolalkohole $C_nH_{2n-18}O_2$ bis $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. α-Oxyanthranol $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{CH}\rangle C_6H_3.OH$. *B.* Beim Erwärmem von 1 Thl. Oxyanthrachinon mit (2 Thln.) Zinkstaub, (8 Thln.) Ammoniak und 5 Thln. Wasser, im Wasserbade (LIEBERMANN, SIMON, *A.* 212, 28). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 202—206°; destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in NH_3 und daraus durch Säuren fällbar.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 155° (L., S.).

2. Phenolalkohol $C_{19}H_{16}O_2$ (?).

Triphenylcarbinolsulfon $C_{38}H_{30}SO_4 = [(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4]_2SO_2$. *B.* Durch Behandeln von Bis-Triphenylmethylsulfon $[(C_6H_5)_3C]_2SO_2$ mit CrO_3 (+ Eisessig) (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 507). — Krystalle. Schmelzp.: 78°. In jedem Verhältniss löslich in Benzol.

Hexanitroderivat $C_{38}H_{24}N_6SO_{16} = [(C_6H_4.NO_2)_2.C(OH).C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Beim Behandeln des Hexanitroderivates des Bis-Triphenylmethylsulfons mit CrO_3 (+ Eisessig) (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 508). — Ist bei 110° flüssig. Sehr leicht löslich in Eisessig. Liefert, mit Zinkstaub und verd. Essigsäure, **Pararosanilinsulfondiacetat** $[(C_6H_4.NH_2)_2.C(C_2H_3O_2)C_6H_3(NH_2)]_2SO_2$ (?).

3. p-Hydrodesylphenol $C_{20}H_{18}O_2 = OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 6,5 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g p-Desylphenol $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$ in überschüssigem, kochendem Fuselöl (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* 57, 970). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 161—162°.

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_{20}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 156—157° (J., W.).

4. Monoxyphenylanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C.OH}_{C(C_6H_4.OH)}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Zusammenreiben von 1 Thl. Monoxydiphenylmethancarbonsäure $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$ mit 3 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (PECHMANN, *B.* 13, 1617). — Gelbe, amorphe Masse. Löst sich in Aether; die Lösung besitzt eine grüne Fluorescenz. Oxydirt sich schon an der Luft zu Monoxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C(OH).C_6H_4(OH)$.

XVIII. Phenolalkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Phenolalkohol $C_nH_{2n-6}O_3$.

Phenolalkohole $C_7H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2.OH$.

1. ***3,4-Phendiolmethylol.*** **3-Methyläther (Vanillylalkohol)** $C_8H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.OH$. *B.* Entsteht, neben Hydrovanilloïn, bei längerem Behandeln von Vanillin $C_6H_3(OH)(OCH_3).CHO$ mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1125; 9, 415). Das Reaktionsprodukt wird mit H_2SO_4 neutralisirt,

das gefällte Hydrovanillin abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Glykovanillylalkohol zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin, in Glykose und Vanillylalkohol (TIEMANN, *B.* 18, 1599). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 115°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser. Wird durch verdünnte Mineralsäuren verharzt. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Geht bei der Oxydation in Vanillin über.

Methylenäther (**Piperonylalkohol**) $C_8H_8O_3 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH_2.OH$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Hydropiperoïnen $C_{16}H_{14}O_6$, beim Behandeln von Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von siedendem Wasser (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 138). Der Piperonylalkohol bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Man filtrirt die Hydropiperoïne ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Lange Krystalle. Schmelzp.: 51°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Piperonal. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether.

2. ***Oxysaligenin, 2,5-Phendiolmethylol.*** **2,5-Dimethyläther, Dimethyläthergentisinalkohol** $(CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.OH$. *B.* Aus Dimethyläthergentisinaldehyd mit Natriumamalgam und Weingeist (BAUMANN, FRÄNKEL, *H.* 20, 220). — Bleibt bei —25° flüssig. Siedep.: 278—279°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

5-Aethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Aethylätheroxysalicylaldehyd $C_6H_3(OH)(OC_2H_5).CHO$ mit Natriumamalgam, in der Kälte (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 473). — Lange, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 83,5°. Nicht mit Wasserdämpfen und auch nicht für sich flüchtig. Leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Geht, bei längerem Erwärmen, durch verdünnte Säuren schon in der Kälte, in einen braunen, amorphen Körper über. Schmeckt intensiv bitter.

B. Phenolalkohol $C_nH_{2n-8}O_3$.

3,4-Phendiolpropenlyol $C_9H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.C_3H_4.OH$.

3-Methyläther (**Coniferylalkohol**) $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_4.OH$. *B.* Coniferin $C_{16}H_{22}O_8$ zerfällt, bei der Einwirkung von Emulsin, in Glykose und Coniferylalkohol (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 611). — *D.* 50 Thle. Coniferin, in 500 Thln. H_2O gelöst, bleiben mit 0,2—0,3 g trockenen Emulsins 6—8 Tage bei 25—36° stehen. Der gebildete Coniferylalkohol wird durch Aether ausgeschüttelt. — Prismen. Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, schwer in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem, löslich in Alkalien. Wird durch verdünnte Säuren sofort in ein amorphes, isomeres Produkt übergeführt, das sich durch seine geringe Löslichkeit in Aether und Alkohol vom krystallisirten Coniferylalkohol unterscheidet. Es erweicht bei 150—160°. — Coniferylalkohol liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Vanillin, Acetaldehyd und Essigsäure, und beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150—160° entstehen CH_3J, C_2H_5J und ein jodhaltiges Harz (vgl. TIEMANN, *B.* 11, 672). Coniferylalkohol wird von Natriumamalgam zu Eugenol reducirt. Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Coniferylalkohol bildet mit den Alkalien krystallisirte Verbindungen; aus einer alkoholischen Lösung wird durch Bleizucker und NH_3 das Bleisalz in amorphen Flocken gefällt (TIEMANN, *B.* 8, 1132).

3.4-Methyläther, Cubebin $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.C_3H_4.OH$. *V.* In den Cubeben (den nicht völlig reifen Früchten von Piper cubeba) (CAPITAINE, SOUBEIRAN, *A.* 31, 190; SCHMIDT, *B.* 10, 191). — *D.* Die Cubeben werden durch Destillation mit Wasser vom ätherischen Oele befreit, dann getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wird abdestillirt, der Rückstand stehen gelassen, bis er krystallinisch wird, dann abgetropft und wiederholt aus Alkohol (spec. Gew. = 0,90) umkrystallisirt (STEER, *A.* 36, 331). — Die mit $^1/_6$ Aetzkalk gemischten Cubeben werden mit Alkohol ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit verdünntem Kali gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt (SCHUNCK, *J.* 1852, 670). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 125° (WEIDEL, *J.* 1877, 931). Nicht flüchtig. Spez. Gew. und Dispersion: EYKMAN, *B.* 23, 856. Kaum löslich in Wasser. Bei 12° lösen 100 Thle. absoluter Alkohol 1,31 Thle. und Alkohol von 82° 0,7 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 3,75 Thle. Cubeain (C., S.). Löslich in $CHCl_3$ und Benzol; löslich in Vitriolöl mit purpurvioletter Farbe. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure und Pikrinsäure oxydirt. Wird in alkalischer Lösung, von $KMnO_4$, zu Oxalsäure und Piperonylsäure oxydirt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

entsteht der Körper $C_{20}H_{18}O_5$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, CO_2, Essigsäure und Protokatechusäure. Durch Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung des Cubebins entsteht ein krystallinisches Produkt $C_{10}H_7Br_3O_2$ (W.). Nach ANGELI und MOLE (*G.* 24 [2] 130) entsteht hierbei ein Körper $C_{10}H_8Br_2O_2$, der bei 229°, unter Zersetzung, schmilzt. *Reaktionen:* SCHÄR, *Fr.* 29, 493.

Benzoylester $C_{17}H_{14}O_4 = CH_2.O_2\,C_6H_3.C_3H_4.O.C_7H_5O$. *B.* Aus Cubebin und Benzoylchlorid (POMERANZ, *M.* 9, 324). — Feine, seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 147,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol.

Nitrocubebin $C_{10}H_9(NO_2)O_3$. *D.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Cubebinlösung (WEIDEL). — Hellgelbe Nadeln. Löst sich in Kalilauge mit purpurvioletter Farbe.

Verbindung $C_{20}H_{18}O_5$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 140° von 10 g Cubebin mit 10 g Natriumacetat (wasserfrei) und 20 g Essigsäureanhydrid (POMERANZ, *M.* 8, 469). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in möglichst wenig siedendem Alkohol und filtrirt, sobald die Temperatur der Lösung auf 40° gesunken ist. — Krystalle. Schmelzpunkt: 78°.

Cubebensäure. *V.* In den Cubeben (BERNATZIK, *J.* 1864, 411). — *D.* Das vom flüchtigen Oele befreite ätherische Extrakt der Cubeben wird in verdünntem Weingeist, unter Zusatz von etwas Kali, gelöst, die Lösung mit $BaCl_2$ gefällt, der Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisirt und durch H_2SO_4 zerlegt. — Amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Nach SCHULZE (*J.* 1873, 863) kann das Natriumsalz in Krystallen erhalten werden. Er giebt der Säure die Formel $C_{28}H_{30}O_7.H_2O$. Nach SCHMIDT (*J.* 1870, 881) ist Cubebensäure $C_{13}H_{14}O_7$ zweibasisch.

C. Phenolalkohole $C_nH_{2n-14}O_3$ bis $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. op-Dioxybenzhydrol (1,4-Diphenylolmethanol, Dioxydiphenylcarbinol)

$C_{13}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.OH$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Salicylphenol $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH$ mit Natriumamalgam (MICHAEL, *Am.* 5, 88). Die Lösung wird mit CO_2 gefällt. — Amorphes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Erwärmen mit verdünnter HCl tief violettblau gefärbt.

Xanthydrol $C_{13}H_{10}O_2 = O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH.OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, innerhalb eines Tages, von Zinkstaub in ein kochendes Gemisch aus 10 g Xanthon $O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CO$, 40 g NaOH und 400 ccm Alkohol (R. MEYER, SAUL, *B.* 26, 1276). Man fällt durch Wasser. — Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht, schon durch Erhitzen an der Luft, in Xanthon über. Bei längerem Kochen mit Ligroïn entsteht der Aether $C_{26}H_{18}O_3$ (s. u.).

Aether $C_{26}H_{18}O_3 = O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH.O.CH{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}O$. *B.* Bei längerem Kochen von Xanthydrol mit Ligroïn (MEYER, SAUL, *B.* 26, 1278; R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 290). — Glänzende Krystalle (aus Xylol). Schmilzt gegen 200°. Kaum löslich in kochendem Alkohol oder Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Wird von CrO_3 zu Xanthon oxydirt.

2. Diphenyloläthanol

$C_{14}H_{14}O_3 = OH.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.OH$. **Dimethyläther, Dianisyläthanol** $C_{16}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_4CH_2.CH(OH).C_6H_4OCH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Desoxyanisoïn $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$ mit Natriumamalgam (WIECHELL, *A.* 279, 340). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Diäthyläther, Diphenetyläthanol $C_{18}H_{22}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.OC_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 147° (W., *A.* 279, 343).

3. Hydrochinizarol

$C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_4{<}^{CH(OH)}_{CH_2}{>}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Bei längerer Reduktion von 1,4-Dioxyanthrachinon mit HJ (LIEBERMANN, *A.* 212, 14). — Rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft zu 1,4-Dioxyanthrachinon.

4. Desoxyalizarin

$C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4{<}^{C(OH)}_{\dot{C}H}{>}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Alizarin mit Zinkstaub (RÖMER, *B.* 14, 1260). — *D.* Man kocht

10 Minuten lang ein Gemenge von 50 g (11 procentiger) Alizarinpaste, 800 g ($2^1/_2$ procentigem) Ammoniak und 50 g Zinkstaub und filtrirt die grüngelbe Lösung in Salzsäure (500 g rohe Säure, 1500 g H_2O). Der Niederschlag wird in verdünntem, kaltem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. — Blättchen oder lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 208°. Nicht sublimirbar. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen der Lösungen oder bei längerem Stehen der Lösungen an der Luft, in Alizarin zurück. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die Lösung in Vitriolöl ist goldgelb und zeigt nach kurzer Zeit einen scharfen und charakteristischen Absorpsionsstreifen bei D, der nach langem Stehen verschwindet. Löst sich leicht in Alkalien mit grüngelber Farbe; unlöslich in koncentrirter Sodalösung. Die Lösungen in Alkalien und Baryt halten sehr bald Alizarin.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_3$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (Römer). Die Lösungen in Aether und Essigsäure fluoresciren blau.

D. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Phenyldiphenolcarbinol (Phenyldiphenylol(4)-Methanol, Dioxytriphenylcarbinol, Benzaurin) $C_{19}H_{16}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. Phenol: I. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_6O = C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + 2HCl$; II. $C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + H_2O = HCl + C_{19}H_{16}O_3$ (Döbner, *A.* 217, 227). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, dann in erwärmter Alkalidisulfitlösung gelöst und aus der Lösung, durch Erwärmen mit HCl, gefällt. Beim Erwärmen von Benzoylameisensäure mit Phenol und Vitriolöl auf 120° (Homolka, *B.* 18, 988). — Ziegelrothes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Farbe; schwerer in heißem Benzol. Löslich in Alkalien mit violettrother Farbe. Geht, beim Behandeln mit Zink und Salizsäure, in alkoholischer Lösung, in Dioxytriphenylmethan $(OH.C_6H_4)_2.CH(C_6H_5)$ über. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in p-Dioxybenzophenon, Phenol, p-Oxybenzoësäure und Benzol. I. $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_4.OH)_2.CO + C_6H_6$ und II. $C_{19}H_{16}O_3 + H_2O = C_7H_6O_3 + C_6H_5(OH) + C_6H_6$.

Diacetat $C_{23}H_{20}O_5 = C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OC_2H_3O)_2$. Große Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 119° (Döbner). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu Dioxytriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ reducirt.

Diaminophenyldiphenolcarbinol-Dimethyläther (**Rosanisidin**) $C_{21}H_{22}N_2O_3 = [NH_2.C_6H_3(OCH_3)]_2.C(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Leukanisidin auf 130° entsteht salzsaures Rosanisidin, das sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe löst. Die Lösung fluorescirt ziemlich stark bläulich.

Tetramethylrosamin $C_{23}H_{26}N_2O_3 = C_6H_5.C\langle{[C_6H_3(OH).N(CH_3)_2]_2 \atop OH}$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Benzotrichlorid, gelöst in Benzol, mit (2 Mol.) Dimethyl-m-Aminophenol auf 60° und schließlich auf 100° (Heumann, Rey, *B.* 22, 3002). Man verjagt Beimengungen durch Einleiten von Wasserdampf, kocht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aus und fällt das Hydrochlorid durch NaCl. — Dunkelrother Niederschlag. Die Lösungen der Salze in Wasser oder Alkohol sind blauroth mit gelbrother Fluorescenz; sie zeigen einen intensiven Absorptionsstreifen im Grün. Sie färben Seide und Wolle rosa bis dunkelblauroth. — $C_{23}H_{23}N_2O.Cl$. Schwarzrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex. — $[C_{23}H_{23}N_2O.Cl]_2.PtCl_4$. Dunkelrother Niederschlag.

2. Phenolphtalol $C_{20}H_{18}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Phenolphtalin $(OH.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam, so dass die Lösung stets sauer bleibt (Baeyer, *A.* 202, 87). — Ziemlich große Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 190°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Färbt sich, mit Vitriolöl in Berührung, roth. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz zu Phenolphtaleïn $(OH.C_6H_4)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ oxydirt.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{20}H_{15}$. Glasige Masse. Schmelzp.: 40° (Baeyer). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

3. o-Kresolbenzeïn (Bis-Methophenylolphenylmethanol, Dioxydimethyltriphenylcarbinol) $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5.C(OH)[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. *B.* Aus (46 g) Benzotrichlorid

und (50 g) o-Kresol, wie bei Benzaurin (SCHRÖTER, *A.* 257, 69). — Dunkelrothes Pulver. Schmelzp.: 220—225°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, noch schwerer in Benzol. Löst sich in Alkalien. Wird von SO_2 zu Dioxydimethyltriphenylmethan reducirt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzol und Dioxydimethylbenzophenon $CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$.

E. Phenolalkohol $C_nH_{2n-26}O_3$.

Phenolphtalidin (Dioxyphenylanthranol) $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_4.OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH$.
B. Durch Auflösen von 1 Thl. Phenolphtalin in 2 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (BAEYER, *A.* 202, 91). $(CO_2H.C_6H_4).CH(C_6H_4.OH)_2 = C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$. — Schmierige Masse. Löslich in Aether mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Löslich in Alkalien; die Lösung oxydirt sich an der Luft und hält dann Phenolphtalideïn $C_{20}H_{14}O_4$. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 170°, in Phenolphtalin um. Liefert, bei längerer Berührung mit Vitriolöl, eine Sulfonsäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Dioxybenzophenon. Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge oder beim Behandeln (in alkoholischer Lösung) mit Zn und HCl entsteht farbloses, schmieriges Hydrophenolphtalidin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_4.OH)\\CH(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH$ (?), das von $KMnO_4$ zu Phenolphtalideïn oxydirt wird und mit Brom Tetrabromphenolphtalideïn liefert. Trägt man in die kochende, eisessigsaure Lösung von Phenolphtalidin Natriumamalgam ein, so wird Phenolphtalol $(C_6H_4OH)_2.CH.C_6H_4.CH_2OH$ gebildet.

Tetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_{10}Br_4O_3$. *D.* Durch Fällen der Lösung von 1 Thl. Tetrabromphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4$ in 12 Thln. Vitriolöl mit Wasser (BAEYER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte sehr schnell grün werden. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in Aceton; die Lösungen haben eine stark grüne Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe; das Kaliumsalz bildet grüne Krystalle. Wird von Oxydationsmitteln, und auch beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Tetrabromphtalideïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ übergeführt.

Diacetyltetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_8(C_2H_3O)_2Br_4O_3$. *D.* Durch Kochen von Tetrabromphenolphtalidin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Lange, gelbe, haarförmig verschlungene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol mit grüner Fluorescenz.

XIX. Phenolalkohole mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Phenolalkohol $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. 3,4,5-Phentriolmethanol $C_7H_8O_4 = (OH)_3.C_6H_2.CH_2.OH$.

Gallusalkoholtrimethyläther $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CH_2.OH$. *B.* Man fügt zu einer kalten Lösung von Trimethyläthergallussäureamid in (2 l) Wasser und (600 ccm) Alkohol allmählich (1 kg) Natriumamalgam (mit 2½ % Na) hinzu (MARX, *A.* 263, 252). Man hält die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure stets stark sauer. Die abgegossene Lösung filtrirt man, dampft das Filtrat ein, filtrirt wieder und schüttelt das Filtrat mit Aether. Die ätherische Lösung dampft man ein und löst das hinterbleibende Oel in wenig Aether. Zur völligen Reinigung destillirt man das Oel im Vakuum. — Oel. Siedep.: 228° bei 25 mm. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl ist tiefroth.

2. Phenolalkohole $C_9H_{12}O_4$.

1. ***3,4-Dioxybenzylglykol, Phenyldiolpropandiol*** $(1^2, 1^3)$ $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C_6H_3(OH)_2$. **3,4-Methylenäther** $C_{10}H_{12}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle CH_2$.
B. Man schüttelt (2 Thle.) Safrol mit einer auf 70—80° erwärmten 1½ procentigen Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* 24, 2881). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 82—83°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Aether, schwerer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Bei der Oxydation mit Chamäleon entstehen Piperonal, Piperonylsäure und α-Homopiperonylsäure.

Diacetylderivat $C_{14}H_{16}O_6 = CH_2(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CH_2.C_6H_3.O_2.CH_2$. Oel. Siedet gegen 240° bei 15—20 mm (TIEMANN).

Diphenyldiurethan $C_{24}H_{22}N_2O_6 = CH_2(O.CO.NH.C_6H_5).CH(O.CO.NH.C_6H_5).CH_2.C_6H_3.O_2.CH_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von (1 Mol.) 3,4-Dioxybenzylglykolmethylenäther mit (etwas mehr als 2 Mol.) Phenylcarbonimid (TIEMANN, *B.* 24, 2882). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Ligroïn.

2. ***3,4-Phenyldiolpropandiol (1², 1³)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. **3,4-Dimethyläther** $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus Eugenolmethyläther und $KMnO_4$ (von 1%) (WOITOSSEWITSCH, *B.* 24, 3490). — Nadeln. Schmelzpunkt: 68—69°.

Diacetat $C_{15}H_{20}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 248° bei 111 mm (W.).

Methylenäther $C_{10}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Bei der Oxydation von Safrol mit einer einprocentigen Chamäleonlösung in der Kälte (BUSCHMAKIN, *B.* 24, 3489). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 78,5°.

Diacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_{10}H_{10}O_4(C_2H_3O)_2$. Flüssig. Siedep.: 262° bei 90 mm.

B. Phenolalkohole $C_nH_{2n-8}O_4$ bis $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Alkohol $C_9H_{10}O_4 = (OH)_3.C_6H_2.C_3H_4.OH$.

Syringin (**Methoxylconiferin**) $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)_2.C_3H_4.OH + H_2O$. *V.* In der Rinde von Syringa vulgaris (BERNAYS, *B.* 40, 320), namentlich in der Mitte März gesammelten Rinde (KROMAYER, *J.* 1862, 484; KÖRNER, *G.* 18, 210). In der Rinde von Ligustrum vulgare (KROMAYER, *J.* 1863, 592). — *D.* Die Syringarinde wird mit Wasser ausgekocht, das Dekokt durch Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. — Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das wasserhaltige Syringin schmilzt bei 191—192° (KÖRNER, *G.* 18, 210). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Geschmacklos. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe. Giebt ähnliche Farbenreaktionen wie Coniferin. Reducirt nicht Silber- oder Kupferlösungen. Die mit dem gleichen Volumen Vitriolöl versetzten Lösungen färben sich dunkelblau, bei mehr Säure violett. Die farblose Lösung des Syringins in koncentrirter Salzsäure scheidet, beim Erhitzen, blaue Flocken ab. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren (besonders HCl), in gährungsfähigen Zucker und Syringenin. $C_{17}H_{24}O_9 = H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{11}H_{14}O_4$.

Syringenin (**Oxyconiferylalkohol-Dimethyläther**) $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).C_3H_4.OH$. *B.* Syringin zerfällt, durch Emulsin oder beim Erhitzen mit verdünnter HCl, in Glykose und Syringenin (KROMAYER; KÖRNER). — Syringin wird von $KMnO_4$ zu Glykosyringasäure $C_{15}H_{20}O_{10}$ oxydirt, während mit CrO_3 der entsprechende Aldehyd $C_{15}H_{20}O_9$ entsteht.

Glykosyringasäure $C_{15}H_{20}O_{10} + 2H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Syringin durch $KMnO_4$ (KÖRNER, *G.* 18, 214). — Feine Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 208°. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Warzen, die bei 214° schmelzen. Wird von Emulsin oder verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Syringasäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CO_2H$ zerlegt.

Glykosyringaaldehyd $C_{15}H_{20}O_9 = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation einer wässerigen Lösung von Syringin durch CrO_3 (KÖRNER, *G.* 18, 215). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Wird von Emulsin oder verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Syringaaldehyd $(CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CHO$ zerlegt. — Das **Phenylhydrazinderivat** krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 156°.

2. Phenolalkohole $C_{14}H_{14}O_4$.

1. ***Di-o-Oxyhydrobenzoïn*** $OH.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.OH$.

Di-o-Oxyhydrobenzoïn-Diësoanhydrid $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{CH.O \atop O.CH}\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht bei zwölfstündigem Kochen von Salicylaldehyd mit Eisessig und Zinkstaub (HARRIES, *B.* 24, 3175). Man verdünnt die vom unangegriffenen Zink abgegossene Lösung mit Wasser, filtrirt und schüttelt das mit Soda nahezu neutralisirte Filtrat mit Aether. Die

ätherische Lösung wird, durch verdünnte $NaHSO_3$, vom Salicylaldehyd befreit und dann destillirt. Den Rückstand wäscht man mit Kalilauge und krystallisirt ihn dann aus starkem Alkohol um. Entsteht auch beim Kochen von Di-o-Oxyisohydrobenzoïndiësoanhydrid mit Eisessig (H.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Siedep.: 220° bei 30—40 mm. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Wird, beim Erhitzen von verdünnter Salzsäure oder Natronlauge, nicht verändert.

Dibrom-o-Oxyhydrobenzoïndiësoanhydrid $C_{14}H_8Br_2O_2$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, aus Di-o-Oxyhydrobenzoïndiësoanhydrid und Brom, beide gelöst in Eisessig (HARRIES, *B.* 24, 3177). Man verdünnt die Lösung mit Wasser. Alkohol nimmt aus dem entstandenen Niederschlag nur das α-Derivat auf. — Sublimirt gegen 235°. Leicht löslich in Alkohol.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Siehe das α-Derivat (HARRIES). — Nadeln (aus Eisessig). Sublimirt gegen 245°. Kaum löslich in Alkohol.

Di-o-Oxyisohydrobenzoïndiësoanhydrid $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH.O\\ \diagdown\\ O.CH\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Di-o-Oxyhydrobenzoïndiësoanhydrid, bei möglichst gleichmäfsigem Erhitzen auf 100° von Salicylaldehyd mit Eisessig und Zinkstaub (HARRIES, *B.* 24, 3176). — Man fällt die saure Lösung mit Natron und löst den Niederschlag in möglichst wenig heifsem, absolutem Alkohol. Man filtrirt nach dem Erkalten, erhitzt das Filtrat zum Sieden und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Den Niederschlag behandelt man noch mehrmals in derselben Weise mit Alkohol und Wasser. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. In siedendem verdünnten Alkohol leichter löslich als sein Isomeres. Geht, beim Kochen mit Eisessig, in Dioxyhydrobenzoïndiësoanhydrid über.

2. ***Di-p-Oxyhydrobenzoïn*** $OH_{[1]}.C_6H_4.CH(OH)_{[4]}.CH(OH)_{[1]}.C_6H_4.OH_{[4]}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, beim Behandeln von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd, gemischt mit mehr als 10 Thln. Wasser, mit Natriumamalgam (bei Anwendung von 10 Thln. Wasser entsteht das isomere Di-p-Oxyisohydrobenzoïn) (HERZFELD, *B.* 10, 1268). Man zerlegt das Natriumsalz durch HCl. — Krystalle. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und gar nicht in Aether.

3. ***Di-p-Oxyisohydrobenzoïn*** $OH_{[4]}.C_6H_4.CH(OH)_{[1]}.CH(OH)_{[1]}.C_6H_4.OH_{[4]}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 40 Thln. Natriumamalgam (von 3%) in die Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in 10 Thln. H_2O (HERZFELD, *B.* 10, 1268). Das Diacetat entsteht beim Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig (TIEMANN, *B.* 19, 357). — Krystalle. Schmelzp.: 197,5°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende Blaufärbung.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.C_2H_3O_2$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 192° (TIEMANN, *B.* 19, 356). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn und in kalter Kalilauge. Nicht destillirbar. Alkoholhaltige Kalilauge bewirkt, in der Wärme, Spaltung in Essigsäure und Dioxyisohydrobenzoïn.

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.OCH_3$. a. ***Hydranisoïn.*** *B.* Entsteht, neben Isohydranisoïn, beim Behandeln von Anisaldehyd mit Natriumamalgam und etwas Wasser. $2C_8H_8O_2 + H_2 = C_{16}H_{18}O_4$. Aether nimmt aus dem Reduktionsprodukt nur das Isohydranisoïn auf. Lässt man, bei der Reduktion, das Wasser fort, so entsteht überwiegend Hydranisoïn (ROSSEL, *A.* 151, 36; SAMOSADSKY, *Z.* 1867, 678; 1868, 643). — Sehr dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 168° (R.); 172° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser oder Aether, etwas löslich in beiden bei Siedehitze. Wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, Anisaldehyd und Anissäure. Zerfällt, bei der Destillation, unter Abscheidung von Anisaldehyd. Beim Behandeln mit PCl_5 wird Anisylchlorid $C_8H_7O_2.Cl$ gebildet. Wandelt sich, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, um in Desoxyanisoïn $C_{16}H_{16}O_3$.

b. ***Isohydranisoïn.*** *B.* Siehe Hydranisoïn. — Kleine Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110° (R.); 125° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. In siedendem Wasser löslicher als Hydranisoïn. Verhält sich gegen Chromsäuregemisch und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wie Hydranisoïn.

Verbindung $C_{16}H_{16}O_3$. *B.* Entsteht, neben Anisalkohol und einem Harz, beim Behandeln von Anisaldehyd mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure. Bildet sich auf dieselbe Weise aus Hydranisoïn (SAMOSADSKY, *Z.* 1868, 644). $2C_8H_8O_2 + O = C_{16}H_{16}O_3$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Aether, äufserst schwer löslich in Alkohol.

Anishumin $C_{18}H_{14}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Acetylchlorid auf 150° (ROSSEL, *A.* 151, 47). — Schwarze Masse mit glänzend muscheligem Bruch. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, NH_3 und Natron.

3. Chinizarinhydrür $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ \dot{C}(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 1,4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin) mit 10 g HJ (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor, oder beim Behandeln desselben mit Zinn und HCl (LIEBERMANN, *A.* 212, 14). — Gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Die Lösung in Alkalien wird an der Luft blau (Bildung von Chinizarin).

Tetracetyloxanthranol $C_{22}H_{18}O_8 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(O.C_2H_3O)\\ \dot{C}(O.C_2H_3O)\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 1 Thl. Hystazarin $C_{14}H_8O_4$ mit (1,5 Thln.) entwässertem Natriumacetat, (12 Thln.) Essigsäureanhydrid und (3 Thln.) Zinkstaub (SCHÖLLER, *B.* 22, 684). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—219°.

C. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_4$.

I. 4-Triphenolcarbinol, Triphenylolmethanol $C_{19}H_{16}O_4 = (OH.C_6H_4)_3.C.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt, da es sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{16}H_{14}O_3$ zerfällt.

Anhydrid (Aurin) $C_{19}H_{14}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{O}\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Oxalsäure mit Schwefelsäure (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119, 769). $3C_6H_6O + C_2H_2O_4 = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ 2H_2O$ (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 79). Weil bei der Darstellung von Aurin ein Gasgemenge entweicht, das stets aus gleichen Volumen CO und CO_2 besteht, so hält ZULKOWSKY (*A.* 202, 134) folgende Gleichung für wahrscheinlicher: $9C_6H_6O + 2C_2H_2O_4 = 2C_{19}H_{14}O_3 + 7H_2O + C_{20}H_{16}O_4$ (Corallinphtalin). Beim Erhitzen eines Gemenges von 30 g Phenol und 10 g Ameisensäure mit 40 g $ZnCl_2$ auf 120° (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] 23, 549; 25, 273). Entsteht, selbst bei 250°, nicht durch Vereinigung freier Kohlensäure mit Phenol, sondern nur durch nascirende (CLERMONT, FROMMEL, *Bl.* 31, 340). Entsteht nicht bei der Einwirkung von Ameisensäure (oder Blutlaugensalz) und Schwefelsäure auf Phenol (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1179; vgl. FRESENIUS, *J. pr.* [2] 5, 193). Beim Eintragen eines Gemisches aus (1 Mol.) Dioxydiphenylmethan und (1 Mol.) Phenol in eine gekühlte Lösung von $NaNO_2$ in Vitriolöl (CARO, *B.* 25, 948). Beim Behandeln von p-Rosanilin $(NH_2.C_6H_4)_3.C(OH)$ mit salpetriger Säure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 268). Durch Behandeln von p-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$ mit PCl_5 und Erhitzen des gebildeten Chlorides mit Phenol und etwas Schwefelsäure auf 140° (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1350). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und $C(NO_2)Cl_3$ mit Wasser (ELBS, *B.* 16, 1275). — *D.* Man erhitzt ein Gemisch von 1 Thl. Phenol, $^1/_2$ Thl. Vitriolöl (von 66° B.) und 0,6—0,7 Thln. entwässerter Oxalsäure so lange (24 Stunden) auf 120 bis 130°, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse übergeht, und die Gasentwickelung schwächer wird. Dann wird die Masse in Wasser gegossen und der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht (im wässerigen Filtrat bleibt viel Phenolsulfonsäure gelöst, die, mit Oxalsäure erhitzt, neue Mengen Aurin liefert). Den Niederschlag löst man in Natron, übersättigt die Lösung mit SO_2 und setzt dann Wasser hinzu, solange noch ein Niederschlag (Gemenge von Corallinphtalin und einem Harz) entsteht. Nach 4—5tägigem Stehen gießt man die Lösung vom Niederschlage ab, erhitzt dieselbe auf 70—80° und fügt koncentrirte Salzsäure hinzu. Es werden hierdurch Sulfite gefällt, die man abfiltrirt, mit Wasser wäscht und dann auf 120—130° erhitzt. Man löst 1 Thl. dieser getrockneten Sulfite in $6^1/_2$ Thln. kochendem Alkohol (von 60 %) und lässt die filtrirte Lösung krystallisiren. Es scheidet sich zunächst Methylaurin $C_{20}H_{16}O_3$, neben Aurinsulfat ab. In das Filtrat von diesen Krystallen leitet man SO_2 und erhält dadurch einen Niederschlag von Aurin mit etwas Aurinsulfat. Das Filtrat hiervon verdunstet man, löst den Rückstand in Natron und fällt aus der Lösung, durch SO_2, Leukorosolsäuren. Man filtrirt, zerlegt das Filtrat mit HCl und erhitzt den gefällten Niederschlag auf 120—130°. Er wird dann in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniakgas gesättigt. Nach einigen Tagen scheiden sich stahlblaue Nadeln von Methylaurinammoniak ab (ZULKOWSKY, *A.* 194, 119; 202, 184). — Man löst käufliches Aurin in Alkohol, leitet NH_3 ein und kocht den gebildeten Niederschlag mit HCl oder Essigsäure. — Oder: man wäscht das käufliche Aurin mit kaltem Alkohol und krystallisirt das Un-

gelöste wiederholt aus Alkohol um (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 77). — Dunkelrothe, rhombische Krystalle (aus Alkohol + Eisessig); undeutliche, mattrothe Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol) (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 281). Schmilzt nicht bei 220°. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 167. Löst sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe. Verbindet sich mit Ammoniak, Säuren und mit Alkalisulfiten. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Leukaurin (Triphenolmethan) $C_{19}H_{16}O_3$ übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak, auf 120°, p-Rosanilin und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° p-Leukanilin. Absorbirt, in alkalischer Lösung, rasch Sauerstoff (ZULKOWSKY, *M.* 1, 783; DALE, SCHORLEMMER, *B.* 10, 1016 und 1123; E. und O. FISCHER, *B.* 11, 473). Beim Erhitzen mit Anilin wird Triphenyl-p-Rosanilin gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250°, in Phenol und p-Dioxybenzophenon (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1348). $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5.OH + CO(C_6H_4.OH)_2$. Liefert beim Behandeln mit Brom, in eisessigsaurer Lösung, einen bronzefarbigen Körper $C_{19}H_{10}Br_4O_3.2HBr$ (?), der (an Alkohol u. s. w.) sehr leicht HBr abgiebt und in $C_{19}H_{10}Br_4O_3.HBr + H_2O$ übergeht, und einen farblosen Körper $C_{21}H_{14}Br_6O_6$, der in Schuppen krystallisirt, sich in Alkohol, aber nicht in Wasser, löst (ZULKOWSKY, *M.* 3, 466).

Verbindungen des Aurins: DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 80. — $(NH_3)_2.C_{19}H_{14}O_3$. *D.* Durch Einleiten von NH_3 in eine koncentrirte, alkoholische Aurinlösung. — Dunkelrothe Nadeln mit stahlblauem Glanze. Verliert an der Luft rasch das Ammoniak. — $HCl.C_{19}H_{14}O_3$. Leitet man in eine heifs gesättigte, alkoholische Aurinlösung Salzsäuregas, so scheiden sich kleine, glänzende, rothe Krystalle $2(HCl.C_{19}H_{14}O_3).3C_2H_6O$ aus, die bei 100° mattroth werden und allen Alkohol verlieren. Ebenso scheiden sich, beim Einleiten von HCl in eine heifse, essigsaure Aurinlösung, glänzende, hellrothe Nadeln $(HCl.C_{19}H_{14}O_3).C_2H_4O_2$ ab, die bei 110° blos Essigsäure verlieren. Es hinterbleibt salzsaures Aurin, das an Wasser langsam alle Salzsäure abgiebt. — $H_2SO_3.(C_{19}H_{14}O_3)_2 + 4H_2O$. *D.* Durch Einleiten von SO_2 in eine heifse, gesättigte Lösung von Aurin (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 284; ZULKOWSKY, *A.* 202, 200). — Mennigrothe Würfel und Kubooktaëder mit grünem Metallglanze. Verliert bei 100° alles Wasser und SO_2. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich in kochendem Alkohol unter Verlust von SO_2. — $(NH_4.H)SO_3.C_{19}H_{14}O_3 = (OH.C_6H_4)_3.C.SO_3.NH_4$. *D.* Durch Versetzen einer heifsen, alkoholischen Aurinlosung mit $(NH_4.H)SO_3$ bis zur Entfärbung (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 285). — Gleicht der Kaliumverbindung. — $NaHSO_3.C_{19}H_{14}O_3$. — $KHSO_3.C_{19}H_{14}O_3$. Farblose, mikroskopische Tafeln. In Wasser leichter löslich als in Alkohol. Wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt. — $H_2SO_4.C_{19}H_{14}O_3$. — $H_2SO_4.(C_{19}H_{14}O_3)_2$. Blauviolette Nadeln. Löslich in Alkohol mit tiefbraungelber Farbe. Sehr leicht löslich in kochendem Weingeist von 50% (ZULKOWSKY, *A.* 194, 136; 202, 192). Giebt an heifses Wasser alle Säure ab (ZULKOWSKY, *M.* 1, 779; 3, 479). Liefert, beim Kochen mit Eisessig, mennigrothe Prismen eines Doppelsalzes, das, beim Stehen über Kalk, Essigsäure verliert und ein rosenrothes Salz hinterlässt.

Aurintriacetat $C_{25}H_{22}O_7 = OH.C_{19}H_{12}(OC_2H_3O)_3$. *B.* Durch Kochen von Aurin mit Essigsäureanhydrid (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1122) + Natriumacetat (HERZIG, SMOLUCHOWSKI, *M.* 15, 77). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—172° (H., SM.; vgl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 84). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäure, sofort aber bei der Einwirkung von Alkalien oder Mineralsäuren. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) zu Triacetylleukaurin reducirt.

Triacetylhydrocyanaurin. *D.* Wie bei der homologen Rosolsäureverbindung (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1117). — Säulen. Schmelzp.: 193—194°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heifsem.

Tetrabromaurin $C_{19}H_{10}Br_4O_3$. *B.* Zu einem Gemisch von Eisessig und überschüssigem Brom giefst man eine heifs gesättigte Lösung von Aurin in Eisessig (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 81). — Bräunlichgelbe, bronzeglänzende Kryställchen. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe. — $Ag_2.C_{19}H_8Br_4O_3$. Dunkelvioletter Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol (ACKERMANN, *B.* 17, 1626).

Diäthyläther $C_{23}H_{18}Br_4O_3 = C_{19}H_8Br_4O_3(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Tetrabromaurins und Aethyljodid (ACKERMANN, *B.* 17, 1627). — Röthliche, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 110—115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Soda.

Tetranitroaurin $C_{19}H_{10}N_4O_{11} = C_{19}H_8(NO_2)_4O(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Aurin in 4 Thln. kaltgehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) ACKERMANN, *B.* 17, 1625). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Bräunlichgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 140°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Alkohol. — $Ba.C_{19}H_8N_4O_{11}$ bei 130°. Braunrother Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Schwarzbrauner Niederschlag.

Diäthyläther $C_{23}H_{18}N_4O_{11} = C_{19}H_8N_4O_{11}(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (ACKERMANN, *B.* 17, 1626). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Soda.

Nebenprodukte der Darstellung von Aurin. **Methylaurin** $C_{20}H_{16}O_3 + H_2O$. *B.* Siehe Darstellung von Aurin (ZULKOWSKY, *A.* 194, 131). Wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 60% gereinigt. — Ziegelrothe Krystalle mit grünem Metallglanz. Löst sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, die auf Zusatz von Alkalien carminroth wird. Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt nicht bei 200°. Eine heifs gesättigte Lösung in Alkohol (von 60%) scheidet, auf Zusatz von (10 Volumproc.) koncentrirter Salzsäure, hellrothe Krystalle $C_{23}H_{25}ClO_4$, mit himmelblauem Flächenschimmer, ab. Die Krystalle geben, an heifses Wasser, Salzsäure ab. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf eine alkalische Methylaurinlösung wurden einmal blutrothe Pyramiden $C_{16}H_{14}O_3$ erhalten. Methylaurin liefert mit SO_2 amorphe, sehr unbeständige Verbindungen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint Methylaurindiacetat $C_{20}H_{14}(C_2H_3O)_2O_3$ zu entstehen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 230°, in p-Kresol und Dioxybenzophenon. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure (Z., *M.* 3, 474). Methylaurin geht, beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub, in Methylleukaurin $C_{20}H_{18}O_3$ über, welches in langen, farblosen, rhombischen Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es einen aus Alkohol in grofsen Spiefsen krystallisirenden Körper $C_{22}H_{20}O_6$ (?) (ZULKOWSKY, *A.* 202, 210). — $(C_{20}H_{16}O_3)_2.H_2SO_4$. Hochrothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer (ZULKOWSKY, *M.* 3, 484).

Tetrabrommethylaurin $C_{20}H_{12}Br_4O_3$. *B.* Beim Vermischen einer kaltgesättigten, eisessigsauren Lösung von Methylaurin mit einer essigsauren Bromlösung scheiden sich, beim Stehen, messingglänzende Krystalle $C_{20}H_{12}Br_4O_3.HBr + 2H_2O$ ab, die sich nicht in kaltem Wasser und nur schwer in Alkohol lösen. Durch heifses Wasser werden die Krystalle zersetzt, und es hinterbleibt Tetrabrommethylaurin, das sich in Alkohol mit violetter und in Aetzkali mit fuchsinrother Farbe löst. Beim Uebergiefsen des Salzes $C_{20}H_{12}Br_4O_3.HBr$ mit alkoholischem Kali entsteht ein Kaliumsalz, das metallglänzende Krystalle bildet und sich in Wasser mit violetter Farbe löst (ZULKOWSKY, *M.* 3, 471).

Phenolcorallin $C_{20}H_{16}O_4$. *B.* Bildet, neben einem anderen amorphen Körper, das Hauptprodukt der Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol (ZULKOWSKY, *B.* 11, 1427; vgl. *A.* 194, 140). — Geht, bei der Oxydation, in amorphes Corallinphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ über, das sich ganz wie das isomere Phenolphtaleïn verhält. Es liefert mit Brom ziegelrothes, amorphes Tetrabromcorallinphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ und mit Salpetersäure Tetranitrocorallinphtaleïn $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$. Beim Schmelzen von Corallinphtaleïn mit Kali entsteht etwas p-Oxybenzoësäure, neben viel Harz (ZULKOWSKY, *M.* 3, 477). — Beim Kochen von Corallinphtaleïn mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Diacetylderivat, sondern ein farbloser, amorpher Körper $C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$.

2. Phenolalkohole $C_{20}H_{18}O_4$.

1. ***Diphenolkresolcarbinol*** $CH_3.C_6H_3(OH).C(C_6H_4.OH)_2.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt; es existirt nur das Anhydrid $C_{20}H_{16}O_3$.

Anhydrid (Rosolsäure) $C_{20}H_{16}O_3 = \begin{matrix} OH.C_6H_4 \\ OH.C_6H_3(CH_3) \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ O \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Rosanilin $(CH_3.C_6H_3.NH_2).C(OH)(C_6H_4.NH_2)_2$ mit salpetriger Säure (CARO, WANKLYN, *J. pr.* [2] 100, 49). Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Vitriolöl auf 120°(?) (ZULKOWSKY, *B.* 10, 1201). — *D.* Man löst 500 g Rosanilin oder eine entsprechende Menge Rosanilinsalz in 1500 ccm koncentrirter Salzsäure und 1500 ccm Wasser, verdünnt die filtrirte Lösung mit 150 l Wasser und giebt so lange eine verdünnte Lösung von $NaNO_2$ hinzu, bis das Rosanilin nahezu verschwunden ist. Dann erhitzt man zum Kochen und filtrirt. Den Niederschlag löst man in Natron, übersättigt die Lösung mit SO_2 und fällt sie, nach dem Filtriren, durch HCl. Die ausgeschiedene Rosolsäure wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (CARO, GRAEBE, *A.* 179, 192). — Rubinrothe Krystalle oder metallgrün glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 270°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Phenol. Unlöslich in Benzol und CS_2, kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether und Essigsäure, sehr leicht in heifsem Alkohol. Löslich in Alkalien mit rother Farbe. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3, $FeCl_3$, $KMnO_4$) leicht angegriffen und liefert einen mennigrothen Körper $C_{20}H_{14}O_5$ (?), der sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge) bewirken Reduktion zu Leukorosolsäure $(C_7H_6.OH).CH(C_6H_4.OH)_2$. Löst sich in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen auf und wird daraus durch Säuren gefällt. SO_2 wirkt bei 200° nicht ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250°, in Phenol und Dioxyphenyltolylketon $(C_6H_4.OH).CO$

[$C_6H_3(OH).CH_3$] (GRAEBE, CARO). Bildet mit Säuren schön krystallisirte Salze (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 91). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° tritt Zersetzung, unter Bildung von Triacetylleukorosolsäure und anderen Körpern, ein.

Verbindungen der Rosolsäure: GRAEBE, CARO. — Das **Ammoniaksalz** bildet stahlblaue Nadeln, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen.

Hydrocyanrosolsäure $C_{21}H_{17}NO_3 = (OH.C_6H_4)_2.C(C_7H_6.OH).CN$. *D.* Man erwärmt die wässerige Lösung eines rosolsauren Alkalis mit KCN, fällt die entfärbte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 199). — Scheidet sich aus den Lösungen in Oeltropfen aus, die nur langsam krystallinisch erstarren. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich farblos in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl, bei gelindem Erwärmen, mit blauvioletter Farbe.

Triacetylhydrocyanrosolsäure $C_{27}H_{23}NO_6 = C_{21}H_{14}(C_2H_3O)_3NO_3$. *D.* Durch Erhitzen von Hydrocyanrosolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 140—150° (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 200). — Kleine Säulen. Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tetrabromrosolsäure $C_{20}H_{12}Br_4O_3$. *D.* Durch Eingiefsen von Brom in eine warme, eisessigsaure Lösung von Rosolsäure (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 201). — Glänzende, grüne Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe und in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen. Wird durch Reduktionsmittel in Tetrabromleukorosolsäure übergeführt. Mit KCN entsteht Hydrocyantetrabromrosolsäure. — $Ag_2.C_{20}H_{10}Br_4O_3$. Dunkelvioletter Niederschlag (ACKERMANN, *B.* 17, 1627).

Diäthyläther $C_{24}H_{20}Br_4O_3 = C_{20}H_{10}Br_4O_3(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (ACKERMANN, *B.* 17, 1627). — Schmelzp.: 110—115°. Unlöslich in Wasser und Soda.

Hydrocyantetrabromrosolsäure $C_{21}H_{13}Br_4NO_3$. *B.* Aus Tetrabromrosolsäure und KCN (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 203). — Farblose Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Isorosolsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.C(C_6H_4.OH).\overset{O}{C_6H_4}$ s. S. 1028.

3. Trikresolcarbinol $C_{22}H_{22}O_4$.

Kresolaurin $C_{22}H_{20}O_3 = [CH_3.C_6H_3(OH)]_2.C\langle{}^{C_6H_3.CH_3}_{O}$. *B.* Durch einstündiges Erhitzen eines Gemenges von 20 Thln. p-Kresol, 10 Thln. Ameisensäure und 25 Thln. $ZnCl_2$ auf 105—110° (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 275). Die Reinigung erfolgt wie beim Aurin. — Rothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht und mit gelber Farbe löslich in Eisessig, weniger in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien mit fuchsin-rother Farbe.

D. Phenolalkohole $C_nH_{2n-34}O_4$ bis $C_nH_{2n-40}O_4$.

1. Alkohol $C_{27}H_{20}O_3$.

α-Naphtolbenzeïn $C_{54}H_{38}O_5 = C_6H_5.C(C_{10}H_6.OH)_2.O.(C_6H_5)C(C_{10}H_6.OH)_2$. *B.* Man erwärmt (90 g) α-Naphtol mit (60 g) Benzotrichlorid auf dem Wasserbade (DÖBNER, *A.* 257, 58). Man kocht die Schmelze mit verd. Natron und fällt die erkaltete und filtrirte Lösung durch Salzsäure. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Salzsäure. Er wird durch Kochen mit Wasser von Salzsäure befreit. — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Verbindet sich mit Säuren und Alkalien.

2. Phenolalkohol $C_{32}H_{24}O_4$. **Anhydrid** $C_{32}H_{22}O_3$ s. S. 1029.

XX. Phenolalkohole mit fünf Atomen Sauerstoff.

A. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Phenyldiphenyldiolmethanol $C_{19}H_{16}O_5 = (OH)_2.C_6H_3]_2.C(C_6H_5).OH$.

Nicht im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** $C_{38}H_{30}O_9$ entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) Benzotrichlorid mit (2 Mol.) Resorcin auf 180—190° (DOEBNER, *A.* 217, 234). $C_6H_5.CCl_3$ +

$2C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5.CCl[C_6H_3(OH)_2]_2 + 2HCl$ und $2C_6H_5.CCl[C_6H_3(OH)_2]_2 + H_2O = C_{38}H_{30}O_9 + 2HCl$. Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, in Natron gelöst, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Eisessig + Alkohol umkrystallisirt. Das Anhydrid entsteht auch bei 8—10stündigem Erhitzen auf 170—180° von 2 Thln. Resorcin mit 1 Thl. Benzoësäure und 1/2 Thl. $ZnCl_2$ (oder P_2O_5) (COHN, *J. pr.* [2] 48, 387).

Anhydrid (Resorcinbenzeïn) $C_{38}H_{30}O_9 = O[C_6H_3(OH).C(C_6H_5).OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$. Grofse, violettrothe, im durchfallenden Lichte gelbe Prismen (D.); braune Blättchen mit blauem Reflex (aus Alkohol + Eisessig). Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol. Löst sich, frisch gefällt, reichlich in heifsem Alkohol; die Krystalle sind aber darin äufserst schwer löslich. Die verdünnte alkalische Lösung fluorescirt gelbgrün. Wandelt sich bei 130° um in $C_{38}H_{26}O_7$. Wird von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu Tetraoxytriphenylmethan $[(OH)_2.C_6H_2]_2.CH.C_6H_5$ reducirt. Wird von Alkalidisulfiten nicht aufgenommen. Die Darstellung eines Acetylderivates gelang nicht.

Dibromresorcinbenzeïn $C_{19}H_{12}Br_2O_4$. *B.* Man löst Resorcinbenzeïn, vertheilt in Eisessig, durch Zusatz von einigen Tropfen rauch. HBr und fügt rasch eine Lösung von 2 Mol. Brom im doppelten Vol. Eisessig hinzu (COHN, *J. pr.* [2] 48, 390). — Rothgelbes Pulver. In der Kälte schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird beim Erhitzen auf 250° nicht verändert.

Tetrabromresorcinbenzeïn $C_{19}H_{10}Br_4O_4$. *B.* Wie bei Dibromresorcinbenzeïn (COHN, *J. pr.* [2] 48, 392). — Lange braune Nadeln (aus Anilin) mit blauem, oder Blättchen (aus Eisessig) mit grünem Reflex. Sintert bei 290—300°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Ziemlich schwer löslich in verd. Natron.

Pentabromresorcinbenzeïn $C_{19}H_9Br_5O_4$. Lange, braune Nadeln (aus Eisessig). Noch schwerer löslich als das Tetrabromderivat (COHN).

Dinitroresorcinbenzeïn $C_{19}H_{12}N_2O_8 = C_6H_5.C\langle{C_6H_2(NO_2)(OH)_2 \atop C_6H_2(NO_2)(OH).O}$. *B.* Beim Eintragen von 4 g Resorcinbenzeïn in 50 ccm eiskalte HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (COHN, *J. pr.* [2] 48, 395). — Rothgelbbraune Nadeln (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in heifsem Eisessig u. s. w. Verpufft oberhalb 250°, ohne zu schmelzen.

2. Phenyldiphenyldioläthanol (2) $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5.CH_2.C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$.

Anhydrid (Resorcinphenylaceteïn) $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5.CH_2.C\langle{C_6H_3(OH)_2 \atop C_6H_3(OH).O}$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 170—180° von 50 g Resorcin mit 30 g Phenylessigsäure und 20 g $ZnCl_2$ (COHN, *J. pr.* [2] 48, 397). — Braune, mikroskopische Platten mit grünem Reflex (aus Alkohol + Eisessig). Schmelzp.: 266—268°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Anilin und Pyridin. Die verd. alkalische Lösung fluorescirt intensiv grün.

Diacetat $C_{24}H_{20}O_6 = C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 150° (COHN).

Tetrabromresorcinphenylaceteïn $C_{20}H_{12}Br_4O_4 = C_6H_5.CH_2.C\langle{C_6HBr_2(OH)_2 \atop C_6HBr_2(OH)O}$. *B.* Man versetzt 3 g Resorcinphenylaceteïn, vertheilt in 10 ccm Eisessig, mit 2 ccm Brom, gelöst in 5 ccm Eisessig (COHN, *J. pr.* [2] 48, 400). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 236°. Ziemlich löslich in Anilin und Pyridin, sehr schwer in Alkohol u. s. w.

Pentabromresorcinphenylaceteïn $C_{20}H_{11}Br_5O_4$. Lange, rothe Nadeln (COHN).

Tetranitroresorcinphenylaceteïn $C_{20}H_{12}N_4O_{12} = C_6H_5.CH_2.C\langle{C_6H(NO_2)_2(OH)_2 \atop C_6H(NO_2)_2(OH).O}$. *B.* Beim Eintragen von Resorcinphenylaceteïn in eiskalte HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (COHN, *J. pr.* [2] 48, 403). — Gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Benzol.

B. Phenolalkohol $C_nH_{2n-24}O_5$.

Phenolalkohol $C_{21}H_{18}O_5 = C_6H_5.CH:CH.C(OH)\langle{C_6H_3(OH)_2 \atop C_6H_3(OH)_2}$.

Anhydrid (Resorcincinnamyleïn) $C_{21}H_{16}O_4 + H_2O = C_6H_5.CH:CH.C\langle{C_6H_3(OH)_2 \atop C_6H_3(OH)O} + H_2O$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 170—180° von 22 g Resorcin mit 15 g Zimmtsäure und 5 g $ZnCl_2$ (COHN, *J. pr.* [2] 48, 406). Zur Reinigung stellt man das Hydro-

chlorid dar. — Braun. Amorph. Wird bei 100° metallgrün. Leicht löslich in heifsem Eisessig. — $C_{21}H_{16}O_4.HCl$. *B.* Man versetzt die eisessigsaure Lösung von Resorcincinnamyleïn mit konc. HCl (C.). — Braunes Krystallpulver oder blaurothe Nadeln. Bräunt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

Hexabromresorcincinnamyleïn $C_{21}H_{12}Br_6O_4$. *B.* Durch Bromiren von Resorcincinnamyleïn, vertheilt in Eisessig (COHN). — Metallglänzende Nädelchen oder braunes Krystallpulver.

XXI. Phenolalkohol mit sechs Atomen Sauerstoff.

Diphenyldiol(3,4)-Aethandiol $C_{14}H_{14}O_6 = (OH)_2.C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3(OH)_2$.

3-Dimethyläther (Hydrovanilloïn) $\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OCH_3}>C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OCH_3}$. *B.* Entsteht, neben Vanillylalkohol, bei mehrtägigem Behandeln von Vanillin mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1125). Das Reaktionsprodukt wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt, wobei nur Hydrovanilloïn ausfällt. — Sehr kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 222—225° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und kochendem Alkohol. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, schwieriger in Ammoniak. Färbt sich mit Vitriolöl grün und löst sich zur rothvioletten Flüssigkeit.

XXII. Phenolalkohol mit sieben Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_7$.

1. Phenolalkohole $C_{19}H_{16}O_7$.

Trioxyaurin $C_{19}H_{14}O_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(OH)_2}{C_6H_3(OH)_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(OH)}{O}$. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 115° von 5 Thln. Brenzkatechin mit 5 Thln. $ZnCl_2$ und 2 Thln. Ameisensäure (CARO, *B.* 26, 255). — Dunkelrothe Blättchen (aus Aetheralkohol). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Resaurin $C_{19}H_{14}O_6 = [C_6H_3(OH)_2]_2.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{C_6H_3.OH}$. *B.* Bei 1stündigem Erhitzen von 1 Thl. Ameisensäure mit 2 Thln. Resorcin und 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] 23, 547). Man bringt die Schmelze in Wasser und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus Alkohol (von 50%) um. Siehe Resorcin und Oxalsäure S. 937. — Hellziegelrothes, stark hygroskopisches, amorphes Pulver. Wenig löslich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, kaum löslich in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; die Lösung fluorescirt nicht. Die Darstellung eines Acetyl- oder Benzoylderivates gelingt nicht (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 279).

2. Phenolalkohole $C_{20}H_{18}O_7$.

Anhydrid (Gallol) $C_{20}H_{16}O_6 = O[C_6H_2(OH)_2]_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (s. Säure $C_{20}H_{12}O_8$) mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 4, 556; BUCHKA, *A.* 209, 264). — Grofse, glänzende Krystalle (aus Aether), die an der Luft rasch zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol. Sehr leicht löslich in einer heifsen, wässerigen Pyrogallollösung; krystallisirt daraus, beim Erkalten, in glänzenden Rhomboëdern und Prismen.

Pentacetat $C_{30}H_{26}O_{11} = (C_2H_3O_2)_5.C_{20}H_{11}O$. *D.* Durch Erhitzen von Gallol mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 230°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton.

3. Phenolalkohol $C_{22}H_{22}O_7$.

Orcinaurin $C_{22}H_{18}O_5 = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(CH_3)(OH)}{C_6H_2(CH_3)(OH)}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(CH_3)(OH)}{O}$ (?). *B.* Bei zweistündigem Erwärmen eines Gemisches von 1 Thl. Ameisensäure, 1 Thl. wasserfreiem

Orcin und 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 100° (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 277; GRIMAUX, *Bl.* [3] 5, 465). Beim Erhitzen von Orcin mit Chloroform und Kali (SCHWARZ, *B.* 13, 546). — *D.* Man vermischt 10 g Orcin mit 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung, 80 ccm Aetznatronlösung (von 10 %) und 8 ccm Chloroform, erhält das Gemisch — unter Durchleiten von Wasserstoff — 10—15 Minuten lang in gelindem Sieden, filtrirt die rothen Nadeln des gebildeten Natriumsalzes ab und zerlegt sie durch Essigsäure. Das ausgeschiedene Orcinaurin wird aus (150 Thln.) siedendem Eisessig umkrystallisirt und die Krystalle des gebildeten Acetates bei 150° von der Essigsäure befreit. — Rothbraune, mikroskopische Krystallkörner. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn; wenig löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Eisessig. Löst sich ziemlich leicht in Erden und Alkalien unter Bildung von Salzen. Verbindet sich leicht mit Mineralsäuren zu gelben Verbindungen, die durch Verdünnen oder Erwärmen zerlegt werden. Die essigsaure Verbindung bildet dunkelrothe, metallgrünglänzende Nadeln oder Blättchen. Orcinaurin wird, in alkoholischer Lösung, durch Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natron in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das schon an der Luft sich wieder zu Orcinaurin oxydirt. — Schwache, zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien und Erden krystallisiren in feinen, rothen Nadeln mit gelbem Metallglanz. Sie lösen sich in Wasser; die Lösungen fluoresciren grüngelb. Das Ammoniaksalz verliert, beim Abdampfen, alles Ammoniak. — $Na.C_{22}H_{17}O_5 + Na_2.C_{22}H_{16}O_5 + 6H_2O$. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird dann schwarzroth. — $Ba.C_{22}H_{16}O_5 + 3H_2O$. Braunrothe Nädelchen oder Schuppen mit gelbem, metallischem Reflex. — $Ag_2.C_{22}H_{16}O_5$. Dunkelrother, flockiger Niederschlag.

Acetat $C_{24}H_{20}O_6 = C_2H_3O.C_{22}H_{17}O_5$. *D.* Durch Erwärmen von Orcinaurin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NENCKI). — Blassrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, nicht verseift, wohl aber beim Erwärmen mit Vitriolöl.

Tetrabromorcinaurin $C_{22}H_{14}Br_4O_5$. *D.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von Orcinaurin in Eisessig oder absolutem Alkohol mit einer Lösung von (8 Atomen) Brom in Eisessig (SCHWARZ). — Rothbraune Blättchen. Löslich in Alkohol. — $Na.C_{22}H_{13}Br_4O_4 + 4H_2O$. Mikroskopische, mattrothe Nadeln, unlöslich in Natronlauge.

Hexabromorcinaurin $C_{22}H_{14}Br_6O_5$ (?). *D.* Wie bei der Tetrabromverbindung. — Aehnelt dem Tetrabromderivat (SCHWARZ).

Trijodorcinaurin $C_{22}H_{15}J_3O_5$. *D.* Man übergiefst Orcinaurinnatrium mit einer alkoholischen Jodlösung und setzt Essigsäure hinzu (SCHWARZ). — Rothe, mikroskopische Krystalle. — $Na.C_{22}H_{14}J_3O_5$. Rothe, mikroskopische Nadeln. Löslich in heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol mit kirschrother Farbe. Unlöslich in Natronlauge.

Hexanitroorcinaurin $C_{22}H_{12}(NO_2)_6O_5 + H_2O$. *B.* Das Nitrat dieses Körpers entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. trockenem Orcinaurinnatrium mit 8—10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Durch Auflösen des Nitrates in heifsem Wasser und Versetzen der Lösung mit verdünnter HNO_3 bis zur Trübung erhält man das freie Hexanitroorcinaurin (SCHWARZ). — Rothgoldfarbene, glimmerartige Blättchen. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht die Säure $C_{22}H_{14}N_8O_{15}$ und bei der Einwirkung von KCN die Säure $C_{24}H_{14}N_8O_{16}$. — $C_{22}H_{12}(NO_2)_6O_5.HNO_3$. Gelbrothes Krystallpulver. Explodirt, ohne zu schmelzen, bei 180°. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer in Aether. Wird von Wasser zersetzt. — $Na.C_{22}H_{11}(NO_2)_6O_5$. Rothglänzende Blättchen. — $Ag.C_{22}H_{11}(NO_2)_6O_5$. *D.* Durch Fällen des Natriumsalzes mit $Ag.NO_3$. — Kleine, rothglänzende Blättchen.

Säure $C_{22}H_{14}N_8O_{15}$. *B.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht beim Abdampfen einer ammoniakalischen Lösung des Nitrates von Hexanitroorcinaurin (SCHWARZ). $C_{22}H_{12}(NO_2)_6O_5.HNO_3 + 5NH_3 = (NH_4)_2.C_{22}H_{12}N_8O_{15} + NH_4.NO_3 + 2H_2O$. — Die freie Säure, durch Zerlegen des Ammoniaksalzes mit HCl bereitet, bildet ein rothgelbes, körniges Pulver. — $(NH_4)_2.C_{22}H_{12}N_8O_{15}$ (bei 100°). Rothgelbe Schuppen oder feine, hellgelbe Nädelchen. — $K_3.C_{22}H_{11}N_8O_{15}$ (bei 100). *D.* Durch Sättigen der freien Säure mit Kalilauge. — Bräunlichrothe Nadeln. — $K_2.C_{22}H_{12}N_8O_{15}$. *D.* Durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure. — Hellgelbe Kryställchen. — $Ag.C_{22}H_{13}N_8O_{15}$. *D.* Durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$. — Hellgelbe Nadeln.

Hexaminoorcinaurin $C_{22}H_{24}N_6O_5 = C_{22}H_{12}(NH_2)_6O_5$. *B.* Das salzsaure Salz $C_{22}H_{12}(NH_2)_6O_6.6HCl + H_2O$ entsteht beim Erwärmen von Hexanitroorcinaurinnitrat mit Zinn und koncentrirter Salzsäure (SCHWARZ). — Farblose, mikroskopische Nadeln. Reducirt Platinlösung. Beim Uebersättigen mit Alkali liefert das salzsaure Salz eine intensiv purpurfarbene Lösung.

Hexanitroorcinaurincyaminsäure $C_{24}H_{14}N_8O_{16} + H_2O$. *B.* Das Kaliumsalz dieser Säure scheidet sich aus beim Erwärmen vom Hexanitroorcinaurin mit einer verdünnten Cyankaliumlösung (SCHWARZ). $C_{22}H_{12}(NO_2)_6O_5 + 3CNH + H_2O = C_{24}H_{14}N_8O_{16} + CO_2 + NH_3$.

— Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch HCl abgeschieden, bildet ein lachsfarbenes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $K_3.C_{24}H_{11}N_8O_{16}$ (bei 100°). Aeufserst feine, hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in reinem Wasser.

XXIII. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Isomere Säuren siehe I, 518.

1. Hexahydrobenzoësäure $C_7H_{12}O_2 = CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzoësäure, gelöst in Soda, mit Natriumamalgam im CO_2-Strome (Aschan, *B.* 24, 1865). Durch Erhitzen von Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure mit konc. HJ auf 200° (A., *A.* 271, 261). Aus Benzoësäure, gelöst in heifsem Fuselöl oder Caprylalkohol, und Natriumamalgam (Markownikow, *B.* 25, 3357). Bei der Destillation von Cyclohexan-1,1-Dimethylsäure (Haworth, Perkin, *Soc.* 65, 103). Bei 8stündigem Erhitzen auf 190—200° von 1 g Cyclohexanol-1-Methylsäure $CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle C(OH).CO_2H$ mit 1 g Phosphor und 5 g HJ (spec. Gew. = 1,7) (Bucherer, *B.* 27, 1231). Beim Kochen von 25 g p-Dimethylaminobenzoësäure, gelöst in 1600 ccm Fuselöl, mit 145 g Natrium (Einhorn, Meyenberg, *B.* 27, 2829). — *D.* Eine Lösung von β-Bromhexahydrobenzoësäure in (möglichst wenig) ganz koncentrirter Sodalösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann wiederholt mit Natriumamalgam behandelt, erst unter Abkühlen, dann auf dem Wasserbade. Man verdünnt dann mit Wasser, sättigt die Lösung mit CO_2 und fügt $KMnO_4$ bis zur bleibenden Röthung hinzu. Man filtrirt, übersättigt mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure bindet man an Kalk und krystallisirt das Calciumsalz aus verd. Alkohol um, oder man stellt (mit 1 Thl. Säure, 2,5 Thln. absol. Alkohol und 1 Thl. Vitriolöl) den Aethylester dar und fraktionirt diesen (A., *A.* 271, 260). — Erstarrt langsam zu Blättern. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 232—233° (i. D.). Schmelzp.: 30,5—31° (Bucherer). Zerfliefst in Alkohol und Aether; wenig löslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen leichter flüchtig als Benzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Prismen. Schwer löslich in Wasser (Aschan). Enthält $4^1/_2 H_2O$ (Einhorn, Meyenberg). Hält $5H_2O$ (M.; B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nädelchen (M.). — Das Zinksalz ist in kaltem Wasser viel löslicher als in heifsem. — Ag.A. Niederschlag; Schuppen (aus Wasser) (Bucherer).

Methylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11}.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 179—180° (i. D.); spec. Gew. = 1,0138 bei 0° (Aschan, *A.* 271, 264). Siedep.: 181—183° (i. D.) bei 750 mm; spec. Gew. = 1,0431 bei 0°; = 0.9864 bei 20° (Markownikow).

Aethylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{11}O_2.C_2H_5$. Intensiv riechendes Oel. Siedep.: 194,5 bis 195,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,9723 bei 4°; = 0,9597 bei 20° (A., *A.* 271, 264).

Amid $C_7H_{13}NO = C_6H_{11}.CO.NH_2$. Grofse platte Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 184° (Aschan); 185—186° (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromhexahydrobenzoësäure $C_7H_{11}BrO_2 = C_6H_{10}Br.CO_2H$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Das Chlorid entsteht bei 5stündigem Erhitzen von rohem Hexahydrobenzoësäurechlorid mit (1 Mol.) Brom auf 125° (Aschan, *A.* 271, 265). Man erhitzt das Chlorid mit 10 Vol. Ameisensäure (spec. Gew. = 1,2) auf 100°. — Silberglänzende Blätter oder platte Prismen (aus Ameisensäure). Schmelzp.: 63°. Unbeständig. Alkoholisches Kali erzeugt Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Man erhitzt 5 g Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure mit 30 ccm Eisessig, der bei 0° mit HBr-Gas gesättigt ist, 5 Stunden lang auf 100° (Aschan, *A.* 271, 275). — Grofse, glasglänzende flache Prismen oder Blätter (aus Ameisensäure). Schmelzp.: 108 bis 109°. Fast unlöslich in kalter Ameisensäure (spec. Gew. = 1,2). Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in HBr und Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure.

Dibromhexahydrobenzoësäure $C_7H_{10}Br_2O_2 = C_6H_9Br_2.CO_2H$. a. ***$\Delta^1$-Derivat.*** *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Vermischen von (rohem) Δ^1-Tetrahydrobenzoësäurechlorid mit Brom (Aschan, *A.* 271, 277). Man kocht das gebildete Produkt 10 Stunden lang mit Ameisensäure (spec. Gew. = 1,2). — Grofse Prismen oder dicke Blätter (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 142°. Sublimirt schwer. Beim Erwärmen mit $^1/_2$ Mol. Sodalösung entsteht Dioxydihexahydrobenzoësäure.

b. ***Δ^2-Derivat.*** *B.* Beim Eintröpfeln von Brom (gelöst in dem 5fachen Vol. $CHCl_3$) in eine stark gekühlte Lösung von 1 Thl. Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure in 10 Thln. $CHCl_3$

(ASCHAN, *A.* 271, 246). — Grofse, dicke Prismen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in absol. Alkohol. Alkoholisches Kali erzeugt die Säure $C_2H_5O.C_7H_9O_2$. Mit Soda entsteht das Anhydrid $C_7H_9BrO_2$ einer Säure $C_7H_{11}BrO_3$.

Tetrabromhexahydrobenzoësäure, $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäuretetrabromid $C_7H_8Br_4O_2 = CHBr\Big\langle\begin{matrix}CHBr.CHBr\\CH_2 \quad CH_2\end{matrix}\Big\rangle CBr.CO_2H$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure mit einer Lösung von 2,6 Thln. Brom in Eisessig (EINHORN, *B.* 26, 456). — Warzen (aus Benzol). Schmelzp.: 183°.

Aminohexahydrobenzoësäure $C_7H_{13}NO_2 = NH_2.C_6H_{10}.CO_2H$. a. ***o-Derivat, Hexahydroanthranilsäure.*** *B.* Entsteht, neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure, bei langsamem Eintragen von 32 g Natrium in die Lösung von 10 g Anthranilsäure in 400 ccm Fuselöl. Man behandelt das erhaltene Säuregemisch mit Alkohol und Salzsäuregas und verdunstet. Aether entzieht dem Rückstande neutrale Ester und hinterlässt salzsauren Hexahydroanthranilsäureester, den man durch Alkali zerlegt und dann 12 Stunden lang mit (10 Thln.) Wasser kocht (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2470). — Lange, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 274° unter Zersetzung. Fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. — $Cu(C_7H_{12}NO_2)_2 + 2H_2O$. Blauer Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{17}NO_2 = C_7H_{12}NO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedet bei 148—151° und 30 mm unzersetzt (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2469). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Der rohe Ester zerfällt, beim Destilliren, theilweise in Ammoniak und Tetrahydrobenzoësäureäthylester. — $C_9H_{17}NO_2.HCl$. Nädelchen (aus Aceton + wenig Alkohol). Schmelzp.: 156°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton und Aether.

b. ***p-Derivat.*** Entsteht, neben Valeriansäure und einer ungesättigten Säure, beim Kochen von 25 g p-Aminobenzoësäure, gelöst in 1250 ccm Fuselöl, mit 58 g Natrium (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2833). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 303—304°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Hexahydro-p-Dimethylaminobenzoësäure $C_9H_{17}NO_2 + 2^1/_2H_2O = N(CH_3)_2.C_6H_{10}.CO_2H + 2^1/_2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Hexahydrobenzoësäure und Valeriansäure, beim Kochen von 25 g p-Dimethylaminobenzoësäure, gelöst in 1600 ccm Fuselöl, mit 145 g Natrium (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2831). — Tafeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmilzt bei 99 bis 100°, erstarrt bei 130° und schmilzt wieder bei 218—220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $(C_9H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichrothe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 232°.

2. Säuren $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Hexahydro-o-Toluylsäure (Methylcyclohexen-2-Methylsäure)*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.CH_3\\CH_2.CH_2.CH.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Bei wiederholtem Behandeln von o-Toluylsäure mit Natrium und Fuselöl (SERNOW, *J. pr.* [2] 49, 65). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 50—52°; Siedep.: 241 bis 242° (i. D.) bei 746 mm. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen. Auch das Baryum- und Zinksalz sind in kaltem Wasser viel löslicher als in heifsem. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; feine Nadeln (aus kochendem Wasser).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 190° (i. D.); spec. Gew. = 0,9929 bei 0°; 0,9769 bei 20°/0° (SERNOW).

Amid $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}O.NH_2$. Flache Nadeln (SERNOW). Schmelzp.: 180—181° (S.). Die Bd. I, S. 519 beschriebene Methylhexamethylencarbonsäure sollte mit dieser Säure identisch sein.

2. ***Hexahydro-m-Toluylsäure*** $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3).CH_2\\CH_2.CH_2 \quad CH.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Bei wiederholtem Behandeln von m-Toluylsäure mit Natrium und Fuselöl (HAGMANN, *J. pr.* [2] 49, 71). — Dickflüssig. Siedep.: 245° (i. D.); spec. Gew. = 1,01822 bei 0°; 1,00719 bei 20°. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Die kaltgesättigte Lösung wird, beim Erhitzen, gefällt. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. In kaltem Wasser löslicher, als in heifsem. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 196—197° (i. D.); spec. Gew. = 0,97297 bei 0°; 0,9584 (bei 20°) (HAGMANN).

Amid $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}O.NH_2$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155 bis 156° (H.).

3. ***Hexahydro-p-Toluylsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$. *D.* Man kocht 10 g p-Toluylsäure mit 500 g Fuselöl und 50 g Natrium (SEREBRJAKOW, *J. pr.* [2] 49, 76; EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 160) und reinigt die Säure durch Versetzen ihrer alkalischen Lösung mit $KMnO_4$. — Blättchen. Schmelzp.: 110—111°; Siedep.: 246—247° (i. D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Beim Erhitzen mit 6 Atomen Brom auf 200° entsteht p-Toluylsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 92). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 192—194° (kor.) bei 748 mm; spec. Gew. = 0,9687 bei 0°; 0,9532 bei 20° (SEREBRJAKOW).

Amid $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}O.NH_2$. Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220 bis 221° (S.).

4. ***Flüssige*** (*Γβ*)-***Hexahydro-p-Toluylsäure*** $CH_3.CH\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H$. *B.* Durch Kochen der (aus dem Dihydrobromid der p-Methylendihydrobenzoësäure mit Zinkstaub und Eisessig dargestellten) Tetrahydro-p-Toluylsäure mit Fuselöl und Natrium (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 156).

Amid $C_8H_{15}NO = C_7H_{13}.CO.NH_2$. Nadeln und Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 176—178° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 157). Leicht löslich in Alkohol.

α-**Bromhexahydro-p-Toluylsäure** $C_8H_{13}BrO_2 = CH_3.CH\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\right\rangle CBr.COOH$. *B.* Man mischt (1 Mol.) Hexahydro-p-Toluylsäure mit (1 Mol.) PCl_5 unter Kühlung, fügt dann (2 At.) Brom (in ein Kügelchen eingeschmolzen) hinzu und erhitzt das Gemisch, im Rohr, 3 Stunden lang auf 150° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 161). Man versetzt das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die entwässerte ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand mit dem 15 fachen Vol. konc. Ameisensäure gekocht. — Schmelzp.: 71—72°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit Chinolin, in HBr und Δ^1-Tetrahydro-p-Toluylsäure.

5. ***1,4-Aethylcyclopentanmethylsäure, Aethylpentamethylencarbonsäure*** $C_2H_5.CH\left\langle\begin{matrix} CH_2.\dot{C}H.CO_2H \\ CH_2.\dot{C}H_2 \end{matrix}\right.$. *B.* Durch Reduktion von Δ^2-Aethylcyclopentenmethylsäure mit Natriumamalgam, oder von p-Methylendihydrobenzoësäure mit Natrium und Fuselöl (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 140). — Stechend riechendes Oel, das bei —20° nicht erstarrt. Siedep.: 245—248°. — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2$ (bei 140°). Lange, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig; Siedep.: 200—202° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 148).

Amid $C_8H_{15}NO = C_2H_5.C_5H_8.CO.NH_2$. Nadeln und Blättchen (aus Alkohol von 10%). Schmelzp.: 195° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 146). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

1,4-a-Bromäthylcyclopentanmethylsäure $C_8H_{13}BrO_2 = C_2H_5.CH\left\langle\begin{matrix} CH_2.CBr.CO_2H \\ CH_2.\dot{C}H_2 \end{matrix}\right.$. *B.* Durch Behandeln von je 4 g (3 Mol.) 1,4-Aethylcyclopentanmethylsäure mit (1 At.) Phosphor und (11 At.) Brom u. s. w. (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 149). — Nädelchen (aus konc. Ameisensäure). Schmelzp.: 94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Chinolin, in HBr und Δ^1-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure.

6. ***Cyclohexanäthylsäure*** $C_6H_{11}.CH_2.CO_2H$.

Carbmethoxylirte Hexahydro-o-Aminophenylessigsäure $C_{10}H_{17}NO_4 = \begin{matrix} CH_2.CH_2. \\ \dot{C}H_2.CH_2. \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH.CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H.NH.CO_2.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch langsames Eintragen von 5 g Dekahydrochinolinmethylurethan, gelöst in 2,5 g Eisessig, in 15 g rauchende HNO_3 bei 10° (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* 27, 1476). — Glasglänzende, lange Prismen und Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 153,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in kaltem Wasser und Ligroïn. — $Ag.C_{10}H_{16}NO_4$. Gallertartiger Niederschlag.

Benzoyl-o-Aminooktohydrozimmtsäure $C_{16}H_{21}NO_3$. a. ***Maleinoïde Form*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H \end{matrix}\begin{matrix} \diagup CH_2.CH_2.CO_2H \\ \diagdown NH(COC_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Durch Eintröpfeln einer Lösung von 6 Thln. $KMnO_4$ und 1,5 Thl. Krystallsoda, gelöst in 170 Thln. Wasser, in 3 Thle. Benzoyldekahydrochinolin.

vertheilt in 420 Thln. Wasser, und 30stündiges Erwärmen auf 60° (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* 27, 1470). — Atlasglänzende, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 196°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in $CHCl_3$ und kaltem Eisessig, sehr schwer in Benzol und Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 160° entsteht Oktohydrocarbostyril $C_9H_{15}NO$. — $Pb.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Gallertartiger Niederschlag.

b. ***Fumaroïde Form*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH\diagup^{CH_2.CH_2.CO_2H} \\ CH_2.CH_2.CH \\ \diagup \\ NH(COC_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Durch Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine Lösung von Oktohydrocarbostyril in Natronlauge (von 15%) (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* 27, 1475). — Lange, atlasglänzende Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Giebt dieselben Derivate wie die isomere Säure. — $Ag.C_{16}H_{20}NO_3$. Gallertartiger Niederschlag.

Oktohydrocarbostyril $C_9H_{15}NO = C_6H_{10}\langle{}^{CH_2.CH_2}_{NH.CO}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch 5stündiges Erhitzen auf 160° von 1 Thl. Benzoyl-o-Aminooktohydrozimmtsäure mit 10 Thln. rauchender HCl (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* 27, 1472). — Glasglänzende, monokline (HAUSHOFER, *B.* 27, 1472) Prismen. Schmilzt bei 151°, sublimirt bei 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Wird von konc. Natronlauge bei 200° nicht verändert. Liefert, mit Benzoylchlorid und Natronlauge, fumaroïde Benzoyl-o-Aminooktohydrozimmtsäure. Giftig (FILEHNE, *B.* 27, 1472). — $C_9H_{15}NO.HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol-Aether). Schmelzpunkt: 174°.

Benzoyloktohydrocarbostyril $C_{16}H_{19}NO_2 = C_6H_{10}\langle{}^{CH_2.CH_2}_{N(C_7H_5O)}\rangle CO$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 2 g Benzoyl-o-Aminooktohydrozimmtsäure mit 6 g Acetylchlorid (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* 27, 1474). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 85°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 160°, in Benzoësäure und salzsaures Oktohydrocarbostyril. Geht, beim Kochen mit Natronlauge (von 10%), in maleinoïde Benzoyl-o-Aminooktohydrozimmtsäure über.

7. ***Heptanaphtencarbonsäure*** (s. Bd. I, S. 520) ist = $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (?).

B. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Isomere Säuren siehe I, 532.

1. Tetrahydrobenzoësäure $C_7H_{10}O_2 = C_6H_9.CO_2H$.

1. ***Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure*** $CH_2\langle{}^{CH_2.CH}_{CH_2.CH_2}\rangle C.CO_2H$. *B.* Bei 3tägigem Stehen von α-Bromhexahydrobenzoësäure mit $2\frac{1}{4}$ Mol. alkoholischem Kali (ASCHAN, *A.* 271, 267). Durch Reduktion von $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure mit Natriumamalgam (EINHORN, *B.* 26, 457). — Krystallmasse. Schmelzp.: 29°; Siedep.: 240—243° (i. D.). Spec. Gew. = 1,1089 bei 20°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,7 Thle. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Platte Prismen. Schwerer löslich als das Salz der Δ^2-Säure. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, Prismen (aus heifsem Wasser).

Methylester $C_8H_{12}O_2 = C_7H_9O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 193,5—194,5° (i. D); spec. Gew. = 1,05607 bei 4°; = 1,04364 bei 20° (A., *A.* 271, 273).

Amid $C_7H_{11}NO = C_6H_9.CO.NH_2$. Lange Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser); Oktaëder (aus Aether). Schmelzp.: 127—128° (ASCHAN).

Dibromtetrahydrobenzoësäure, $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäuredibromid $C_7H_8Br_2O_2 = CHBr\langle{}^{CHBr.CH}_{CH_2.CH_2}\rangle C.CO_2H$ (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure in $CHCl_3$ mit einer Lösung von Brom in $CHCl_3$, bis zur bleibenden Röthung (EINHORN, *B.* 26, 456). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°.

2. ***Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure (Benzoleïnsäure)*** $CH_2\langle{}^{CH:CH}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Hexahydrobenzoësäure (s. d.), bei der Reduktion einer möglichst koncentrirten Lösung von Benzoësäure in Soda mit Natriumamalgam bei 100° (HERRMANN, *A.*

132, 75; ASCHAN, *B.* 24, 1865; *A.* 271, 234). Der rohe Hexahydroanthranilsäureester zerfällt, beim Destilliren an der Luft, gröfstentheils in NH_3 und Tetrahydrobenzoësäureester (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2471). — Flüssig. Riecht widerlich nach Baldrian. Siedet, im Kohlensäurestrome, bei 234—235° (i. D.). 100 ccm Wasser lösen bei 20° 1,34 g. Elektrische Leitfähigkeit: COLLAN, *A.* 271, 237. Oxydirt sich an der Luft schnell zu Benzoësäure. Wird durch Kochen mit konc. Kalilauge in Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure umgewandelt. Brom erzeugt ein Dibromid. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°). Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Methylester $C_8H_{12}O_2 = C_7H_9O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 188—189° (i. D.) (ASCHAN). Beim Kochen mit alkoholischem Kali erfolgt theilweise Bildung von Benzoësäure.

Amid $C_7H_{11}NO = C_6H_9.CO.NH_2$. Perlmutterglänzende Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 144° (ASCHAN, *A.* 271, 241). In Wasser und Aether leichter löslich als das Amid der Δ^1-Tetrahydrosäure.

3. ***Methylenhexahydrobenzoësäure*** $CH_2:C_6H_9.CO_2H$.

Methylen-p-Dihydrobenzoësäuretetrabromid $C_8H_8Br_4O_2 = CH_2.C_6H_5Br_4.CO_2H$. *D.* Durch Vermischen von Methylen-p-Dihydrobenzoësäure mit 4 Atomen Brom (beide gelöst in CS_2) (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 125). Man lässt einen Tag stehen und verdunstet dann unter vermindertem Druck. — Kryställchen (aus Eisessig + konc. Ameisensäure). Schmilzt bei 174—175°, unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

2. Säuren $C_8H_{12}O_2$.

1. ***Γ^{α}-Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure*** $C_2H_5.CH\langle{CH_2.CH.CO_2H \atop CH:CH}$. *B.* Man trägt 200 g Natriumamalgam (mit 4% Na) in die Lösung von 10 g Methylen-p-Dihydrobenzoësäure in ³/₄ l Wasser allmählich ein, fügt, nach je einem Tage, noch 3 Mal zu 100 g Natriumamalgam ein und lässt einige Tage stehen. Man reinigt die erhaltene Säure durch Destillation (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 126). — Stechend riechendes Oel, das im Kältegemisch zu Nadeln und Blättchen erstarrt. Wandelt sich, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in die isomere Δ^1-1,4-Säure um. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln; schwer löslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tiefblaue, dünne Täfelchen; unlöslich in Wasser.

Methylester $C_9H_{14}O_2 = C_8H_{11}O_2.CH_3$. Flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 210—220° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 133).

Amid $C_8H_{13}NO = C_7H_{11}.CO.NH_2$. Fettglänzende, dünne Täfelchen und Blättchen. Schmelzp.: 158° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 131). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Liefert, mit alkoholischem Kali, Δ^1-Aethylcyclopentencarbonsäure.

2. ***Γ^{β}-Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure*** $C_2H_5.CH\langle{CH_2.CH.CO_2H \atop CH:CH}$. *B.* Entstand nur einmal beim Behandeln von p-Methylendihydrobenzoësäure mit Natriumamalgam (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 134). — Oel von intensivem Fettsäuregeruch.

Amid $C_8H_{13}NO = C_2H_5.C_5H_6.CO.NH_2$. Glänzende, dünne Blättchen und Nadeln. Schmelzp.: 185° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 135).

3. ***Δ^1-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure*** $C_2H_5.CH\langle{CH_2.C.CO_2H \atop CH_2.CH}$. *B.* Beim Einkochen von 4 g Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure mit 12 g KOH und 16 g H_2O (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 136). Man wiederholt noch einige Male das Einkochen mit je 16 g Wasser bis zur Ausscheidung des Kalisalzes. Entsteht auch beim Kochen von 1,4-α-Bromäthylcyclopentancarbonsäure mit Chinolin (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 151). Beim Kochen des Amids der Γ^{α}-Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure mit alkoholischem Kali (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 131). — Glänzende Tafeln und Blättchen. Schmelzp.: 47—50°; Siedep.: 254—260°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn; unlöslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend. Schwer löslich in Alkohol.

Methylester $C_9H_{14}O_2 = C_8H_{11}O_2.CH_3$. Flüssig; Siedep.: 210—220° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 140).

Amid $C_8H_{13}NO = C_2H_5.C_5H_6.CONH_2$. Glänzende Blättchen und Nadeln; Schmelzp.: 134—135° (E., W., *A.* 280, 139).

4. ***Δ^1-Tetrahydro-p-Toluylsäure*** $CH_3.CH\langle{CH_2.CH \atop CH_2.CH}\rangle C.CO_2H$. *D.* Durch Kochen von (1 Thl.) Monobromhexahydro-p-Toluylsäure mit (6—10 Thln.) Chinolin (EINHORN,

WILLSTÄTTER, *A.* 280, 163). — Nadeln und Blätter (aus Alkohol von 10%). Schmelzp.: 132°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit (4 At.) Brom auf 200° entsteht p-Toluylsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 92).

Das **Amid** schmilzt bei 151°.

Δ³-Dibromtetrahydro-p-Toluylsäure $C_8H_{10}Br_2O_2 = CH_3.C\langle{}^{CHBr.CH_2}_{CH \quad CH_2}\rangle CBr.CO_2H$. *D.* 5 g fein zerriebene p-Methylendihydrobenzoësäure werden in 25—30 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig gelöst und 10 Tage in der Kälte stehen gelassen (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 152). — Krystalle. Schmilzt bei 153° unter Gasentbindung.

3. Tanacetogensäure $C_9H_{14}O_2$ =

```
           C.CO2H
   CH2 /         \ C(CH3)2
   CH2 \         / CH2
             CH
```

. *B.* Beim Schütteln von 60 Thln. Tanaceton

```
        CO.CH3
  CH3.C — C(CH3)2
      CH2.CH.CH2
```

mit einer Lösung von 186 Thln. Brom in 2500 Thln. Natronlauge (von 4%) (SEMMLER, *B.* 25, 3346). — Oel, das im Kältegemisch zu Nadeln erstarrt. Siedep.: 113,5° bei 15 mm. — $Ag.C_9H_{13}O_2$. Niederschlag.

C. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

Isomere Säuren siehe I, 536.

I. Dihydrobenzoësäuren $C_7H_8O_2$.

1. *Δ¹,³-Dihydrobenzoësäure* $CH\langle{}^{CH\,.\,CH}_{CH_2.CH_2}\rangle C.CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 12 g $AgNO_3$ in 1 l kalten Wassers mit 20 g Natronlauge (von 25%) und 52 ccm NH_3, fügt zur Lösung 2 g Δ¹,³-Dihydrobenzaldehyd hinzu und lässt 18 Stunden lang stehen (EINHORN, *B.* 23, 2886; 26, 454). Man säuert mit verd. Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. — Federartige Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Geht bei stärkerem Erhitzen in Benzoësäure über. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Bedeutend schwerer löslich in Wasser als Benzoësäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam zu Δ¹-Tetrahydrobenzoësäure reducirt. — Das Kupfersalz ist ein hellgrüner Niederschlag, der sich in NH_3 mit grüner Farbe löst.

Amid $C_7H_9NO = C_6H_7.CO.NH_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 105° (EINHORN, *B.* 26, 455). Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether.

2. *Dihydrobenzoësäure* $C_6H_7.CO_2H$. *B.* Beim Stehen von Δ²-Tetrahydrobenzoësäuredibromid mit alkoholischem Kali (ASCHAN, *B.* 24, 2623). — Große Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 73°.

Amid $C_7H_9NO = C_6H_7.CO.NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer, stets schwach alkalisch gehaltenen, Lösung von (25 g) Benzamid in (1 l) Alkohol (von 25%) mit (500 g) Natriumamalgam (von 2½%) (HUTCHINSON, *B.* 24, 177). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 152—153°.

2. Dihydro-o-Toluylsäure $C_8H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_6.CO_2H$.

Amid $C_8H_{11}NO = CH_3.C_6H_6.CO.NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer, stets schwach alkalisch gehaltenen, alkoholischen Lösung von o-Toluylsäureamid mit Natriumamalgam (HUTCHINSON, *B.* 24, 178). — Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Dibromdihydro-p-Toluylsäure, p-Methylendihydrobenzoësäuredibromid $C_8H_8Br_2O_2 = CH_2Br.C_6H_5Br.CO_2H$. *D.* Je 0,5 g p-Methylendihydrobenzoësäure, gelöst in 5 g $CHCl_3$, werden, unter Kühlung, mit (2 At.) Brom (gelöst in $CHCl_3$) versetzt und an der Luft verdunstet (EINHORN, TAHARA, *B.* 26, 331; EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 124). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 135°. Leicht löslich in heißem Alkohol, besonders in Aether, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Ligroïn.

Anhydroecgoninmethylbetaïn, p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure

$$C_{10}H_{15}NO_2 + xH_2O = \begin{array}{c} CH_2.CH.CH_2 \\ \dot{C}H \\ (CH_3)_2N \quad \dot{C}H \\ \dot{O}.CO.\dot{C}-\dot{C}H_2 \end{array} + xH_2O.$$

B. Das Hydrojodid entsteht bei 4stündigem Erhitzen auf 140° von Cocaïnjodmethylat mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (EINHORN, *B.* 21, 3042). Aus Anhydroecgoninäthylester-Jodmethylat und feuchtem Silberoxyd oder gelbem HgO (EINHORN, TAHARA, *B.* 26, 327; EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 27, 2448). $(CH_3)_2NJ.C_7H_9.CO_2.C_2H_5 + H_2O = HJ + C_{10}H_{15}NO_2 + C_2H_6O$. — Rhombische Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt, wasserfrei, unter Zersetzung, bei 169°. Sehr leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht p-Methylendihydrobenzoësäure. Beim Einleiten von HCl in die heifse alkoholische Lösung der Säure entsteht Anhydroecgoninäthylester. Beim Kochen mit CH_3J und absolutem Alkohol entsteht Anhydroecgonin-Jodmethylat $C_9H_7NO_2.CH_3J$. Beim Erhitzen mit C_2H_5J (ohne Alkohol) auf 100° resultirt Anhydroecgoninäthylester-Jodmethylat. Beim Kochen mit absol. Alkohol und Schwefelsäure entsteht p-Methylendihydrobenzoësäureester. — $C_{10}H_{15}NO_2.HCl.AuCl_3$. Bernsteingelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 217°. — $C_{10}H_{15}NO_2.HJ$ (Anhydroecgoninjodmethylat). Lange Prismen. Schmelzp.: 207—208°.

Jodmethylat $C_{10}H_{15}NO_2.CH_3J$. *B.* Bei 12stündigem Erwärmen von Cocaïnjodmethylat mit Wasser (EINHORN, *B.* 21, 3042). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196° (EINHORN, TAHARA; EINHORN, WILLSTÄTTER). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Beim Kochen mit verd. Kalilauge entweicht Dimethylamin.

D. Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ gehen hervor durch Substitution eines Wasserstoffatomes in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} durch CO_2H. Je nachdem diese Substitution im Kern oder in den Seitenketten erfolgt, sind verschiedene Isomerien möglich. Für eine Säure $C_9H_{10}O_2$ hat man z. B.:

1. $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. 2. $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$. 3. $C_6H_5.CH(CO_2H)CH_3$.

Säure 1 ist ein Biderivat des Benzols und existirt daher in drei Modifikationen (o-, m-, p-Säure).

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen: 1. durch Oxydation der Homologen des Benzols. Alle Homologen mit nur einer Seitenkette gehen hierbei schliefslich in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ über. Von den Homologen des Benzols mit zwei oder mehr Seitenketten wird zunächst nur eine Seitenkette in CO_2H umgewandelt:

$$CH_3.C_6H_4.C_3H_7 \text{ liefert } CH_3.C_6H_4.CO_2H.$$

Wie in diesem Beispiel, so auch in einigen anderen, wird die längere Seitenkette zunächst oxydirt. Eine Umwandlung der endständigen Methylgruppe einer Seitenkette in Carboxyl gelingt nicht. Oxydirt man z. B. Aethyltoluol $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_3$, so entsteht nicht etwa $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_3$ oder $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, sondern die Säure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$. Es ist dies offenbar auf den Umstand zurückzuführen, dass der Wasserstoff in einer Gruppe $R.CH_2.R_1$ leichter oxydirt wird, als der Wasserstoff im Methyl, und der tertiäre Wasserstoff (in der Gruppe $R.CHR_1R_{11}$) wiederum leichter als der Wasserstoff in $R.CH_2R_1$. Im Aethyltoluol wird daher zunächst der Wasserstoff in der Aethylgruppe oxydirt: $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_3 + O = CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3$; der entstandene Alkohol wird natürlich sofort weiter oxydirt: $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3 + O = CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2O$ und endlich $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_2H + CH_2O_2$. Das Verhalten der Cuminsäure bestätigt diese Anschauung in schlagender Weise (s. Bd. I, S. 93). Bei vorsichtig geleiteter Oxydation entsteht aus dieser Säure zunächst eine Oxysäure (R. MEYER, *B.* 11, 1283):

$$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O = CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2,$$

und dann wird durch weitere Oxydation gebildet:

$$CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2 + O_6 = CH_3.C_6H_4.CO_2H + 2CH_2O_2 + H_2O.$$

Enthält ein Kohlenwasserstoff in den Seitenketten zwei isomere Alkyle, so wird das sekundäre Alkyl zunächst oxydirt. Aus Propylisopropylbenzol $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ z. B. entsteht, bei der Oxydation, Propylbenzoësäure $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$.

Enthält ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} mehrere Seitenketten in unsymmetrischer Lagerung, so können, bei der Oxydation, isomere Säuren auftreten. Aus Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$ können daher drei isomere Säuren $C_9H_{10}O_2$ entstehen. Zwei von diesen Säuren treten auch wirklich auf bei der Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure.

Zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} benutzt man fast ausschliefslich verdünnte Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3—4 Vol. Wasser; s. Bd. 1, S. 80), weil in diesem Falle die Oxydation sich hauptsächlich nur auf eine Seitenkette erstreckt und auch Körper der o-Reihe oxydirt werden, was z. B. mit Chromsäure nicht gelingt. Es ist dabei aber nicht zu vermeiden, dass die gleichzeitig frei werdenden salpetrigen Dämpfe eine theilweise Nitrirung der gebildeten Säure bewirken. Die erhaltene Säure muss daher gereinigt werden, und zwar zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen, weil sich dann die Nitrosäuren nur wenig verflüchtigen, etwa enstandene mehrbasische Säuren aber zurückbleiben. Den letzten Rest an beigemengter Nitrosäure entfernt man durch Kochen mit Zinn und starker Salzsäure. Die Nitrosäure geht dann, als leicht lösliche Aminosäure, in die Salzsäure über (Beilstein, *A.* 137, 303).

2. Die Säuren $C_nH_{2n-8}O$ lassen sich ferner aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen durch Behandeln derselben mit CO_2 oder $COCl_2$, in Gegenwart von Chloraluminium (Friedel, Cratts, *A. ch.* [6] 14, 441):

$$C_6H_6 + CO_2 + 2\,AlCl_3 = C_6H_5.Al_2Cl_5 + CO_2 + HCl = C_6H_5.CO_2.Al_2Cl_5 + HCl \text{ und } C_6H_5.CO_2.Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5.CO_2H + Al_2Cl_5.OH. \qquad C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$$

Chlorkohlenoxyd erzeugt zunächst ein Säurechlorid, das aber durch Wasser leicht in HCl und die Säure zerlegt werden kann.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen, neben Ketonen $C_nH_{2n-1}.CO.C_nH_{2n-7}$, beim Erhitzen von Fettsäuren mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, $POCl_3$ und $ZnCl_2$ und Behandeln des Produktes mit verdünnter Natronlauge (Frey, Horowitz, *J. pr.* [2] 43, 113).

$$\text{I. } C_6H_5.CH_3 + CH_3.CO_2H = CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2O.$$
$$\text{II. } CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + POCl_3 = CH_3.C_6H_4.CO.POCl_2 + CH_3Cl.$$
$$\text{III. } CH_3.C_6H_4.CO.POCl_2 + 3\,H_2O = CH_3.C_6H_4.CO_2H + H_3PO_3 + 2\,HCl.$$

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Glühen der Sulfonsäuresalze $C_nH_{2n-7}.SO_3K$ mit Natriumformiat (V. Meyer, *A.* 156, 273):

$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2Na = C_6H_5.CO_2Na + KHSO_3.$$

3. Erhitzt man dieselben Sulfonsäuresalze mit Cyankalium, so erhält man Säurenitrile (Merz, *Z.* 1868, 33).

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

Säurenitrile werden ebenfalls gebildet bei anhaltendem Erhitzen von Senfölen mit Kupferpulver (Weith, *B.* 6, 212), wobei das zunächst gebildete Isonitril sich in ein Nitril umwandelt:

$$C_6H_5N.CS + Cu = CuS + C_6H_5.NC = CuS + C_6H_5.CN$$

und beim Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit KCN. Diese Reaktion erfolgt aber nur leicht, sobald das Haloïd sich in der Seitenkette befindet. $C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl$. Befindet sich das Haloïd im Kerne, so lässt man (z. B. auf das Bromderivat) gleichzeitig Kohlensäure und Natrium einwirken (Kekulé, *A.* 137, 178):

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2\,Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

Oder man erhitzt das Bromderivat mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam (Würtz, *A. Spl.* 7, 125):

$$C_6H_5Br + Cl.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

4. Die Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen, im allgemeinen, ganz wie jene der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Sie entstehen ferner: 1. durch Erhitzen der Phosphorsäureester der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit KCN (Heim, *B.* 16, 1771). $(C_6H_5)_3PO_4 + 3\,KCN = 3\,C_6H_5.CN + K_3PO_4$; — 2. durch Erhitzen der Formylderivate des Anilins und seiner Homologen (Hofmann, *A.* 142, 125). $C_6H_5.NH.CHO = C_6H_5.NC + H_2O = C_6H_5.CN + H_2O$. Die Ausbeute an Nitril ist aber nur eine geringe. Sie steigt, wenn man das Formanilid im Wasserstoffstrome, über eine kurze Schicht mäfsig erhitzten Zinkstaubes leitet (Merz, Gasiorowski, *B.* 17, 73; 18, 1001). Das Anilin und seine Homologen können direkt in Säurenitrile umgewandelt, d. h. also die Aminogruppe gegen Cyan ausgetauscht werden, wenn man das Anilin u. s. w. in Diazosalze umwandelt und diese dann in eine

Lösung von Kupfercyanürcyankalium giefst (SANDMEYER, *B.* 17, 2653) (vgl. Diazoverbindungen). — Ueber die Bildung der Säurenitrile sehe man auch beim Benzonitril.

Die Acetylderivate der β-Oxime der aromatischen Aldehyde werden, schon durch kalte Sodalösung, in Säurenitrile und Essigsäure zerlegt (HANTZSCH, *B.* 24, 20). $C_6H_5.C\overset{H}{\underset{N.O.C_2H_3O}{}}$ $= C_6H_5.CN + C_2H_4O_2$.

Die Säurenitrile verbinden sich direkt mit rauchender Schwefelsäure (resp. SO_3). Neutralisirt man das Produkt vorsichtig mit NH_3, so resultiren Iminoamide. $2C_6H_5.CN + H_2O = C_6H_5.CO.NH.C(NH).C_6H_5$. Erwärmt man das Rohprodukt aber mit Wasser, so zerfällt das Iminoamid in NH_3 und ein sekundäres Säureamid. $C_6H_5.CO.NH.C(NH).C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5.CO)_2.NH + NH_3$. Die gebildeten Amide NHR_2 zerfallen bei der Destillation in Säure und Nitril. $(C_6H_5CO)_2NH = C_6H_5.CO_2H + C_6H_5.CN$. Analog ist die Spaltung durch angesäuertes Wasser bei 140°: $(C_6H_5.CO)_2NH + H_2O = C_6H_5.CO_2H + C_6H_5.CO.NH_2$.

Durch Alkohol und Natrium werden die Nitrile theils in Basen umgewandelt, theils in Kohlenwasserstoffe und Blausäure zerlegt. I. $C_6H_5.CN + H_4 = C_6H_5.CH_2.NH_2$. — II. $C_6H_5.CN + H_2 = C_6H_6 + CNH$. Sind die erhaltenen Produkte einer weiteren Reduktion fähig, so erhält man natürlich Wasserstoffadditionsprodukte. α-$C_{10}H_7.CN + H_8 = C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$ und α-$C_{10}H_7.CN + H_4 = C_{10}H_{10} + CNH$. Nitrile, von der Form $-CH.C(CN).CH$, verbinden sich, in Gegenwart von Salzsäuregas, mit 1 Mol. Alkohol zu salzsauren Iminoäthern. Ist ein Wasserstoffatom in der Gruppe $-CH.C(CN).CH$ durch Radikale vertreten, so tritt diese Reaktion nicht ein (PINNER, *B.* 23, 2918). Es verbindet sich also das Nitril $(CH_3)_2.C_6H_3.CN$ ($CH_3:CH_3:CN = 1:3:4$) nicht mit Alkohol; das Nitril $CH_3:CN:CN = 1:3:4$) verbindet sich nur mit einem Mol. Alkohol. α-Naphtoësäurenitril $C_{10}H_7.CN$ verbindet sich nicht, aber β-Naphtoësäurenitril sehr leicht mit Alkohol.

5. Amide der aromatischen Säuren entstehen durch Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Carbamidsäurechlorid, in Gegenwart von CS_2 (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 47). $NH_2.CO.Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CO.NH_2 + HCl$. In den Kohlenwasserstoffen mit einer Seitenkette geht der Rest $NH_2.CO$ an die p-Stelle. Bei einem Kohlenwasserstoff mit zwei Seitenketten geht der Rest $NH_2.CO$ in o-Stellung zu der einen Seitenkette. Die Reaktion gelingt auch mit anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Aethern von Phenolen. Statt Carbamidsäurechlorid zu verwenden, kann man auch in ein Gemisch von $AlCl_3$ und Kohlenwasserstoffen (oder Phenoläthern) gleichzeitig Salzsäuregas und Cyansäuredämpfe einleiten (GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* 23, 1193).

Verwendet man Diphenylcarbamidsäurechlorid $N(C_6H_5)_2.COCl$, so erhält man Diphenylamide der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, welche durch Erhitzen mit HCl, im Rohr, zerlegt werden können (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 19, 3231). $C_6H_6 + N(C_6H_5)_2.COCl = C_6H_5.CO.N(C_6H_5)_2 + HCl$ und $C_6H_5.CO.N(C_6H_5)_2 + HCl + H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH(C_6H_5)_2.HCl$.

Aminoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen beim Erwärmen der Hydroxylaminderivate der Ketone mit Vitriolöl, Acetylchlorid, salzsäurehaltigem Eisessig, PCl_5 u. s. w. (BECKMANN, *B.* 20, 1507). Ketoxime von der Form $C_nH_{2n-1}.CO.C_nH_{2n-7}$ oder $C_nH_{2n-1}.CO.CH_2.C_nH_{2n-7}$ geben hierbei nur ein alkylirtes Säureamid. $CH_3.C(N.OH).C_6H_5 = CH_3.CO.NH.C_6H_5$. Die isomeren Ketoxime der Ketone $CH(C_nH_{2n-7})_2$ geben aber zwei alkylirte Säureamide (HANTZSCH, *B.* 24, 23). I. $\underset{OH.\ddot{N}}{C_6H_5.C.C_6H_4.OCH_3} = \underset{C_6H_5.\dot{N}H}{CO.C_6H_4.OCH_3}$ und II. $\underset{\ddot{N}.OH}{C_6H_5.C.C_6H_4.OCH_3} = \underset{\dot{N}H.C_6H_4.OCH_3}{C_6H_5.CO}$.

Beim Auflösen von Carbanilsäureester in rauchender Schwefelsäure entsteht Aminosulfobenzoësäureester (HENTSCHEL, *B.* 18, 979). $NH(C_6H_5).CO_2.CH_3 + SO_3 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).CO_2.CH_3$.

Durch Erhitzen von Ketonen (mit einem Alkyl C_nH_{2n+1}) mit gelbem Schwefelammonium auf 250° resultiren Amide und Ammoniaksalze der aromatischen Säuren (WILLGERODT, *B.* 21, 534). $CH_3.CO.C_6H_5 + NH_3 + S + H_2O = C_6H_5.CH_2.CO.NH_2 + H_2S + H_2O = C_6H_5.CH_2.CO_2.NH_4 + H_2S$. Aus den Silbersalzen der (aromatischen) Säureamide und Alkyljodiden entstehen Iminoäther, nicht aber Alkylderivate der Amide. $C_6H_5.CO.NH.Ag + C_2H_5J = C_6H_5.C(NH).OC_2H_5 + AgJ$.

Amide von der Form $R.C_6H_4.CO.NH_2$ (nicht aber Amide von der Form $R.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$) werden von Natriumamalgam, in saurer Lösung, in Alkohole $R.C_6H_4.CH_2.OH$ übergeführt.

6. Dass entsprechend den einbasischen Säuren der Fettreihe die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ auch durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole und Aldehyde, sowie durch An-

lagerung von Wasserstoff an wasserstoffärmere Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ u. a., gebildet werden können, versteht sich von selbst. Dasselbe gilt für die Bildung der Homologen der Benzoësäure aus solchen alkylirten Derivaten des Acetessigesters oder der Malonsäure, welche aromatischen Alkoholen entsprechen. Aus Natriumacetessigester und Benzylchlorid entsteht Benzylessigester $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5)CO_2.C_2H_5$, der beim Verseifen in Essigsäure und Benzylessigsäure zerfällt. Benzylmalonsäure $CH(C_7H_7)(CO_2H)_2$ zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Benzylessigsäure $CH_2(C_7H_7).CO_2H$.

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ gehen, durch Behandeln mit HJ oder Natriumamalgam, in Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über. Von diesen Säuren sind die α-Derivate der Hydrozimmtsäure (z. B. $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$) oder die Substitutionsprodukte (mit Haloïd im Kerne, z. B. $C_6H_4Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$) ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie, beim Lösen in heifsem Vitriolöl, H_2O verlieren und in Ketone $C_nH_{2n-10}O$ übergehen.

7. Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf die Verbindungen der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ mit den aromatischen Alkoholen $C_nH_{2n-6}O$ (vgl. S. 1047). Es tritt hierbei eine Wanderung des Alkyls an die α-Stelle des Säureradikals ein (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 200). $4CH_3.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na_2 = 2CH_3.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.CH_2.C_6H_5 + 2CH_3.CH_2.CO_2.Na + H_2$.

Die Darstellung der aromatischen Säuren erfolgt sehr häufig aus den Nitrilen derselben. Erwärmt man 1 Thl. eines Nitrils mit 15—20 Thln. Schwefelsäure von 85% (oder höchstens 90%) 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade, so erfolgt Umwandlung in das Amid, welches durch Wasser ausgefällt werden kann (Darstellung von Amiden). Man lässt nun die Schwefelsäurelösung erkalten, löst etwa ausgeschiedenes Amid durch Zusatz von etwas Vitriolöl und tröpfelt dann genau 1 Mol. $NaNO_2$ hinzu, wobei das Gemisch auf 30—40° gehalten, und nur zum Schluss kurze Zeit auf 40—50° erwärmt wird. Die gefällte Säure reinigt man durch Lösen in Alkali (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 9, 369).

In ihrem allgemeinen Verhalten entsprechen die aromatischen Säuren durchaus den gesättigten Fettsäuren, nur ist bei ihnen keine solche stufenweise Aenderung in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar wie bei den Fettsäuren. Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind flüssig, in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar; die niedrigen Homologen sind flüssig, die höheren fest. Die Dichtigkeit nimmt ab, ebenso die Löslichkeit in Wasser; der Siedepunkt wächst stetig. Die aromatischen Säuren zeigen keine dieser Regelmäfsigkeiten. Sie sind alle fest, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und namentlich in Aether. Sie verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen. Ihre Siedepunkte liegen ziemlich hoch; Regelmäfsigkeiten sind bei denselben noch nicht allgemein festgestellt.

Von den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ leiten sich alle Derivate ab, die von einbasischen Säuren der Fettreihe bekannt sind. Es existiren also auch hier Chloride, Anhydride, Amide, Nitrile, Isonitrile u. s. w. Eine besondere Erwähnung verdienen nur die Substitutionsprodukte. Es kann der Wasserstoff im Alkyl der Säure durch Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, OH, SO_3H vertreten werden, und zwar kann der eintretende Stoff den Wasserstoff im Kern oder in der Seitenkette ersetzen. Substitutionsprodukte der ersteren Art zeichnen sich durch einen hohen Grad von Beständigkeit aus; Substitutionsprodukte, welche den substituirenden Stoff (namentlich wenn dieser saurer Natur ist) in der Seitenkette enthalten, sind meist sehr unbeständig und verlieren leicht die substituirenden Stoffe. Bei direkter Einwirkung von Chlor, Salpetersäure u. s. w. erfolgt fast stets Substitution von Wasserstoff im aromatischen Kern. Bei höherer Temperatur gelingt es zwar, den Wasserstoff in den Seitenketten durch Chlor und Brom zu ersetzen, immerhin erfolgt aber diese Substitution sehr schwierig. Eine Nitrirung der Seitenketten ist bei den Säuren ebenso schwierig, wie bei den übrigen aromatischen Verbindungen. Die substituirten Säuren entstehen aufserdem durch Oxydation der Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe. $C_6H_4(NO_2).CH_3 + O_3 = C_6H_4(NO_2).CO_2H + H_2O$. Weil diese Derivate schwerer oxydirt werden als die Kohlenwasserstoffe selbst (namentlich wenn im Alkyl der Säure Wasserstoff durch NO_2 oder SO_3H vertreten ist), so wendet man in diesem Falle nicht Salpetersäure, sondern das Bd. 1, S. 86 beschriebene Chromsäuregemisch an. Der Verlauf der Oxydation scheint davon abzuhängen, ob sich neben der zu oxydirenden Seitenkette negative Gruppen finden oder nicht. Im ersten Falle wird die Oxydation meist erschwert und findet oft gar nicht statt. So werden z. B. o-Nitroderivate von Kohlenwasserstoffen durch Chromsäuregemisch nicht in Säuren übergeführt. Offenbar übt die negative Nitrogruppe auf die neben ihr befindliche Seitenkette einen schützenden Einfluſs aus. Für die Substitutionsprodukte, Nitro- und Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ gilt im Allgemeinen das bei den analogen Derivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} Gesagte.

Diejenigen substituirten Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, in welchen die beiden neben dem CO_2H befindlichen Wasserstoffatome durch CH_3, Br, NO_2 u. s. w. vertreten sind (z. B. 2,6-Dibrombenzoësäure, Mesitylencarbonsäure) liefern (mit Holzgeist und HCl) keine Ester (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 1580). Diese Ester lassen sich aber glatt darstellen aus den Silbersalzen der Säuren und Alkyljodiden.

Haloïdsubstituirte Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen aus den entsprechenden Nitrosubstitutionsprodukten nach denselben Methoden wie z. B. Chlorbenzol aus Nitrobenzol, resp. Anilin. Sie entstehen aus den Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ (durch Behandeln mit PCl_5 u. s. w.) wie Chlorbenzol aus Phenol, Chloressigsäure aus Glykolsäure u. s. w. — Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Haloïden in der Seitenkette entstehen durch direkte Addition von Haloïden an ungesättigte Säuren. So liefert Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ sehr leicht Phenyldibrompropionsäure $C_9H_8Br_2O_2$. — Von den nitrirten Säuren leiten sich alle dieselben Reduktionsprodukte ab, welche auch durch Reduktion von nitrirten Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Man kennt demnach Azoxy-, Azo-, Aminosäuren u. s. w. Die Reduktion von p-Nitrosäuren gelingt, scheint es, wenn keine andere negative Gruppe vorhanden ist. Behandelt man z. B. 2-Brom-4-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nicht 2-Brom-4-Aminobenzoësäure, sondern nur deren Spaltungsprodukte CO_2 und m-Bromanilin. Ebenso zerfällt 2,4-Dinitrobenzoësäure, bei der Reduktion, in CO_2 und 1,3-Phenylendiamin. 4-Nitrophtalsäure zerfällt ebenso in CO_2 und 3-Aminobenzoësäure. Es trennt sich also jedesmal diejenige Carboxylgruppe los, welche zur Aminogruppe in der p-Stellung sich befindet.

Die Elektrolyse der Lösung von Nitrosäuren (oder deren Ester) in Vitriolöl erfolgt wie jene der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, d. h. es erfolgt Reduktion und Anlagerung von 1 At. Sauerstoff (in p-Stellung zum NO_2).$C_6H_4(NO_2).CO_2H + H_4 = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H + H_2O$.

Die Aminosäuren entstehen durch Reduktion der Nitrosäuren. Sie verhalten sich ganz wie die Aminosäuren der Fettreihe und zeigen aufserdem dasselbe Verhalten gegen salpetrige Säure wie Aminobenzol und die Aminoderivate der aromatischen Reihe überhaupt. Die Diaminobenzoësäuren verbinden sich noch, wie die Monoaminobenzoësäuren, mit Basen und Säuren. Die Triaminobenzoësäuren verbinden sich aber nur noch mit Säuren.

Die Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, z. B. die Sulfobenzoësäuren $SO_3H.C_6H_4.CO_2H$, entstehen, wie die entsprechenden Derivate der Fettreihe, durch Behandeln der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit SO_3. Man erhält sie aber auch durch Oxydation der Sulfonsäuren der Homologen des Benzols mit CrO_3. $CH_3.C_6H_4.SO_3H + O_3 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + H_2O$. Sie entstehen ferner durch Behandeln der Diazoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure. $ClN_2.C_6H_4.CO_2H + SO_2 + H_2O = SO_3H.C_6H_4.CO_2H + N_2 + HCl$. Diese Sulfonsäuren verhalten sich, beim Schmelzen mit Kali, Erhitzen ihrer Salze mit KCN oder Formiaten ganz wie die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Beim Glühen mit Kalk zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. Eine gleiche glatte Spaltung gelingt bei den Substitutionsprodukten — die Aminosäuren ausgenommen — meistens nicht, da Nebenreaktionen eintreten. Durch Glühen der Calciumsalze für sich resultiren Ketone.

Die Homologen der Benzoësäure sind einer weiteren Oxydation fähig. Enthalten dieselben nur eine Seitenkette, so entsteht bei der Oxydation (mit Chromsäuregemisch) Benzoësäure, aus den Säuren mit zwei und mehr Seitenketten zwei- und mehrbasische Säuren. Aus a-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ entsteht $C_6H_5.CO_2H$. Aus p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CH_3$ entsteht $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$.

Die Säuren $C_nH_{2n-7}.CO_2H$ können direkt in die Base $C_nH_{2n-7}.NH_2$ übergeführt werden (s. Dibenzhydroxamsäure).

SALZER (*A.* 223, 21) findet, dass Salze von Säuren oder Nitrophenolen, in welchen zwei Gruppen wie CO_2H, SO_3H, OH und NO_2 in der o-Stellung zu einander sich befinden, nicht so viel Krystallwasser binden, als die isomeren Salze der p-Säuren.

Aetherifikation der aromatischen Säuren s. Bd. I, S. 390.

1. Benzoësäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO_2H$. *V.* Im Benzoëharz, im Drachenblute (von Daemonorops Draco, *Blume*), Perubalsam, Tolubalsam, im Bibergeil (s. Castorin). Nach älteren (bisher nicht kontrollirten) Angaben soll Benzoësäure auch in verschiedenen Pflanzen vorkommen. In den Preifselbeeren ist sie von Löw (*J. pr.* [2] 19, 312) nachgewiesen worden. — *B.* Bei der Oxydation von Toluol, Benzylalkohol, Bittermandelöl, Zimmtsäure u. s. w. (s. oben). Entsteht, neben Phtalsäure, beim Behandeln von Benzol mit Braunstein und starker Schwefelsäure, in der Kälte. Giebt man dem Gemenge etwas

Ameisensäure hinzu, so wird mehr Benzoësäure gebildet (CARIUS, *A.* 148, 51 u. 59). Beim Einleiten von CO_2 in, mit Chloraluminium versetztes, Benzol und Zerlegen des Produktes durch Wasser (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 441). Beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Wasser im Rohr. Beim Kochen von Hippursäure mit Salzsäure: $(C_7H_5O)NH.CH_2.CO_2H + H_2O = C_7H_6O_2 + NH_2.CH_2.CO_2H$. Beim Glühen von phtalsaurem Calcium mit Aetzkalk (DEPOUILLY, *A. Spl.* 4, 128). $2C_6H_4(CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5.CO_2)_2Ca + 2CaCO_3$. Bildung der Benzoësäure aus Brombenzol, Benzolsulfonsäure und Anilin (s. o.). Bildung von Benzoësäure aus Benzanilid s. Benzanilid. Bildung von Benzoësäure s. Benzamid und Benzonitril. — *D.* Aus Benzoëharz. Die officinelle Benzoësäure darf nur durch Sublimation aus Benzoëharz dargestellt werden (Apparat dazu von HAGER: siehe dessen *Commentar zur Pharmacop. German.* 1, 43). Man verwendet am besten Siambenzoë, weil dieselbe sicher zimmtsäurefrei ist. Durch Sublimation lässt sich nicht alle Benzoësäure aus dem Harze gewinnen. Dies gelingt nur durch anhaltendes Digeriren des fein gepulverten Harzes mit Kalk oder Soda (auf 100 Thle. Harz 20—24 Thle. krystallisirte Soda oder 25 Thle. CaO) und Wasser. Bei Anwendung von Kalk fällt die Benzoësäure reiner aus, dafür ist aber der Rückstand weiter nicht verwerthbar. Mit Soda wird eine stärker gefärbte Säure erhalten, der Harzrückstand kann aber auf Räucherkerzen u. dgl. verarbeitet werden. Man digerirt das Harz mit 3—4 Thln. Essigsäure und gieſst die Lösung in 4 Thle. siedendes Wasser. Hierbei fällt das Harz aus, und die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten reine Benzoësäure (WAGNER, *J.* 1880, 1289). — Aus Harn. Der Harn von Pferden, Kühen u. s. w. wird auf $^1/_2$ oder $^1/_3$ Volum abgedampft, filtrirt, mit Salzsäure versetzt und die, nach einigem Stehen in der Kälte, abgeschiedene Hippursäure abfiltrirt. Man kocht sie $^1/_4$ Stunde lang mit roher Salzsäure. — Aus Phtalsäure. Man erhitzt phtalsauren Kalk mit Kalkhydrat auf 330—350°. Zweckmäſsiger ist es, nach LAURENT, (*J.* 1868, 549) aus phtalsaurem Ammoniak, durch Erhitzen, Phtalimid darzustellen und dieses mit gelöschtem Kalk zu destilliren. Man erhält dann Benzonitril, welches man, durch Kochen mit Natronlauge, in Benzoësäure überführt. $C_6H_4(CO)_2NH + CaO = C_6H_5.CN + CaCO_3$.

Aus Toluol. Man erhitzt Benzotrichlorid mit Wasser in geschlossenen Gefäſsen. Der Säure hängt leicht die kaum zu entfernende Chlorbenzoësäure an (RAD, *D.* 231, 538). Darstellung von Benzoësäure aus Benzotrichlorid: E. JACOBSEN, *J.* 1881, 1272. — Man kocht Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure (GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 100); am besten wendet man 100 Thle. C_7H_7Cl, 300 Thle. Salpetersäure (von 35° B.) und 200 Thle. Wasser an (LUNGE, *B.* 10, 1275).

Zur Reinigung wird die Benzoësäure aus (25 Thln.) siedendem Wasser umkrystallisirt. Man entfärbt sie durch Thierkohle oder durch Kochen (und Umkrystallisiren) aus verdünnter Salpetersäure.

Nachweis von Benzoësäure (durch Darstellung von Dinitrobenzoësäure): MOHLER, *Bl.* [3] 3, 415.

Glänzende, monokline (BODEWIG, *J.* 1879, 675) Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 121,4°; Siedep.: 249,2° (kor.) (KOPP, *A.* 94, 303); 132,5° bei 10 mm; 185,9° bei 100 mm; 233,8° bei 500 mm; 249,0° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Privatmitth.*). Durch geringe Beimengungen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt, und auch die Löslichkeit im Wasser nimmt dann zu (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 318). Spec. Gew. = 1,0838 bei 121,4° (im flüssigen Zustande, gegen Wasser von 0° KOPP); im flüssigen Zustande bei $t^0 = 1{,}0800 - 0{,}0_3328.(t - 121{,}4) - 0{,}0_3111.(t - 121{,}4)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 264); = 1,337 (bei gewöhnlicher Temperatur; sublimirte Säure) (RÜDORFF, *B.* 12, 250); = 1,292 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Molekularbrechungsvermögen = 58,04 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349); 54,02 (EYKMAN, *R.* 12, 184). Spec. Wärme der festen Säure = 0,1946 + 0,00250.t, der geschmolzenen Säure = 0,3473 + 0,00262.t; Schmelzwärme = 19,2 Cal. (HESS, *P.* [2] 35, 425). Mol.-Verbrennungswärme = 770,467 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 2); 773,1 und 772,8 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] 13, 317). Lösungs- und Neutralisationswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [4] 29, 329, 346. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 246. 1 Thl. Benzoësäure löst sich bei 0° in 640 Thln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] 17, 232). 1000 Thle. Wasser lösen bei 4,5° 1,823 Thle.; bei 10° 2,068 Thle. bei 17,5° 2,684 Thle.; bei 31° 4,247 Thle.; bei 40° 5,551 Thle.; bei 60,5° 12,132 Thle.; bei 70° 17,81 Thle.; bei 75° 21,931 Thle. (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 15, 168). 60 Thle. einer Lösung in absolutem Aether bei 15° halten 23,86 Thle.; 100 Thle. einer Lösung in Alkohol (90%) halten bei 15° 29,39 Thle.; 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 15° halten 31,84 Thle. Benzoësäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 245). — Benzoësäure sublimirt schon bei 100°. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk (MITSCHERLICH) oder beim Schmelzen mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1256), in CO_2 und Benzol. Dieselbe Zerlegung erleidet die Benzoësäure beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, nur wird dabei das Benzol

gröfstentheils in Biphenyl umgewandelt (G. SCHULTZ, *A.* 174, 202). Beim Schmelzen von Benzoësäure mit (6 Thln.) Kali entstehen: m- und p-Biphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$, 4-Oxyisophtalsäure, viel p-Oxybenzoësäure, wenig m-Oxybenzoësäure, aber nur Spuren von Salicylsäure (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 799).

Beim Erwärmen von Benzoësäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. Wasser) auf 100° entstehen Ameisensäure, CO_2 und Phtalsäure (CARIUS, *A.* 148, 72). Kocht man Benzoësäure mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure, so wird etwas Bernsteinsäure gebildet (SHEPARD, MEISSNER, *J.* 1866, 398). In den Organismus eingeführte Benzoësäure geht in den Harn zumeist als Hippursäure über (WÖHLER), gleichzeitig wandelt sich aber ein Theil in Bernsteinsäure um (SHEPARD, MEISSNER). Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Benzoësäure mit Natriumamalgam werden Benzylalkohol, ein krystallisirter Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (Isohydrobenzoïn?), Tetrahydrobenzoësäure (HERRMANN, *A.* 132, 75) und Hexahydrobenzoësäure gebildet. Benzoësäure, über glühenden Zinkstaub geleitet, wird zu Bittermandelöl reducirt (BAEYER, *A.* 140, 296). Von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) wird Benzoësäure bei 275—280° zunächst zu Toluol und dann zu C_7H_{14} und C_6H_{12} reducirt (BERTHELOT, *J.* 1867, 346). Beim Schmelzen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat entsteht Bittermandelöl. Beim Schmelzen von Kaliumbenzoat mit ameisensaurem Natrium werden Terephtalsäure und Isophtalsäure gebildet (RICHTER, *B.* 6, 876). Dieselben Säuren entstehen auch beim Erhitzen des Natriumbenzoats für sich (CONRAD, *B.* 6, 1395). Bei der Destillation von Calciumbenzoat erhält man Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$, wenig Benzol, Anthrachinon und Tetraphenylmethan (FRANCHIMONT, KEKULÉ, *B.* 5, 909). Derselbe Kohlenwasserstoff wird bei der Destillation von Baryumbenzoat erhalten (BEHR, *B.* 5, 971). Bei der Destillation von Baryumbenzoat mit Schwefel werden Benzol, Benzoësäure, Benzophenon, Biphenyl u. a. gebildet (RADZISZEWSKI, SOKOLOWSKI, *B.* 7, 143; vgl. PFANKUCH, *J. pr.* [2] 6, 110). — Bei der Destillation von Kupferbenzoat treten Benzol, Benzoësäure, Phenyläther $(C_6H_5)_2O$, Phenolbenzoat und Phenol auf (LIST, LIMPRICHT, *A.* 90, 190). Wird nur auf 275° erhitzt, so bleibt im Rückstande salicylsaures Kupfer (ETTLING, *A.* 53, 88 und 91). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Acetylchlorid bis zu 200° entstehen: Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid, Essigsäure und Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 7). Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 220° nur schwer auf Benzoësäure unter Bildung von Essigbenzoësäureanhydrid (ANSCHÜTZ). Beim Behandeln des wasserfreien Natriumbenzoates mit Chlorschwefel bildet sich Benzoylchlorid (HEINTZ, *J.* 1856, 464; CARIUS, *A.* 106, 299). Bei der Destillation mit Chlorjod treten Jodbenzol und CO_2 auf (SCHÜTZENBERGER, *A.* 120, 119). $C_6H_5.CO_2Na + ClJ = C_6H_5J + NaCl + CO_2$. Das Kaliumsalz liefert mit Bromcyan Benzonitril (CAHOURS, *A.* 108, 319). $C_7H_5O_2.K + BrCN = C_6H_5.CN + KBr + CO_2$. Silberbenzoat und flüssiges $COCl_2$ wirken nach der Gleichung: $Ag.C_7H_5O_2 + COCl_2 = C_7H_5O.Cl + CO_2 + AgCl$ (V. MEYER, *A.* 156, 271). Silberbenzoat und Brom setzen sich um in AgBr und m-Brombenzoësäure. Jod wirkt auf trockenes Silberbenzoat bei 150° stürmisch ein und erzeugt m-Jodbenzoësäure, neben AgJ.]

Benzoësaure Salze: SESTINI, *Bl.* 13, 488. — $NH_4.C_7H_5O_2$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1857, 332). Spec. Gew. = 1,262 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Beim Verdunsten der Lösung entsteht ein saures Salz (BERZELIUS); — $NH_4.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$ s. Benzamid. — Das Lithiumsalz bildet Blättchen, die sich in $3^1/_2$ Thln. Wasser von 15°, in $2^1/_2$ Thln. Wasser von 100° und in 10 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,838) lösen (SHUTTLEWORTH, *J.* 1875, 556). — $Na.\bar{A} + H_2O$. 1 Thl. des trockenen Salzes löst sich in 13 Thln. Weingeist (von 90%) (HAGER, *Fr.* 22, 109). — $K.\bar{A} + 3H_2O$. — $K.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. Blätter (aus Alkohol), wenig löslich in kaltem Wasser (GERHARDT, *J.* 1852, 450). — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 1 g wasserfreies Salz löst sich in 22 ccm Wasser von 25°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische (?) (SCHABUS, *J.* 1854, 409) Nadeln (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 191; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 151). 1 Thl. löst sich in 37,7 Thln. Wasser von 5° (BEILTSEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 320). Spec. Gew. = 1,435—1,457 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen (KOLBE, LAUTEMANN). Spec. Gew. = 1,800 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). — $Zn.\bar{A}_2$. Tafeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 106, 325). — $Hg_2(C_7H_5O_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag (HARFF). — $Hg(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Voluminöser Niederschlag, ziemlich löslich in heifsem Wasser, löslich in 370 Thln. Alkohol (HARFF). — $Ce(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $Al_2(C_7H_5O_2)_3(OH)_3 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $La(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — $Sn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Röthlichweifser Niederschlag. — $C_7H_6O_2.9Sn(OH)_4 + 9H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol (BERZELIUS). — $Pb(C_7H_5O_2)_2.2PbO$ (BERZELIUS). — $Pb(C_7H_5O_2)(C_2H_3O_2).3PbO$ (?) (VARRENTRAPP, *A.* 35, 79). — $Cr(C_7H_5O_2)_2$ (bei 100°) (MOBERG, *J. pr.* 44, 330). — $Cr(C_7H_5O_2)_3 + xH_2O$. Hellblauer Niederschlag. Geht, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, über in $Cr_2(C_7H_5O_2)_4(OH)_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 124,

169). — $Mn(C_7H_5O_2)_2 + 4H_2O$. Grofse Säulen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 6,556 Thle. wasserhaltigen Salzes (SEUBERT, *B.* 20, 791). — $Fe(C_7H_5O_2)_2$ (?). Krystalle (BERZELIUS). — $Fe_2(C_7H_5O_2)_3(OH)_3 + 6H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag (HISINGER, THOMSON). — $Co(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. — $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Tafeln. — $Ag.C_7H_5O_2$. Dicker, weifser Niederschlag, krystallisirt aus viel siedendem Wasser in langen Blättchen (WÖHLER, LIEBIG). Löslich in 1,96 Thln. absolutem Alkohol bei 20° (MITSCHERLICH). Das trockene Salz absorbirt 2 Mol. NH_3 (REYCHLER, *B.* 17, 2264).

Benzoësaurer Harnstoff $(CH_4N_2O)_2.C_7H_6O_2$. *B.* Beim Lösen von Harnstoff und Benzoësäure in absolutem Alkohol (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545). — Blätterige Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Benzoyläthylnitrolsäure $C_9H_8N_2O_4 = CH_3.C(NO_2):NO.C_7H_5O$. *B.* Aus Aethylnitrolsäure, Benzoylchlorid und Natronlauge (von 5%) (V. MEYER, *B.* 27, 1600; NEF, *A.* 280, 284). — Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 137°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in N_2O, Essigsäure und Benzoësäure. Kalte Natronlauge spaltet in Benzoësäure und Aethylnitrolsäure.

Verbindungen der Benzoësäure mit Alkoholen. **Methylester** $C_8H_8O_2 = C_7H_5O_2.CH_3$. *D.* Man sättigt eine Lösung von Benzoësäure in überschüssigem Holzgeist mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden im Wasserbade und fällt dann mit Wasser (CARIUS, *A.* 110, 210) (Darstellung von reinem Holzgeist). — Flüssig. Siedep.: 199,2° (kor.) bei 746,4 mm; spec. Gew. = 1,1026 bei 0°, = 1,0876 bei 16,3° (KOPP, *A.* 94, 307). Siedep.: 195,5 bei 768 mm; spec. Gew. = 1,103 bei 15°; Mol.-Verbrennungswärme = 943,976 (Cal.) (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 4). Mittlere spec. Wärme zwischen t^0 und $t_1{}^0 = 0,3630 + 0,0_3375.(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 316). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 [2] 161.

Aethylester $C_9H_{10}O_2 = C_7H_5O_2.C_2H_5$. Siedep.: 212,9° bei 745,5 mm; spec. Gew. = 1,0657 bei 0°, = 1,0556 bei 10,5° (KOPP). Siedep.: 211,2° (kor.); spec. Gew. = 1,0502 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 160, 208). Mittlere spec. Wärme zwischen t^0 und $t_1{}^0 = 0,374 + 0,0_3375.(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 316). Mol.-Verbrennungswärme = 1099,307 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 [2] 164. Zerfällt bei 360° in Benzoësäure und Aethylen (ENGLER, LÖW, *B.* 26, 1441). Zerfällt, beim Erhitzen mit Baryt BaO auf 150—180°, in Baryumbenzoat und Baryumalkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.* 1, 271). Natriumäthylat erzeugt wesentlich Natriumbenzoat und Aethyläther $(C_2H_5)_2O$ (GEUTHER, *J.* 1868, 513), daneben entstehen Ameisensäure, ein Oel $C_{26}H_{36}O_3$ (?), (Siedep.: 217°) und eine über 350° siedende, zähe Masse $C_{37}H_{36}O$ (SCHIELE, *J. pr.* [2] 4, 445). Beim Erhitzen mit Brom auf 170—270° wird freie Benzoësäure gebildet und gebromtes Aethylbromid $C_2H_4Br_2$ (NAUMANN, *A.* 133, 200). PCl_5 erzeugt bei 140° C_2H_5Cl und Benzoylchlorid (MICHAEL, *Am.* 9, 213). Ebenso wirkt Chlor bei 200°.

Verbindungen von Benzoëester. Mit Titanchlorid: DEMARÇAY, *Bl.* 20, 229. Diese Verbindungen sind fest, krystallinisch; sie zersetzen sich beim Schmelzen. $C_2H_5.C_7H_5O_2 + 2TiCl_4$. Liefert bei oft wiederholter Destillation einen Körper $C_7H_5O_2.C_2H_5 + TiCl_4 + 2C_7H_5O.Cl$. — $C_7H_5O_2.C_2H_5 + TiCl_4$. — $2(C_2H_5.C_7H_5O_2).TiCl_4$. — $C_7H_5O_2.C_2H_5 + TiCl_3(OC_2H_5)$. Entsteht aus $TiCl_3(OC_2H_5)$ und Benzoëester. — Mit Aluminiumchlorid. $C_7H_5O_2.C_2H_5 + AlCl_3$. Krystalle (aus Benzol). Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn; leicht löslich in Benzol. Wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung von Benzoëester (GUSTAVSON, *Ж.* 16, 241).

β-**Chloräthyläther** $C_9H_9ClO_2 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein, auf 100° erhitztes, Gemenge von Glykol und Benzoësäure (SIMPSON, *A.* 113, 121). Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von $C_6H_5.C(NH).O.CH_2.CH_2Cl$ (s. Benzonitril) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 2384). — Flüssig. Siedep.: 254—255° bei 749 mm (G., N.).

β-**Aminoäthylester** $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) *μ*-Phenyloxazolin $\begin{matrix} CH_2.CH.O \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$ mit (weniger als 1 Mol.) Bromwasserstoffsäure oder von *β*-Bromäthylbenzamid mit Wasser (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2497). — Oel. Das Hydrobromid liefert, beim Erwärmen mit KNO_2, Aethylenglykolmonobenzoat. — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Flache, gelbe Nadeln. — $C_9H_{11}NO_2.HBr$. Glasglänzende Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. — Das Pikrat schmilzt bei 195°.

Aethylsulfonäthylester $C_{11}H_{14}SO_4 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.SO_2.C_2H_5$. Kleine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 118° (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 443).

Benzoyläthylenbenzolsulfinsäureester (Phenylsulfonäthylbenzoat) $C_{15}H_{14}SO_4 = C_7H_5O_2.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzolsulfinsäureäthoxylester $C_6H_5.SO_2.C_2H_4.OH$

und Benzoylchlorid (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 191). — Seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in siedendem Weingeist und $CHCl_3$, schwerer in Aether.

Benzoyläthylen-p-Toluolsulfinsäureester (**Tolylsulfonäthylbenzoat**) $C_{16}H_{16}SO_4 = C_7H_5O_2.C_2H_4.SO_2.C_7H_7$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 175—176° (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 357). Schwer löslich in siedendem Alkohol, reichlicher in siedendem Benzol.

Propylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_3H_7$. Siedep.: 229,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0316 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 28). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 695. Mittlere spec. Wärme zwischen t° und t_1° = 0,383 + 0,0₃375.(t + t_1°) (R. SCHIFF, *A.* 234, 316). Spec. Gew. = 1,0248 bei 15°; Mol.-Verbrennungswärme = 1255,010 Cal. (STOHMANN, RODATZ, *J. pr.* [2] 36, 5).

Aminopropylester $C_{10}H_{13}NO_2$. a. ***β-Derivat*** $C_7H_5O_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von (1 Mol.) β-Methyl-μ-Phenyloxazolin $\begin{matrix}CH_3.CH.O\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$ mit (höchstens 1 Mol.) Bromwasserstoffsäure oder von β-Brompropylbenzamid mit Wasser (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2501). — Oel. Koncentrirte Kalilauge erzeugt, beim Eindampfen, β-Oxypropylbenzamid. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Flache, gelbliche Nadeln. — $C_{10}H_{13}NO_2.HBr$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}NO_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 188—189°.

b. ***γ-Derivat*** $C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von γ-Brompropylbenzamid mit Wasser (GABRIEL, ELFELDT, *B.* 24, 3216). — Oel. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelbrothen Nadeln bestehend. Schmilzt, unter Schäumen, bei 204—205°. — $C_{10}H_{13}NO_2.HBr$. Krystallpulver. Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 177—178°.

Teträthyldiaminopropylester $C_{18}H_{30}N_2O_2 = C_7H_5O_2.CH_2.CH[N(C_2H_5)_2].CH_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Teträthyldiaminopropylalkohol und Benzoylchlorid (BEHREND, *B.* 17, 511). — $C_{18}H_{30}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe Nädelchen.

Isopropylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Zerfällt, bei der Destillation, völlig in Benzoësäure und Propylen. (Charakteristisch; Reaktion auf Isopropylalkohol) (LINNEMANN, *A.* 161, 51). Nach SILVA (*Bl.* 12, 225) siedet der Ester bei 218°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°, = 1,013 bei 25°.

β-Chlorisopropylester $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_7H_5O_2.CH(CH_3).CH_2Cl$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,172 bei 19°; 1,149 bei 45° (MORLEY, GREEN, *B.* 17, 3015). Wird durch Alkalien sehr leicht verseift, unter Bildung von Propylenoxyd. Liefert mit Zinkäthyl Propylenäthylphenylketat $C_6H_5.C(C_2H_5).O_2.C_3H_6$ (s. Aethylphenylketon).

Benzodichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_6H_5.CO_2.CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Sättigen eines Gemisches aus Benzoësäure und Glycerin bei 100° mit Salzsäuregas (FRITSCH, *B.* 24, 777). — Oel. Siedep.: 230—235° bei 150 mm; spec. Gew. = 1,28 bei 15°.

Diisoamylaminoisopropylester $C_{20}H_{33}NO_2 = C_7H_5O_2.CH(CH_3).CH_2.N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Diisoamylaminoisopropylalkohol und Benzoylchlorid (LOUISE, *A. ch.* [6] 13, 439). — Flüssig. Zersetzt sich gegen 300° in Benzoësäure und die Base. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. — Oxalat $C_{20}H_{33}NO_2.C_2H_2O_4$. Kleine Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

Tetramethyldiaminoisopropylester $C_{14}H_{22}N_2O_2 = C_7H_5O_2.CH[CH_2.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Tetramethyldiaminoisopropylalkohol mit Benzoylchlorid (BEREND, *B.* 17, 510). — $C_{14}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe, flache Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Teträthyldiaminoisopropylester $C_{18}H_{30}N_2O_2 = C_7H_5O_2.CH[CH_2.N(C_2H_5)_2]_2$. — $C_{18}H_{30}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Feines, orangegelbes Pulver (BEREND).

Butylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_4H_9$. a. ***Normalbutylester.*** Dickflüssig. Siedep.: 247,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0000 bei 20°. Erstarrt nicht bei —20° (LINNEMANN, *A.* 161, 192).

b. ***Isobutylester.*** Siedep.: 106,4° bei 8,4 mm; 115,8° bei 13,74 mm; 118,2° bei 15,08 mm; 138,5° bei 36,78 mm; 151,8° bei 65,1 mm; 237° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 90). Siedep.: 234° bei 755 mm; spec. Gew. = 1,0018 bei 15°; Mol.-Verbrennungswärme = 1411,972 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 6).

Benzoyloxyisobuttersäuretrichlorid $C_{11}H_{11}Cl_3O_2 = C_7H_5O_2.C(CH_3)_2.CCl_3$. *B.* Aus Acetonchloroform mit Benzoylchlorid (WILLGERODT, DÜRR, *J. pr.* [2] 39, 286). — Oel. Siedep.: 282°.

Ester $C_{12}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_5H_{11}$. a. ***Isoamylester.*** Siedep.: 260,7° bei 745,6 mm; spec. Gew. = 1,0039 bei 0°; = 0,9925 bei 19,4° (KOPP, *A.* 94, 311). Siedep.: 125,0° bei 10,14 mm; 136° bei 17,82 mm; 163,9° bei 47,18 mm; 172,1° bei 65,5 mm; 262° bei 760 mm

(KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 91). Mol.-Verbrennungswärme = 1570,048 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 [2] 164. Zerfällt bei 360° in Benzoësäure und Isoamylen (ENGLER, LÖW, *B.* 26, 1441). Entsteht auch beim Erhitzen von benzoësaurem Aethylester mit Isoamylalkohol auf 217—240°. Erhitzt man benzoësauren Aethylester mit essigsaurem Isoamylester auf 300°, so entstehen Aethylacetat und benzoësaurer Isoamylester (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 207).

b. ***Dimethopropylester*** $C_7H_5O_2.CH_2.C(CH_3)_3$. Flüssig. Siedep.: 139—141°; spec. Gew. = 1,00373 bei 0° (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 372).

Normalhexylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_{13}$. Nach Aepfeln riechende Flüssigkeit. Siedep.: 272°; spec. Gew. = 0,9985 bei 17° (FRENTZEL, *B.* 16, 745).

Oktylester $C_{15}H_{22}O_2 = C_7H_5O_2.C_8H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 305—306° (ZINCKE, *A.* 152, 7).

Isocaprinester $C_{17}H_{26}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{21}$. Siedet weit über 280° (BORODIN, *J.* 1864, 338).

Chlordecylester $C_{17}H_{25}ClO_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{20}Cl$. *B.* Aus Decylenglykol und Benzoylchlorid (GROSJEAN, *B.* 25, 480). — Flüssig. Siedep.: 201° bei 12 mm.

Cetylester $C_{23}H_{38}O_2 = C_7H_5O_2.C_{16}H_{33}$. Schuppen. Schmelzp.: 30°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol (BECKER, *A.* 102, 221; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 71).

Allylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_7H_5O_2.C_3H_5$. Flüssig (ZININ, *A.* 96, 362; BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 360; CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 297). Siedep.: 230° bei 768,2 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,3732 + 0,0₃75.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 387).

Hexenylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_{11}$. *D.* Aus Hexenyljodid $C_6H_{11}J$ und Silberbenzoat (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 69). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 105°. Siedep.: 275 bis 280°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylcarbinolester $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.CO.CH_2O.C_7H_5O$. *D.* Aus Chloraceton und alkoholischem Kaliumbenzoat (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 639). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 23,5—24°; Siedep.: 263—264° (Z., B.). Schmelzp.: 25°; Siedep.: 245° bei 380 mm (ROMBURGH, *R.* 1, 54). Leicht löslich in Alkohol und Aether u. s. w.; scheidet sich aus diesen Lösungen zunächst ölig aus.

Acetylpropylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Oel. Siedet, unter Zersetzung, bei 296—298° (LIPP, *B.* 22, 1206).

Aethylenester $C_{16}H_{14}O_4 = C_2H_4(C_7H_5O_2)_2$. Trimetrische Prismen (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 676). Schmelzp.: 73—74° (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2498). Siedet unzersetzt oberhalb 360° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 436).

Propylenester $C_{17}H_{16}O_4 = C_3H_6(C_7H_5O_2)_2$. a. ***Normalpropylenester*** $CH_2(CH_2.C_7H_5O_2)_2$. Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 53° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 500).

b. ***Isopropylenester*** $CH_3.CH(C_7H_5O_2).CH_2(C_7H_5O_2)$. Zähe Flüssigkeit; Siedep.: 240° bei 12—14 mm (FRIEDEL, CRAFTS, *Z.* 1871, 490; vgl. MAYER, *A.* 133, 255).

Benzochlorhydrin $C_{10}H_{11}ClO_3 = (OH)C_3H_5Cl(C_7H_5O_2)$. *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von Benzoësäure und Glycerin (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 146). — Flüssig. Erstarrt bei —40°.

Dieselbe Verbindung (?) entsteht aus Epichlorhydrin und Benzoylchlorid bei 180° (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Oelig. Siedep.: 222° bei 40—50 mm; spec. Gew. = 1,441 bei 8°.

Dimethylaminopropylendibenzoësäureester $C_{19}H_{21}NO_4 = N(CH_3)_2.CH_2.CH(O.C_7H_5O).CH_2.O.C_7H_5O$. *B.* Aus Dimethylaminopropylenglykol und Benzoylchlorid (ROTH, *B.* 17, 1153). — Oelig. Liefert, mit Pikrinsäure, ein aus heißem Wasser in gelben, seideglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz $N(CH_3)_2.C_3H_5(C_7H_5O_2)_2 + C_6H_3(NO_2)_3O$, das bei 100° schmilzt und sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

Diäthylaminopropylenmonobenzoësäureester $C_{14}H_{21}NO_3 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH(OH).CH_2.O.C_7H_5O$. Dickflüssig (ROTH, *B.* 15, 1152). — Pikrat $C_{14}H_{21}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$.

c. ***Acetonäther*** $(CH_3)_2.C(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus $(CH_3)_2CClJ$ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 360), oder $(CH_3)_2CBr_2$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 195) und Silberbenzoat. — Große, monokline Oktaëder (aus Aether). Schmelzp.: 69—71°. Siedet unzersetzt bei 230—240° bei 10 mm (OPPENHEIM). Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, in Benzoësäure und Aceton.

Tetramethylendibenzoat $C_{18}H_{18}O_4 = C_4H_8(C_7H_5O_2)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 81—82° (DEKKERS, *R.* 9, 101).

Amylenester $C_{19}H_{20}O_4 = C_5H_{10}(C_7H_5O_2)_2$. Blätter. Schmelzp.: 123° (MAYER, *A.* 133, 256).

Amylenester (aus Chrysanthemin). Krystallpulver. Schmelzp.: 40° (ZUCO, *G.* 21, 541).

Dimethylpropandiol-(1,3)-Dibenzoat $C_{19}H_{20}O_4 = (CH_3)_2.C(CH_2.O.C_7H_5O)_2$. Schmelzpunkt: 53° (APEL, TOLLENS, *B.* 27, 1089).

Cocceryldibenzoat $C_{44}H_{70}O_4 = C_{30}H_{60}(C_7H_5O_2)_2$. Schmelzp.: 60—62° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 962). Löst sich sehr leicht in Aether und wird daraus durch Aceton gefällt.

Benzoësaures Glycerin. Monobenzoïn $C_{10}H_{12}O_4 = C_3H_5(OH)_2.C_7H_5O_2$. *B.* Durch 15—20stündiges Erhitzen von Benzoësäure mit Glycerin auf 275° (BERTHELOT, *Chim. org. fondée s. l. synth.* 2, 108). — Zähes Oel. Spec. Gew. = 1,228 bei 16,5°. Aeufserst löslich in Aether und Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation.

Dibenzoïn $C_{17}H_{16}O_5 = OH.C_3H_5(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Durch Schütteln von Glycerin mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge (BAUMANN, *B.* 19, 3221). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Tribenzoïn $C_{24}H_{20}O_6 = C_3H_5(C_7H_5O_2)_3$. *D.* 1 Thl. Monobenzoïn wird mit 10 bis 15 Thln. Benzoësäure vier Stunden lang auf 250° erhitzt (BERTHELOT). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Benzoësäureanhydrid (ROMBURGH, *R.* 1, 46). Aus Tribromhydrin und Kaliumbenzoat bei 200° (ROMBURGH, *R.* 1, 143). Beim Schütteln einer Lösung von 1 Mol. Glycerin in überschüssiger Natronlauge (von 10%) mit 3—4 Mol. Benzoylchlorid (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 353). Bei mehrstündigem Erhitzen von (1 Mol.) Benzodichlorhydrin $C_7H_5O_2.CH(CH_2Cl)_2$ mit (etwas mehr als 2 Mol.) benzoësaurem Natrium auf 180—200° (FRITSCH, *B* 24, 779). — Nadeln. Schmelzp.: 76 bis 76,5° (SKRAUP, *M.* 10, 393); 70,5° (FRITSCH). Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,228 bei 12°. Mol.-Verbrennungswärme = 2720,536 Cal. (ST., R., H.). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, $CHCl_3$ und kochendem Alkohol, viel schwerer in Ligroïn.

Benzosuccinin $C_{14}H_{14}O_6 = (C_7H_5O_2)C_3H_5(C_4H_4O_4)$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Benzoësäure und Bernsteinsäure auf 200° (BERTHELOT, *J.* 1856, 603). — Zähe, schwarzbraune Masse.

Tribenzoat des Methylmethylolpropandiols $C_{26}H_{24}O_6 = CH_3.C(CH_2.O.C_7H_5O)_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (HOSAEUS, *A.* 276, 78).

Benzoësaurer Erythrit. Monobenzoat $C_{11}H_{14}O_5 = (C_7H_5O_2)C_4H_6(OH)_3$. *B.* Aus Erythrit und Benzoësäure bei 250° (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 224). — Harzig. wird mit der Zeit krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrabenzoat $C_{32}H_{26}O_8 = C_4H_6(C_7H_5O_2)_4$. *B.* Aus Erythrit, Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) (SKRAUP, *M.* 10, 393). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 186,5—187°. Unlöslich in Aether, äufserst schwer löslich in Alkohol.

Pentaerythrit-Tetrabenzoat $C_{33}H_{28}O_8 = C_5H_8(O.C_7H_5O)_4$. Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 99—101° (RAVE, TOLLENS, *A.* 276, 61).

Pentabenzoat des Alkohols $C_7H_{16}O_5$ (aus Diallylcarbinol) $C_{42}H_{36}O_{10} = C_7H_{11}(C_7H_5O_2)_5$ (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 41, 62). — Dickes Oel.

Benzoësaurer Mannit. Mannitdibenzoat (?) $C_{20}H_{22}O_6$. Prismen. Schmelzp.: 132° (MEUNIER, *B.* 21 [2] 737).

Mannitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = (OH)_2C_6H_8(C_7H_5O_2)_2O$. *B.* Aus Mannit und Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 193). — Weiches Harz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. *B.* Aus Mannitandibenzoat und Benzoësäure bei 200—250° (BERTHELOT). Aus Mannit, Natronlauge (von 10%) und 6—7 Mol. Benzoylchlorid (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 354). — Blättchen. Schmelzpunkt: 119° (SKRAUP); 124—125° (ST., R., H.). Mol.-Verbrennungswärme = 5361,915 Cal. Sehr leicht löslich in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Benzoësaurer Dulcit. Hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. *B.* Aus Dulcit und 8 Mol. Benzoylchlorid bei 150° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 163). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sublimirt bei 220° unter geringer Zersetzung. Verdünnte, wässerige Alkalien wirken sehr langsam ein. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht das Hexanitrobenzoat $C_6H_8(C_7H_4.NO_2.O_2)_6$.

Dulcitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = (OH)_2C_6H_8(C_7H_5O_2)_2O$. *D.* Wie Mannitandibenzoat (BERTHELOT). — Terpentinartiges Harz. Sehr löslich in Aether.

Dulcitantetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_9 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_4O$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcithexabenzoat und bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus starkem Alkohol in der Mutterlauge (BOUCHARDAT). — Harzig. Unlös-

lich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heifsem, leicht in Aether. Verdünnte Alkalien zerlegen den Ester, selbst bei 140—150°, nur langsam (in über 8 Stunden) in Benzoësäure und Dulcitan.

Anhydroenneaheptit-Tetrabenzoat $C_{37}H_{34}O_{10} = C_9H_{14}O_2(C_7H_5O_2)_4$. Schmelzp.: 153—154° (Apel, Tollens, *B.* 27, 1089).

Galaktosepentabenzoat $C_{41}H_{32}O_{11} = C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$. *B.* Aus Galaktose, Benzoylchlorid und Natronlauge (Skraup, *M.* 10, 397). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt: 165°. Amorph; Schmelzp.: 78—82° (Panormow, *Ж.* 23, 377).

Glykosetribenzoat $C_{27}H_{24}O_9 = C_6H_9O_6(C_7H_5O)_3$. *B.* Entsteht zuweilen, neben dem Tetra- und Pentabenzoat (Kueny, *H.* 14, 345). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Glykosetetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_{10} = C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$. *B.* Entsteht, neben dem Pentabenzoat und ist in Aether leichter löslich als dieses (Kueny, *H.* 14, 344). Man reinigt das Produkt durch mehrstündiges Erwärmen, im Rohr, auf 100° mit Essigsäureanhydrid. — Nadeln. Schmelzp.: 141°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Glykosepentabenzoat $C_{41}H_{32}O_{11} = C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$. *B.* Aus Glykose, Benzoylchlorid und Natronlauge (Skraup, *M.* 10, 396). Man erhitzt das Rohprodukt mit Essigsäureanhydrid (Kueny, *H.* 14, 337). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 179°. Unlöslich in Aether. Aeufserst schwer löslich in Alkohol.

Chloralosetetrabenzoat $C_{36}H_{27}Cl_3O_{10} = C_8H_7Cl_3O_6(C_7H_5O)_4$. *B.* Aus Chloralose (= β-Verbindung $C_8H_{11}Cl_3O_6$ s. Bd. I, S. 1049), gelöst in Kali, und Benzoylchlorid (Hanriot, Richet, *Bl.* [3] 11, 38). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn.

Inosithexabenzoat $C_{48}H_{36}O_{12} = C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$. *B.* Aus Inosit, Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ (Maquenne, *A. ch.* [6] 12, 103). — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 258°. Unlöslich.

Inositdimethyläthertetrabenzoat $C_{36}H_{32}O_{10} = (CH_3O)_2.C_6H_6(C_7H_5O_2)_4$. *B.* Beim Kochen von Inositdimethyläther (Dambonit) mit Benzoylchlorid und etwas Zinkspähnen (Maquenne, *A. ch.* [6] 12, 568). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 250°. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich selbst in kochendem Alkohol.

Rechtsinosithexabenzoat $C_{48}H_{36}O_{12}$. Glänzende Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 253° (Maquenne, *A. ch.* [6] 22, 277). Fast unlöslich, in der Kälte, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Lävulosetetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_{10} = C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$. *B.* Aus Lävulose, Benzoylchlorid und Natronlauge (Skraup, *M.* 10, 397; vgl. Kueny, *H.* 14, 347). — Schmelzp.: 108°.

Lävulosepentabenzoat $C_{41}H_{32}O_{11}$. *B.* Aus 1 Thl. Lävulose, 6 Thln. Benzoylchlorid und 48 Thln. Natronlauge (von 19%) (Panormow, *Ж.* 23, 375). — Amorph. Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und $CHCl_3$.

Maltosehexabenzoat $C_{54}H_{46}O_{17} = C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$. *B.* Aus Maltose, Benzoylchlorid und Natronlauge (Skraup, *M.* 10, 399; Kueny, *H.* 14, 349). — Schmelzp.: 120°.

Maltoseheptabenzoat $C_{61}H_{50}O_{18}$. *B.* Wie Milchzuckerheptabenzoat (Panormow). — Amorph. Schmelzp.: 109—115°.

Milchzuckerhexabenzoat $C_{54}H_{46}O_{17} = C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$. *B.* Aus Milchzucker, Benzoylchlorid und Natronlauge (Skraup, *M.* 10, 398). — Krystallinisch. Schmelzp.: 130 bis 136°.

Milchzuckerheptabenzoat $C_{61}H_{50}O_{18} = C_{12}H_{15}O_{11}(C_7H_5O)_7$. *B.* Aus 1 Thl. Milchzucker, 6 Thln. Benzoylchlorid und 48 Thln. Natronlauge (von 19%) (Panormow, *Ж.* 23, 378). — Schmelzp.: 200°.

Rohrzuckerpentabenzoat $C_{47}H_{42}O_{16} = C_{12}H_{17}O_{11}(C_7H_5O)_5$. Krystallpulver. Schmelzpunkt: 106° (Kueny, *H.* 14, 348).

Rohrzuckerhexabenzoat $C_{54}H_{46}O_{17} = C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$. *B.* Aus Rohrzucker, Benzoylchlorid und Natronlauge (Skraup, *M.* 10, 398). — Schmilzt gegen 109°.

Glykogendibenzoat $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_8O_5(C_7H_5O)_2$. Amorph (Panormow, *Ж.* 23, 379).

Benzylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.CH_2.C_6H_5$. *V.* Im Perubalsam (Kraut, *A.* 152, 130). — *B.* Aus Benzylalkohol und Benzoylchlorid (Cannizzaro, *Gm.* 6, 40). Durch mehrtägiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 200 g Benzaldehyd mit der Lösung von 1,5 g Natrium in genügend Benzylalkohol kann fast aller Benzaldehyd in das isomere Benzylbenzoat umgewandelt werden (Claisen, *B.* 20, 649). Man säuert die Lösung mit 10 ccm Eisessig an und fällt durch Wasser $2C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.ONa = C_6H_5.C(O.C_7H_7)_2.ONa = C_6H_5.CO_2.C_7H_7 + C_6H_5.CH_2.ONa$. — Blätter, unter 20° schmelzend; Siedep.: 345° (C.). Flüssig; Siedep.: 323—324° (i. D.) (kor.) (Claisen, *B.* 20, 647). Spec. Gew.

= 1,114 bei 18,5° (K.). Giebt mit Natriummethylat denselben Niederschlag von $C_6H_5.C(CH_3.ONa).O.CH_2.C_6H_6$, der auch aus Benzaldehyd und CH_3ONa, sowie aus Methylbenzoat und Natriumbenzylat $C_6H_5.CH_2.ONa$ entsteht (s. Benzaldehyd).

Chlorbenzylester $C_7H_5O_2.CHCl.C_6H_5$ und **Brombenzylester** $C_7H_5O_2.CHBr.C_6H_5$ s. Benzaldehyd.

o-Nitrobenzylbenzoat $C_{14}H_{11}NO_4 = C_6H_5.CO.O.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei acht- bis zehnstündigem Kochen von 1 Thl. o-Nitrobenzylchlorid mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von $1^1/_2$—2 Thln. Natriumbenzoat (Paal, Bodewig, *B.* 25, 2962). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94°. Sehr schwer löslich in Ligroïn.

o-Aminobenzylbenzoat $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.O.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von o-Nitrobenzylbenzoat mit Zinkstaub und HCl (Paal, Bodewig, *B.* 25, 2964). — Krystallinisch erstarrendes Oel. Schwer löslich in Ligroïn. — $C_{14}H_{13}NO_2.HCl$. Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

p-Aminobenzylester $C_{14}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CH_2.OH$. Silberglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 223° (O. und G. Fischer, *B.* 24, 726). Fast unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Sycocerylester $C_{25}H_{34}O_2 = C_7H_5O_2.C_{18}H_{29}$. Prismen (aus $CHCl_3$). Spurenweise löslich in absolutem Alkohol, in jedem Verhältniss in $CHCl_3$ und Benzol (Warren de la Rue, Müller, *J.* 1861, 641).

Lactucerolbenzoat $C_7H_5O_2.C_{18}H_{29}$ s. S. 1068.

Cholesterylbenzoat $C_{33}H_{48}O_2 = C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. *B.* Aus Cholesterin und Benzoësäure bei 200° (Berthelot). Aus Cholesterin und Benzoësäureanhydrid (Reinitzer, *M.* 9, 435). — Tetragonale (Zepharovich, *M.* 9, 436) Tafeln. Existirt in drei physikalisch-isomeren Formen (Lehmann, *M.* 9, 436). Schmelzp.: 146,6° (kor.) (Reinitzer); 150—151° (Schulze, *J. pr.* [2] 7, 171). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Beim Versetzen einer Lösung des Esters in CS_2 mit Brom entsteht brombenzoësaurer Cholesterinester $C_7H_4BrO_2.C_{27}H_{45}$ (seideglänzende Nadeln; Schmelzp.: 136°) (Obermüller, *H.* 15, 47).

Isocholesterinbenzoat $C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. Krystallpulver, aus sehr feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 190—191° (E. Schulze, *J. pr.* [2] 7, 173). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heifsem Aceton, noch leichter in Aether.

Paracholesterinbenzoat $C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. Dünne, glänzende, rechteckige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 127—128° (Reinke, Rodewald, *A.* 207, 234). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

Ester $C_{35}H_{52}O_2 = C_7H_5O_2.C_{28}H_{47}$. Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 246° unter Zersetzung (Zuco, *G.* 19, 211).

Lupeolbenzoat $C_{33}H_{46}O_2 = C_7H_5O_2.C_{26}H_{41}$. Glänzende, trimetrische (Haushofer, *H.* 15, 423) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 250° (Likiernik, *H.* 15, 422). Wenig löslich in Alkohol. Löst sich in 63,65 Thln. kalten Aethers.

Diphenylcarbinolbenzoat $C_{20}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_{13}H_{11}$. Kleine, rhombische (Handel. *A.* 133, 21) Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 87,5—89° (Linnemann, *A.* 133, 20). Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in kaltem Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig.

Dibenzylcarbinolbenzoat $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5.CH_2)_2.CH.O.C_7H_5O$. Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 50—51° (Bogdanowsky, *B.* 25, 1273).

Phenylmethylcarbinolester $C_{23}H_{22}O_2 = C_7H_5O_2.C_{16}H_{17}$. Krystalle. Schmelzp.: 94° (Louise, *A. ch.* [6] 6, 217).

Phenylisodurylcarbinolbenzoat $C_{24}H_{24}O_2 = C_7H_5O_2.C_{17}H_{19}$. Krystalle. Schmelzp.: 75° (Essner, Gosselin, *Bl.* 42, 173).

Styrolendibenzoat $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5.C_2H_3(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Styrolbromid mit Silberbenzoat und Toluol; aus Styrolenalkohol und Benzoësäureanhydrid (Zincke, *A.* 216, 295). — Feine, glänzende Nädelchen (aus Alkohol oder Toluol). Schmelzp.: 96—97°. Sublimirt unzersetzt.

p-Tolylenbenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = OH.CH_2.C_6H_4.CH_2.O.C_7H_5O$. *B.* Aus $1^1,4^1$-Dichlor-p-Xylol, Natriumbenzoat und Alkohol bei 100° (Grimaux, *A.* 155, 341). — Lange, dünne Nadeln. Sehr löslich in Alkohol und Aether.

Dichlornaphthydrendibenzoat $C_{10}H_8Cl(C_7H_5O_2)_2$ s. S. 185.

Acenaphtylenglykolmonobenzoat $C_{19}H_{14}O_3 = OH.C_{12}H_8.OC_7H_5O$. *B.* Aus Acenaphtylenbromid, gelöst in Aether, und Silberbenzoat, in der Kälte (Ewan, Cohen, *Soc.* 55, 580). — Tafeln (aus Toluol). Schmelzp.: 189—190°.

Hydrobenzoïnmonobenzoat $C_{21}H_{18}O_3 = C_7H_5O_2.C_{14}H_{12}.OH$. *B.* Entsteht, neben dem Dibenzoat, beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrobenzoïn mit 3 Thln. Benzoësäureanhydrid auf 160° (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 277). Man befreit das Rohprodukt, durch Soda, von der Benzoësäure, hierauf durch kochendes Wasser vom freien Hydrobenzoïn und behandelt es endlich mit Aether. Dadurch wird nur Monobenzoat ausgezogen, während das Dibenzoat ungelöst bleibt. — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid; beim Behandeln von Stilbenbromid mit Silberbenzoat (FORST, ZINCKE). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, etwas leichter in kochendem Eisessig.

Isohydrobenzoïnmonobenzoat $OH.C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)$. *B.* Entsteht, neben dem Dibenzoat, beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 150—160° (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 285). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. *D.* Aus Stilbenbromid und Silberbenzoat; beim Erhitzen von Isohydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid (FORST, ZINCKE). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 155—156° (F., Z.); 151° (PAAL, *B.* 17, 910). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol weniger löslich als das Monobenzoat.

Dibenzoat $C_{34}H_{26}O_4 = C_6H_4[CH(C_6H_5).O.C_7H_5O]_2$. Warzen. Schmelzp.: 185—186° (WEHNER, *B.* 9, 311).

Verbindungen der Benzoësäure mit Phenolen und Phenolalkoholen.

Benzoyläthylen-o-Nitrophenyläther $C_{15}H_{13}NO_5 = C_7H_5O_2.C_2H_4.OC_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Bromäthyl-o-Nitrophenyläther $CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$ mit Kaliumbenzoat und Alkohol bei 130° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 252). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77°. Wird durch Zinkstaub und Ammoniak in das entsprechende Aminoderivat übergeführt, während mit Zinn und Salzsäure Spaltung in Benzoësäure und Aethoxylaminophenyläther erfolgt.

Benzoyläthylen-o-Aminophenyläther $C_{15}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_2H_4.OC_6H_4(NH_2)$. *B.* Beim Kochen von Benzoyläthylen-o-Nitrophenyläther mit Zinkstaub und Ammoniak (WEDDIGE). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 98—100°. Löslich in Aether. Zerfällt, bei der Destillation, in Benzoësäure und eine Base. Verbindet sich mit Säuren.

Phenylester $C_{13}H_{10}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_5$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Kupferbenzoat (ETTLING, STENHOUSE, *A.* 53, 77, 99; LIST, LIMPRICHT, *A.* 90, 191). Aus Phenol und Benzoylchlorid (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 75); beim Kochen von Phenol mit Benzamid (GUARESCHI, *A.* 171, 141). Phenylacetat und Benzoylchlorid setzen sich, in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$, um in Phenylbenzoat und Acetylchlorid (DÖBNER, *A.* 210, 255). Aus $PO(OC_6H_5)_3$ und Natriumbenzoat (KREYSLER, *B.* 18, 1716). — *D.* Man tröpfelt 13 g $POCl_3$ auf ein geschmolzenes Gemenge von 10 g Phenol und 11 g Benzoësäure (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 62). — Monokline Prismen (aus Aetheralkohol) (BODEWIG, *J.* 1879, 675). Schmelzp.: 68—69°; Siedep.: 314° (kor.) (GUARESCHI). Mol.-Verbrennungswärme = 1511,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421). Ziemlich schwer löslich in kaltem Aether und Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol. Wird durch Kochen mit Natrium-Methylat in Natrium-Phenol und Methylbenzoat zerlegt (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 381).

$C_{13}H_{10}O_2.AlCl_3$. Krystalle (PERRIER, *Bl.* [3] 9, 1049).

Substitutionsprodukte: LIST, LIMPRICHT.

Chlorphenylester $C_{13}H_9ClO_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4Cl$. a. ***o-Chlorderivat.*** Flüssig. Siedep.: 213—214° (MOSSO, *J.* 1887, 1301).

b. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Chloriren von Phenylbenzoat (STENHOUSE). — Krystalle. Schmelzp.: 87° (ST.); 93° (MOSSO).

c. ***2,4-Dichlorphenylester*** $C_{13}H_8Cl_2O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_3Cl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (MOSSO, *J.* 1887, 1301).

2,4,6-Trichlorphenylester $C_{13}H_7Cl_3O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2Cl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 70° (DACCOMO, *B.* 18, 1164). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2,3,4,6-Tetrachlorphenylester $C_{13}H_6Cl_4O_2 = C_7H_5O_2.C_6HCl_4$. Prismen. Schmelzpunkt: 114,5° (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 549).

2,4,6-Tribromphenylester $C_{13}H_7Br_3O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2Br_3$. Kleine, abgeflachte Prismen. Schmelzp.: 81,5° (DACCOMO, *B.* 18, 1168). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol.

2,4-Dichlor-6-Bromphenylester $C_{13}H_7Cl_2BrO_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2Cl_2Br$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 67,5° (GARZINO, *G.* 17, 500).

2-Chlor-4,6-Dibromphenylester $C_{13}H_7ClBr_2O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2ClBr_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 65—65,5° (GARZINO, *B.* 25 [2] 121).

Dijodphenylester $C_{13}H_8J_2O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_3J_2$. *B.* Aus β-Dijodphenol und Benzoylchlorid (SCHALL, *B.* 16, 1903). — Krystalle. Schmelzp.: 95—96°.

p-Nitrosophenylester $C_{13}H_9NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4(NO)$ s. Chinonoxim.

Nitrophenylester $C_{13}H_9NO_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus o-Nitrophenol und Benzoylchlorid (HÜBNER, *A.* 210, 386). — *D.* Man schmilzt gleiche Theile o-Nitrophenol und Benzoësäure zusammen und lässt allmählich etwas mehr als die theoretische Menge $POCl_3$ zutröpfeln. Man setzt nicht eher neue Mengen $POCl_3$ hinzu, bis die Entwickelung von HCl aufgehört hat, und sorgt, dass die Temperatur nicht über 120° steigt. Man wäscht das Produkt erst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Sodalösung und krystallisirt es hierauf aus verdünntem Alkohol um (BÖTTCHER, *B.* 16, 630). — Derbe, atlasglänzende, monokline Prismen (aus Ligroïn) (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 74). Schmelzp.: 58° (H.). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton (NEUMANN, *B.* 18, 3320).

b. ***m-Nitroderivat.*** Krystalle. Schmelzp.: 95° (NEUMANN, *B.* 19, 2979). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in heifsem Ligroïn.

c. ***p-Derivat.*** *B.* Aus p-Nitrophenol und Benzoylchlorid (HÜBNER, *A.* 210, 379; NEUMANN, *B.* 19, 2020). Beim Eintragen von Phenylbenzoat in ein Gemisch gleicher Theile Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) und Vitriolöl (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 78). — Krystalle. Schmelzp.: 142°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol (H.); sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (SCHIAPARELLI).

2,4-Dinitrophenylester $C_{13}H_8N_2O_6 = C_7H_5O_2.C_6H_3(NO_2)_2$. Gelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol) (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 77). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Aether.

2,4,6-Trinitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_8 = C_7H_5O_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *D.* Aus Pikrinsäure und Benzoylchlorid (LAURENT, GERHARDT). — Goldgelbe, rhombische Blättchen (aus kochendem Alkohol). In kaltem Alkohol noch schwerer löslich als der Dinitrophenylester; sehr wenig löslich in kaltem Aether.

m-(?)-Nitrobenzoësäuredinitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_8 = C_7H_4(NO_2)O_2.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von Phenylbenzoat in Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT). — Krystallinisch. Schmelzp.: 150°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in Nitrobenzoësäure und Dinitrophenol.

m-(?)-Nitrobenzoësäuredibromphenylester $C_7H_4(NO_2)O_2.C_6H_3Br_2$. Beim Behandeln von Dibromphenylbenzoat mit Salpeterschwefelsäure. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 90—100°.

s-Diphenylglycerinbenzoat $C_{22}H_{20}O_4 = (C_6H_5O.CH_2)_2.CH.O.C_7H_5O$. *B.* Aus s-Diphenylglycerinäther und (1 Mol.) Benzoylchlorid (RÖSSING, *B.* 19, 66). — Grofse Platten. Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und in heifsem, absol. Alkohol.

Tribenzoat $C_{36}H_{28}O_6$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. s-Diphenylglycerinäther mit 6—7 Thln. Benzoylchlorid (RÖSSING, *B.* 19, 66). — Nicht destillirbares Oel.

Benzoat $C_{22}H_{20}SO_6 = (C_6H_5.SO_2.CH_2)_2.CH.O.C_7H_5O$. Kleine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150° (OTTO, RÖSSING, *B.* 23, 758).

Benzoyl-p-Phenolsulfonsäure $C_{13}H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4.OC_7H_5O$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylbenzoat $C_6H_5O.C_7H_5O$ oder zweckmäfsiger beim Erwärmen von p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid auf 140—150° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 76). — Die Salze sind meist wenig löslich in kaltem Wasser. — $K.C_{13}H_9SO_5$. Lange Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Beim Erwärmen von o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht Phenylbenzoat; auf nitrophenolsulfonsaures Kalium ist Benzoylchlorid ohne Wirkung (SALOMANOW, *Z.* 1869, 297). — Das Dikaliumsalz der Phenoldisulfonsäure wird bei 140—170° von Benzoylchlorid nicht angegriffen; mit dem Trikaliumsalz entsteht nur Benzoësäureanhydrid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 271).

o-Phenylaminophenoldibenzoat $C_{26}H_{19}NO_3 = N(C_6H_5)(C_7H_5O).C_6H_4O.C_7H_5O$. Krystalle (DENINGER, *J. pr.* [2] 50, 90).

p-Aminophenylester $C_{13}H_{11}NO_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4(NH_2)$. *B.* Beim Behandeln von Benzoësäure-p-Nitrophenylester mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 210, 379). — Blätter. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol.

2,4-Dinitro-6-Aminophenylester (Pikraminbenzoat) $C_{13}H_9N_3O_6 = C_7H_5O_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *D.* Aus Pikraminsäure und Benzoylchlorid bei 150° (HÜBNER, *A.* 210, 395). — Blättchen. Schmelzp.: 218—219°. Gut löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von Benzenyldinitro-o-Aminophenol $C_6H_5.C\langle{O \atop N}\rangle C_6H_2(NO_2)_2$.

Pikrylaminophenolbenzoat $C_{19}H_{12}N_4O_8 = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. a. ***o-Aminoderivat.*** Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 157° (TURPIN, *Soc.* 59, 722).
b. ***p-Aminoderivat.*** Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 191° (TURPIN, *Soc.* 59, 720).

Kresylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.C_7H_5O_2$. a. ***o-Derivat.*** Flüssig (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621; KEKULÉ, *B.* 7, 1007). Siedep.: 307° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 603).
b. ***m-Derivat.*** Krystallinisch (ENGELHARDT, LATSCHINOW). Schmelzp.: 54°; Siedep.: 313—314° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 603).
c. ***p-Derivat.*** *B.* Entsteht auch beim Kochen von Benzamid mit (rohem) Kresol (GUARESCHI, *A.* 171, 142). — Monokline (BARNER, *J.* 1882, 368) Tafeln. Schmelzp.: 71,5°; Siedep.: 315,5—316° (BÉHAL, CHOAY). Mol.-Verbrennungswärme = 1660,990 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 8).

Dibrom-p-Kresylester $C_{14}H_{10}Br_2O_2 = C_7H_5O_2.C_7H_5Br_2$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91—91,5° (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2532).

Dijod-p-Kresylester $C_{14}H_{10}J_2O_2 = C_7H_5O_2.C_7H_5J_2$. Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 129,5—130° (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2534).

4-Nitro-2-Kresylester $C_{14}H_{11}NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).O.C_7H_5O$. Seideglänzende, feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* 26, 2352). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethylphenolbenzoat $C_{15}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.C_2H_5$. a. ***o-Derivat.*** Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 314—315° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 210). Sehr leicht löslich in Alkohol.
b. ***m-Derivat.*** Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 322—323° (BÉHAL, CHOAY).
c. ***p-Derivat.*** Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59—60°; Siedep.: 328° (B., CH.).

Xylylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_3(CH_3)_2$. a. ***1,2-3-Xylenolderivat.*** Krystalle. Schmelzp.: 57°; Siedep.: 326—327° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 603). Mol.-Verbrennungswärme = 1815,232 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 8).
b. ***1,2-4-Xylenolderivat.*** Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 333° (BÉHAL, CHOAY).
c. ***1,3-4-Xylenolderivat.*** Schmelzp.: 38,5°; Siedep.: 321° (B., CH.).
d. ***1,3-5-Xylenolderivat.*** Schmelzp.: 24°; Siedep.: 326° (B., CH.).
e. ***1,4-2-Xylenolderivat.*** Schmelzp.: 61°; Siedep.: 318—319° (B., CH.).

Xylobenzylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO_2.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. Oel. Siedep.: 332—333° (HINRICHSEN, *B.* 22, 123).

Pseudocumylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2(CH_3)_3$. Krystalle. Schmelzp.: 63°; Mol.-Verbrennungswärme = 1968,760 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 98).

Tertiärbutylphenylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_4H_9.C_6H_4.C_7H_5O_2$. *B.* Aus Tertiärbutylphenol $C_4H_9.C_6H_4(OH)$ und Benzoylchlorid (STUDER, *A.* 211, 246). Aus Triphenisobutylphosphat $PO(OC_{10}H_{13})$ und Natriumbenzoat (KREYSLER, *B.* 18, 1717). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°; Siedep.: 335° (ST.). Schmelzp.: 79—80°; Siedep.: 343—344,5° (kor.) (KR.).

Isocymophenylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_3H_7.C_6H_3(CH_3).C_7H_5O_2$. Glänzende, monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73° (KELBE, *A.* 210, 42). Schwer löslich in kaltem Ligroïn, ziemlich leicht in siedendem.

Carvakrolester $C_{17}H_{18}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 260° (LUSTIG, *B.* 19, 13).

3,5-Dibromcarvakrolbenzoat $C_{17}H_{16}Br_2O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{11}Br_2$. Krystalle. Schmelzpunkt: 97—98,5° (MAZZARA, PLANCHER, *G.* 19, 472).

3,5-Dinitrocarvakrolester $C_{17}H_{16}N_2O_6 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{11}(NO_2)_2$. Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 98—100° (MAZZARA, *G.* 20, 186).

3-Nitro-5-Aminocarvakrolester $C_{17}H_{18}N_2O_4 = CH_3.C_6H(NO_2, NH_2)(C_3H_7).OC_7H_5O$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen von 10 g Dinitrocarvakrolbenzoat mit 22 g Sn und 70 g rauch. HCl (M., *G.* 20, 186). — Schuppen. Schmelzp.: 280—283°. Sehr schwer löslich in Ligroïn. — $(C_{17}H_{18}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag; gelbe Nädelchen (aus absol. Alkohol).

Aminobenzaminocarvakrol $C_{17}H_{18}N_2O = (CH_3, C_3H_7)C_6H(NH_2)\langle{}^{O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen von 10 g Dinitrocarvakrolbenzoat mit 22 g Sn und 70 g rauch. HCl (MAZZARA, *G.* 20, 188). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—132°.

Thymylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus Thymol und Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44). — Kleine, schuppenförmige Krystalle. Schmelzp.: 32°; Mol.-Verbrennungswärme = 2128,520 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 9).

6-Bromthymylester $C_{17}H_{17}BrO_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{12}Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Thymolbenzoat (MAZZARA, *G.* 18, 517). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—67,5° (PLANCHER, *G.* 23 [2] 78).

2,6-Dibromthymylester $C_{17}H_{16}Br_2O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{11}Br_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—90° (PELLACANI, *G.* 22 [2] 585).

6-Jodthymylester $C_{17}H_{17}JO_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{12}J$. Grofse, monokline (STUHLMANN, *J. pr.* [2] 39, 294) Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 95° (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] 39, 294).

6-Nitrosothymylester $C_{17}H_{17}NO_3 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{12}(NO)$. *B.* Aus Nitrosothymolkalium und Benzoylchlorid (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110°.

2,6-Dinitrothymylester $C_{17}H_{16}N_2O_6 = C_7H_5O_2.C_{16}H_{11}(NO_2)_2$. Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (MAZZARA, *G.* 20, 142).

Anhydro-6-Aminobenzaminothymol $C_{17}H_{18}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H(CH_3, C_3H_7).NH_2$. *B.* Aus Benzoësäuredinitrothymylester mit Sn und HCl (MAZZARA, *G.* 20, 142). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 106—108°. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert. — $(C_{17}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 215°.

Benzylderivat $C_{24}H_{24}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H(CH_3, C_3H_7)NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Anhydroaminobenzaminthymol und Benzylchlorid bei 120—130°; aus salzsaurem Diaminothymol und Benzaldehyd bei 120° (MAZZARA, LEONARDI, *G.* 21, 253). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Benzoylderivat $C_{24}H_{22}N_2O_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N}_{O}\rangle C_{10}H_{11}.NH.C_7H_5O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175° (MAZZARA). Schwer löslich in Alkohol.

Benzoylthymolsulfonsäuren $C_{17}H_{18}SO_5 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(C_7H_5O_2).SO_3H$. a. ***Benzoyl-6-Thymolsulfonsäure.*** *B.* Aus 6-thymolsulfonsaurem Kalium und Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 50). $C_{10}H_{12}(OH)(SO_3K) + C_7H_5OCl = C_{10}H_{12}(OC_7H_5O)(SO_3K) + HCl$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Tafeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

b. ***Benzoyl-γ-Thymolsulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von trockenem γ-thymolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht benzoyl-γ-thymolsulfonsaures Kalium $C_{10}H_{12}(C_7H_5O_2)(SO_3K) + 3H_2O$. Dasselbe bildet platte Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem lösen (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Isoamylphenolester $C_{18}H_{20}O_2 = C_7H_5O_2.C_{11}H_{15}$. *B.* Aus Isoamylphenol und Benzoylchlorid; aus Triphenisoamylphosphat $PO(OC_{11}H_{15})_3$ und Natriumbenzoat (KREYSLER, *B.* 18, 1717). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5—81°; Siedep.: 348,5—349,5° (kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

ω-Diäthyl-p-Kresolbenzoat $C_{18}H_{20}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CH(C_2H_5)_2$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54—55° (DIANIN, *Ж.* 23, 539).

ω-Dipropyl-p-Kresolbenzoat $C_{20}H_{24}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CH(C_3H_7)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 29,5—30° (DIANIN, *Ж.* 23, 542).

m-Oxystyrolbenzoat $C_{15}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.C_2H_3$. Schmelzp.: 62,5—63,5° (KOMPPA, *B.* 26 [2] 677).

Ac-β-Tetrahydronaphtylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO_2.C_{10}H_{11}$. Glänzende Täfelchen (aus Alkohol). Siedep.: 254—255° bei 40 mm (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 209). Leicht löslich in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$, Benzol und siedendem Ligroïn.

Naphtolester $C_{17}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_7$. a. ***α-Derivat.*** Grofse Tafeln oder Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 56° (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 216). Leicht löslich in Aether.

b. *β-Derivat.* Feine Nadeln. Schmelzp.: 107° (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 216). Schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. — $C_{17}H_{12}O_2.AlCl_3$. Goldgelbe Kryställchen (PERRIER, *Bl.* [3] 9, 1050).

o-Benzoësäure-β-Naphtylätheranhydrid $C_{54}H_{38}O_5 = [C_6H_5.C(O.C_{10}H_7)_2]_2O$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von (1 Mol.) Benzotrichlorid mit (2 Mol.) β-Naphtol (DÖBNER, *A.* 257, 59). — Kleine Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in Nitrobenzol. Wird von Vitriolöl in β-Naphtol und Benzoësäure zerlegt.

Nitrosonaphtolester $C_{17}H_{11}NO_3 = C_7H_5O_2.C_{10}H_6(NO)$. a. ***2-Nitroso-1-Naphtolester.*** *B.* Aus β-Nitroso-α-Naphtolnatrium und Benzoylchlorid (FUCHS, *B.* 8, 1022). — Gelbe, kurze Nadeln (aus Aceton und $CHCl_3$). Schmelzp.: 162° (WORMS, *B.* 15, 1816). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Ligroïn. Wird durch Sn + HCl in Benzenylaminonaphtol $C_{17}H_{11}NO$ übergeführt.

b. ***1-Nitroso-2-Naphtolester.*** Kleine gelbe Krystalle. Schmelzp.: 114° (WORMS, *B.* 15, 1817). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, Benzenylaminonaphtol $C_{17}H_{11}NO$.

1-Nitro-2-Naphtolester $C_{17}H_{11}NO_4 = C_7H_5O_2.C_{10}H_6(NO_2)$. Kleine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 142° (BÖTTCHER, *B.* 16, 1935). Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leichter in Benzol; leicht löslich in kochendem Weingeist. Wird von $SnCl_2$ nicht verändert. Liefert, beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub, Benzoylaminonaphtol $NH(C_7H_5O).C_{10}H_6.OH$.

1-Amino-2-Naphtolester $C_{17}H_{13}NO_2 = NH_2.C_{10}H_6.O.C_7H_5O$ (?). *B.* Beim Kochen von α-Nitro-β-Naphtolbenzoat mit Eisessig und Zinkstaub (BÖTTCHER, *B.* 16, 1935). — Kleine Blättchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 245°. Unlöslich in NH_3, löslich in Natronlauge. Zerfällt, beim Erhitzen, in Wasser und Benzenylaminonaphtol.

2,7-Phenylaminonaphtolester $C_{23}H_{17}NO_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$. Glänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 137° (O. FISCHER, SCHÜTTE, *B.* 26, 3088).

Nitroaminonaphtolester $C_{17}H_{12}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).C_{10}H_5(NO_2).OH$ (?). *B.* Aus Nitroaminonaphtol (Schmelzp.: 130°) und Benzoylchlorid (HÜBNER, *A.* 208, 332). — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°.

Thionaphtolester $C_{17}H_{12}SO = C_{10}H_7S.C_7H_5O$. a. *α-Derivat.* Schmelzp.: 116—117°; Siedep.; 262° bei 15 mm (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 823).

b. *β-Derivat.* Schmelzp.: 108°; Siedep.: 267° bei 15 mm (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 825).

p-Oxydiphenylester $C_{19}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_{12}H_9$ Tafeln. Schmelzp.: 152° (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 52); 150° (KAISER, *A.* 257, 101). Schwer löslich in Alkohol und Aether.

p-Benzylphenolester $C_{20}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.C_7H_7$. Dünne, trikline Blättchen. Schmelzp.: 86° (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 254). Sehr leicht löslich in Benzol.

9,10-Dihydroanthrol-(2)-Benzoat $C_{21}H_{16}O_2 = C_{14}H_{11}O.C_7H_5O$. Hellgelbe Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124° (BAMBERGER, HOFFMANN, *B.* 26, 3070). Sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

Tetrahydronaphtylphenolbenzoat $C_{23}H_{20}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.C_{10}H_{11}$. Schmelzp.: 107—108° (KÖNIGS, *B.* 24, 181). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzol-β-Naphtoläthanbenzoat $C_{25}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH(CH_3).C_{10}H_6.O.C_7H_5O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 138° (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3900).

Dibenzylthymolester $C_{31}H_{30}O_2 = C_7H_5O_2.C_{24}H_{25}$. Nadeln. Erweicht bei 60° und schmilzt bei 75—80° (MAZZARA, *G.* 11, 434).

Brenzkatechinmonobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.O.C_7H_5O$. Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131° (O. N. WITT, MAYER, *B.* 26, 1076).

Brenzkatechindibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus Brenzkatechin und Benzoylchlorid (NACHBAUR, *A.* 107, 247). — Große Blätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 84° (DÖBNER, *A.* 210, 261). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Resorcindibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. *D.* Man trägt allmählich 13 g $POCl_3$ in ein Gemisch von 5 g Resorcin und 11 g Benzoësäure ein und erwärmt. Hierbei entsteht zugleich ein in rothen Nadeln krystallisirender Körper, der in Aether viel schwerer löslich ist, als Resorcindibenzoat (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 64). Man übergießt 75 g Resorcin mit 200 g Benzoylchlorid und setzt etwas Zinkstaub hinzu (ERRERA, *G.* 15, 261). — Atlasglänzende Tafeln (aus Alkohol) (MALIN, *A.* 138, 78). Schmelzpunkt: 117° (DÖBNER, *A.* 210, 256). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Mol.-Verbrennungswärme

= 2238,402 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 10). — $C_{20}H_{14}O_4.AlCl_3$ (PERRIER, *B.* 26 [2] 492).

Dibenzoat $C_8H_4O_3(C_7H_5O_2)_2$ aus Resorcin, Chloralhydrat u. s. w. s. Resorcin S. 919.

Chlorresorcindibenzoat $C_{20}H_{13}ClO_4 = C_6H_3Cl(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus Chlorresorcin und Benzoylchlorid (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 326). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°.

Dichlorresorcindibenzoat $C_{20}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (REINHARD). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Trichlorresorcindibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133° (REINHARD).

4-Nitrosoresorcin-3-Aethylätherbenzoat $C_{15}H_{13}NO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(NO).OC_7H_5O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (KRAUS, *M.* 12, 374).

4-Nitroresorcinbenzoat $C_{13}H_9NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).OC_7H_5O$. *B.* Aus 4-Nitroresorcin und Benzoylchlorid (ERRERA, *G.* 15, 273). — Strohgelbe, flache Nadeln.

4-Nitroresorcindibenzoat $C_{20}H_{13}NO_6 = C_6H_3(NO_2)(OC_7H_5O)_2$. *B.* Beim Behandeln von Resorcindibenzoat mit Salpeterschwefelsäure (SCHIAPARELLI, ABELLI, *B.* 16, 872). Aus 4-Nitroresorcin und Benzoylchlorid (ERRERA, *G.* 15, 271). — Nadeln. Schmelzp.: 111° (E.); 107° (A.).

4-Nitroresorcindi-m-Nitrobenzoat $C_{20}H_{11}N_3O_{10} = C_6H_3(NO_2)[C_7H_4(NO_2)O_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von Resorcindibenzoat mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (SCHIAPARELLI, ABELLI; ERRERA, *G.* 15, 269). — Amorph. Schmelzp.: 123°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Verseifen durch alkoholisches Kali, in a-Nitroresorcin und m-Nitrobenzoësäure.

Acetonresorcindibenzoat $(CH_3)_2.C(O.C_6H_4O.C_7H_5O)_2$ s. S. 919.

Hydrochinonmonobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.OH$. Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163° (O. N. WITT, JOHNSON, *B.* 26, 1909).

Hydrochinondibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 199° (DÖBNER, *A.* 210, 263). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Chlorhydrochinondibenzoat $C_{20}H_{13}ClO_4 = C_6H_3Cl(C_7H_5O_2)_2$. Lange, feine Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 130° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 141). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dichlorhydrochinondibenzoat $C_{20}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. a. Aus ***2,6-Dichlorhydrochinon*** und Benzoylchlorid (LEVY, *B.* 16, 1447). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

b. Aus ***2,5-Dichlorhydrochinon.*** Feine, wollige Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 185° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 150). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol, leicht in Benzol und Vitriolöl.

c. ***2,3-Dichlorhydrochinondibenzoat.*** Schuppen und flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 173—174° (PERATONER, GENCO, *G.* 24 [2] 379). Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Trichlorhydrochinondibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 174° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 153). Sehr schwer löslich in kaltem, verdünntem Alkohol, etwas leichter in heifsem, absolutem Alkohol, leicht in Benzol.

Tetrachlorhydrochinondibenzoat $C_{20}H_{10}Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nädelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 232° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 156). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Nitrohydrochinondibenzoat $C_{20}H_{13}NO_6 = C_6H_3(NO_2)(C_7H_5O_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 140—142° (ELBS, *J. pr.* [2] 48, 182).

Orcindibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_7H_6(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus Orcin und Benzoylchlorid (LUYNES, *A. ch.* [4] 6, 197). — *D.* Man fügt tropfenweise 2 g $POCl_3$ zu einem erwärmten Gemenge aus 1,7 g wasserfreiem Orcin und 3,3 g Benzoësäure (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 65). — Nadeln. Schmelzp.: 40° (L.); 88° (R.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrosoäthylresorcinäthylätherbenzoat $C_{17}H_{17}NO_4 = C_2H_5O.C_6H_2(NO)(C_2H_5).O.C_7H_5O$. Schmelzp.: 141—142° (KRAUS, *M.* 12, 377).

Hydroxylochinondibenzoat $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(O.C_7H_5O)_2$. Feine, stark glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 160° (STÄDEL, HÖLZ, *B.* 18, 2923). Liefert mit Brom ein bei 145—146° schmelzendes **Bromderivat** und mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 138—139° schmelzendes **Nitroderivat.**

Dibromeugenoldibromidbenzoat $C_{17}H_{14}Br_4O_3 = C_7H_5O_2.C_6HBr_2.(C_3H_5Br_2).OCH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 413° (BOYEN, *B.* 21, 1395). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und Benzol.

Chlorhydrothymochinondibenzoat $C_{24}H_{21}ClO_4 = C_{10}H_{11}Cl(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus Thymochinon und Benzoylchlorid (H. SCHULZ, *B.* 15, 658). — Nadeln. Schmelzpunkt: 116—118°.

Dichlorhydrothymochinondibenzoat $C_{24}H_{20}Cl_2O_4 = C_{10}H_{10}Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Chlorhydrothymochinondibenzoat, beim Erwärmen von Thymochinon mit Benzoylchlorid (H. SCHULZ). Unterscheidet sich von ersterer Verbindung durch eine bedeutend geringere Löslichkeit in Alkohol. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 190—191°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Eugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3 = CH_2:CH.CH_2.C_6H_3(OCH_3).O.C_7H_5O$. *B.* Aus Eugenol und Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 108, 321). — Nadeln oder grofse, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70° (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2067). Siedet oberhalb 360°. Mol.-Verbrennungswärme = 2065,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert; erst beim Schmelzen mit Kali wird Benzoësäure abgespalten. Liefert, mit Chromsäuregemisch, Benzoylvanillinsäure.

Isoeugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3.CH:CH.C_6H_3(OCH_3).O.C_7H_5O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104° (TIEMANN, *B.* 24, 2874). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mol.-Verbrennungswärme = 2056,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421).

Diisoeugenoldibenzoat $C_{34}H_{32}O_6 = C_{20}H_{22}O_4(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus (1 Vol.) Isoeugenol und (2 Vol.) $C_6H_5.COCl$ bei 120—125° (TIEMANN, *B.* 24, 2874; vgl. TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2068). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

2,7-Dioxynaphtalindibenzoat $C_{24}H_{16}O_4 = C_{10}H_6(C_7H_5O_2)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139° (WEBER, *B.* 14, 2209).

α-Dithionaphtoldibenzoat $C_{24}H_{16}S_2O_2 = C_{10}H_6(S.C_7H_5O)_2$. Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153° (GROSJEAN, *B.* 23, 2371).

β-Naphtolsulfiddibenzoat $(C_{10}H_6O.C_7H_5O)_2S$ s. S. 986.

Naphtoldisulfiddibenzoat $(C_{10}H_6O.C_7H_5O)_2S_2$ s. S. 986.

Naphtoltrisulfiddibenzoat $(C_{10}H_6O.C_7H_5O)_2S$ s. S. 986.

γ-Biphenoldibenzoat $C_{26}H_{18}O_4 = C_{12}H_8(C_7H_5O_2)_2$. Krystalle (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261).

Dinitrobiphenoldibenzoat $[—C_6H_3(NO_2).O.C_7H_5O]_2$ s. S. 988 u. 990.

p-Dioxydiphenylmethandibenzoat $C_{27}H_{20}O_4 = CH_2(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (C. BECK, *A.* 194, 325). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Di-o-Oxystilbenbromiddibenzoat $C_{28}H_{20}Br_2O_4 = C_6H_4(O.C_7H_5O).CHBr.CHBr.C_6H_4(O.C_7H_5O)$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus α-Di-o-Oxystilbendibenzoat, gelöst in Eisessig, und Bromwasser (HARRIES, *B.* 24, 3180). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schmelzpunkt: 58—59°.

Bikresoldibenzoat $C_{28}H_{22}O_4$ s. S. 993.

p-Diphenoläthandibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = CH_3.CH(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (FABINYI, *B.* 11, 286). Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Aceton.

b. ***β-Derivat.*** Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 176° unter Zersetzung (KOPP, *A.* 277, 357).

Dimethyldiphenolmethandibenzoat $C_{29}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$. Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153,5° (DIANIN, *Ж.* 23, 495). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Diäthyldiphenolmethandibenzoat $C_{31}H_{28}O_4 = (C_2H_5)_2C(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 162,5° (DIANIN, *Ж.* 23, 501). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol.

Dipropyldiphenolmethandibenzoat $C_{33}H_{32}O_4 = (C_3H_7)_2C(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (DIANIN, *Ж.* 23, 503). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Benzol.

Dithymoldibenzoat $C_{34}H_{34}O_4 = (C_7H_5O_2)_2C_{20}H_{24}$. Sehr kleine, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 215° (DIANIN, *Ж.* 14, 141); 209—210° (MESSINGER, PICKERSGILL, *B.* 23, 2762). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

Methylhexyldiphenoldibenzoat $C_{34}H_{34}O_4 = (C_6H_4.O.C_7H_5O)_2C(CH_3).C_6H_{13}$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114° (DIANIN, *Ж.* 23, 505).

Dithymoläthandibenzoat $C_{36}H_{38}O_4 = CH_3.CH(C_{10}H_{12}O.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190° (STEINER, *B.* 11, 288). Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Dioxystilbendibenzoat $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_4(O.C_7H_5O).CH:CH.C_6H_4(O.C_7H_5O)$.

a. ***α-o-Derivat.*** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107—108° (HARRIES, *B.* 24, 3179). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. ***β-o-Derivat.*** *B.* Bei raschem Erhitzen von je 5 g β-Trithiosalicylaldehydbenzoat $(C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_3$ auf 300° (KOPP, *A.* 277, 356). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

c. ***m-Dioxystilbendibenzoat.*** *B.* Durch Erhitzen von β-Trithio-m-Oxybenzaldehydbenzoat auf 300° (KOPP, *A.* 277, 359). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Benzol.

d. ***p-Dioxystilbendibenzoat.*** *B.* Wie bei dem m-Derivat (KOPP). — Sehr schwer lösliche Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 238°.

Rufoldibenzoat $C_{28}H_{18}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{14}H_8$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 263° (LIEBERMANN, BÖCK, *B.* 11, 1616).

Hydrophenanthrenchinonbenzoat $C_{21}H_{14}O_3$ s. S. 1002.

Dioxytriphenylmethandibenzoat $C_{19}H_{10}(O.C_7H_5O)_2$ s. S. 1003.

Dioxydimethyltriphenylmethanbenzoat $C_{35}H_{28}O_4 = C_6H_5.CH[C_6H_3(CH_3).O.C_7H_5O]_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91,5° (SCHRÖTER, *A.* 257, 72).

α-Binaphtoldibenzoat $C_{34}H_{22}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}$. Längliche, rhombische Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 253° (DIANIN, *Ж.* 6, 190). Unlöslich in Alkohol und Aether.

β-Binaphtolmonobenzoat $C_{27}H_{18}O_3 = C_7H_5O_2.C_{20}H_{12}.OH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem Dibenzoat, beim Behandeln von überschüssigem β-Naphtol mit Benzoylchlorid. Ist in Alkohol löslicher als das Dibenzoat (DIANIN, *Ж.* 6, 192). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{22}$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 160° (DIANIN).

β-Dinaphtylolmethandibenzoat $C_{35}H_{24}O_4 = CH_2(C_{10}H_6.O.C_7H_5O)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (ABEL, *B.* 25, 3480). Ziemlich leicht löslich in kaltem $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwer in Aether.

Benzoat des Dioxydiphenyldibenzylmethans $C_{41}H_{32}O_4 = (C_6H_5.CH_2)_2C(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$. Krystallinisch. Schwer löslich in $CHCl_3$ und siedendem Benzol, unlöslich in Alkohol, Aether und CS_2 (BOGDANOWSKY, *B.* 25, 1275).

Pyrogalloldimethylätherbenzoat $C_{15}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. Schmelzp.: 118° (HOFMANN, *B.* 12, 1373).

Pyrogalloläthylenätherbenzoat $C_{15}H_{12}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(O_2.C_2H_4)$. *B.* Aus dem Aethylenäther des Pyrogallols und Benzoylchlorid (MAGATTI, *B.* 12, 1862). — Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Pyrogalloltribenzoat $C_{27}H_{18}O_6 = C_6H_3(O.C_7H_5O)_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90° (SKRAUP, *M.* 10, 391). Fällt aus koncentrirten (alkoholischen) Lösungen amorph aus.

Phloroglucintribenzoat $C_{27}H_{18}O_6 = (C_7H_5O_2)_3.C_6H_3$. Kleine, glänzende Schuppen, fast unlöslich in Alkohol (HLASIWETZ, *A.* 119, 201). Schmelzp.: 173—174° (SKRAUP, *M.* 10, 722); 172° (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2026).

Methylpyrogalloldimethylätherbenzoat $C_{16}H_{16}O_4 = C_7H_5O_2.C_7H_5(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 118° (HOFMANN, *B.* 12, 1376).

Iridolbenzoat $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3.C_6H_2(OCH_3)_2.O.C_7H_5O$. Blättchen. Schmelzp.: 68° (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2019). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Propylpyrogalloldimethylätherbenzoat $C_{18}H_{20}O_4 = C_7H_5O_2.C_9H_9(OCH_3)_2$. Schmelzpunkt: 91° (HOFMANN, *B.* 11, 331).

β-Hydrojuglontribenzoat $C_{31}H_{20}O_6$ s. S. 1027.

Triphenylolmethantribenzoat $C_{40}H_{28}O_6 = CH(C_6H_4.O.C_7H_5O)_3$. Krystalle (aus Benzol). Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in Benzol (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 288).

1, 2, 3, 5-Phentetrol-2-Methyläther-1,3,5-Tribenzoat, Iretoltribenzoat $C_{28}H_{20}O_7 = CH_3O.C_6H_2(O.C_7H_5O)_3$. Allmählich erstarrendes Oel (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2025).

1, 2, 3, 5-Phentetroldimethylätherdibenzoat $C_{22}H_{38}O_6$ s. S. 1031.

Tetramethyliretolmonobenzoat $C_{18}H_{20}O_5 = (CH_3)_2C_6(OCH_3)_3.O.C_7H_5O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84° (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2032).

Diresorcintetrabenzoat $C_{40}H_{26}O_8 = C_{12}H_6(O.C_7H_5O)_4$. Prismen. Schmelzp.: 199° (SKRAUP, *M.* 10, 722). Schwer löslich in kaltem Benzol.

Pyrogallolbenzeïntetrabenzoat $C_{66}H_{40}O_{15}$ s. S. 1044.

Verbindungen der Benzoësäure mit Aldehyden. **Glycerinformaldehydbenzoat** $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_5O_2.CH\langle{}^{CH_2.O}_{CH_2.O}\rangle CH_2$. Krystalle. Schmilzt gegen 70° (SCHULZ, TOLLENS, *B.* 27, 1894). Leicht löslich in Aether, schwer in Wasser.

Adonitdiformacetalbenzoat $C_{14}H_{16}O_6 = C_7H_5O_2.C_5H_7\langle{}^{O_2:CH_2}_{O_2:CH_2}$. Nädelchen. Schmelzpunkt: 104° (SCHULZ, TOLLENS, *B.* 27, 1894).

Aethylidenoxybenzoat $C_{18}H_{18}O_5 = [CH_3.CH(O.C_7H_5O)]_2O$. *B.* Aus Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ und Natriumbenzoat, in der Kälte (GEUTHER, *A.* 226, 227). — Feine Nadeln (aus Aether).

Benzoësaurer Isovaleraldehyd (**Isoamylidendibenzoat**) $C_{19}H_{20}O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH.(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Benzoësäureanhydrid bei 260° (GUTHRIE, KOLBE, *A.* 109, 298). — Krystallinisch. Schmelzp.: 111°; Siedep.: 264°. Unlöslich in Wasser. Wird von Aetzkali in Benzoësäure und Isovaleraldehyd zerlegt.

Verbindungen von Benzoësäuren mit Säuren.

Benzoylisäthionsäure $C_9H_{10}SO_5 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von isäthionsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht benzoyläthionsaures Kalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 235). — $K.C_9H_9SO_5$. Blättchen oder Tafeln. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse, dünne Tafeln. Leicht löslich in kochendem Wasser.

Benzoësäurenitrosocyanessigsäure-Methylester $C_{11}H_8N_2O_4 = CN.C(N.OC_7H_5O).CO_2.CH_3$. *B.* Aus wasserfreiem Nitrosocyanessigsäureesternatrium, vertheilt in Benzol, und Benzoylchlorid (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 534). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 131—132°. Fast unlöslich in Ligroïn.

Benzoylglykolsäure $C_9H_8O_4 = C_7H_5O.OCH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippursäure (STRECKER, *A.* 68, 54). $C_9H_9NO_3 + H_2O = NH_3 + C_9H_8O_4$. Bromessigsäure und Silberbenzoat setzen sich nicht um in AgBr und Benzoylglykolsäure, man erhält vielmehr Glykolid (REINECKE, *Z.* 1865, 117). $C_2H_3BrO_2 + Ag.C_7H_5O_2 = AgBr + C_7H_6O_2 + C_2H_2O_2$. — *D.* Man löst Hippursäure in überschüssiger, ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet, unter Abkühlen, einen langsamen Strom von Chlorgas hindurch. Hört die Gasentwickelung auf, so neutralisirt man genau mit Salzsäure, dampft ein und fällt mit Salzsäure. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisirt (GÖSSMANN, *A.* 90, 181). — Grofse Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, oder schneller mit verdünnten Mineralsäuren, in Benzoësäure und Glykolsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam, auf eine alkalische Lösung von Benzoylglykolsäure, entstehen Tetrahydrobenzoësäure und eine Säure $C_{18}H_{24}O_7$ (OTTO, *A.* 145, 350).

Salze: SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 24. — $Na.C_9H_7O_4 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 2,36 Thle. Salz; beim Kochen lösen 100 Thle. Wasser 13,26 Thle. Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Schmilzt zum Theil bei 100°. — $2Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $\bar{A}_4.Fe_2(OH)_2 + 12H_2O$. Fleischrother Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Aequivalente Mengen Chloressigsäureester und trockenes Natriumbenzoat werden auf 180—190° erhitzt (ANDREJEW, *A.* 133, 284). Beim Erwärmen von Diazoessigsäureäthylester mit Benzoësäure (CURTIUS, *Dissertation.* München, 1886, S. 60). — Flüssig. Siedep.: 277—279° (kor. = 286,4—288,4°); spec. Gew. = 1,1509 bei 20,4° (A.). Liefert mit Hydrazin N_2H_4: Benzoylhydrazin und Hydrazinessigsäure.

Benzoylmilchsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit Benzoësäure auf 180° (SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 42). Beim Erhitzen von Milchsäure oder trockenem Calciumlaktat mit Benzoylchlorid auf 110° (WISLICENUS, *A.* 133, 277). — Tafel- oder speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 112°. Löslich in 400 Thln. kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, langsam in Benzoësäure und Milchsäure, schneller beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. — Verhalten und Salze: STRECKER, *A.* 91, 360. — $Ba(C_{10}H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Dünne, sechsseitige Blättchen. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_9O_4.C_2H_5$. *D.* Aus Milchsäureester und Benzoylchlorid bei 100° (WISLICENUS, *A.* 133, 272). — Flüssig. Siedep.: 288° (kor.). Mit NH_3 entsteht das Amid der Benzoylmilchsäure.

Hydrat (**ölige Benzoylmilchsäure**) $C_{10}H_{12}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. *B.* Bei allen Darstellungen der Benzoylmilchsäure: Löst man die rohe Säure in heifsem Wasser, so scheiden sich, beim Erkalten, stets ölige Tropfen, neben der krystallisirten Säure, aus. Durch Abpressen des Gemenges zwischen Fliefspapier und Ausziehen des Papiers mit Aether gewinnt man das Oel rein (WISLICENUS, *A.* 133, 266). — Beim Neutralisiren des öligen Hydrates mit Basen erhält man Salze der gewöhnlichen Benzoylmilchsäure. Bleibt das Hydrat längere Zeit in feuchter Luft stehen, so zerfällt es in Benzoësäure und Milchsäure. In trockener Luft geht es sehr langsam in krystallisirte Benzoylmilchsäure über.

Amid $C_{10}H_9O_3.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester der Benzoylmilchsäure und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (WISLICENUS). — Warzen. Schmelzp.: 124°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt, bei längerem Stehen mit alkoholischem Ammoniak, in Benzamid und Laktamid $C_3H_5O_2.NH_2$.

β-**Naphtalid** $C_{20}H_{17}NO_3 = C_9H_9O_2.CO.NH.C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 99). Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn.

Benzoyloxymyristinsäure $C_{21}H_{32}O_4 = C_{14}H_{27}(C_7H_5O)O_3$. *B.* Aus Oxymyristinsäure $C_{14}H_{28}O_3$ und Benzoylchlorid (RUD. MÜLLER, *B.* 14, 2482). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 68°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem. — $Ag.C_{21}H_{31}O_4$. Niederschlag; schwärzt sich am Licht.

Benzoyloxyakrylsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_4 = CH(OC_7H_5O){:}CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-*β*-Oxyakrylsäureäthylester, Natronlauge und Benzoylchlorid (PECHMANN, *B.* 25, 1048). — Krystallmasse. Schmelzp.: 35° (CLAISEN, *B.* 25, 1785). Siedep.: 203° bei 40 mm; 208—209° bei 50 mm. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142.

Benzoyl-2-Oxy-1-Methakrylsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_4 = CH(O.C_7H_5O){:}C(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55° (PECHMANN, *B.* 25, 1051).

Benzoylcamphersäuremethylester $C_{18}H_{22}O_5 = CH_3O.C_{10}H_{14}O_3.C_7H_5O$. *B.* Aus Camphersäuremonomethylester (Schmelzp.: 77°) und Benzoylchlorid (HALLER, *B.* 25 [2] 666). — Siedep.: 270—315° bei 80 mm.

Benzoylmalamidsäure $C_{11}H_{11}NO_5 = NH_2.CO.CH(OC_7H_5O).CH_2.CO_2H$. Die Ester dieser Säure entstehen beim Erhitzen von Diazosuccinaminsäureestern mit Benzoësäure auf 140—150° (CURTIUS, KOCH, *B.* 19, 2461). $NH_2.CO.CN_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_7H_6O_2 = C_{11}H_{10}NO_5.C_2H_5 + N_2$.

Methylester $C_{12}H_{13}NO_5 = C_{11}H_{10}NO_5.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 78—80° (C., K.). Leicht löslich in Aether.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_5 = C_{11}H_{10}NO_5.C_2H_5$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96—97° (CURTIUS, KOCH). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Benzoyloktenoldisäure-Dimethylester $C_{17}H_{20}O_6 = C_7H_5O_2.C_8H_9O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedet gegen 200° bei 20 mm (BALBIANO, *B.* 27, 2135).

Benzoyloxymethylenglutakonsäure-Dimethylester $C_{15}H_{14}O_6 = C_7H_5O.O.CH{:}C(CO_2.CH_3).CH{:}CH.CO_2.CH_3$. Glänzende Nadeln (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzpunkt: 90° (PECHMANN, *A.* 273, 176). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Anilin entsteht Anilinomethylenglutakonsäuredimethylester.

Benzoylcholsäure $C_{31}H_{44}O_6 = C_{24}H_{39}(C_7H_5O)O_5$. **Aethylester** $C_{31}H_{43}O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Cholsäureester mit Benzoylchlorid im Wasserbade (BAUMSTARK, *B.* 6, 1186; vgl. dagegen: SCHOTTEN, *H*, 10, 196). — Harzige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylweinsäure $C_{11}H_{10}O_7 = CO_2H.CH(O.C_7H_5O).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Weinsäure und Benzoësäure auf 150° (DESSAIGNES, *J.* 1857, 307). — Mikroskopische Krystalle. Löst sich leichter in Wasser, aber schwerer in Alkohol als Benzoësäure. Zersetzt sich, beim Schmelzen, unter Entwickelung von Benzoësäure. — $Ag_2.C_{11}H_8O_7$. Niederschlag.

Monoäthylester $C_{13}H_{14}O_7 = CO_2H.C_2H_2O_2(C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Diäthyläthers mit (1 Mol.) Kali, in verdünnter, alkoholischer Lösung (PERKIN *A. Spl.* 5, 279). — Krystallbüschel. Schwer löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_{11}H_8O_7.(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Weinsäurediäthylester mit Benzoylchlorid im Wasserbade (PERKIN, *A. Spl.* 5, 275). — Scheidet sich meist ölig aus, wird aber bei längerem Stehen fest und krystallisirt dann in Prismen.

Schmelzp.: 64°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Benzoylweinsäureamid (?).

Acetylbenzoweinsäurediäthylester $C_{17}H_{20}O_8 = (CO_2.C_2H_5).CH(C_2H_3O_2).CH(C_7H_5O_2).CO_2.C_2H_5$. Es gelingt nicht, in den Benzoylweinsäurediäthylester, durch Benzoylchlorid, eine zweite Benzoylgruppe einzuführen, leicht wirkt aber Acetylchlorid, bei 140—150°, ein (Perkin). — Dickflüssiges Oel. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibenzoylweinsäure $C_{18}H_{14}O_8 + H_2O = C_7H_5O_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).C_7H_5O_2 + H_2O$. *B.* Durch Lösen des entsprechenden Anhydrides $C_{18}H_{12}O_7$ (s. u.) in heifsem Wasser (Pictet, *J.* 1882, 855). — Nadeln. Schmilzt bei 90° und bleibt beim Erkalten flüssig. Verliert in höherer Temperatur Wasser und verwandelt sich in eine krystallinische, gegen 132° schmelzende Masse. Leicht löslich in Alkohol, weniger in $CHCl_3$, kaum in kaltem Wasser und Benzol. Für die Lösung von 8,93 g krystallisirter Säure in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,818) ist bei 17° $[\alpha]_D = -110,91°$ und für 8,51 g wasserfreier Säure gelöst in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,818) ist $[\alpha]_D = -116,47°$ bei 17°. Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* 8, 473.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_7H_5O_2.CH(CO_2.CH_3).CH(CO_2.CH_3).C_7H_5O_2$. Monokline (Freundler, *Bl.* [3] 11, 473) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 132°. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D^{-} = 83,2-88,5°$ bei 19° (Pictet, J. 1882, 857; vgl. Freundler, *Bl.* [3] 11, 475).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_8 = C_{18}H_{12}O_8(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 56—58°. Für die Lösung von 9,17 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,815) ist $[\alpha]_D = -54,5°$ bei 16° (Pictet, *J.* 1882, 857).

Diisobutylester $C_{26}H_{30}O_8 = C_{18}H_{12}O_8(C_4H_9)_2$. Für die Lösung von 14,08 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = -48,86°$ bei 22° (Pictet, *J.* 1882, 857).

Dibenzoylweinsäureanhydrid $C_{18}H_{12}O_7 = C_2H_2(C_7H_5O_2)_2.C_2O_3$. *B.* Aus Weinsäure und 3 Mol. Benzoylchlorid (Pictet, *J.* 1882, 855). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 174° (Anschütz, Pictet, *B.* 13, 1178). Wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol und noch weniger in Aether; unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in heifsem Wasser unter Bildung von Dibenzoylweinsäure (Pictet, *J.* 1882, 855). Löst sich in NH_3; aus dieser Lösung wird durch HCl ein bei 140° schmelzender Körper gefällt. Für die Lösung von 4,64 g in 100 ccm Aceton ist $[\alpha]_D = +142,94°$ bei 18° (Pictet, *J.* 1882, 857).

Benzoyltraubensäure $C_{11}H_{10}O_7 = C_4H_5(C_7H_5O)O_6$. **Diäthylester** $C_{11}H_8O_7.(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Traubensäureester und Benzoylchlorid (Perkin, *A. Spl.* 5, 278). — Krystallisirt schwerer als Benzoylweinsäureester. Schmelzp.: 57°.

Dibenzoylglykuronsäure $C_{20}H_{18}O_9 = C_6H_8O_7(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Schütteln von (9 Mol.) Benzoylchlorid mit (1 Mol.) Glykuronsäure und (12 Mol.) NaOH (in 10procentiger Lösung) (Thierfelder, *H.* 13, 275). — Amorph. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

Benzoyldesoxalsäuretriäthylester $C_{18}H_{22}O_9 = C_2H(C_7H_5O_2)(HO)(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Aus Desoxalsäureäthylester und Benzoylchlorid bei 100° (Klein, *J. pr.* [2] 20, 155). — Oelig.

Dibenzoyldesoxalsäuretriäthylester $C_{25}H_{26}O_{10} = C_2H(C_7H_5O_2)_2.(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Monobenzoylester und Benzoylchlorid bei 150° (Klein). — Sehr zähe Masse.

Dibenzoylschleimsäurediäthylester $C_{24}H_{26}O_{10} = C_4H_4(O.C_7H_5O)_2(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 172° (Skraup, *M.* 14, 487). Schwer löslich in Alkohol.

Tetrabenzoylschleimsäurediäthylester $C_{38}H_{34}O_{12} = C_4H_4(O.C_7H_5O)_4(CO_2.C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 124° (Skraup). Leicht löslich in Alkohol.

Derivate der Benzoësäure.

Benzoylfluorid $C_7H_5OFl = C_6H_5.CO.Fl$. *B.* Man übergiefst KFl.HFl mit Benzoylchlorid (Borodin, *A.* 126, 60). Aus Benzoylchlorid und überschüssigem AgFl bei 190° (Guénez, *Bl.* [3] 5, 887). — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161,5° bei 745 mm (B.); 145° (G.). Schwerer als Wasser.

Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5.CO.Cl$. *B.* Aus Bittermandelöl und Chlor (Liebig, Wöhler, *A.* 3, 262). Aus Benzoësäure und PCl_5 (Cahours, *A.* 70, 40). Aus Benzoësäure, Kochsalz und Kaliumpyrosulfat bei 200° (Beketow, *A.* 109, 256). $C_7H_6O_2 + 2NaCl + K_2S_2O_7 = C_7H_5OCl + HCl + Na_2SO_4 + K_2SO_4$. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über ein, auf 200° erhitzes, Gemenge von Benzoësäure und P_2O_5 (Friedel, *B.* 2, 80). Beim Versetzen einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol mit Chloraluminium (Friedel, Crafts, Ador, *A. ch.* [6] 1, 517). Aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel (Carius, *A.* 106, 302). Beim Einleiten von Chlor in Benzylacetat bei 150—170° (Seelig, *J. pr.* [2] 39, 168). C_6H_5.

$CH_2O.C_2H_3O + 4Cl = C_6H_5.COCl + CH_3.COCl + 2HCl$. — *D.* Man destillirt Benzoësäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge PCl_5. — Man trägt in 1 Thl. $POCl_3$ 1,9 Thle. trockenes Natriumbenzoat ein. — Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei -1^0 (LIEBEN, *A.* 178, 43). Siedep.: 198 bis 198,3° bei 749,4 mm; spec. Gew. = 1,2324 bei 0°, = 1,2142 bei 19° (KOPP, *A.* 95, 34). Siedep.: 193,9—194,1° bei 742,2 mm; spec. Gew. = 1,2122 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: $\mu\alpha = 1,54751$ (BRÜHL, *A.* 235, 11).

Benzoylchlorid theilt mit allen Säureanhydriden die Eigenschaft, leicht doppelte Umsetzungen einzugehen. Beim Erhitzen mit Jodkalium entsteht Benzoyljodid, mit Cyanquecksilber entsteht Benzoylcyanid, mit Wasserstoffkupfer CuH: Bittermandelöl u. s. w. Beim Stehen mit $(NH_4)HCO_3$ wird Benzamid, neben wenig Dibenzamid und Tribenzamid gebildet. Hydrazinhydrat erzeugt Benzoylhydrazin. Kaliumcyanat liefert mit Benzoylchlorid Benzonitril (SCHIFF, *A.* 101, 93) und Kyaphenin (CLOËZ); Rhodankalium liefert Benzonitril und CS_2 (LIMPRICHT, *A.* 99, 117), Rhodanblei aber Benzoylrhodanid. Beim Erhitzen mit Baryumoxyd auf 140—150° wird Benzoësäureanhydrid gebildet. Benzoylchlorid wirkt lebhaft auf As_2S_3 unter Bildung von $As(S.C_7H_5O)_3$ (siehe Thiobenzoësäure). Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt, in der Kälte, Benzoylschwefelsäure $C_7H_5O.SO_4H$, beim Erwärmen aber die isomere Sulfobenzoësäure $CO_2H.C_6H_4(SO_3H)$ (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (SCHISCHKOW, RÖSING, *J.* 1858, 279), neben etwas $C_6H_4Cl.CCl_3$ und $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* 134, 55). Benzoylchlorid mit Wasserstoff über erhitzten Palladiummohr geleitet, wird zu Bittermandelöl und Benzylalkohol reducirt (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 6, 128). Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam entstehen Benzil und Tolallyldibenzoat $C_{14}H_{10}(C_7H_5O_2)_2$ (Isobenzil). Leitet man durch ein Gemenge von Benzoylchlorid und Natriumamalgam Salzsäuregas, so wird Benzylalkohol gebildet (LIPPMANN, *A.* 137, 252). Mit Bernsteinsäureester setzt sich Benzoylchlorid um in Benzoësäureester, Bernsteinsäureanhydrid und C_2H_5Cl (KRAUT, *A.* 137, 254). Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Benzol und Benzoylchlorid entstehen Benzoësäure und ein in Nadeln krystallisirender, bei 145—146° schmelzender Körper (ZINCKE, *B.* 6, 137). Mit Dimethylanilin liefert Benzoylchlorid das Diketon $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$, in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht aber Malachitgrün. — Verhalten von Benzoylchlorid gegen Kaliumamid — siehe Dibenzamid (S. 747); Verhalten gegen Cyanamid — s. Benzoylcyanamid (S. 749).

Verbindungen des Benzoylchlorids. $C_7H_5OCl.AlCl_3$. Tafeln (aus CS_2) (PERRIER, *Bl.* [3] 9, 1050). — Verhalten von Benzoylchlorid gegen Chlorzinn u. s. w.: CASSELMANN, *A.* 98, 235. — $C_7H_5OCl.TiCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 65° (BERTRAND, *Bl.* 34, 631).

Nitrosodimethylanilinbenzoylchlorid $C_{15}H_{15}ClN_2O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(C_7H_5O_2)Cl = ClN(CH_3)_2.C_6H_4.N.C_7H_5O_2$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen der Komponenten in Benzol (EHRLICH, COHN, *B.* 26, 1756). — Schmilzt bei 91—92° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Zinkstaub erzeugt p-Dimethylphenylendiamin. Verbindet sich mit Basen zu Farbstoffen.

Benzoylbromid $C_7H_5O.Br$. *B.* Aus (3 Mol.) Benzoësäure und (2 Mol.) PBr_3 (CLAISEN, *B.* 14, 2473). Entsteht nicht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf KBr (CLAISEN) und auch nicht bei der Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Benzoësäure (WICHELHAUS, *B.* 1, 80; GEUTHER, MICHAELIS, *J.* 1870, 685). $3C_7H_6O_2 + 3PCl_3Br_2 = 3C_7H_5OCl + 3HBr + 2POCl_3 + POBr_3$. — Erstarrt bei -24^0 zu einer prismatisch-krystallinischen Masse, die gegen 0° schmilzt. Siedep.: 218—219° (i. D.): spec. Gew. = 1,570 (CLAISEN). Raucht stark an der Luft. Bildet mit Aceton eine krystallinische Verbindung. Liefert mit Bittermandelöl eine krystallisirte Verbindung. $POCl_3$ wirkt nach der Gleichung ein: $3C_7H_5OBr + POCl_3 = 3C_7H_5OCl + POBr_3$ (G., M.).

Benzoyljodid C_7H_5OJ. *B.* Durch Erwärmen von Benzoylchlorid mit Jodkalium (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). — Blätterig-krystallinisch. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Benzoylnitrit $C_7H_5O.NO_2$ (?). *B.* Entsteht, neben m-Nitrobenzoëaldehyd, beim Uebergiefsen von 1 Vol. Bittermandelöl mit 20 Vol. Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 9, 1463). Bleibt beim Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol in der Mutterlauge. Durch Schütteln mit Natriumdisulfit, womit sich nur m-Nitrobenzoëaldehyd verbindet, trennt man es von Letzterem. — Gelbes Oel. Zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vakuum. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt.

Benzoylcyanid $C_8H_5NO = C_7H_5O.CN$. *B.* Bei der Destillation von Cyanquecksilber mit Benzoylchlorid (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 267). Beim Erwärmen von Nitroso-

acetophenon mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid (CLAISEN, MANASSE, *B.* 20, 2196). $C_6H_5.CO.CH_2.NO = C_6H_5.CO.CN + H_2O$. — Erstarrt durch langsames Abkühlen zu grofsen, tafelförmigen Krystallen. Schmelzp.: 32—33° (HÜBNER, BUCHKA, *B.* 10, 480). Siedep.: 206—208° (KOLBE, *A.* 90, 63). Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Zerfällt durch Alkalien in Blausäure (resp. Ameisensäure und Ammoniak) und Benzoësäure. Wird durch rauchende Salzsäure, in der Kälte, in Ammoniak und Benzoylameisensäure gespalten. Geht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in Bittermandelöl über (KOLBE, *A.* 98, 347). Liefert mit NH_3 Benzamid und mit Anilin Benzanilid. Verhält sich auch gegen Hydroxylamin ganz wie Benzoylchlorid (AD. MÜLLER, *B.* 16, 1621). Wird von Natrium polymerisirt. Zinkäthyl wirkt auf eine ätherische Benzoylcyanidlösung lebhaft ein und erzeugt Aethylphenylketon, $Zn(CN)_2$, Benzoësäure und wenig Benzcyanidin (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 742). Beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoylcyanid in Vitriolöl entstehen m-Nitrobenzoësäure und wenig Nitrobenzoylameisensäurenitril $C_6H_4(NO_2).CO.CN$ (THOMSON, *B.* 14, 1186).

Polybenzoylcyanid $(C_8H_5NO)_x$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Benzoylcyanid in absol. Aether (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 260). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in Benzoësäure, NH_3 und HCN.

Benzcyanidin $C_{24}H_{19}NO_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Zinkäthyl in eine ätherische Lösung von Benzoylcyanid (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 742). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, NH_4Cl und Benzoësäure.

Benzoylrhodanid $C_8H_5NSO = C_7H_5O.SNC$. *B.* Durch längeres Stehen von Benzoylchlorid mit Rhodanblei in der Kälte (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 300). Man zieht das Produkt mit Aether aus und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Gelbe, stechend riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,197 bei 16°. In jedem Verhältniss mischbar mit CS_2, $CHCl_3$, Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzamid und COS. Verbindet sich direkt mit Alkoholen, NH_3 und Basen.

Polymeres Benzoylrhodanid. Benzoylrhodanid scheidet, bei längerem Stehen, ein gelbes Pulver ab, das bei 160° schmilzt (MIQUEL). Es verbindet sich mit primären Alkoholbasen und zerfällt durch Wasser bei 200° in NH_3, CO_2, H_2S und Benzoësäure.

Benzoësäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = (C_7H_5O)_2O$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 73). Aus Natriumbenzoat und PCl_5 (WUNDER, *J.* 1854, 409); aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel (HEINTZ, *J.* 1856, 464). Aus Benzoylchlorid und Baryt bei 150° (GAL, *A.* 128, 127). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit entwässertem Kaliumoxalat (GERHARDT) oder mit sublimirter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 15). $2C_7H_5OCl + K_2C_2O_4 = (C_7H_5O)_2O + 2KCl + CO + CO_2$. Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid auf 220° werden etwa 50% Benzoësäureanhydrid gebildet (ANSCHÜTZ). Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzotrichlorid mit 3 Thln. Vitriolöl (4,6% Wasser enthaltend) auf 30° (JENSSEN, *B.* 12, 1495). Aus Benzoylchlorid und Bleinitrat (LACHOWICZ, *B.* 17, 1282) oder $NaNO_2$ (MINUNNI, CABERTI, *G.* 20, 655). — *D.* Man erwärmt 4 Thle. Benzoylchlorid mit 1 Thl. entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ). Man giefst 10 ccm Pyridin in ein Gemisch aus 8 g geglühter Soda und 25 g Benzoylchlorid und giefst, nach ½ Stunde, in Wasser (MINUNNI, *G.* 22 [2] 215; DENINGER, *J. pr.* [2] 50, 479).

Rhombische Prismen (BODEWIG, *J.* 1879, 676). Schmelzp.: 42° (G.); Siedep.: 360° (i. D.) (ANSCHÜTZ). Siedet oberhalb 400° (D.). Spec. Gew. = 1,231—1,247 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Mol.-Verbrennungswärme = 1556,185 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 2). Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser; wird von kaltem Wasser sehr langsam angegriffen. Verbindet sich direkt mit 2 Atomen Brom, ohne HBr zu entwickeln; man bemerkt dabei den Geruch von Benzoylbromid, aber Brombenzoësäure wird nicht gebildet (GAL, *A.* 125, 128). Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, in Benzoylchlorid und Benzoësäure. Mit Schwefelwasserstoff entsteht so Benzoylsulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ (MOSLING, *A.* 118, 303). Alkoholisches NH_3O erzeugt Dibenzhydroxamsäure. Liefert mit Oxamid bei 200° Benzamid; mit Harnstoff entstehen bei 140—150° Benzamid, Benzoylharnstoff und Cyanursäure (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 302).

Gemischte Anhydride. Die gemischten Benzoëanhydride entstehen wie jene der Fettreihe. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig und zerfallen bei der Destillation in zwei einfache Anhydride.

Arsenigbenzoësäureanhydrid $C_{21}H_{15}AsO_6 = As(OC_7H_5O)_3$. *B.* Aus As_2O_3 und Benzoylchlorid bei 200° (POHL, *B.* 22, 974). — Krystalle. Wird von Wasser in As_2O_3 und Benzoësäure zerlegt.

Essigbenzoësäureanhydrid $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_7H_5O$. *B.* Aus Acetylchlorid und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 81). Aus Benzoylchlorid und Natriumacetat (LOIR, *Bl.* 32, 168). Bei 2—3stündigem Kochen von Benzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* 20, 3189). — Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid. Zerfällt, beim Einleiten von Salzsäuregas, in Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäure und Benzoësäure. Beim Einleiten von Chlor werden hauptsächlich Acetylchlorid und Chlorbenzoësäure gebildet. Erhitzt man dabei auf 140—150°, so treten daneben noch Benzoylchlorid und Chloressigsäure auf (GREENE, *Bl.* 33, 426). Wässeriges Ammoniak spaltet in Benzamid und essigsaures Ammoniak.

Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Silberacetat erhielt LIMPRICHT (*A.* 135, 90) eine Verbindung (in nicht völlig reinem Zustande) von der Formel des Essigbenzoësäureanhydrides, die aber beim Stehen krystallisirte und dann bei 70° schmelzende Nadeln bildete. LIMPRICHT hält diese Verbindung für verschieden von Essigbenzoësäureanhydrid (?). $C_6H_5.CCl_3 + 3AgC_2H_3O_2 = C_6H_5.CO.O.C_2H_3O + (C_2H_3O)_2O + 3AgCl$. Der Körper zerfällt beim Destilliren in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Isovalerianbenzoësäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_5H_9O_2.C_7H_5O$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Kaliumisovalerianat (CHIOZZA, *A.* 84, 108). — Schweres Oel. Zerfällt beim Destilliren in Isovaleriansäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Oenanthbenzoësäureanhydrid $C_{14}H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_2.C_7H_5O$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,043 (MALERBA, *A.* 91, 102).

Pelargonbenzoësäureanhydrid $C_{16}H_{22}O_3 = C_9H_{17}O_2.C_7H_5O$ (CHIOZZA, *A.* 85, 231). — Oel, schwerer als Wasser. Erstarrt einige Grade unter 0°.

Myristinbenzoësäureanhydrid $C_{21}H_{32}O_3 = C_{14}H_{27}O_2.C_7H_5O$. Blättchen. Schmelzp.: 38° (MALERBA, *A.* 91, 104).

Stearinbenzoësäureanhydrid $C_{25}H_{40}O_3 = C_{18}H_{35}O_2.C_7H_5O$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 70° (MALERBA).

Angelikabenzoësäureanhydrid $C_{12}H_{12}O_3 = C_5H_7O_2.C_7H_5O$. Oelig (CHIOZZA, *A.* 86, 260).

Benzoylsuperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = (C_7H_5O)_2O_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von trockenem Baryumsuperoxydhydrat mit Benzoylchlorid (BRODIE, *J.* 1863, 316). Man zieht das Produkt mit Wasser aus, wäscht den Rückstand mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt ihn aus CS_2 um. Man erhält eine gröfsere Ausbeute, wenn man zum Benzoylchlorid erst Wasser und dann Baryumsuperoxydhydrat giebt (SONNENSCHEIN, *M.* 7, 522). Bei 3tägigem Stehen an der Luft eines Gemenges aus 2 g Benzaldehyd, 4 g Essigsäureanhydrid und 50 g feinem Sand (ERLENMEYER, *B.* 27, 1960). — *D.* Aus Wasserstoffsuperoxyd (von 10%) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PECHMANN, VANINO, *B.* 27, 1511). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 103,5°. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Aether und Benzol. Löslich in 39,5 Thln. CS_2 von 15°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Benzol auf 140°, in CO_2, Diphenylbenzoat und etwas Biphenyl (LIPPMANN, *M.* 7, 522). Beim Erhitzen mit Toluol entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ und ebenso mit m-Xylol ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Sauerstoff und Kaliumbenzoat. Amylen, mit einer ätherischen Superoxydlösung auf 100° erhitzt, liefert ein schweres, nicht unzersetzt flüchtiges Oel, das von koncentrirter Kalilauge in Benzoësäure und Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ zerlegt wird (LIPPMANN, *M.* 5, 562).

Benzamid $C_7H_7NO = C_7H_5O.NH_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Ammoniak (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 268). Beim Kochen von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Wasser (FEHLING, *A.* 28, 48; SCHWARZ, *A.* 75, 195). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanammonium (KEKULÉ, *B.* 6, 113). Beim Versetzen von Benzonitril mit einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355). Aus $NH_2.COCl$, Benzol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* 244, 50). — *D.* Aus Benzoylchlorid und Ammoniak (vgl. LEHMANN, *H.* 17, 406). Man erhitzt gleiche Moleküle Benzoësäure und Rhodanammonium auf 150—170° und wäscht den Rückstand mit Ammoniak (KEKULÉ). — Monokline Tafeln (KLEIN, *A.* 166, 185). Schmelzp.: 128° (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). Destillirt unter geringer Zersetzung (Bildung von Benzonitril). Spec. Gew. = 1,341 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Molekulare Verbrennungswärme = 851,9 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] 4, 229). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 15, 400. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, besonders ammoniakhaltigem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in kochendem Benzol, sehr wenig in kaltem (FILETI, *G.* 16, 282). Durch wasserentziehende Mittel geht Benzamid leicht in Benzonitril über; ebenso beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid und beim Behandeln mit Cyanurchlorid (SENIER, *B.* 19, 311). $C_3N_3Cl_3 + 3C_7H_5O.NH_2 = 3C_7H_5N + (CNOH)_3 + 3HCl$. Aethylnitrit erzeugt bei 120° Benzoësäureester (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 186). $C_7H_5O.NH_2 + C_2H_5.NO_2$

$= C_7H_5O_2.C_2H_5 + N_2 + H_2O$. Das Silbersalz liefert mit C_2H_5J Benziminoäthyläther. Wird, in ätherischer Lösung, von Salzsäure und Natriumamalgam zu Benzylalkohol reducirt (GUARESCHI, *B.* 6, 1462). In schwach alkalischer Lösung reducirt Natriumamalgam zu Dihydrobenzamid. Zerfällt, beim Kochen mit Phenol, in Ammoniak und Phenylbenzoat (GUARESCHI, *A.* 171, 141). Bildet mit Brom eine unbeständige Verbindung. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 120° entsteht m-Brombenzoësäure (FRIEDBURG, *A.* 158, 26; vgl. REINECKE, *Z.* 1866, 367). PCl_5 bewirkt in der Hitze eine Spaltung in Benzonitril und Wasser. Lässt man die Einwirkung bei niederer Temperatur vor sich gehen, so entsteht ein äufserst unbeständiges, krystallisirtes, phosphorhaltiges Produkt (WALLACH, *A.* 184, 19). Mit CO_2Cl_2 entstehen bei 160—170° NH_4Cl, CO_2, Benzonitril, Kyaphenin und Dibenzoylharnstoff (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 35). $CSCl_2$ erzeugt Benzonitril, HCl, COS (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 107). Beim Zusammenschmelzen mit Butyrchloral entstehen zwei Verbindungen $C_{11}H_{12}Cl_3NO_2$, die bei 132 und 146° schmelzen (R. SCHIFF, *B.* 25, 1690). — Verhalten gegen HCl s. Dibenzamid.

Salze des Benzamids. $C_7H_7NO.HCl = C_6H_5.C(NH_2)(OH)Cl$ (?). *B.* Beim Lösen von Benzamid in erwärmter koncentrirter Salzsäure (DESSAIGNES, *A.* 82, 234). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge gleicher Moleküle Benzonitril und Wasser (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1897) oder von Benzonitril, Essigsäure und Wasser (P., K., *B.* 11, 10). — Lange Prismen. Verliert an der Luft rasch alle Säure. — $3C_7H_7NO.2HCl$. Wurde beim Erwärmen von Benzamid mit Chlorameisensäureäthylester erhalten (E. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 122). Nadeln. Schmelzp.: 178°. Löslich in Benzol und Alkohol. — $Na.C_7H_6NO$. Mikroskopische Krystalle. Nicht unzersetzt löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Wasser zersetzt; liefert bei der Destillation Benzol, Soda und NH_3 (CURTIUS, *B.* 23, 3039). — $(C_7H_6NO)_2Hg$. Blätter (aus Alkohol) (DESSAIGNES). Schmelzp.: 222—224° (OPPENHEIM, *B.* 6, 1392). CS_2 wirkt schon bei niederer Temperatur ein und erzeugt Benzamid, Benzonitril, HgS und COS. — $C_7H_6NO.Hg.J$. *B.* Beim Kochen von $(C_7H_6NO)_2Hg.J_2$ (s. u.) mit wenig Alkohol (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 1554). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 194°. Unlöslich in Wasser. — $(C_7H_6NO)_2.Hg.J_2$. *B.* Aus Quecksilberbenzamid und Jod (T., E., *B.* 23, 1553). — Röthliches Pulver. Unlöslich in Wasser. — $Ag.C_7H_6NO$. Pulveriger Niederschlag (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 104).

Bromid $C_7H_5O.NH_2.Br_2$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Benzamid in Brom, in der Kälte (LAURENT, *Gm.* 6, 115). — Rubinrothe Krystalle. Zersetzt sich allmählich an der Luft und mit Wasser. NH_3 scheidet sofort Benzamid ab.

Jodid $C_{14}H_{14}N_2O_2.J_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.NH_2.J \\ C_6H_5.CO.NH_2.J \end{matrix}$. *B.* Aus, unter Aether befindlichem, Benzamidnatrium und Jod (CURTIUS, *B.* 23, 3040). — Goldglänzende, olivengrüne dünne Prismen. Schmelzp.: 110—112°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Aether und $CHCl_3$, leicht in Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in Benzamid und Jod.

Benzoylchloramid $C_7H_6ClNO = C_7H_5O.NHCl$. *B.* Man versetzt eine kalte, wässerige Lösung von Benzamid mit Essigsäure, giebt etwas koncentrirte Chlorkalklösung hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die abgegossene wässerige Lösung wird wieder mit etwas Chlorkalklösung versetzt, mit Aether ausgeschüttelt u. s. w. Die ätherischen Lösungen werden verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt (BENDER, *B.* 19, 2274). Entsteht auch aus Benzoylbromamid und konc. HCl (LINEBARGER, *Am.* 16, 218). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 116° (B.); 113° (L.). Unlöslich in Alkohol und Benzol.

Benzoylbromamid $C_7H_6BrNO = C_7H_5O.NHBr$. *B.* Beim Behandeln bei 78° von 1 Mol. Benzamid mit 1 Mol. Brom, gelöst in 3 Mol. Kalilauge (von 10%) (HOOGEWERF, DORP, *R.* 8, 188). Man fällt mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 125—133° unter Zersetzung (H., D.). Schmilzt bei 171° unter Zersetzung (LINEBARGER, *Am.* 16, 218). Schwer löslich in kaltem Benzol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig; löslich in Alkalien.

Dibenzoylmethylhydrazid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = N(CH_3)(C_7H_5O).NH.C_7H_5O$. *B.* Aus schwefelsaurem Methylhydrazin, Benzoylchlorid und Soda (BRÜNING, *A.* 253, 12). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol und in verd. Alkalien, schwerer in Wasser, kaum in Aether.

Benzoylderivate von Monoaminbasen.

Methylbenzamid $C_8H_9NO = NH(CH_3).C_7H_5O$. *B.* Aus Benzoylchlorid und wässerigem Methylamin (ROMBURGH, *R.* 4, 388). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Wenig löslich in Ligroïn. Liefert, mit höchst koncentrirter Salpetersäure, ein bei 170° schmelzendes Nitroderivat $NH(CH_3)C_7H_4(NO_2)O$ (ROMBURGH).

Dimethylbenzamid $C_9H_{11}NO = (CH_3)_2.N.C_7H_5O$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Dimethylamin, bei Gegenwart von Aether (HALLMANN, *B.* 9, 846). — Krystalle. Schmelzp.:

41—42°; Siedep.: 255—257°. In Wasser leicht löslich. Liefert mit höchst koncentrirter Salpetersäure Dimethylnitrobenzamid $C_6H_4(NO_2).CO.N(CH_3)_2$ (ROMBURGH, *R.* 4, 385). Flüssiges Chlorkohlenoxyd wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Dimethylbenzamid ein und bildet Dimethylbenzamidchlorid. $(CH_3)_2.N(CO.C_6H_5) + COCl_2 = (CH_3)_2N(CCl_2.C_6H_5) + CO_2$. Dieses **Dimethylbenzamidchlorid** $(CH_3)_2.N.C_7H_5Cl_2$ bildet äufserst zerfliefsliche Krystalle, die bei 36° schmelzen. Es wird von kaltem Wasser glatt zersetzt in Salzsäure und Dimethylbenzamid.

Aethylbenzamid $C_9H_{11}NO = NH(C_2H_5).C_7H_5O$. *B.* Aus $C_7H_5O.Cl$ und wässeriger Aethylaminlösung (ROMBURGH, *R.* 4, 390). Aus Aethylcarbamidsäurechlorid $NH(C_2H_5).COCl$, Benzol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 50). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 68—69° (R.). Siedep.: 256—260° (G., SCH.). Schwer löslich in heifsem Wasser.

β-**Chloräthylbenzamid** $C_9H_{10}ClNO = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Eindampfen von *μ*-Phenyloxazolin $\begin{matrix}CH_2.O\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$ mit überschüssiger Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2499). Durch Erwärmen des Aethers $C_6H_5.C(NH).O.CH_2.CH_2Cl$ (s. Benzonitril) auf 100° (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 2386). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Holzgeist und Aether, schwer in siedendem Ligroïn.

β-**Bromäthylbenzamid** $C_9H_{10}BrNO = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Beim Schütteln von (6 g) *β*-Bromäthylaminhydrobromid mit (250 ccm) $^1/_5$ normaler kalter Natronlauge und (6 g) Benzoylchlorid (GABRIEL, *B.* 22, 2222). Man fügt nach einiger Zeit noch 150 ccm Natronlauge hinzu und schüttelt wieder. — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 105—106°. Geht, beim Lösen in heifsem Wasser oder kurzem Erhitzen mit Natronlauge, in *μ*-Phenyloxazolin C_9H_9NO über. Bei längerem Erhitzen entsteht *β*-Aminoäthylbenzoathydrobromid.

μ-**Phenyloxazolin** $C_9H_9NO = \begin{matrix}CH_2.O\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$. *B.* Bei raschem Erhitzen von *β*-Bromäthylbenzamid mit Wasseroder Kalilauge (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2495). Man destillirt das Produkt im Dampfstrom über. Man verdunstet eine ätherische Lösung von Benzimino-*β*-Chloräthyläther $C_6H_5.C(NH).O.CH_2.CH_2Cl$ über Schwefelsäure, oder man erwärmt 2,2 g des Hydrochlorids dieses Aethers mit 21 ccm Normalnatronlauge und etwas Wasser (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 2385). — Flüssig. Siedep.: 242—243°. Sehr schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Liefert, beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure, *β*-Chloräthylbenzamid. Beim Kochen mit weniger als 1 Mol. Bromwasserstoffsäure entsteht *β*-Aminoäthylbenzoathydrobromid $C_6H_5.CO_2.CH_2.CH_2.NH_2.HBr$. — $(C_9H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich. — $C_9H_9NO.H_2Cr_2O_7$. Gelbrothe Nadeln. — Pikrat $C_9H_9NO.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 177°.

Phenoxäthylaminbenzoat $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.NH.C_7H_5O$. Feine Nadeln (aus stark verd. Essigsäure). Schmelzp.: 93° (SCHREIBER, *B.* 24, 189).

Benzoylaminoäthyl-o-Nitrophenyläther $C_{15}H_{14}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).CH_2.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Aminoäthylnitrophenyläther $NH_2.C_2H_4O.C_6H_4(NO_2)$ und Benzoylchlorid, neben dem Dibenzoylderivat (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 249). Man wäscht das Produkt mit verdünnter Sodalösung und behandelt es dann mit Alkohol, in welchem sich das Monobenzoylderivat leichter löst. — Orangegelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 94—95°. Indifferent. Giebt mit Zinn und Salzsäure

Anhydrobenzaminoäthyl-o-Aminophenyläther $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.C\!\begin{matrix}\diagup N.C_2H_4\\ \diagdown NH.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!O$. Schwach violett gefärbte, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 149—151° (WEDDIGE). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Starke Base. Die Lösung des Sulfates wird durch Eisenchlorid oder Kaliumchromat kirschroth gefärbt.

Dibenzoylaminoäthyl-o-Nitrophenyläther $C_{22}H_{18}N_2O_5 = N(C_7H_5O)_2.C_2H_4.O.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Siehe Benzoylaminoäthyl-o-Nitrophenyläther (WEDDIGE). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol; in Aether und Benzol schwerer löslich als das Monobenzoylderivat.

p-Kresoxäthylaminbenzoat $C_{16}H_{17}NO_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.NH.C_7H_5O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (SCHREIBER, *B.* 24, 193).

Benzoylaminoäthylbenzylsulfid $C_{16}H_{17}NSO = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$. Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 78—80° (MICHELS, *B.* 25, 3051).

Dibenzoylthioäthylamin $C_{18}H_{20}N_2SO_2 = (C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2)_2S$. Schuppen (auf Essigäther). Schmelzp.: 109—110° (GABRIEL, *B.* 24, 3102).

Dibenzaminoäthyldisulfid $C_{18}H_{20}N_2O_2S_2 = (C_7H_5O.NH.CH_2.CH_2.S)_2$. *B.* Aus salzsaurem Diaminoäthyldisulfid, Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (COBLENTZ, GABRIEL,

B. 24, 1123). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Liefert mit PCl_5 Phenylthiazolin C_9H_9NS.

Benzoyl-Bis-Methylsulfonäthylamin $C_{13}H_{19}NS_2O_5 = (CH_3.SO_2.CH_2.CH_2)_2.N.C_7H_5O$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (WALTER, *B.* 27, 3048). Schwer löslich in heifsem Benzol, unlöslich in Aether.

Dibenzamidodimethyldiselenid $C_{18}H_{20}N_2Se_2O_2 = [C_6H_5.CO.NH.C_2H_4.Se-]$. Gelbe Nadeln (MICHELS, *B.* 25, 3048). PCl_5 erzeugt μ-Phenyloxazolin.

Diäthylbenzamid $C_{11}H_{15}NO = (C_2H_5)_2N.C_7H_5O$. *B.* Aus C_7H_5OCl und Diäthylamin (HALLMANN). — Flüssig. Siedep.: 280—282° (kor.). Spec. Gew. = 1,019 bei 15° (ROMBURGH, *R.* 4, 387). Löst sich in Salzsäure, wird aber daraus durch Wasser gefällt. Liefert mit höchst konc. HNO_3 ein Nitroderivat $C_6H_4(NO_2).CO.N(C_2H_5)_2$ (R.).

Chlorpropylbenzamid $C_{10}H_{12}ClNO$. a. *β*-***Chlorpropylderivat*** $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Eindampfen von β-Methyl-μ-Phenyloxazolin $\begin{matrix}CH_3.CH.O\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$ mit überschüssiger konc. Salzsäure (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2501). — Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—73°.

b. *γ*-***Chlorpropylderivat*** $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Abdampfen von (1 g) Phenylpentoxazolin $C_{10}H_{11}NO$ (s. u.) mit (3 g) HCl (spec. Gew. = 1,19) (GABRIEL, ELFELDT, *B.* 24, 3216). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Essigäther und Benzol.

Brompropylbenzamid $C_{10}H_{12}BrNO$. a. *β*-***Brompropylderivat*** $CH_3.CHBr.CH_2.NH.C_7H_5O$. *B.* Aus β-Brompropylamin und Benzoylchlorid (HIRSCH, *B.* 23, 969). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 78°.

β-**Methyl-μ-Phenyloxazolin** $C_{10}H_{11}NO = \begin{matrix}CH_3.CH.O\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Brompropylbenzamid mit Kalilauge (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2499). Bei 6 bis 8stündigem Erhitzen auf 90° von 30 Thln. Allylbenzamid mit 80 Thln. schwach rauch. H_2SO_4 (KAY, *B.* 26, 2849). — Flüssig. Siedep.: 243—244° bei 750 mm; 124° bei 14 mm (K.). Beim Eindampfen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure entsteht β-Brompropylbenzamid. Beim Kochen mit höchstens 1 Mol. Bromwasserstoffsäure entsteht β-Aminopropylbenzoat. — $(C_{10}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelb. — $(C_{10}H_{11}NO)_2.H_2Cr_2O_7$. Krystallinisch. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schmelzp.: 167°.

b. *γ*-***Brompropylderivat*** $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus γ-Brompropylaminhydrochlorid, Benzoylchlorid und Natronlauge (GABRIEL, ELFELDT, *B.* 24, 3214). Beim Abdampfen von Phenylpentoxazolin $C_{10}H_{11}NO$ mit überschüssiger HBr (GABRIEL, ELFELDT, *B.* 24, 3216). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 62°. Geht, beim Lösen in heifsem Wasser, in μ-Phenylpentoxazolinhydrobromid $C_{10}H_{11}NO.HBr$ über.

μ-**Phenylpentoxazolin** $C_{10}H_{11}NO = CH_2\!\!<\!\begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Auflösen von γ-Brompropylbenzamid in heifsem Wasser (GABRIEL, ELFELDT, *B.* 24, 3214). — Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Geht, beim Eindampfen mit (1 Mol.) HBr, in γ-Aminopropylbenzoat über; überschüssige HBr erzeugt γ-Brompropylbenzamid. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 151°.

$\beta\gamma$-**Dibrompropylbenzamid** $C_{10}H_{11}Br_2NO = C_7H_5O.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Allylbenzamid und Brom (KAY, *B.* 26, 2849). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°.

β-**Oxypropylbenzamid** $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.NH.C_7H_5O$. *B.* Man verdampft β-Brompropylbenzamid mit Wasser und kocht den Rückstand mit Kali (HIRSCH, *B.* 23, 970; GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2502). Beim Eindampfen von β-Aminopropylbenzoat mit konc. Kalilauge (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2502). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 92—93°.

γ-**Phenoxylpropylbenzamid** $C_{16}H_{17}NO_2 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118° (LOHMANN, *B.* 24, 2635).

Dibenzaminopropyldisulfid $C_{20}H_{24}N_2S_2O_2 = C_6H_5.CO.NH.C_3H_6S.SC_3H_6.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Dipropylaminodisulfid mit verd. Natronlauge und Benzoylchlorid (LEHMANN, *B.* 27, 2172). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Beim Behandeln mit PCl_5 (und dann mit Wasser) entsteht μ-Phenylpenthiazolin $C_{10}H_{11}NS$.

Isoundekylbenzamid $C_{18}H_{29}NO = C_9H_{19}.CH(CH_3).NH.C_7H_5O$. Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84° (PONZIO, *G.* 24 [2] 279).

Benzoylseptdekylamin $C_{24}H_{41}O = NH(C_{17}H_{35}).C_7H_5O$. Fettglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 91° (TURPIN, *B.* 21, 2489).

Allylbenzamid $C_{10}H_{11}NO = C_7H_5O.NH.C_3H_5$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 120—125° von 160 g Benzoësäure mit 130 g Allylsenföl (KAY, *B.* 26, 2848). — Oel. Siedep.: 173—174° bei 14 mm. Geht, beim Erhitzen mit rauch. H_2SO_4, in β-Methyl-μ-Phenyloxazolin $C_{10}H_{11}NO$ über.

β-Bromallylbenzamid $C_{10}H_{10}BrNO = CH_2:CBr.CH_2.NH.C_7H_5O$. Lange, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97—98° (GALEWSKY, *B.* 23, 1067).

Camphelylbenzamid $C_{16}H_{23}NO = C_7H_5O.NH.C_9H_{17}$. Glänzende Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96—97° (ERRERA, *G.* 23 [2] 503). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Benzoylcampholamin $C_{17}H_{25}NO = C_{10}H_{19}.NH.C_7H_5O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98° (ERRERA, *G.* 22 [2] 112). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Camphylbenzamid $C_{17}H_{23}NO = NH(C_{10}H_{17}).C_7H_5O$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—77° (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* 19, 711).

Benzoylanilid $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.NH.C_7H_5O$. *B.* Aus C_7H_5OCl und Anilin (GERHARDT, *A.* 60, 311). Bei der Destillation von Dibenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 175, 310). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Phenylcarbonimid mit $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 306). Beim Erwärmen von 1 Thl. Diphenylketoxim $(C_6H_5)_2.C:N.OH$ mit 5 Thln. Vitriolöl auf 100° (BECKMANN, *B.* 20, 1508), mit salzsäurehaltigem Eisessig oder Acetylchlorid auf 100° und mit Eisessig auf 180° (B., *B.* 20, 2581). — *D.* Man erhitzt, in einer Retorte, äquivalente Mengen Benzoësäure und Anilin langsam von 180° auf 225°, giefst zum Rückstande eine neue Menge Anilin, wiederholt das Erhitzen u. s. w. (NÄGELI, *Bl.* [3] 11, 893). Man giefst den flüssigen Retorteninhalt aus und wäscht ihn, nach dem Pulvern, nach einander mit verdünnter, kalter Salzsäure, Wasser, schwacher Sodalösung und nochmals mit Wasser. Das Produkt wird dann aus Alkohol umkrystallisirt (HÜBNER, *A.* 208, 291). — Blättchen. Schmelzp.: 160—161° (WALLACH, HOFFMANN, *A.* 184, 80). Spec. Gew. = 1,306—1,321 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Destillirt unzersetzt. Mol.-Verbrennungswärme = 1582 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] 4, 230). Schwer löslich in Aether. PCl_5 wirkt, bei gelindem Erwärmen, auf Benzanilid ein und erzeugt erst das Amidchlorid $C_{13}H_{11}Cl_2N$ und dann das Imidchlorid $C_{13}H_{10}ClN$. Benzanilid geht, beim Kochen mit Schwefel, in die Anhydrobase $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$ über. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat wird Acetanilid gebildet (COHEN, *Soc.* 59, 71). Jodcyan erzeugt Benzjodanilid. Mit Phenylcarbonimid entsteht bei 200° Diphenylbenzenylamidin $C_7H_6.N_2H(C_6H_5)_2$.

Benzoylnitrosoanilid $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CO.N(NO).C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Diazobenzolchlorid mit Benzoylchlorid und Natronlauge, unter Kühlung (WOHL, *B.* 25, 3632; PECHMANN, FROBENIUS, *B.* 27, 653). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 67° (W.); 75—76° (P., F.). Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. Geht an der Luft in Benzanilid über.

Benzanilidimidchlorid $C_{13}H_{10}ClN = C_6H_5.CCl:N(C_6H_5)$. *B.* Aus Benzanilid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 79; vgl. GERHARDT, *A.* 108, 217). I. $C_6H_5.CO.NH(C_6H_5) + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.NH(C_6H_5) + POCl_3$. — II. $C_6H_5.CCl_2.NH(C_6H_5) = C_6H_5.CCl:N(C_6H_5) + HCl$. Beim Behandeln von Diphenylacetoxim mit PCl_5 (BECKMANN, *B.* 19, 989). $(C_6H_5)_2.C:N.OH + PCl_5 = C_{13}H_{10}ClN + POCl_3 + HCl$. — Benzanilidimidchlorid, von $POCl_3$ durch Erhitzen im Vakuum befreit, krystallisirt (aus Ligroïn) in grofsen Blättern. Schmelzp.: 39—40°. Siedet unzersetzt bei 310°. Zerfällt langsam mit Wasser, rascher durch Alkohol, in HCl und Benzanilid. Beim Zusammenbringen mit Phenol entsteht zunächst ein Iminoäther $C_6H_5.C(OC_6H_5):N.C_6H_5$, der aber durch Wasser sehr leicht zerfällt in Anilin, Phenylbenzoat, Phenol und s-Diphenylbenzamidin $C_6H_5.C(NH.C_6H_5):N.C_6H_5$ (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 510). Liefert mit Natriummalonsäureester Anilbenzenylmalonsäureester (s. Benzylmalonsäure und Dianilbenzenylmalonsäureester (s. Dibenzylmalonsäure).

Phenylbenziminophenyläther $C_{19}H_{15}NO = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).O.C_6H_5$. *B.* Aus Benzanilidimidchlorid und Phenolnatrium, vertheilt in Aether (HANTZSCH, *B.* 26, 927). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid wirken aufeinander ein unter Bildung des salzsauren Salzes einer **Base** $C_{42}H_{36}N_4$ (FRERICHS, *B.* 10, 1720). Die Base krystallisirt, schmilzt bei 217°. Ihre Salze lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser.

Benzoylchloranilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4Cl$. a. ***m-Chlorderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 118° (HANTZSCH, *B.* 24, 58).

b. ***p-Chlorderivat.*** *B.* Aus p-Chloranilin und Benzoylchlorid (HANTZSCH, *B.* 24, 56; vgl. ENGELHARDT, *J.* 1855, 541). — Sechsseitige Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 183—184°.

Benzoylbromanilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4Br$. a. ***m-Bromderivat.*** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (KOTTENHAHN, *A.* 264, 174).

b. ***p-Bromderivat.*** *B.* Beim Eintragen von (2 Atomen) Brom in eine eisessigsaure Lösung von Benzanilid (MEINECKE, *B.* 8, 564). — Große, dünne Tafeln. Schmelzpunkt: 202°.

Benzoyl-2,4-Dibromanilid $C_{13}H_9Br_2NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br_2$. *D.* Durch Bromiren von Benzanilid. — Schmelzp.: 134° (HÜBNER, *B.* 10, 1710).

Benzoyl-2,4,6-Tribromanilid $C_{13}H_8Br_3NO = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 2,4,6-Tribromanilin und Benzoylchlorid (BORRELLI, *G.* 17, 527). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Löst sich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) unter Bildung zweier isomerer Dinitroderivate $C_{13}H_6Br_3(NO_2)_2.NO$, die bei 272—273° (unlöslich in Benzol) und bei 227° (mäßig löslich in Benzol) schmelzen (B.).

Benzoyljodanilid $C_{13}H_{10}JNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4J$. a. Aus ***Jodanilin*** (Schmelzp.: 83°) und ***Benzoylchlorid*** (HÜBNER, *B.* 10, 1717). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 180°.

b. Aus ***Benzanilid*** und ***Jodcyan*** (HÜBNER, *B.* 18, 1718). — Blättchen. Schmelzpunkt: 210°.

Benzoyl-2,4-Dijodanilid $C_{13}H_9J_2NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3J_2$. *B.* Aus 2,4-Dijodanilin und Benzoylchlorid (RUDOLPH, *B.* 11, 81). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°.

Benzoylnitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_5O.NH(C_6H_4.NO_2)$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem p- und m-Derivat, beim Nitriren von Benzanilid (HÜBNER, *A.* 208, 292). — *D.* In 100 g, auf 4—6° abgekühlte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) werden allmählich 10 g Benzanilid eingetragen, die Lösung sogleich in 500 ccm Wasser gegossen und der mit Wasser gewaschene Niederschlag, nach dem Trocknen, mit kaltem Benzol zu einem sehr dünnen Brei angerieben. Nach kurzem Stehen wird die Lösung, welche nur o-Nitranilid gelöst enthält, abfiltrirt. Etwa gebildetes m-Nitranilid bleibt beim p-Derivat. Auch durch kaltes Chloroform kann das o-Derivat vom p-Derivat getrennt werden. Beide Derivate werden dann aus Alkohol umkrystallisirt (HÜBNER). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 94°. Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kochendem, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Liefert mit Sn und HCl die Anhydrobase $C_{13}H_{10}N_2$.

b. ***m-Derivat.*** *B.* Wurde beim Nitriren von Benzanilid nur einmal in größerer Menge erhalten (HÜBNER, MEARS, *A.* 208, 296). Aus m-Nitranilin und Benzoylchlorid (BELL, *B.* 7, 498). — Blätter (aus Isoamylalkohol). Schmelzp.: 155,5° (HÜBNER, MEARS). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether. Giebt bei weiterem Nitriren drei Trinitroderivate $C_{13}H_8(NO_2)_3NO$, mit den Schmelzp.: 178°, 202°, 212° (SCHWARZ, *B.* 10, 1708).

c. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Nitriren von Benzanilid (s. das o-Derivat). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 199° (HÜBNER). Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Chloroform.

Benzoylbromnitranilid $C_{13}H_9BrN_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br(NO_2)$. a. ***Benzoyl-2-Brom-4-Nitranilid.*** *B.* Beim Bromiren von Benzoyl-p-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1709). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 160°.

b. ***Benzoyl-4-Brom-2-Nitranilid.*** *B.* Beim Bromiren von Benzoyl-o-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1710). Entsteht, neben dem Dinitroderivat, aus Benzoyl-p-Bromanilid und rauchender Salpetersäure (MEINECKE, *B.* 8, 564). Man trennt beide Verbindungen durch Chloroform, worin das Dinitroderivat weniger löslich ist. — Kleine, gelbe Blättchen. Schmelzpunkt: 137—138°. Giebt, beim Behandeln mit Sn und HCl, die Anhydrobase $C_{13}H_9BrN_2$.

Benzoyl-p-Bromdinitranilid $C_{13}H_8BrN_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br(NO_2)_2$. 1. Beim Nitriren von Benzoyl-4-Brom-2-Nitranilid; beim Eintragen von Benzoyldibromanilid in rauchende Salpetersäure (JOHNSON, *B.* 10, 1710). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 221°.

2. Beim Nitriren von Benzoyl-4-Bromanilid (siehe Benzoyl-p-Brom-o-Nitranilid) (MEINECKE). — Schmelzp.: 195—196°.

Benzoyldibromnitranilid $C_{13}H_8Br_2N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *B.* Beim Bromiren von Benzoyl-o-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1710). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 194—195°.

Methylbenzoylanilid $C_{14}H_{13}NO = C_7H_5O.N(CH_3)C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und Benzoylchlorid (HEPP, *B.* 10, 329). Aus Dimethylanilin und Benzoylchlorid bei 190° (O. HESS, *B.* 18, 685). — Monokline Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59° (HEPP); 63° (HESS). Siedep.: 315—330°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert mit Vitriolöl und Salpeter ein bei 136° schmelzendes **Nitroderivat** $C_{14}H_{12}(NO_2)NO$, das (aus Ligroïn + Benzol) in gelben, triklinen Säulen krystallisirt (HESS).

Methylbenzoylnitranilid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.N(CH_3).C_6H_4(NO_2)$. a. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus Methyl-m-Nitranilin und Benzoylchlorid (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 778). — Tafeln. Schmelzp.: 104—105°.

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Beim Nitriren von Methylbenzoylanilid (HESS, *B.* 5, 686). Aus Methyl-p-Nitranilin und Benzoylchlorid (MELDOLA, SALMON). — Dicke, braune Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 111—112°.

Aethylbenzoylanilid $C_{15}H_{15}NO = C_7H_5O.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Diäthylanilin und Benzoylchlorid bei 200° (O. HESS, *B.* 18, 687). — Grofse Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 260° bei 620 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Aethylbenzoyl-p-Nitranilid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_7H_5O.N(C_2H_5).C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Aethyl-p-Nitranilin und Benzoylchlorid (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 779). — Lange, flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Diphenylbenzamid $C_{19}H_{15}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylamin und Benzoylchlorid (HOFMANN, *A.* 132, 166). Beim Erhitzen von Benzenylisodiphenylamin mit schwacher Salzsäure auf 180° (BERNTHSEN, *A.* 192, 13). $C_6H_5.C(NH)(C_6H_5)_2 + H_2O = C_7H_5O.N(C_6H_5)_2 + NH_3$. Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in eine erwärmte Lösung von Diphenylcarbamidchlorid $N(C_6H_5)_2.COCl$ in Benzol (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2119). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176,5—177° (BERNTHSEN); 180° (CLAUS, *B.* 14, 2368). Wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser. Wird von PCl_5 erst bei 140° angegriffen, unter Bildung von Dichlordiphenylbenzamid $(C_6H_4Cl)_2.N.C_7H_5O$. Lässt man PCl_5 und Diphenylbenzamid, in $CHCl_3$ gelöst, auf einander wirken, so scheiden sich gelbe Krystalle eines sehr unbeständigen Additionsproduktes $C_{19}H_{15}NO.5\,PCl_5$ (?) aus, das durch Wasser heftig zerlegt wird (CLAUS, *B.* 14, 2369; 15, 1287). Diphenylbenzamid liefert, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, die Base $C_{19}H_{13}N$.

Dichlordiphenylbenzamid $C_{19}H_{13}Cl_2NO = C_7H_5O.N(C_6H_4Cl)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine erwärmte Lösung von Diphenylbenzamid in $CHCl_3$ (CLAUS, SCHAARE, *B.* 15, 1285). Beim Erwärmen von Diphenylbenzamid mit überschüssigem PCl_5 auf 140° (CLAUS, *B.* 14, 2368; 15, 1285). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Wird durch Kochen mit wässerigen Alkalien nicht verändert. Wird von alkoholischem Kali bei 160° zerlegt in Benzoësäure und Dichlordiphenylamin $NH(C_6H_4Cl)_2$ (Schmelzp.: 80°).

Dibromdiphenylbenzamid $C_{19}H_{13}Br_2NO = C_7H_5O.N(C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Diphenylbenzamid mit (2 Mol.) Brom (LELLMANN, *B.* 15, 830). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von alkoholischem Kali in Benzoësäure und Dibromdiphenylamin zerlegt.

Nitrosodiphenylbenzamid $C_{19}H_{14}N_2O_2 = C_7H_5O.N(C_6H_5).C_6H_4.NO$. Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (BRIDGE, *A.* 277, 103).

p-Nitrodiphenylbenzamid $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_6H_5)C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Diphenylbenzamid und koncentrirter Salpetersäure, in der Kälte (HOFMANN, *A.* 132, 166). — *D.* In eine abgekühlte Lösung von 10 g Diphenylbenzamid in 100 g Eisessig lässt man 50 g rauchende Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) tropfen und fällt, nach einiger Zeit, mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (LELLMANN, *B.* 15, 826). — Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 129° (L.). Schwer löslich in Ligroïn, leichter in Alkohol und Eisessig, zerfliefslich in Benzol.

Dinitrodiphenylbenzamide $C_{19}H_{13}N_3O_5 = C_7H_5O.N(C_6H_4.NO_2)_2$. a. ***o-Dinitrodiphenylbenzamid.*** *B.* Entsteht, neben gleich viel der p-Verbindung, beim Eintragen von Diphenylbenzamid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (LELLMANN, *B.* 15, 827; vgl. HOFMANN, *A.* 132, 166). Kaltes Benzol entzieht dem Gemenge die o-Verbindung. — Wurde bis jetzt nicht rein erhalten.

b. ***p-Dinitrodiphenylbenzamid.*** *B.* und *D.* Siehe die o-Verbindung (LELLMANN). — Monokline, gelbe Krystalle (aus heifsem Benzol). Schmelzp.: 224°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol.

Benzoyltoluid $C_{14}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Toluid.*** *B.* Aus o-Toluidin und Benzoylchlorid (BRÜCKNER, *A.* 205, 130). — Nadeln. Schmelzp.: 142—143°; 131° (GUDEMAN, *B.* 21, 2553). Wird von $KMnO_4$ zu Benzoylaminobenzoësäure oxydirt.

Benzoyltoluidimidchlorid $C_{14}H_{12}ClN = C_6H_5.CCl:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-o-Toluid und PCl_5 (JUST, *B.* 19, 982). — Krystallisirt schwer. Verhält sich ganz wie das isomere p-Derivat.

b. ***m-Toluid.*** Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125° (JUST, *B.* 19, 983). Giebt mit PCl_5 das Imidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_7H_7$.

c. ***p-Toluid.*** *B.* Aus p-Toluidin und Benzoylchlorid (JAILLARD, *Z.* 1865, 400; HÜBNER, *A.* 208, 310). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 158° (WALLACH, *A.* 214, 217).

Siedep.: 232° (J.). Leicht löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation Benzoylaminobenzoësäure.

Nitroso-p-Benzoyltoluid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N(NO).C_7H_5O$. *B.* Man gießt eine, mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzte, Lösung von p-Diazotoluolchlorid (dargestellt aus 10,7 g p-Toluidin) bei 0° in 100 g Natronlauge (von 20%) und schüttelt die Lösung mit 14 g Benzoylchlorid (PECHMANN, FROBENIUS, *B.* 27, 652). — Nädelchen (aus verdünntem Aceton). Verpufft bei 74—75°. Löst sich in ca. 40 Thln. Eisessig. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Reduktionsmittel erzeugen Benzoyltoluid.

Benzoyltoluidimidchlorid $C_{14}H_{12}ClN = C_6H_5.CCl:N.C_7H_7$. *B.* Aus p-Benzoyltoluid und PCl_5, wie bei Benzanilidimidchlorid (JUST, *B.* 19, 980). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52°.

Benzoyl-3,4,6-Trichlortoluid (2) $C_{14}H_{10}Cl_3NO = C_7H_5O.NH(C_6HCl_3.CH_3)$. *B.* Aus Benzoylchlorid und 3,4,6-Trichlor-o-Toluidin (SCHULTZ, *A.* 187, 279). — Nadeln. Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Benzoyl-3-Brom-4-Toluid $C_{14}H_{12}BrNO = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br.CH_3$. Schmelzpunkt: 148,5° (PINNOW, *B.* 24, 4170). Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn.

Benzoylnitrotoluid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH[C_6H_3(NO_2).CH_3]$. a. ***6-Nitro-o-Toluid.*** *B.* Aus 6-Nitro-o-Toluidin und Benzoylchlorid (CUNERTH, *A.* 172, 224). — Gelbliche, kurze Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (C.); 167—167,5° (BERNTHSEN, *B.* 15, 3018). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol (ULLMANN, *B.* 17, 1959).

b. ***5-Nitro-m-Toluid.*** Schmelzp.: 177° (STÄDEL, *A.* 217, 200).

c. ***2-Nitro-p-Toluid.*** Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 172° (BELL, *B.* 7, 1504; BERNTHSEN, B. 15, 3017); 168° (CUNERTH, *A.* 172, 228). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

d. ***3-Nitro-p-Toluid.*** *B.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Eintragen von Benzoyl-p-Toluid in sehr kalte, rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 208, 311). Beim Krystallisiren des Produktes aus kalihaltigem Alkohol bleibt die Dinitroverbindung gelöst. — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Eisessig und in siedendem Alkohol.

Benzoyldinitrotoluid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. a. ***3,5-Dinitro-p-Toluid.*** *B.* Beim Eintragen von Benz-p-Toluid in kalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÜBNER, *A.* 222, 73; vgl. *A.* 208, 312). — Dünne, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig und in verdünnter, kochender Sodalösung, und noch leichter in alkalihaltigem Alkohol.

b. Durch Eintragen von ***Benzoyl-2-Nitro-p-Toluid*** in kalte, rauchende Salpetersäure (CUNERTH, *A.* 172, 229). — Flache, rhombische Säulen. Schmelzp.: 203°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Benzoylphenyltoluid $C_{20}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$. *B.* Aus Phenyltoluidin und Benzoylchlorid (HOFMANN, *A.* 132, 293). — Krystalle. Geht beim Uebergießen mit gewöhnlicher, starker Salpetersäure in das **Dinitroderivat** $C_7H_5O.N(C_6H_4.NO_2)(C_7H_6.NO_2)$ über, das aus Alkohol in kleinen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Durch alkoholisches Natron wird dasselbe in Benzoësäure und Dinitrophenyltoluidin gespalten.

Benzoylditoluid $C_{21}H_{19}NO = C_7H_5O.N(CH_3.C_6H_4)_2$. *B.* Aus Ditolylamin und $C_7H_5O.Cl$ (GERBER, *B.* 6, 446). — Trikline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 541). Schmelzpunkt: 125°.

Benzoyl-2-Nitro-p-Ditoluid $C_{21}H_{18}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_6H_4.CH_3).C_6H_3(NO_2).CH_3$. *D.* In eine Lösung von 3 g Benzoyl-p-Ditoluid in 40 g Eisessig lässt man, unter Abkühlung, ein Gemisch von 20 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) und dem gleichen Volumen Eisessig eintropfen und fällt, nach einiger Zeit, mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (LELLMANN, *B.* 15, 831). — Strahlig vereinte, gelbe Prismen. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Zinn und Salzsäure in das Amidin $C_{21}H_{18}N_2$ übergeführt.

Benzoyl-p-Dinitro-p-Ditoluid $C_{21}H_{17}N_3O_5 = C_7H_5O.N[C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Beim Auflösen von Benzoyl-p-Ditoluid in rauchender Salpetersäure (LELLMANN).

Benzoylbenzylamin $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von syn-Benzaldoxim-N-Benzyläther, gelöst in trockenem Benzol, mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid oder $POCl_3$ (BECKMANN, *B.* 23, 3332; 26, 2273). Aus Benzoylchlorid und Benzylamin (B.). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 105—106°. Jodwasserstoff spaltet bei 175° Ammoniak ab, Salzsäure spaltet bei 175° Benzylamin ab.

Benzoylnitrobenzylamin $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzpunkt: 110° (GABRIEL, JANSEN, *B.* 23, 2809).

b. p-Nitroderivat. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156° (HAFNER, *B.* 23, 339).

Benzoylbenzylanilid $C_{20}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$. *B.* Aus Benzylanilin und Benzoylchlorid (FLEISCHER, *A.* 138, 229). — Sechsseitige, monokline Säulen. Schmelzpunkt: 104°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Benzoylnitrobenzylanilid $C_{20}H_{16}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus Phenyl-o-Nitrobenzylamin und Benzoësäureanhydrid bei 120° (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1608). Man löst das Produkt in $CHCl_3$ und schüttelt die Lösung mit Natron, verdunstet dann die Chloroformlösung und behandelt den Rückstand mit Alkohol. — Krystalle. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Alkohol, Aether und Eisessig; schwer in Ligroïn.

b. ***p-Nitroderivat.*** Lange, flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 194° (MELDOLA, SALMON, *Soc.* 53, 780).

Benzoylbenzyl-p-Toluidin $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.CO.N(CH_2.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 87—88°; Siedep.: 275—285° bei 20 mm (RABAUT, *Bl.* [3] 6, 139).

Benzoylaminoäthylbenzol $C_{15}H_{15}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_4.C_2H_5$. a. ***o-Derivat.*** Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 147° (NORDMANN, *B.* 17, 2802).

b. ***p-Derivat.*** Breite, lange Nadeln. Schmelzp.: 151° (NORDMANN, *B.* 17, 2802). In Alkohol etwas weniger löslich als das o-Derivat.

1²-Benzoylaminoäthylphen $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.C_7H_5O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114° (BISCHLER, NAPIERALSKI, *B.* 26, 1907); 116° (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2167). Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit P_2O_5, bei 250°, α-Phenyldihydroisochinolin $C_{15}H_{13}N$.

Benzoyl-m-Xylid $C_{15}H_{15}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. a. ***α-1,3-4-Benzoylxylid.*** *B.* Aus 1,3-4-Xylidin und Benzoylchlorid (HÜBNER, *A.* 208, 319). — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in starkem Alkohol. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht daraus das **Nitroderivat** $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$, das aus Alkohol in kurzen, derben Nadeln krystallisirt, bei 184,5° schmilzt und von Zinn und Eisessig in Benzenylxylenamidin $C_7H_5.N_2H(C_8H_8)$ übergeführt wird. Dieses Nitroderivat ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol (HÜBNER).

Benzoylbenzyl-m-Xylid $C_{22}H_{21}NO = C_6H_5.CH_2.N(C_7H_5O).C_6H_3(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 85—86°; Siedep.: 240—245° bei 10 mm (JABLIN, *Bl.* [3] 7, 51). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***β-Benzoylxylid.*** *B.* Aus käuflichem Xylidin und Benzoylchlorid (HÜBNER, *A.* 208, 322). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Giebt beim Nitriren **Benzoylnitroxylid** $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$, das in Nadeln krystallisirt, bei 178° schmilzt und durch Reduktion in ein Amidin $C_{15}H_{14}N_2$ übergeht.

c. ***1,4-2-Benzoyl-p-Xylid*** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH.C_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 140° (PFLUG, *A.* 255, 169).

d. ***Benzoyltolubenzylamin (Benzoylxylylamin)*** $C_{15}H_{15}NO = CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.C_7H_5O$. 1. o-Tolubenzylaminderivat. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 88° (KRÖBER, *B.* 23, 1027).

2. m-Tolubenzylaminderivat. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (BRÖMME, *B.* 21, 2704). Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol.

3. p-Tolubenzylaminderivat. Centimeterlange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 125° (KRÖBER, *B.* 23, 1031). Leicht löslich in Aether.

e. ***1¹-Benzoyl-1¹-Phenyläthylamin*** $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CH(CH_3).NH.C_7H_5O$. Nädelchen. Schmelzp.: 120° (KANN, TAFEL, *B.* 27, 2308).

Amide $C_{16}H_{17}NO$. a. ***p-Benzoylaminopropylbenzol*** $C_3H_7.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. Glasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (LOUIS, *B.* 16, 108). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***Benzoylphenylpropylamin*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$. Krystallkrusten. Schmelzp.: 57—58° (SENFTER, TAFEL, *B.* 27, 2310). Leicht löslich in Alkohol.

c. ***p-Benzoylaminoisopropylbenzol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus p-Aminoisopropylbenzol (Siedep.: 216—218°) und Benzoylchlorid (LOUIS, *B.* 16, 113). — Glasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Fängt bei 104° an zu sintern und schmilzt bei 114—115°. Reichlich löslich in warmem Alkohol und Aether.

d. ***Benzoylcumidid*** $C_7H_5O.NH.C_9H_{11}$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167° (GUDEMAN, *B.* 21, 2553).

Benzoylnitrocumidid $C_7H_5O.NH.C_6H_3(NO_2).C_3H_7$. *B.* Aus Nitrocumidin (aus Dinitrocumol) und Benzoylchlorid (CAHOURS, *J.* 1847 48, 663). — Nadeln (aus Alkohol).

e. ***Benzoylxylobenzylamin*** $C_7H_5O.NH.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (HINRICHSEN, *B.* 22, 122). Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol u. s. w.

f. ***Benzoylmesidid*** $C_7H_5O.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 204° (SCHACK, *B.* 10, 1711). — Liefert, beim Nitriren, neben einem bei 300° schmelzenden Trinitroderivat, das Mononitroderivat $C_7H_5O.NH[C_6H(NO_2)(CH_3)_3]$. Dieses bildet farblose Krystalle; Schmelzp.: 168,5°.

g. ω-***Mesitylbenzamid*** $C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (LANDAU, *B.* 25, 3014). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Amide $C_{17}H_{19}NO$. a. ***Benzoylcarvakrylamin*** $C_7H_5O.NH.C_{10}H_{13}$. Flache, glänzende Rhomben (aus Benzol). Schmelzp.: 102° (LLOYD, *B.* 20, 1263). Löslich in Aether und Benzol, leicht in heifsem Alkohol.

b. ***Benzoylisocymidid*** $C_{10}H_{13}.NH.C_7H_5O$. Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (KELBE, WARTH, *A.* 221, 167). Schwer löslich in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Wird von verdünnter HNO_3 zu Benzoylaminotoluylsäure oxydirt.

Benzoylnitroisocymidid $C_{17}H_{18}N_2O_3 = C_{10}H_{12}(NO_2).NH.C_7H_5O$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylisocymidid in kalte, rauchende Salpetersäure (KELBE, WARTH). — Feine, gelbliche, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

c. ***Benzoylcumylamin*** $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH.C_7H_5O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 93° (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 932). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

Benzoylaminoisoamylbenzol $C_{18}H_{21}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_4.C_5H_{11}$. *D.* Aus Aminoisoamylbenzol (aus Anilinchlorzink und Isoamylalkohol bereitet) und Benzoylchlorid (CALM, *B.* 15, 1645). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 148,5° (LLOYD, *B.* 20, 1259). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzoylbutyltoluid $C_{18}H_{21}NO = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).NH.C_7H_5O$. a. Derivat des 3-Isobutyl-o-Toluidins. Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 141—142° (EFFRONT, *B.* 17, 2340).

b. Derivat des 5-Pseudobutyl-o-Toluidins. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168° (EFFRONT, *B.* 17, 2322). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Benzoylaminooktylbenzol $C_{21}H_{27}NO = C_8H_{17}.C_6H_4.NH.C_7H_5O$. a. ***Derivat mit Normaloktyl.*** Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 117,6° (BERAN, *B.* 18, 136). Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

b. ***Derivat mit sekundärem Oktyl.*** Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109° (BERAN, *B.* 18, 142). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

Benzoylaminooktyltoluol $C_{22}H_{29}NO = C_8H_{17}.C_6H_3(CH_3).NH.C_7H_5O$. Grofse, glänzende Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 117° (BERAN, *B.* 18, 147). Leicht löslich in warmem Alkohol.

Benzoylaminostyrol $C_{15}H_{13}NO$. a. ***m-Derivat*** $NH(C_7H_5O).C_6H_4.CH:CH_2$. Schmelzp.: 90—91° (KOMPPA, *B.* 26 [2] 677).

b. ***1¹-Derivat*** $C_6H_5.CH:CH.NH.C_7H_5O$. Schmelzp.: 161° (KOMPPA).

Styrylbenzamid $C_{16}H_{15}NO = C_7H_5O.NH.CH_2.CH:CH.C_6H_5$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (POSNER, *B.* 26, 1860).

Benzoyl-β-Tetrahydronaphtalid $C_7H_5O.NH.C_{10}H_{11}$ s. S. 588.

Benzoyl-m-Amino-βγ-Dimethylinden $C_{18}H_{17}NO = C_6H_5.CO.NH.C_{11}H_{11}$. Krystallwarzen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 198° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1885).

Benzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_{10}H_7$. a. α-***Derivat.*** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (EBELL, *A.* 208, 324); 161—162° (KÜHN, *B.* 18, 1477); 159—160° (HOFMANN, *B.* 20, 1798). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol (WORMS, *B.* 15, 1814). Liefert, beim Erhitzen mit Schwefel, die Verbindung $C_{10}H_6(NS).C.C_6H_5$.

α-Benzoylnaphtalidimidchlorid $C_{17}H_{12}ClN = C_6H_5.CCl:N.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Benzoylnaphtalid und PCl_5 wie bei Benzanilidimidchlorid (S. 1162) (JUST, *B.* 19, 984). — Schmelzpunkt: 60°. In kaltem Ligroïn leichter löslich als das isomere β-Derivat.

Benzoylnitronaphtalid $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *B.* Benzoyl-α-Naphtalid giebt beim Nitriren zwei Mononitroderivate, die sich durch Alkohol trennen lassen (EBELL). — *D.* Man tröpfelt eine gesättigte, eisessigsaure Lösung von 3 g α-Benzoylnaphtalid in ein Gemisch von 1 Vol. (10 g) rauchender Salpetersäure und 8 Vol. Eisessig. Hierbei

scheidet sich das 4-Derivat aus. Das Filtrat, in das dreifache Volumen kalten Wassers gegossen, scheidet das 2-Derivat ab, das man in verdünntem Alkohol löst und durch H_2O fällt (WORMS, *B.* 15, 1815).

a. 2-Nitroderivat. *B.* Siehe oben (EBELL). Aus 2-Nitro-α-Naphtylamin und Benzoylchlorid (LELLMANN, *B.* 17, 111). — Gelbliche, sehr glänzende Prismen. Schmelzp.: 174,5°. In Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig viel leichter löslich als das α-Derivat. Giebt, mit Zinn und Salzsäure, Benzenylnaphtylenamidin $C_{10}H_6.N_2H.C.C_6H_5$.

b. 4-Nitroderivat. Langgestreckte Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$.

Benzoyl-2,4-Dinitro-α-Naphtalid $C_{17}H_{11}N_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Beim Nitriren von Benzoyl-α-Naphtalid mit starker Salpetersäure (EBELL, *A.* 208, 329). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether. Geht, beim Umkrystallisiren aus Eisessig, in Acetdinitronaphtalid über.

α-Methylbenzoylnaphtalid $C_{18}H_{18}NO = C_7H_5O.N(CH_3).C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Dimethylnaphtalidin und Benzoylchlorid bei 170—190° (O. HESS, *B.* 18, 687). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Aether, Aceton, CS_2 und in heifsem Alkohol.

Phenylbenzoylnaphtalid $C_{23}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(C_{10}H_7)$. *B.* Aus α-Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid (STREIFF, *A.* 209, 154). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***β-Derivat*** (COSINER, *B.* 14, 59). Lange Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 157° (KLOPSCH, *B.* 18, 1585). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol.

β-Benzoylnaphtalidimidchlorid $C_{17}H_{12}ClN = C_6H_5.CCl:N.C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Benzoylnaphtalid und PCl_5 (JUST, *B.* 19, 983). — Grofse Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroïn.

β-Methylbenzoylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_7H_5O.N(CH_3).C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Dimethylnaphtylamin und Benzoylchlorid bei 170—190° (O. HESS, *B.* 18, 680). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Aether, Aceton, CS_2 und in heifsem Alkohol.

β-Phenylbenzoylnaphtalid $C_{23}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5).C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid (STREIFF, *A.* 209, 158). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 136° (ST.); 147—148° (CLAUS, RICHTER, *B.* 17, 1591). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit PCl_5, schon bei 50°, Phenylbenzoylchlornaphtalid $C_7H_5O.N(C_6H_5).C_{10}H_6Cl$ und mit P_2O_5 (oder $ZnCl_2$) Phenylbenznaphtakridin $C_{23}H_{15}N$.

Tolylbenzoyl-β-Naphtalid $C_{24}H_{19}NO = C_7H_5O.N(C_{10}H_7)(C_7H_7)$. a. o-Verbindung. *B.* Aus o-Tolyl-β-Naphtylamin und Benzoylchlorid (E. FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2083). — Drusenförmig vereinigte Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Erheblich löslich in kaltem Weingeist, wenig in Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

b. p-Verbindung. Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 139° (E. FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2080). Wenig löslich in kaltem Alkohol und heifsem Aether, leicht in Benzol und heifsem Alkohol.

β-Phenylbenzoylchlornaphtalid $C_{23}H_{16}ClNO = C_7H_5O.N(C_{10}H_6Cl).C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylbenzoyl-β-Naphtalid mit 1 Mol. PCl_5, in Gegenwart von $CHCl_3$ (CLAUS, RICHTER, *B.* 17, 1591). — Nadeln. Schmelzp.: 152°.

β-Benzoyldinaphtylamin $C_{27}H_{19}NO = C_7H_5O.N(C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus β-Dinaphtylamin und Benzoylchlorid (CLAUS, RICHTER, *B.* 17, 1593; RIS, *B.* 17, 2030). — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Wenig löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in heifsem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Eisessig oder Benzol. Liefert mit PCl_5 Benzoyldichlordinaphtylamin und mit $ZnCl_2$ (oder P_2O_5) Phenylnaphtakridin $C_{27}H_{17}N$.

β-Benzoyldichlordinaphtylamin $C_{27}H_{17}Cl_2NO = C_7H_5O.N(C_{10}H_6Cl)_2$. *B.* Aus β-Benzoyldinaphtylamin und (2 Mol.) PCl_5 (CLAUS, RICHTER, *B.* 17, 1593). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 203°. Liefert mit Kali Benzoësäure.

Benzoyl-o-Nitrodinaphtylamin $C_{27}H_{18}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_{10}H_7).C_{10}H_6(NO_2)$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von β-Benzoyldinaphtylamin mit konc. Salpetersäure (RIS, *B.* 20, 2625). — Krystallisirt aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6, in gelben, durchsichtigen Prismen, die bei 95° schmelzen, unter Verlust des Benzols. Die benzolfreie Substanz schmilzt bei 168°. Leicht löslich in warmem Benzol, beträchtlich weniger in Weingeist. Wird von Sn und HCl in eine Anhydroverbindung $C_7H_5.N_2(C_{10}H_7).C_{10}H_6$ reducirt.

Benzoyl-p-Aminobiphenyl $C_{19}H_{15}NO = C_{12}H_9.NH.C_7H_5O$. Schmelzp.: 226° (HÜBNER, *A.* 209, 346); 230° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1968). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Eisessig.

Benzoylnitro-p-Aminobiphenyl $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_{12}H_8(NO_2).NH.C_7H_5O$. *B.* Man versetzt eine auf 70° erwärmte Lösung von 1 Thl. Benzoyl-p-Aminobiphenyl in 40 Thln. Eisessig mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist (HÜBNER, *A.* 209, 346). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Eisessig, eine Amidinbase $C_6H_5.C.N_2H.C_{12}H_8$, die aus Alkohol in dünnen Blättchen krystallisirt und bei 197—198° schmilzt.

Benzoyldinitro-p-Aminobiphenyl $C_{19}H_{13}N_3O_5 = C_{12}H_7(NO_2)_2.NH.C_7H_5O$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Benzoyl-p-Aminobiphenyl mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 209, 346). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 206°.

Benzoylaminoacenaphten $C_{19}H_{15}NO = C_{12}H_9.NH.C_7H_5O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (QUINCKE, *B.* 21, 1458).

Benzoylaminodiphenylmethan $C_{20}H_{17}NO = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH.C_7H_5O$. Glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 116° (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2786).

Benzoylaminodiphenyläthan $C_{21}H_{19}NO = C_7H_5O.NH.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178° (LEUCKART, JANSSEN, *B.* 22, 1412).

Benzoyl-o-Benzylbenzylamin $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_7H_5O$ s. S. 637.

Benzoylaminochrysen $C_{25}H_{17}NO = C_{18}H_{11}.NH.C_7H_5O$. Gelbbraun. Schmelzp.: 248° (ABEGG, *B.* 24, 950). Mäfsig löslich in kaltem Benzol.

Benzoylderivate von Polyaminen.

Aethylendibenzamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Aethylendiamin (HOFMANN, *B.* 5, 246; 21, 2334). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 249° (KRAUT, Y. SCHWARTZ, *A.* 223, 43). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 17° 0,074 Thle. und bei 22° 0,076 Thle. (K., SCHW.). Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder im Salzsäurestrome, in Benzoësäure und Aethylenbenzenyldiamin $C_9H_{10}N_2$. Zerfällt nicht durch Erhitzen mit Wasser, wohl aber beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Aethylendiamin und Benzoësäure.

Benzoyläthylenphenyldiamin $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C_7H_5O\\N(C_6H_5).C_7H_5O\end{matrix}\right.$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143,5° (NEWMAN, *B.* 24, 2193). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Aethylendibenzoylanilid $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4(N.C_6H_5,C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Aethylendianilid und Benzoylchlorid (GRÉTILLAT, *J.* 1873, 698). — Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylen-Bis-o-Nitrophenylbenzamid $C_{28}H_{22}N_4O_6 = C_2H_4[N(C_6H_4.NO_2).C_7H_5O]_2$. *B.* Aus $C_2H_4[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$ und Benzoylchlorid (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 198). — Pulver (aus Benzol). Schmelzp.: 218—220°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Dibenzoyläthylentolyldiamin $C_{23}H_{22}N_2O_2 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C_7H_5O\\N(C_6H_4.CH_3).C_7H_5O\end{matrix}\right.$.

a. o-Tolylderivat. Nadeln. Schmelzp.: 164,5° (NEWMAN, *B.* 24, 2195).

b. p-Tolylderivat. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161° (NEWMAN, *B.* 24, 2197). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn und CS_2.

Dibenzoyläthylendi-β-Naphtyldiamin $C_{36}H_{28}N_2O_2 = C_2H_4[N(C_{10}H_7).CO.C_6H_5]_2$. Glänzende Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 202—203° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3270). Schwer löslich in heifsem Aceton, sehr schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Alkohol, Aether und kaltem CS_2.

Dibenzoyldiäthylendiamin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = (C_2H_4)_2(N.C_7H_5O)_2$. Rhomben (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 191° (HOFMANN, *B.* 23, 3301).

Tetrabenzoyltriäthylentetramin $C_{34}H_{34}N_4O_4 = C_2H_4[NH(C_7H_5O).C_2H_4.NH.C_7H_5O]_2$. Kleine Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 228—229° (HOFMANN, *B.* 23, 3717). Kaum löslich in Weingeist.

Dibenzoylpropylendiamin $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_3H_6(NH.C_7H_5O)_2$. Krystallkörner (aus Benzol). Schmelzp.: 192—193° (STRACHE, *B.* 21, 2360). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, sehr leicht in Alkohol.

Dibenzoylpropylendiphenyldiamin $C_{29}H_{26}N_2O_2 = C_6H_5.N(C_7H_5O).CH(CH_3).CH_2.N(C_6H_5).C_7H_5O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 136—137° (TRAPESONZJANZ, *B.*

25, 3273). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Dibenzoylpropylendi-p-Tolyldiamin $C_{31}H_{30}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N(C_7H_5O).CH(CH_3).CH_2.N(C_7H_5O).C_6H_4.CH_3$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 151—152° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3277).

Dibenzoyltrimethylendiamin $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_3H_6(NH.C_7H_5O)_2$. Krystallinisches Pulver (aus Benzol). Schmelzp.: 147—148° (STRACHE, *B.* 21, 2365). Etwas löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol und $CHCl_3$.

Dibenzoyltrimethylenphenyldiamin $C_{23}H_{22}N_2O_2 = NH(C_7H_5O).C_3H_6.N(C_6H_5).C_7H_5O$. *B.* Aus bernsteinsaurem Trimethylenphenyldiamin $NH_2.C_3H_6.NH.C_6H_5$, Benzoylchlorid und Natronlauge (BALBIANO, *G.* 19, 691). — Blättchen. Schmelzp.: 96,5—97,5°.

Dibenzoyltetramethylendiamin $C_{18}H_{20}N_2O_2 = NH(C_7H_5O)[CH_2]_4NH.C_7H_5O$. *B.* Wie Dibenzoylpentamethylendiamin (UDRANSZKY, BAUMANN, *H.* 13, 574). — Nadeln. Schmelzpunkt: 176—177°.

Dibenzoyl-s-Dimethyläthylendiphenyldiamin $C_{30}H_{28}N_2O_2 = [—CH(CH_3).N(C_6H_5).CO.C_6H_5]_2$. Krystallkörner (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 243—244° (TRAPESONZJANZ, *B.* 25, 3281). Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroïn.

Dibenzoylpentamethylendiamin $C_{19}H_{22}N_2O_2 = C_5H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Pentamethylendiamin, Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) (UDRANSZKY, BAUMANN, *H.* 13, 567). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 129,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, schwerer in Aether. Wird durch Aufkochen mit verd. Säuren oder Alkalien nicht verändert.

Dibenzoyldiaminoäthylen $C_{16}H_{14}N_2O_2 = NH(C_7H_5O).CH:CH.NH.C_7H_5O$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben sehr wenig des β-Derivates, beim Behandeln bei 0° von Glyoxalin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* 273, 352). — Monokline (HAUSHOFER, *A.* 273, 352) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202—203°. Fast ununlöslich in Aether und Ligroïn.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Findet sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des α-Derivates (BAMBERGER, BERLÉ). Entsteht beim Erhitzen des α-Derivates mit Eisessig auf 100°. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 280—290°. Schwerer löslich als das α-Derivat. Fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton.

Hexamethylentetraminbenzoylchlorid $C_6H_{12}N_4.C_7H_5OCl$. *B.* Aus getrocknetem Hexamethylentetramin, gelöst in siedendem Benzol, und Benzoylchlorid (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 1). — Amorph. Unlöslich in Aether und Benzol; etwas löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, in der Hitze, in die Komponenten. Wasser scheidet Benzoësäure ab.

Benzoylirte (Carbon-) Säureamide. **Formylbenzoyl-p-Toluid** $C_{15}H_{13}NO_2 = CHO.N(C_6H_4,CH_3).C_7H_5O$. *B.* Beim Kochen von p-Tolylisocyanid mit Benzoylchlorid (SMITH, *Am.* 16, 383). — Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 111—113°.

Acetylbenzamid $C_9H_9NO_2 = C_2H_3O.NH.C_7H_5O$. *B.* Beim Kochen von Benziminoisobutyläther mit Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 9). Aus 5 Thln. Benzonitril und 3 Thln. Eisessig bei 220° (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 6). — Krystalle. Schmelzp.: 115° (C., D.); 120° (PINNER, *B.* 25, 1436). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylbenzylbenzamid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.N(COCH_3).CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von syn-Benzaldoxim-N-Benzyläther mit Essigsäureanhydrid (BECKMANN, *B.* 26, 2279). — Krystalle. Beim Erhitzen entsteht ein blauer Farbstoff.

Dibenzamid $C_{14}H_{11}NO_2 = NH(C_7H_5O)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf, mit Aether befeuchtetes, Kaliumamid. Daneben entsteht Benzamid, das sich durch seine gröfsere Löslichkeit im Wasser vom Dibenzamid trennen lässt (BAUMERT, LANDOLT, *A.* 111, 5). Entsteht, neben Benzamid und Tribenzamid, bei eintägigem Stehen von 10 g Benzoylchlorid mit 15 g festem $(NH_4)HCO_3$ (JAFFÉ, *B.* 25, 3120). Aus Benzonitril, Schwefelsäure und P_2O_5 (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 975). Beim Auflösen von 10 g Benzonitril in 7 g rauchender Schwefelsäure, unter Abkühlen und Fällen der Masse, nach 24 Stunden mit Wasser (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 764; GUMPERT, *J. pr.* [2] 30, 87). Beim Erhitzen von (30 g) Benzonitril mit (16 g) Benzoylchlorid und (16 g) $AlCl_3$ und Eintragen des Produktes in Wasser (KRAFFT, *B.* 23, 2389). Man wäscht den Niederschlag, löst ihn in kalter Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung durch Salzsäure. Lophin zerfällt, beim Erwärmen mit Eisessig und CrO_3, glatt in Benzamid und Dibenzamid (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708). $C_{21}H_{16}N_2 + O_2 + H_2O = C_7H_5O.NH_2 + NH(C_7H_5O)_2$. Entsteht, neben Dibenzenylazoxim und dem Dichlorid $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ (s. α-Benzildioxim), beim Eintragen von α-Benzildioxim

in eine siedende Lösung von PCl_5 in $POCl_3$ (GÜNTHER, *A.* 252, 65). Benzoylbenzamidin $C_6H_5.C(NH).NH.C_7H_5O$ zerfällt, beim Erwärmen mit verd. HCl, in NH_3 und Dibenzamid (PINNER, *B.* 22, 1606). — *D.* In ein Gemisch von 7 Thln. Vitriolöl und 4 Thln. P_2O_5 werden allmählich 7 Thle. Benzonitril eingetragen, die Masse durchgeschüttelt und nach einigen Stunden mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Nadeln krystallisirt man aus schwachem Alkohol um (F., T.). — Rhombische Krystalle (aus Benzol, Chloroform). Schmelzp.: 148°. 10000 Thle. Wasser von 15° lösen 12 Thle. (B., L.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge und auch schon beim Erwärmen mit NH_3 (PINNER, *B.* 22, 1607) oder mit Wasser auf 150° (KRAEFT), zunächst in Benzamid und Benzoësäure. Einbasische Säure (B., S.). — $Na.N(C_7H_5O)_2$. Glänzende mikroskopische Täfelchen. Schmilzt bei 150° und erstarrt wieder bei 230° (CURTIUS, *B.* 23, 3039). Löslich in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag: $AgN(C_7H_5O)_2$.

Jodid $C_{14}H_{11}NO_2.J_2$ (?). *B.* Aus Dibenzamidnatrium mit Jod, in Gegenwart von Aether (CURTIUS, *B.* 23, 3040). — Zolllange, dunkelgrüne Prismen. Schmelzp.: 118—120°. Leicht löslich in siedendem $CHCl_3$, schwerer in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol, in $C_{14}H_{11}NO_2$ und J_2.

Hydrat des Dibenzamids (?) $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Benzamid im Salzsäuregase auf 130° (SCHÄFER, *A.* 169, 111). Aus der Lösung des Produktes in heifsem Wasser krystallisirt erst Benzoësäure, dann Benzamid, zuletzt Dibenzamidhydrat. — Blätter. Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Verliert beim Erhitzen kein Wasser, sondern entwickelt Benzoësäure. Zerfällt mit kohlensauren Alkalien in Benzoësäure und Ammoniak. Dieses vermeintliche Dibenzamidhydrat ist augenscheinlich Ammoniakdibenzoat. $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O = NH_4.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$.

Dibenzoylanilid $C_{20}H_{15}NO_2 = (C_7H_5O)_2N(C_6H_5)$. *B.* Aus Benzanilid und Benzoylchlorid bei 160—180° (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 501). Beim Erhitzen von 14 g Phenylsenföl mit 27 g Benzoësäureanhydrid auf 230° (KAY, *B.* 26, 2852) oder mit (2 Mol.) Benzoësäure auf 130—150° (LOSANITSCH, *B.* 6, 176). $C_6H_5.N.CS + 2C_7H_6O_2 = C_6H_5.N(C_7H_5O)_2 + CO_2 + H_2S$. Bei 5—6 stündigem Erhitzen, im Oelbade auf 200—210°, von 20 g Benzanilid mit 13 g Benzoylchlorid (K., *B.* 26, 2855). Bei 24 stündigem Erhitzen von α-Tribenzhydroxylamin, im Rohr, auf 180° (STEINER, *A.* 178, 235). $N(C_7H_5O)_3O = (C_7H_5O)_2N.C_6H_5 + CO_2$. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 155° (L.); 161° (ST.; KAY). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser.

Nach HIGGIN (*Soc.* 41, 133) schmilzt das Produkt aus Benzanilid und Benzoylchlorid bei 136° und jenes aus Phenylsenföl und Benzoësäure bei 160°. Beide werden durch Erhitzen mit verdünnter HCl auf 120° in Anilin und Benzoësäure gespalten.

Benzyldibenzamid $C_{21}H_{17}NO_2 = (C_6H_5.CO)_2N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylbenzamid und Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2275). Schmelzp.: 107—108°. Unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen entsteht ein blaues Oel.

Tribenzamid $C_{21}H_{15}NO_3 = (C_6H_5.CO)_3N$. *B.* Aus Benzamidnatrium und Benzoylchlorid (CURTIUS, *B.* 23, 3041). Entsteht, neben Benzamid und Dibenzamid, bei 1 tägigem Stehen von 10 g Benzoylchlorid mit 15 g festem $(NH_4)HCO_3$ (JAFFÉ, *B.* 25, 3121). — Seideglänzende Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp: 202°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Alkohol. Sehr schwer löslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit NaOH, in Natriumbenzoat und NH_3.

Benzoylharnstoff $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus Harnstoff und Benzoylchlorid bei 150—155° (ZININ, *A.* 92, 404). Aus Harnstoff und Benzoësäureanhydrid bei 140—150° (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 305). — Lange, dünne, vierseitige Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 200°. Löslich in 100 Thln. kaltem und in 24 Thln. kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Kalilauge. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen, in Benzamid und Cyanursäure.

Aethylbenzoylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O_2$. a. ***aa-Derivat*** $NH(C_2H_5).CO.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus Aethylbenzoylthioharnstoff $NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_5O)$ und gelbem Quecksilberoxyd (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 318). Aus Aethylharnstoff und Benzoylchlorid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 33). — Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 192° (M.). — Nach LEUCKART krystallisirt der Körper (aus Wasser) in Nadeln, Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether; fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in CO_2, NH_3, Aethylamin und Benzoësäure. Liefert beim Erhitzen Cyanursäure und Benzonitril (?).

b. ***ab-Derivat*** $NH_2.CO.N(C_7H_5O)(C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln des Esters $N(C_7H_5O)(C_2H_5).CO.SC_2H_5$ (s. Benzoylthiocarbamidsäure) mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 251). — Rhomboëder (aus Alkohol von 40—45%). Aufserst leicht

löslich in absolutem Alkohol, schwerer in Aether, kaum in Wasser. Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge, zerfällt aber beim Kochen damit in CO_2, NH_3, Alkohol und Benzoësäure.

ab-Phenylbenzoylharnstoff $C_{14}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_7H_5O$. *B.* Aus Benzamid und Phenylcarbonimid bei 150° (Kühn, *B.* 17, 2881). Aus Phenylharnstoff und Benzoylchlorid (Beckmann, Köster, *A.* 274, 28). Beim Behandeln von γ-Benzildioxim, vertheilt in absol. Aether, und PCl_5 (B., K.). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Wasser.

ab-o-Tolylbenzoylharnstoff $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_7H_5O$. *B.* Aus o-Tolylcarbonimid und Benzamid bei 125° (Gattermann, Cantzler, *B.* 25, 1089). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°.

Dibenzoylharnstoff $C_{15}H_{12}N_2O_3 = CO(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Entsteht, neben HCl, CO_2, Benzoësäure, Benzonitril und Salmiak, beim Erhitzen von Benzamid mit überschüssigem $COCl_2$ auf 160—170° (E. Schmidt, *J. pr.* [2] 5, 58). Aus Guanidincarbonat und Benzoësäureanhydrid bei 100° (Creath, *B.* 7, 1739). $CH_5N_3 + (C_7H_5O)_2O = CO(NH.C_7H_5O)_2 + NH_3$. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintragen von (1 Mol.) Benzoylchlorid in, mit absol. Aether angerührtes, Natriumcyanamid und Zerlegen des Produktes durch Wasser (Buddeus, *J. pr.* [2] 42, 95). $C_7H_5O.N.CN.Na + C_7H_5OCl + H_2O = C_{15}H_{12}N_2O_2 + NaCl$. Man lässt (1 Thl.) Benzoylchlorid mit (1 Thl.) Knallquecksilber bei niedriger Temperatur, einige Tage lang stehen und übergiefst das Produkt mit Wasser (Hollemann, *R.* 10, 70). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 197°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Anilin auf 180° entstehen Benzamid, ab-Diphenylharnstoff und wenig Benzanilid (H.). Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirten Säuren, in NH_3 und Benzoësäure und bei anhaltendem Kochen mit schwacher Kalilauge in CO_2 und Benzamid.

Benzoylthioharnstoff $C_8H_8N_2SO = NH_2.CS.NH.C_7H_5O$. *B.* Aus Thioharnstoff und Benzoylchlorid bei 120° (Pike, *B.* 6, 755). Beim Uebergiefsen von Benzoylrhodanid mit schwachem Ammoniak (Miquel, *A. ch.* [5] 11, 313). — Kleine prismatische Krystalle (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (P.); 171° (M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Zerfällt mit Wasser, bei 140—150°, in Benzoësäure, NH_3, CO_2, H_2S. Wird durch PbO oder HgO entschwefelt (M.). Beim Behandeln mit Bleioxyd und Anilin oder Ammoniak entsteht kein Guanidinderivat (Pike, *B.* 6, 1107).

ab-Aethylbenzoylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = (C_2H_5)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus Benzoylrhodanid und Aethylamin (Miquel). — Feine Prismen. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in Aethylamin und Benzamid.

ab-Phenylbenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO = (C_6H_5)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus Benzoylrhodanid und Anilin; entsteht auch beim Erhitzen des polymeren Benzoylrhodanids mit überschüssigem Anilin auf 100° (Miquel). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 25 Thln. kochendem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Nitrophenylbenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{11}N_3SO_3 = C_6H_4(NO_2).HN.CS.NH(C_7H_5O)$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Phenylbenzoylthioharnstoff mit überschüssiger, starker Salpetersäure (Miquel). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in 200 Thln. siedender Essigsäure.

Benzylbenzoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2SO = C_6H_5.CH_2.HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus Benzoylrhodanid und Benzylamin (Miquel). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 145°.

aa-Aethylphenylbenzoylthioharnstoff $C_{16}H_{16}N_2OS = NH(C_7H_5O).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylsenföl $C_7H_5O.NCS$ und Aethylanilin (Dixon, *Soc.* 55, 305). — Hell citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 133—134°.

Tolylbenzoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2SO = CH_3.C_6H_4.HN.CS.NH.C_7H_5O$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus Benzoylrhodanid und o-Toluidin (Dixon, *Soc.* 55, 622). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Aus Benzoylrhodanid und p-Toluidin (Miquel). — Lange Prismen. Schmelzp.: 165°.

ab-Benzoyl-α-Naphtylthioharnstoff $C_{18}H_{14}N_2SO = NH(C_7H_5O).CS.NH(C_{10}H_7)$. *B.* Aus α-Naphtylamin und Benzoylrhodanid (Miquel, *A. ch.* [5] 11, 326). — Gelbe, metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Löslich in 50 Thln. kochendem Alkohol, unlöslich in Aether.

Allylbenzoylthiosemicarbazid $C_{11}H_{13}N_3OS = NH(C_3H_5).CS.NH.NH.C_7H_5O$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171° (HEMPEL, *B.* 27, 629). Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht Phenylallyliminothiobiazolin $C_{11}H_{11}N_3S$.

Benzoylanilinbrenzweinsäureimid $C_{18}H_{16}N_2O_8$ s. Anilin S. 440.

Diphenyldibenzoylguanidin $C_{27}H_{21}N_3O_2 = C(C_6H_5)_2(C_7H_5O)_2HN_3$. *B.* Aus Diphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* 8, 384). — Monokline Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 102°.

Triphenyldibenzoylguanidin $C_{34}H_{25}N_3O_3 = C(C_6H_5)_3(C_7H_5O)_3N_3$. *B.* Aus Triphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Aethylisocyminyltribenzoylguanidin $C_{34}H_{33}N_3O_3 = N(C_2H_5, C_7H_5O).C(NC_7H_5O).N(C_{10}H_{13}, C_7H_5O)$. *B.* Aus Aethylisocyminylguanidin $NH(C_2H_5).C(NH).NH(C_{10}H_{13})$ und Benzoylchlorid (KELBE, WARTH, *A.* 221, 175). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Tribenzoylcyanurat $C_{24}H_{15}N_3O_6 = (CNO.C_7H_5O)_3$. *B.* Aus Silbercyanurat und Benzoylchlorid bei 100° SENIER, *B.* 19, 311). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser allmählich zersetzt in Cyanursäure und Benzoësäure.

Benzoylcyanamid $C_8H_6N_2O = CN.NH.C_7H_5O$. *B.* Benzoylchlorid wirkt nicht auf Cyanamid ein, wohl aber auf Natriumcyanamid. Wendet man das trockene Natriumsalz an, so entstehen Benzoylammelin, Benzonitril, CO_2 und NaCl. Uebergiefst man das Natriumsalz (24 g) mit 26 g Benzoylchlorid (gelöst in abs. Aether), so erhält man Benzoylcyanamid (GERLICH, *J. pr.* [2] 13, 272). $2CN.NHNa + C_7H_5OCl = CN.NNa(C_7H_5O) + NaCl + CN.NH_2$. Der erhaltene (und mit Aether gewaschene) Niederschlag wird in H_2O gelöst und durch konc. HCl gefällt (BUDDEUS, *J. pr.* [2] 42, 84). Verwendet man gleiche Mol. Natriumcyanamid und Benzoylchlorid (in Gegenwart von absol. Aether) und behandelt das Produkt mit Wasser, so entstehen zwei Körper $C_7H_4N_2$, aa-Dibenzoylharnstoff u. s. w. (BUDDEUS). $5NaNH.CN + 5C_7H_5OCl = C_7H_4N_2 + 2HCN + NH_2.CO.N(C_7H_5O)_2 + 2C_6H_5.CN + 5NaCl + 2CNOH$. — Rhombische Prismen (aus Aceton). Schmilzt bei 126° unter völliger Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol; unlöslich in Ligroïn (Trennung von Benzoësäure). Zerfällt, in der Hitze, in Benzonitril, Dicyandiamid und CO_2. Wird von Wasser bei 120° in Dicyandiamid, NH_3 und Benzoësäure zerlegt. Mit absol. Alkohol entstehen bei 100° glatt Cyanamid und Aethylbenzoat. — Reagirt sauer; die Salze lösen sich meist leicht in Wasser und Alkohol. Das Natriumsalz zerfällt, in der Hitze, in Benzonitril und Natriumcyanat; das Baryumsalz spaltet sich hierbei in Baryumcyanamid, CO_2 und Benzonitril.

Salze: BUDDEUS. — $NH_4.C_8H_5N_2O$. Glänzende Blätter. — $Na.C_8H_5N_2O + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Zerfällt, bei der Destillation, in Benzonitril und Natriumcyanat. $CN.N(C_7H_5O)Na = C_6H_5.CN + NaCNO$. — $K.C_8H_5N_2O$. Nadeln. — $Ba(C_8H_5N_2O)_2 + H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Pb(C_8H_5N_2O)_2$. Prismen. — $Cu(C_8H_5N_2O)_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Nädelchen. — $Ag.C_8H_5N_2O$. Flockiger Niederschlag.

Verbindung $(C_7H_4N_2)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, aus Natriumcyanamid, vertheilt in absol. Aether, und (1 Mol.) Benzoylchlorid und Behandeln des Produktes mit Wasser (BUDDEUS, *J. pr.* [2] 42, 98; vgl. GERLICH, *J. pr.* [2] 13, 286). — Lange, gelbe Nadeln (aus wasserhaltigem Phenol). Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 130° entstehen CO_2, NH_3, Anilin, Benzoësäure und Phenol. Sublimirt unzersetzt.

Eine isomere *Verbindung* entsteht, neben der obigen, beim Destilliren des Einwirkungsproduktes von Benzoylchlorid auf Natriumcyanamid (BUDDEUS). — Prismen (aus wässerigem Phenol). Löst sich schwerer in Phenol als die isomere, nadelförmige Verbindung $C_7H_4N_2$, verhält sich sonst aber wie diese.

Dibenzoyldicyandiamid $(C_8H_6N_2O)_2 = [CN.NH(C_7H_5O)]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tribenzoylmelamin, im Wasserstoffstrome (GERLICH). Aus Silbercyanamid und Benzoylchlorid (BUDDEUS, *J. pr.* [2] 42, 109). — Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether, schwer in Wasser. Sublimirbar. Geht leicht, durch Wasseraufnahme, in aa-Dibenzoylharnstoff über. Giebt, in ätherischer Lösung, mit Natriumäthylat keinen Niederschlag.

Tribenzoylmelamin $(C_8H_6N_2O)_3 = [CN.NH(C_7H_5O)]_3$. *B.* Bei längerem Digeriren einer ätherischen Lösung von Benzoylcyanamid (GERLICH; vgl. dagegen BUDDEUS, *J. pr.* [2] 42, 102). — Gelbes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 275°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, HCN, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und den Körper $C_7H_4N_2$ (s. o.).

Benzoylammelin $C_{10}H_9N_5O_2 = C_3H_4(C_7H_5O)N_5O$. *B.* Beim Uebergiefsen von trockenem Natriumcyanamid mit Benzoylchlorid (GERLICH). $4CN.NHNa + 4C_7H_5OCl = C_3H_4(C_7H_5O)N_5O + 3C_6H_5.CN + 4NaCl + CO_2$. Das Produkt wird zunächst mit Aether behandelt, der das Benzonitril aufnimmt, und dann mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether gefällt. — Braunes Harz. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, in Benzonitril, CO_2 und Cyanamid. $C_3H_4(C_7H_5O)N_5O = C_6H_5.CN + CO_2 + 2CN.NH_2$.

Dibenzoylglutazin $C_{19}H_{14}N_2O_4 = N(C_7H_5O):C\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle N.C_7H_5O$. *B.* Aus Glutazin (Bd. I, S. 1396) und Benzoylchlorid (PECHMANN, *B.* 20, 2658). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215—216°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol.

Benzoylirte Sulfonsäureamide. Die Amide der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-7}SO_3H$ geben mit Benzoylchlorid Monobenzoylderivate, die sich wie einbasische Säuren verhalten. Sie reagiren sauer, verbinden sich mit Basen und bilden mit PCl_5 Chloride, durch Austausch von HO gegen Cl. Diese Chloride zerfallen mit Wasser wieder in HCl und Benzoësulfamide und liefern mit NH_3 oder primären Basen Amidine.

Benzoylbenzolsulfamid $C_{13}H_{11}NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *A.* Beim Erwärmen von Benzoylsulfamid mit Benzoylchlorid auf 140—145° (CHIOZZA, GERHARDT, *J.* 1856, 503). Erhitzt man über 150°, so zerfällt das gebildete Sulfamid in Benzolsulfonsäure und Kyaphenin. Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 147° (WALLACH, GOSSMANN, *A.* 214, 210). Leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in Aether und noch weniger in Wasser. Reagirt sauer; löst sich in NH_3 und in kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von CO_2. Zerfällt oberhalb 150° wesentlich in Benzonitril (resp. Kyaphenin) und Benzolsulfonsäure (W., G.). $C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O) = C_6H_5.CN + C_6H_5.SO_3H$.

Aus der zum Syrup verdunsteten Lösung des Benzoylbenzolsulfamids in Ammoniak scheidet sich zuletzt ein Salz aus: $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O).H_2(ONH_4) + C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)H_3O$. Dasselbe schmilzt bei 82° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Säuren fällen aus seiner Lösung ein Oel, das allmählich in Benzoylbenzolsulfamid übergeht (G., CH.). — $C_6H_5SO_2.N.(C_7H_5O)Na$ (GERHARDT, *A.* 108, 216). Seidenartige Nadeln (W., G.). — $Pb(C_{13}H_{10}NSO_3)_2$. Amorpher Niederschlag (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 238). Unlöslich in Wasser. In Gegenwart von Benzol wirkt Aethyljodid auf das Bleisalz nicht ein; in Gegenwart von Alkohol wird Benzoylbenzolsulfamid regenerirt. $Pb(C_{13}H_{10}NSO_3)_2 + 2C_2H_5J + 2C_2H_5.OH = PbJ_2 + 2C_{13}H_{11}NSO_3 + 2(C_2H_5)_2O$. — $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$. *D.* Die Lösung des Amids in siedendem, ammoniakhaltigem Wasser wird mit $AgNO_3$ versetzt (GERHARDT, CHIOZZA). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Aus der Lösung des Salzes in koncentrirtem Ammoniak krystallisirt: $C_6H_5.SO_2.N_2(C_7H_5O)AgH_3$. Diese Verbindung löst sich leicht in siedendem Wasser, verliert aber beim Kochen damit das Ammoniak. Salpetersäure scheidet daraus Benzoylbenzolsulfamid aus.

Chlorid $C_{13}H_{10}ClNSO_2 = C_6H_5.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylbenzolsulfamid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 140; GERHARDT, *A.* 108, 214). $C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O) + PCl_5 = C_6H_5.SO_2.NCCl.C_6H_5 + HCl + POCl_3$. Durch Ligroïn entfernt man das Phosphoroxychlorid und krystallisirt den Rückstand aus Aether um (WALLACH, GOSSMANN, *A.* 214, 212). — Trikline Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79—80° (W., G.). Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Benzoylbenzolsulfamid. Bei der Destillation werden Benzonitril, Benzolsulfochlorid, HCl und SO_2 gebildet. Mit Basen werden Amidine erhalten.

Succinylbenzoylbenzolsulfamid $C_{30}H_{24}N_2S_2O_8 = (C_6H_5.SO_2.N.C_7H_5O)_2C_4H_4O_2$. *B.* Durch schwaches Erwärmen des Silbersalzes $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$ mit Succinylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 146°.

Dibenzoylbenzolsulfamid $C_{20}H_{15}NSO_4 = C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$ und Benzoylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 105°. Wenig löslich in Aether.

Tribenzoylbenzoltrisulfamid $C_{27}H_{21}N_3S_3O_9 = C_6H_3(SO_2.NH.C_7H_5O)_3$. *B.* Aus dem Amid $C_6H_3(SO_2.NH_2)_3$ und Benzoylchlorid bei 140° (JACKSON, WING, *Am.* 9, 343). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Bei längerem Erhitzen auf 150—180° entsteht Kyaphenin. Kaum löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, mäfsig löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn, CS_2 und Benzol. Leicht löslich in Alkalien. — $Na_3.C_{27}H_{18}N_3S_3O_9$. Firnissartig. — $Ba_3(C_{27}H_{18}N_3S_3O_9)_2 + 12H_2O$. Firniss; löslich in Wasser.

Chlorid $C_{27}H_{18}Cl_3N_3S_2O_6 = C_6H_3(SO_2.N:CCl.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Tribenzoylbenzoltrisulfamid und PCl_5 (JACKSON, WING, *Am.* 9, 345). — Kubische Krystalle. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$, etwas löslich in Aether.

Benzoltrisulfonbenzenylphenylamidin $C_{45}H_{36}N_6S_3O_6 = C_6H_3[SO_2.N:C(NH.C_6H_5).C_6H_5]_3$. *B.* Aus dem Chlorid $C_{27}H_{18}Cl_3N_3S_2O_6$ (s. o.) und Anilin (JACKSON, WING, *Am.* 9, 346). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol.

Benzoyltoluolsulfamid $C_{14}H_{13}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_7H_5O)$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Aus o-Toluolsulfamid und Benzoylchlorid (WOLKOW, *Z.* 1870, 579). — Kleine Tafeln oder flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O)K + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Flache Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Aus p-Toluolsulfonsäureamid und Benzoylchlorid (WOLKOW, *Z.* 1870, 578). p-Toluolsulfochlorid und Benzamid wirken nach der Gleichung: $CH_3.C_6H_4.SO_2Cl + NH_2(C_7H_5O) = CH_3.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.CN + HCl$ (WOLKOW, *Z.* 1871, 421). — Vierseitige, flache Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—150°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem, sehr schwer in Aether und in kochendem Wasser. Reagirt sauer, zerlegt kohlensaure Salze. Einbasische Säure. — $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O).K$. Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak. Aus dieser Lösung krystallisiren, beim Verdunsten an der Luft, Nadeln des Salzes $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O).Ag.NH_3$.

Chlorid $C_{14}H_{12}ClNSO_2 = CH_3.C_6H_4SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *B.* Aus dem Amid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 140). — Sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 100°. Wird durch Alkohol, langsamer durch Wasser, in HCl und Benzoyltoluolsulfamid zerlegt (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 237).

Benzoyl-p-Nitrotoluolsulfamid $C_{14}H_{12}N_2SO_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus p-Nitrotoluolsulfonsäureamid und Benzoylchlorid bei 145—150° (WOLKOW, *Z.* 1871, 422). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in siedendem Weingeist, weniger in kaltem, sehr wenig in Aether oder kochendem Wasser. Zerlegt kohlensaure Salze. — $(C_7H_6.NO_2.SO_2)N(C_7H_5O)K$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chlorid $C_{14}H_{11}ClN_2SO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *B.* Aus dem Amid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 141). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125°.

Methylbenzoyl-p-Toluolsulfamid $C_{15}H_{15}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(CH_3).C_7H_5O$. *B.* Aus p-Toluolmethylsulfamid $C_7H_7SO_2.NH.CH_3$ und Benzoylchlorid bei 140° (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 242). — Schmelzp.: 58°.

Phenylbenzoyl-p-Toluolsulfamid $C_{20}H_{17}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(C_6H_5).C_7H_5O$. *B.* Aus $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$ und Benzoylchlorid (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 242). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (kor.). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und p-Toluolsulfanilid $C_7H_7.SO_2.NH.C_6H_5$.

Benzoyl-1,3-4-Xylolsulfamid $C_{15}H_{15}NSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *D.* Man behandelt 1,3-4-Xylolsulfamid mit Benzoylchlorid und krystallisirt das Produkt aus Alkohol um (MAHON, *Am.* 4, 193). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—151°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol und in NH_3. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, leicht in Benzoësäure und Xylolsulfamid. Wird durch Kochen mit koncentrirter HCl nicht verändert. — $Ca(C_{15}H_{14}NSO_3)_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser; löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Benzoylcymolsulfamid $C_{17}H_{19}NSO_3 = (CH_3,C_3H_7).C_6H_3.SO_2.NH(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 153° (WOLKOW, *B.* 5, 142). Giebt mit PCl_5 das **Chlorid** $(C_{10}H_{13})SO_2.NCCl.C_6H_5$, ein dickflüssiges Oel.

Benzoyl-α-Naphtalinsulfamid $C_{17}H_{13}NSO_3 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphtalinsulfamid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$ mit Benzoylchlorid (KIMBERLY, *A.* 114, 138). — Körner (aus Aether). Schmelzp.: 194—195° (WOLKOW, *Z.* 1871, 423). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether. Verhält sich wie eine einbasische Säure.

Salze: WOLKOW. — $K.C_{17}H_{12}NSO_3$. Feine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln: schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus Ammoniak in Nadeln.

Chlorid $C_{17}H_{12}ClNSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylnaphtalinsulfamid mit PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Grofse, vierseitige Tafeln (aus Aether).

Schmelzp.: 92—94°. Wird von kochendem Wasser oder Alkohol wieder in das Amid übergeführt. Mit Ammoniakcarbonat liefert es das **Amid** $C_{17}H_{14}N_2SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.N:C(NH_2)(C_6H_5)$, welches in Prismen oder Blättchen krystallisirt.

Benzoylderivate von Aminoalkoholen.

Benzoylcholinchlorid $C_{12}H_{18}NO_2Cl = Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.O.C_7H_5O$. *B.* Beim Erhitzen von Cholin mit Benzoylchlorid, im Rohr, auf 100° (NOTHNAGEL, *Privatmitth.*). — $(C_{12}H_{18}NOCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 206°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{12}H_{18}NOCl.AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 183° (N.).

Phenoxäthylaminbenzoat $C_6H_5O.C_2H_4.NH.C_7H_5O$ s. S. 1161.

Benzoylaminoäthyl-o-Nitrophenyläther $C_6H_4(NO_2).O.CH_2.CH_2.NH.C_7H_5O$ s. S. 1160.

Dibenzoylaminoäthyl-o-Nitrophenyläther $C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CH_2.N(C_7H_5O)_2$ siehe S. 1160.

p-Kresoxäthylaminbenzoat $C_7H_7O.C_2H_4.NH.C_7H_5O$ s. S. 1161.

β-Oxypropylbenzamid $CH_3.CH(OH).CH_2.NH.C_7H_5O$ s. S. 1161.

γ-Phenoxylpropylbenzamid $C_6H_5O.C_3H_6.NH.C_7H_5O$ s. S. 1161.

p-Benzoylaminobenzylester $NH(C_7H_5O).C_6H_4.CH_2.OH$ s. S. 1144.

Benzoylderivate von Aminophenolen.

Benzoylaminophenol $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. a. ***Benzoyl-o-Aminophenol.*** *B.* Bei längerem Kochen von Benzoyl-o-Aminophenolbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ mit Wasser und $BaCO_3$ (HÜBNER, *A.* 210, 387). Aus o-Nitrophenolbenzoat mit Sn und HCl (BÖTTCHER, *B.* 16, 630). — Blätter. Schmilzt bei 167° und zerfällt dabei in Wasser und Benzenylaminophenol. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol. Löslich in kaltem Alkali und daraus durch Säuren fällbar. Liefert, mit salpetriger Säure, Benzoyldinitroaminophenol.

Benzenylaminophenol $C_{13}H_9NO = C_6H_5.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus o-Aminophenol und Benzoylchlorid (LADENBURG, *B.* 9, 1526). Beim Behandeln von o-Nitrophenylbenzoat mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 210, 384). Entsteht auch bei der Destillation von Phtalsäureanhydrid mit o-Aminophenol (LADENBURG). – Farblose Blätter (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 103°; Siedep.: 314—317°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol und Eisessig. Schwache Base; beim Verdunsten der salzsauren Lösung hinterbleibt freies Benzenylaminophenol. Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure, in Aminophenolbenzoat $NH_2.C_6H_4.OC_7H_5O$ um. Zerfällt, mit Salzsäure bei 130°, in Benzoësäure und o-Aminophenol. Verbindet sich, selbst bei 240°, nicht mit Aethyljodid. — $(C_{13}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser zersetzt.

Methyläther $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *D.* Aus o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Benzoylchlorid (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 244). — Krümliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,8°. Die geschmolzene Masse erstarrt nur schwierig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylester $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem o-Aminophenol mit 2 Thln. Benzoylchlorid und Benzol auf 100° (HÜBNER, *A.* 210, 387). Das Produkt wird durch Destillation von Benzol befreit, dann mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Ligroïn ausgezogen (um Benzenylaminophenol zu entfernen) und das Ungelöste aus Eisessig und Benzol umkrystallisirt. — Schmelzp.: 182° (KALCKHOFF, *B.* 16, 1828). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Eisessig und in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$, in Benzoësäure und Benzoyl-o-Aminophenol.

Dibenzoylaminoäthyl-o-Aminophenolmethyläther $C_{23}H_{22}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.N(C_7H_5O).CH_2.CH_2.NH.C_7H_5O$ (?). *B.* Beim Schütteln von 2[g] Aminoäthyl-o-Aminophenylmethyläther mit Benzoylchlorid und Natronlauge (DIEFENBACH, *B.* 27, 930). — Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 134—135°.

Tetrabenzoylaminoäthyl-o-Aminophenol $C_{36}H_{28}N_2O_5 = N(C_7H_5O)_2.C_2H_4.N(C_7H_5O).C_6H_4.O.C_7H_5O$. Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.: 63—65° (DIEFENBACH).

Benzenylaminothiophenol $C_{13}H_9NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3 Thln. Benzanilid mit 1 Thl. Schwefel (HOFMANN, *B.* 12, 2360; 13, 1223). $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + S = C_6H_5(NS).C.C_6H_5 + H_2O$. Bei anhaltendem Erhitzen von (1 Mol.) Benzylanilin mit 1 Mol. Schwefel auf 250—260° (WALLACH, *A.* 259, 301). Beim Erwärmen

von o-Aminothiophenol mit Benzoylchlorid (HOFMANN); entsteht auch in kleiner Menge aus Phenylsenföl und Benzoylchlorid bei 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 17). $C_6H_5N.CS + C_7H_5O.Cl = C_{13}H_9NS + CO + HCl$. Aus o-Aminothiophenol und Bittermandelöl oder aus o-Aminothiophenol und Benzonitril bei 180° (HOFMANN, *B.* 13, 1236). Bei der trockenen Destillation von Thiobenzanilid oder beim Behandeln dieses Körpers mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 19, 1068). $C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + O = C_{13}H_9NS + H_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°; destillirt fast unzersetzt gegen 360°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, koncentrirter Salzsäure. Riecht nach Theerosen und Geranien. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° nicht angegriffen. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und o-Aminothiophenol. — $C_{13}H_9NS.HCl.AuCl_3$. Feine Nädelchen.

p-Nitrobenzenylaminothiophenol $C_{13}H_8N_2SO_2 = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Behandeln von Benzenylaminothiophenol mit Salpeterschwefelsäure (HOFMANN, *B.* 13, 1223; NÄGELI, *Bl.* [3] 11, 895). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Beim Erhitzen mit Kali entsteht p-Nitrobenzoësäure.

b. ***Benzoyl-m-Aminophenol*** $NH(C_7H_5O).C_6H_4.OH$. *B.* Aus dem Dibenzoylderivat und 2 Mol. alkoholischem Kali (IKUTA, *Am.* 15, 43). — Seideglänzende Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{20}H_{15}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4O.C_7H_5O$. Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 153° (IKUTA). Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether.

Dibenzoyl-m-Oxyphenyl-p-Tolylamin $C_{27}H_{21}NO_3 = N(C_7H_5O.C_7H_7).C_6H_4.OC_7H_5O$. *B.* Aus p-Tolyl-m-Aminophenol $NH(C_6H_4.CH_3).C_6H_4.OH$ und Benzoylchlorid bei 120° (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 215). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 105°.

Dinitroderivat $C_{27}H_{19}N_3O_7 = C_{27}H_{19}(NO_2)_2NO_3$. *B.* Bei zwölfstündigem Stehen einer Lösung von Dibenzoyloxyphenyl-p-Tolylamin in kalter, rauchender Salpetersäure (HATSCHEK, ZEGA). — Feine, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

c. ***Benzoyl-p-Aminophenol.*** *D.* Aus p-Aminophenol und Benzoylchlorid bei 130° (HÜBNER, *A.* 210, 378). — Haarfeine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227° (H.); 205—207° (SMITH, *B.* 24, 4042). Kaum löslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

Methyläther (Benzoylanisidin) $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *B.* Entsteht, neben CO_2 und Benzoësäure, bei der Destillation von Anisbenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 175, 299). $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(OH) = CO_2 + CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Zerfällt, mit koncentrirter HCl bei 180°, in p-Aminophenol und CH_3Cl.

Benzoëester $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 231° (LADENBURG, *B.* 9, 1529). Schwer löslich.

2-Brom-4-Aminophenoldibenzoat $C_{20}H_{14}BrNO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_3Br.O.C_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (GATTERMANN, *B.* 27, 1931).

Phenylbenzoyl-p-Aminophenolbenzoat $C_{26}H_{19}NO_3 = N(C_6H_5)(C_7H_5O).C_6H_4.O.C_7H_5O$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von (1 Mol.) p-Phenylaminophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf 120—130° (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2437). — Gelbliche, kleine Prismen. Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Eisessig.

Dinitroderivat $C_{26}H_{17}N_3O_7 = C_{26}H_{17}(NO_2)_2NO_3$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylbenzoyl-p-Aminophenolbenzoat mit einem Gemisch aus rauch. Salpetersäure und Eisessig (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2437). — Gelbliche Krystallmasse (aus Eisessig). Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in warmem Eisessig, ziemlich löslich in Aether und in warmem Benzol, sehr schwer in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge, Benzoësäure.

Tolylbenzoyl-p-Aminophenolbenzoat, Dibenzoyloxyphenyltolylamin $C_{27}H_{21}NO_3 = N(C_6H_4.CH_3)(C_7H_5O).C_6H_4O.C_7H_5O$. a. o-Tolylderivat *B.* Aus o-Tolylaminophenol $NH(C_7H_7).C_6H_4.OH$ und Benzoylchlorid (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 61). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 171°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn.

b. p-Tolylderivat. *B.* Aus p-Tolyl-p-Aminophenol $NH(C_7H_7).C_6H_4.OH$ und Benzoylchlorid (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 228). — Kleine, flache Nadeln oder Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Dibenzoyldiaminophenol $C_{20}H_{16}N_2O_3 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$. a. 2,4-Diaminoderivat. *B.* Entsteht, neben dem Tribenzoylderivat, beim Kochen von salzsaurem

2,4-Diaminophenol mit Benzoylchlorid. Siedender Alkohol entzieht dem Produkte nur das Dibenzoylderivat (STUCKENBERG, *A.* 205, 68). — Blättchen. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in Anilin, Chloroform, Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Aether.

2-Dimethylamino-4-Aminophenoldibenzoat $C_{22}H_{20}N_2O_3$ = $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O).OC_7H_5O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—214° (GATTERMANN, *B.* 27, 1932).

Tribenzoyl-2,4-Diaminophenol $C_{27}H_{20}N_2O_4$ = $C_7H_5O_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$ oder $OH.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *B.* Siehe Dibenzoyl-2,4-Diaminophenol (STUCKENBERG). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 231—233°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Sehr leicht löslich in Anilin.

b. 2,6-Diaminoderivat. *B.* Entsteht, neben dem Tri- und Tetrabenzoylderivat, beim Erhitzen von salzsaurem 2,6-Diamnophenol mit Benzoylchlorid. Man wäscht das Produkt mit warmer Sodalösung und entzieht demselben dadurch das Tri- und Tetrabenzoylderivat (STUCKENBERG, *A.* 205, 82). — Grünliche Säulen. Schmelzp.: 209—213°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.

Tribenzoyl-2,6-Diaminophenol $C_{27}H_{20}N_2O_4$ = $C_7H_5O_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$ oder $OH.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *B.* Siehe Dibenzoyl-2,6-Diaminophenol. Setzt sich aus der zum Waschen benutzten Sodalösung ab. Durch Chloroform wird es vom Tetrabenzoylderivat befreit (STUCKENBERG). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Unlöslich in Chloroform.

Tetrabenzoyl-2,6-Diaminophenol $C_{34}H_{24}N_2O_5$ = $OH.C_6H_3[N(C_7H_5O)_2]_2$ oder $C_7H_5O_2.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *B.* Siehe Tribenzoyl-2,6-Diaminophenol (STUCKENBERG). — Dünne Täfelchen. Schmelzp.: 182°. In Benzol und Aether leichter löslich als das Tribenzoylderivat. Zerfliefst in Chloroform. Löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Aether.

c. 3,4-Diaminoderivat. **Aethyläther** $C_{22}H_{20}N_2O_3$ = $(NH.C_7H_5O)_2.C_6H_3.OC_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192° (AUTENRIETH, HINSBERG, *Privatmitth.*). Schwer löslich in Alkohol und Aether.

d. 3,5-Diaminoderivat. **s-Dibenzoyldiphenyldiaminophenol** $C_{32}H_{28}N_2O_3$ = $(N.C_6H_5,C_7H_5O)_2.C_6H_3.OH$. Kanariengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185° (MINUNNI, *G.* 20, 349). Schwer löslich in kaltem Alkohol u. s. w.

s-Tribenzoyldi-p-Tolyldiaminophenol $C_{41}H_{32}N_2O_4$ = $(N.C_7H_5O,C_6H_4.CH_3)_2.C_6H_3.O.C_7H_5O$. Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 262—264° (MINUNNI, *G.* 20, 335). Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Tetrabenzoyl-2,4,6-Triaminophenol $C_{34}H_{25}N_3O_5$ = $C_7H_5O_2.C_6H_2(OH.C_7H_5O)_3$. *B.* Aus salzsaurem 2,4,6-Triaminophenol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) (HINSBERG, UDRANSZKY, *A.* 254, 257). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp: 256°. Kaum löslich in Alkohol. Wird von starken Mineralsäuren nicht verändert.

Dibenzoylnitrodiaminophenol $C_{20}H_{15}N_3O_5$=$OH.C_6H_2(NO_2).(NH.C_7H_5O)_2$. a. 2,4-Diaminoderivat. *B.* Beim Eintragen von Dibenzoyl-2,4-Diaminophenol in kalte, rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167—170°. Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in warmem Eisessig.

b. 2,6-Diaminoderivate. *B.* Durch Eintragen von Dibenzoyl-2,6-Diaminophenol in rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Lange, bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Benzoylnitroanisidin $C_{14}H_{12}N_2O_4$ = $CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus Nitroanisidin und Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 74, 305). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in kochendem Alkohol.

Benzoyl-p-Nitro-o-Aminophenol $C_{13}H_{10}N_2O_4$ = $OH.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus o-Amino-p-Nitrophenol und Benzoylchlorid (STUCKENBERG, *A.* 205, 73). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Anilin). Schmilzt über 200° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Anilin.

Benzoyldinitroaminophenol $C_{13}H_9N_3O_6$ = $OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$. a. ***Derivat des 4-Nitro-2-Aminophenols.*** *B.* Beim Eintragen von Benzoyl-2-Amino-4-Nitrophenol in, mit gleichviel Eisessig versetzte, rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). Durch Behandeln von Benzoyl-o-Aminophenol mit Eisessig und höchst koncentrirter Salpetersäure bei —3 bis —5° (HÜBNER, *A.* 210, 388). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von o-Benzoylaminophenol $NH(C_7H_5O).C_6H_4.OH$ (BÖTTCHER, *B.* 16, 632). — Grüngelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 220°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Eisessig und noch schwerer in Alkohol und Benzol. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 140°, in Benzoësäure und Pikraminsäure.

Salze: HÜBNER. — $NH_4.C_{13}H_8N_3O_6 + H_2O$. Rothgelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Feine, rothgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser und schwachem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Orangerothe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Scharlachrothe Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, rothgelbe Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Leicht lösliche, dunkelrothe Nadeln.

Benzenyldinitro-o-Aminophenol $C_{13}H_7N_3O_5 = C_6H_5.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Benzoyldinitro-o-Aminophenol $OH.C_6H_2(NO_2)_2NH.C_7H_5O$ mit (5 Thln.) $POCl_3$ auf 130° oder durch Eintragen von Pikraminbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ in (9 Thle.) stärkster Salpetersäure (HÜBNER). — Kleine Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 218—219°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, sehr schwer in Alkohol. Unlöslich in verdünnten Alkalilaugen (Unterschied von Benzoyldinitro-o-Aminophenol).

b. ***Derivat des 2,6-Dinitro-4-Aminophenols.*** *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Thl. 5-Benzoylaminosalicylsäure in 20—30 Thln. Eisessig mit koncentrirter Salpetersäure (DABNEY, *Am.* 5, 28). Man verwendet 4—5 Tropfen Salpetersäure auf je 100 ccm Lösung und erwärmt auf 80°. Sowie die Lösung hellgelb geworden ist, wird sie sofort in das vierfache Volumen Wasser gegossen und der gefällte Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe Tafeln (aus Alkohol). Entwickelt oberhalb 150° rothe Dämpfe und schmilzt bei 250°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Eisessig, etwas weniger in Alkohol und noch weniger in Benzol und Ligroïn. Die Salze sind meist goldglänzend; sie lösen sich in Wasser mit tief blutrother Farbe. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hellrothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Gelbrothe, glänzende Tafeln oder Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, rothe Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag.

Benzoylthiodiphenylamin $C_{19}H_{13}NSO = S\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle N.C_7H_5O$. Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 167° und schmilzt bei 170,5° (FRÄNKEL, *B.* 18, 1844). Ziemlich schwer löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$.

Verbindung $C_{15}H_{15}NOS = C_2H_5.S.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von syn-Sulfäthylbenzophenonoxim $C_2H_5S.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$, gelöst in Aether, mit PCl_5 und dann mit Wasser (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1737). Entsteht auch aus Sulfäthylbenzophenon $C_2H_5S.C_6H_4.CO.C_6H_5$ und $NH_3O.HCl$ bei 120° (A., B.). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°.

Dibenzoylamino-o-Kresol ($CH_3 = 1$) $C_{21}H_{17}NO_3 = CH_3.C_6H_3(O.C_7H_5O).NH.C_7H_5O$. a. 4-Aminoderivat. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 194° (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* 26, 2264). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

b. 5-Aminoderivat. Lange Nadeln. Schmelzp.: 194° (FRIEDLÄNDER, ZEITLIN, *B.* 27, 194).

Bromaminokresoldibenzoat $C_{21}H_{16}BrNO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_2Br(CH_3).O.C_7H_5O$. a. ***Derivat des 4-Brom-5-Aminokresols (2).*** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200° (GATTERMANN, *B.* 27, 1931).

b. ***Derivat des 4-Brom-6-Aminokresols (3).*** Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 229° (GATTERMANN).

Benzenylaminothiokresol $C_{14}H_{11}NS = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Aminothiokresol (3) und Benzoylchlorid (HESS, *B.* 14, 493). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die siedende Lösung von Dehydrothio-p-Toluidin $C_{14}H_{12}N_2S$ (s. S. 821) in absolutem Alkohol (GATTERMANN, *B.* 22, 424). Aus p-Thiobenztoluid, gelöst in Natron, und Ferricyankaliumlösung (PFITZINGER, GATTERMANN, *B.* 22, 1065). — Feine Nädelchen. Schmelzpunkt: 125° (H.); 122—123° (PF., G.). — $(C_{14}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Nadeln.

Dibenzoyl-p-Thiotoluidin $C_{28}H_{24}N_2SO_2 = [NH(C_7H_5O).C_6H_3(CH_3)]_2S$. *B.* Aus p-Thiotoluidin und Benzoylchlorid (TRUHLAR, *B.* 20, 668). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°.

Benzoylbromaminothymol $C_{17}H_{18}BrNO_2 = C_3H_7.C_6HBr(CH_3)(NH.C_7H_5O).OH$. *B.* Aus Bromaminothymol und 1 Mol. Benzoylchlorid (MAZZARA, *G.* 19, 67). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—164°. Löslich in verdünnten Alkalien.

Thymolderivat $C_6H_5.C\langle{}^{N}_{O}\rangle C_{10}H_{11}.NH.C_7H_5O$ s. S. 1148.

Benzenylaminonaphtol $C_{17}H_{11}NO = C_6H_5.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_{10}H_6$. a. ***Benzenyl-2-Amino-α-Naphtol.*** *B.* Beim Behandeln von β-Nitroso-α-Naphtolbenzoat mit Zinn und Salzsäure (WORMS, *B.* 15, 1816). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 122°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Ligroïn.

b. ***Benzenyl-1-Amino-β-Naphtol.*** *B.* Beim Behandeln von Nitroso-β-Nhphtolbenzoat mit Zinn und Salzsäure (WORMS). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 150⁰. Leicht löslich in Alkohol. Im Allgemeinen leichter löslich als Benzenyl-β-Amino-α-Naphtol.

c. ***Benzenylaminonaphtol.*** *B.* Beim Sublimiren von (je 1 g) α-Benzoylamino-β-Naphtol $NH(C_7H_5O).C_{10}H_6.OH$ in einem grofsen Tiegel (BÖTTCHER, *B.* 16, 1937). Das Sublimat wird mit Natronlauge gewaschen und aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 136⁰. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau. Löst sich in starken Mineralsäuren und wird daraus durch viel Wasser gefällt. Bleibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 145⁰ unverändert, zersetzt sich aber beim Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure auf 190⁰, unter Abspaltung von Benzoësäure. — $(C_{17}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Scheidet, mit Wasser oder Alkohol in Berührung, sofort Benzenylaminonaphtol ab.

Identisch mit Benzenyl-1-Amino-β-Naphtol (?).

1,4-Benzaminonaphtoläthyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = NH(C_7H_5O).C_{10}H_6.OC_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—215⁰ (HEERMANN, *J. pr.* [2] 45, 549). Sehr schwer löslich in Alkohol.

1-Amino-β-Naphtoldibenzoat $C_{24}H_{17}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_{10}H_6.OC_7H_5O$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem α-Amino-β-Naphtolbenzoat mit Natriumbenzoat und Benzoylchlorid (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55, 121). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226,5⁰. Wenig löslich in Alkohol.

Tribenzoyldiamino-β-Naphtol $C_{31}H_{22}N_2O_4 = C_6H_5.CO_2.C_{10}H_5(NH.C_7H_5O)_2$. Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 265⁰ (LÖWE, *B.* 23, 2543). Schwer löslich in Alkohol.

Benzoylthio-β-Dinaphtylamin $C_{27}H_{17}NSO = S\langle{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle N.C_7H_5O$. *B.* Aus Benzoësäureanhydrid und Thio-β-Dinaphtylamin bei 210⁰ (KYM, *B.* 23, 2459). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 196—197⁰. Unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht löslich in Benzol.

Benzenylaminothionaphtol $C_{17}H_{11}NS = C_{10}H_6\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_5$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Bei zweistündigem Kochen von 2 Thln. α-Benzoylnaphtalid mit 1 Thl. Schwefel (HOFMANN, *B.* 20, 1798). Man kocht das Produkt mit rauchender Salzsäure aus. Entsteht auch durch Behandeln von α-Thiobenznaphtalid $C_6H_5.CS.NH.C_{10}H_7$ mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 20, 1898). — Nadeln. Schmelzp.: 102,5—103⁰ (J.). Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alcohol, leicht in Aether und Benzol. Sehr schwache Base. — Das Pikrat bildet kleine, orangefarbene Nadeln, die bei 130—131⁰ schmelzen (J.).

b. ***β-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen von β-Benzoylnaphtalid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 20, 1803). — Nadeln. Schmelzp.: 107⁰. Die alkoholische Lösung fluorescirt grünlich. — $(C_{17}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

4-Benzoylaminoresorcindimethyläther $C_{15}H_{15}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_3(OCH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem 4-Aminoresorcindimethyläther und Benzoylchlorid (BECHHOLD, *B.* 22, 2380). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 173⁰. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Diäthyläther $C_{17}H_{19}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Dibenzoylderivat (s. u.), aus salzsaurem Aminoresorcindiäthyläther und Benzoylchlorid (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1127). Das Produkt wird mit Wasserdampf destillirt, der Rückstand mit verdünntem Kali gewaschen und mit wenig Alkohol behandelt. Hierbei bleibt das Dibenzoylderivat ungelöst. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 113,5⁰.

Dibenzoylaminoresorcindiäthyläther $C_{24}H_{23}NO_4 = N(C_7H_5O)_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Siehe das Monobenzoylderivat (WILL, PUKALL). — Kleine, glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 171⁰. Schwer löslich in Alkohol.

Diaminodioxystilbenbenzoate $(OH)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$; $(C_7H_5O_2)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$; $(C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$ s. S. 994.

Benzoylderivate von Aminosäuren.

1-Benzoylaminopropan-3-Sulfonsäure $C_{10}H_{13}NSO_4 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben 1-Aminopropan-3-Sulfonsäure, beim Versetzen einer salzsauren Lösung von μ-Phenylpenthiazolin $C_6H_5.C\langle{S.CH_2 \atop N.CH_2}\rangle CH_2$ mit Bromwasser (PINKUS, *B.* 26, 1079). — Löst sich in absolutem Alkohol (Trennung von Aminopropansulfonsäure). — $Ag.C_{11}H_{12}NSO_4$. Krystalle (aus Alkohol).

Benzoylcarbamidsäureäthylester (**Benzoylaminoameisensäureäthylester**) $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Benzoylthiocarbamidsäureester $NH(C_7H_5O).CO.SC_2H_5$ mit Bleioxyd (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 254). — Kurze Nadeln (aus Alkohol von 40—45%). Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, leicht in Aether, schwerer in Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in NH_3, CO_2, Alkohol und Benzoësäure. Verhält sich wie eine einbasische Säure und wird daher von LÖSSNER betrachtet als Aethylbenzoylcarbamidsäure: $N(C_2H_5,C_7H_5O).CO_2H$. — $K.C_{10}H_{10}NO_3$. Entsteht, als körniger Niederschlag, beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen des Kalisalzes mit Alkohol und Aethylbromid entstehen Benzoëester, CO_2, Aether $(C_2H_5)_2O$ und wahrscheinlich Aethylamin (?).

Verbindung $C_{16}N_{15}NO_3 = C_6H_5O.C(C_6H_5):N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl:N.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus Benzoylcarbamidsäureäthylester und PCl_5) und Phenolnatrium, vertheilt in Aether (HANTZSCH, *B.* 26, 928). — Schmelzp.: 91°.

Dibenzoylurethan (?) $C_{17}H_{15}NO_4 = (C_6H_5.CO)_2N.CO_2.C_2H_5$ oder $\begin{matrix} C_6H_5.C.O.CO.C_6H_5 \\ \ddot{N}.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{17}H_{13}NO_3$ (s. u.), beim Erwärmen von 10 g Carbamidsäureäthylester mit 2,6 g Natrium (und Aether) und Versetzen des Produktes mit 15,7 g Benzoylchlorid (HANTZSCH, *B.* 26, 928). Man entfernt das Kochsalz durch Wasser. Beim Behandeln des Rückstandes mit Aether bleibt die gröſste Menge des Körpers $C_{17}H_{13}NO_3$ ungelöst. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°.

Körper $C_{17}H_{13}NO_3$. *B.* Siehe Dibenzoylurethan (HANTZSCH, *B.* 26, 928). — Schmelzpunkt: 190°. Schwer löslich in Aether.

Benzoylthiocarbamidsäure $C_8H_7NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SH$ (?). **Methylester** $C_9H_9NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.S.CH_3$ (?). *B.* Beim Uebergieſsen von Benzoylrhodanid $C_7H_5O.SCN$ mit wasserfreiem Holzgeist (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 330). — Feine Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit 10 Vol. Wasser auf 100°, in Holzgeist, Benzamid, H_2S und CO_2. Verhält sich wie eine einbasische Säure und wird daher von LÖSSNER betrachtet als $N(CH_3,C_7H_5O).CO.SH$. — $Na.C_9H_8NSO_2$. *D.* Man versetzt eine ätherische Lösung des Methylesters mit Natriummethylat. — Kleine Krystalle. Zerfällt, durch Aetzkali oder mit Wasser bei 150°, in CO_2, H_2S, NH_3, $CH_3.OH$ und Benzoësäure. Mit verdünnter Salzsäure wird Benzamid abgeschieden. Mit den Salzen schwerer Metalle bewirkt der Methylester Fällungen.

Aethylester $C_{10}H_{11}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SC_2H_5$ (?). *B.* Beim Behandeln von Benzoylrhodanid mit absolutem Alkohol (MIQUEL). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Rhodankalium in absolutem Alkohol (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 236). Letzteres Verfahren gibt nur eine geringe Ausbeute (MIQUEL). — Lange, gelbe prismatische Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: 73—74°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in starkem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, in Benzoësäure, Rhodankalium, Alkohol, CO_2, NH_3, H_2S. Beim Erhitzen für sich werden Benzonitril, CO_2 und Merkaptan gebildet. — $K.C_{10}H_{10}NSO_2$. Kleine Nadeln. Aeuſserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Isoamylester $C_{13}H_{17}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.S.C_5H_{11}$ (?). *B.* Bei längerem Stehen von Benzoylrhodanid mit Isoamylalkohol, in der Kälte (MIQUEL). — Kleine Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylester $C_{14}H_{11}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.S.C_6H_5$ (?). *B.* Bei mehrmonatlichem Stehen von Benzoylrhodanid mit Phenol (MIQUEL). — Mikroskopische Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylbenzoylthiocarbamidsäureäthylester $C_{12}H_{15}NSO_2 = N(C_7H_5O.C_2H_5).CO.SC_2H_5$ (?). *B.* Beim Digeriren des Kaliumsalzes $K.C_{10}H_{10}NSO_2$ des Benzoylthiocarbamidsäure-Aethylesters mit absolutem Alkohol und Aethylbromid (LÖSSNER). — Gelbliches, schweres Oel. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Nicht flüchtig; entwickelt schon bei 45° Merkaptan und Benzonitril. Zerfällt, durch alkoholisches Kali, in Benzoësäure, CO_2, NH_3, Alkohol und Merkaptan. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Aethylbenzoylharnstoff.

Benzoylallophansäureäthylester (?) $C_{11}H_{12}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Urethan und Benzoylchlorid bei 150—160° (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104). $2NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_7H_5O.Cl = C_{11}H_{12}N_2O_4 + HCl + C_2H_5.OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 163°.

Dibenzaminodiphenylaminoameisensäureäthylester $[NH(C_7H_5O).C_6H_4]_2.N.CO_2.C_2H_5$ s. p-Phenylendiamin.

Hippursäure (Benzoylaminoessigsäure, Benzoylglycin) $C_9H_9NO_3 = NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H$. *V.* Im Harn der Pflanzenfresser. Der Nachmittagsharn von, auf die Weide gehenden. Kühen ist sehr reich an Hippursäure (KRAUT, *J.* 1858, 573). Ochsenharn hält am meisten Hippursäure (2,1—2,7%) bei der Fütterung mit Hafer- und Weizenstroh, unter geringem Zusatz von stickstoffreichem Bohnenschrot. Bei Wiesenheu hält der Harn nur 1,2—1,4% Hippursäure (HENNEBERG, STOHMANN, RAUTENBERG, *A.* 124, 200). [Wiesenheu enthält Chinasäure, welche von HJ zu Benzoësäure reducirt wird, und daher entsteht vielleicht die Hippursäure im Harn, bei Heufutterung, aus dieser Säure (LÖW, *J. pr.* [2] 19, 309). Bei Herbivoren, aber nicht bei Hunden, tritt in der That, nach dem Eingeben von Chinasäure, im Harn Hippursäure auf, aber nur in kleiner Menge. Die Hauptmenge der Chinasäure wird unverändert wieder abgeschieden (STADELMANN, *J.* 1879, 982)]. — Pferdeharn hält viel Hippursäure, namentlich bei nicht zu anstrengender Arbeit der Thiere (LIEBIG); im entgegengesetzten Falle hält der Harn Benzoësäure. — Kameelharn ist sehr reich an Hippursäure (SCHWARZ, *A.* 54, 32). — Der Harn von Kaninchen (WEISKE, WILDT, PFEIFFER, *B.* 6, 1410) und von Schafen (HOFMEISTER, *J.* 1873, 870) hält bedeutend mehr Hippursäure (Schafharn: 30 g täglich) bei Wiesenheufütterung, als bei Grünkleefütterung. Im Kaninchenharn auch viel bei Fütterung mit Weizenkleie, Leinölkuchen, Hafer, Roggenstroh und Gräsern (WEISMANN, *J.* 1858, 575). — Normaler Menschenharn hält nur wenig Hippursäure (etwa 1 g täglich) (HALLWACHS, *A.* 106, 164). Bei theilweise vegetabilischer Nahrung ist im Harn etwas mehr Hippursäure vorhanden (täglich 2,5 g), als bei rein animalischer Kost (WEISSMANN, *J.* 1858, 572). Durch den Genuss gelber Pflaumen steigt der Hippursäuregehalt des Harn (THUDICHUM, *J.* 1863, 656), wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von Benzoylkörpern in den Pflaumen; in den Preifselbeeren ist direkt Benzoësäure aufgefunden worden (LÖW, *J. pr.* [2] 19, 312). — Im Hundeharn (SALKOWSKI, *B.* 11, 500). — Hippursäure findet sich im Ochsenblute (VERDEIL, DOLLFUSS, *A.* 74, 214). In den Hautschuppen des Menschen bei Ichthyosis (SCHLOSSBERGER, *A.* 93, 347). — *B.* Benzoësäure, innerlich eingenommen, wird im Harn als Hippursäure ausgeschieden (BOUIS, URE, *Berz. Jahresb.* 22, 567). Ebenso verhalten sich Zimmtsäure (ERDMANN, MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 23, 646), Chinasäure (LAUTERMANN, *A.* 125, 12), Toluol (NAUNYN, SCHULTZEN, *Z.* 1868, 29), aber nicht Mandelsäure (SCHOTTEN, *H.* 8, 68; vgl. GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 349). Nimmt man m-Chlorbenzoësäure ein, so tritt im Harn Chlorhippursäure auf; führt man Homologe der Benzoësäure (z. B. Toluylsäure) in den Organismus ein, so werden auch Homologe der Hippursäure im Harn ausgeschieden. Dem Organismus kommt also ganz allgemein die Fähigkeit zu, an Körper aus der Benzoëreihe die Elemente der Aminoessigsäure anzulagern. Beim Hunde geschieht diese Bildung in der lebenden (HOFMANN, *J.* 1877, 976) Niere (SCHMIEDEBERG, BUNGE, *J.* 1876, 66), beim Pflanzenfresser (Kaninchen) aber auch ohne Vermittelung der Niere (SALOMON, *H.* 3, 365), wahrscheinlich in der Leber oder dem Darme (JAARSVELD, STOKVIS, *J. Th.* 1879, 356). Hippursäure entsteht bei wiederholtem Durchleiten der gemischten Lösungen von Glycin und Natriumbenzoat mit Blut durch eine auspräparirte Hundeniere (KOCHS, *J. Th.* 1879, 314). Im menschlichen Organismus ist die Fähigkeit, Benzoësäure in Hippursäure umzuwandeln, bei Nierenaffektion gestört oder aufgehoben (JAARSVELD, STOKVIS). Die Hippursäure im Harne der Fleischfresser entstammt ausschliefslich den durch Eiweifsfäulniss gebildeten aromatischen Säuren; die Ausscheidung derselben ist abhängig von den Fäulnissprocessen im Darm (BAUMANN, *H.* 10, 131). Hydrozimmtsäure geht in den Harn ebenfalls als Hippursäure über. Da diese Säure bei der pankreatischen Fäulniss von Albuminaten auftritt, so entsteht Hippursäure im Organismus auch aus Albuminaten, und daraus erklärt sich das Auftreten der Hippursäure im Harn bei Fleischnahrung oder beim Hungern. Auch die Hippursäure der Pflanzenfresser dürfte zum Theil aus Albuminaten hervorgehen (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 654). Künstlich lässt sich Hippursäure erhalten beim Erhitzen von aminoessigsaurem Zink mit Benzoylchlorid auf 120° (DESSAIGNES, *A.* 87, 326). $[CH_2(NH_2).CO_2]_2Zn + 2C_7H_5OCl = [CH_2.NH(C_7H_5O).CO_2]_2Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2CH_2.NH(C_7H_5O).CO_2H$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen, aufser Hippursäure, Hippurylglycin $C_{11}H_{12}N_2O_3$ (Schmelzp.: 206,5°) und eine Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ (CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 170). Wie Hippursäure, liefern auch diese beiden Körper, beim Kochen mit Säuren Glycin und Benzoësäure. Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Glycin auf 160° (DESSAIGNES, *J.* 1857, 367). Entsteht, in gröfserer Menge, beim Eintragen von Glycin in erhitztes Benzoësäureanhydrid (CURTIUS, *B.* 17, 1663). Aus Glycinäthylester und Benzoësäureanhydrid entsteht schon bei 100° Hippursäureäthylester (CURTIUS). Entsteht sehr leicht durch Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine mit etwas NaOH versetzte, koncentrirte, wässerige Glycinlösung (BAUM, *B.* 19, 502). Durch Erhitzen von Benzamid mit Chloressigsäure auf 160° (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1867, 466). $C_7H_5O.NH_2 + ClCH_2.CO_2H = NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H + HCl$. — *D.* Pferde- oder Kuhharn wird mit Kalkmilch versetzt, aufgekocht, colirt, das Filtrat, nach dem

Neutralisiren mit Salzsäure, stark eingedampft und dann mit Salzsäure übersättigt (GREGORY, *A.* 63, 125). — Die rohe Hippursäure ist stark gefärbt. Zu ihrer Reinigung löst man sie in warmem Chlorwasser (DAUBER, *A.* 74, 202), oder behandelt sie, in wässeriger Lösung, mit Chlorkalk (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 244). Nach CURTIUS (*J. pr.* [2] 26, 149) leitet man Chlorgas in eine gesättigte, kochende, wässerige Hippursäurelösung, bis die Flüssigkeit nach Chlor riecht, filtrirt siedendheifs und kühlt das Filtrat rasch ab. Die sich ausscheidende Säure wird ein zweites Mal in derselben Weise mit Chlorgas behandelt. Zweckmäfsiger ist es, (1 Thl.) Hippursäure mit gleich viel Wasser anzurühren, $^1/_3$ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzuzufügen und nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, abzufiltriren (HUTSTEIN, *J.* 1851, 453). Oder man löst Hippursäure in heifser, verdünnter Natronlauge und giebt Chamäleonlösung hinzu, bis auf Zusatz von Salzsäure gelbe Krystalle gefällt werden (GÖSSMANN, *A.* 99, 374; CONRAD). Die schliefslich gefällte Säure wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Man kocht die rohe Hippursäure mit Kalkmilch und versetzt die filtrirte, warme Lösung mit Ammoniumcarbonat und koncentrirter Chlorcalciumlösung, wodurch beigemengte Harnsäure gefällt wird. Man filtrirt und fällt das Filtrat mit HCl. Die ausgeschiedene Hippursäure wird einer zweiten Behandlung mit Kalkmilch, $(NH_4)_2CO_3$ und $CaCl_2$ unterworfen (HANSEN, *J. Th.* 1881, 117).

Lange, trimetrische Säulen (DAUBER). Schmelzp.: 187,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 245). Spec. Gew. = 1,308 (SCHABUS, *J.* 1850, 410). Verbrennungswärme für 1 Mol. = 1013,0 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 227); 1014,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Neutralisationswärme = 13,8 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 27, 303). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 190. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löslich in 600 Thln. Wasser von 0° (LIEBIG). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Unlöslich in Benzol und CS_2. Löslich in Essigäther (Extraktion der Hippursäure aus Harn). Unlöslich in Ligroïn (Unterschied und Trennung von Benzoësäure). Löslich in 50 Thln. Amylalkohol bei 9°, in 3 Thln. beim Siedepunkt (CAMPANI, *B.* 11, 1247). 100 ccm der Lösung in $CHCl_3$ enthalten 0,11 g Hippursäure (CH. FISCHER, *H.* 19, 174). — Zerfällt, beim Erhitzen auf 240—250°, in Benzoësäure, Benzonitril und Harze (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 88, 133). Beim Glühen mit CaO wird NH_3 und Benzonitril gebildet, beim Glühen mit $Ba(OH)_2$: Benzol, NH_3 und Methylamin (KRAUT, *J.* 1863, 348; vgl. CONRAD). Wird, bei langem Kochen mit Natron, in Glycin und Benzoësäure gespalten. Ebenso, aber rascher, wirken starke Mineralsäuren und auch Oxalsäure (DESSAIGNES). Salpetrige Säure oder Hypochlorite erzeugen Benzoylglykolsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 210° Hippursäureamid; bei 260° entstehen Benzamid, Aethylbenzoat, Glycin und wenig hippursaures Ammoniak (PELLIZZARI, *G.* 18, 328). Der Aethylester liefert mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser in Oxyhippursäureester übergeht. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen Benzamid und CO_2 (FEHLING, *A.* 28, 48). Bei der Oxydation durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure werden Hipparin und Hipparaffin (s. S. 1190, 1194) gebildet. Ozon oxydirt zu Benzoësäure und Essigsäure (GORUP, *A.* 125, 217). Beim Kochen mit $KMnO_4$ und Kalilauge entweicht aller Stickstoff als NH_3 (WANKLYN, CHAPMAN, *J.* 1868, 296). Beim Erhitzen von Hippursäure mit koncentrirter Chlorzinklösung auf 120° entstehen Benzoësäure und Glycin. Destillirt man aber Hippursäure mit trockenem Chlorzink, so erhält man CO_2 und Benzonitril (GÖSSMANN, *A.* 100, 69). Beim Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehen Substitutionsprodukte. Salpeterschwefelsäure erzeugt Nitrohippursäure. Beim Erwärmen mit Phenol und Vitriolöl entsteht Sulfophenylglycin $C_8H_9NSO_5$ (s. S. 1188). Verbindet sich mit Brenztraubensäure zu der Verbindung $C_{12}H_9NO_4$ (s. u.). — Verhalten der Hippursäure zu Natriumamalgam s. S. 1189.

Salze: SCHWARZ, *A.* 54, 33. Die Hippursäure ist eine kräftige Säure: sie löst Zink unter Wasserstoffentwickelung. — $NH_4.C_9H_8NO_3.C_9H_9NO_3 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Na.C_9H_8NO_3$. — $K.C_9H_8NO_3 + H_2O$. — $K.C_9H_8NO_3.C_9H_9NO_3 + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (über H_2SO_4). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Säulen; spec. Gew. = 1,318 (SCHABUS, *J.* 1850, 411). Löslich in 18 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallkrusten. — Doppelsalz mit Baryumbenzoat $C_7H_5O_2.Ba.C_9H_8NO_3 + 5H_2O$ (SCHWARZ, *A.* 75, 192). — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen. 1 Thl. wasserfreien Salzes löst sich in 53,2 Thln. Wasser von 17,5°; in 4 Thln. bei 100°; in 60,5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,82) bei 17,5° (LÖWE, *J.* 1855, 536). — $Ce.\bar{A}_3 + 4^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $La.\bar{A}_3 + 4^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln; krystallisirt auch mit $3H_2O$ in Blättern. Schwer löslich in kochendem Wasser. — Hippursaure Alkalien geben mit Eisenchlorid einen isabellfarbenen Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in heifsem Alkohol. Formel: $Fe(C_9H_8NO_3)_3$ (bei 100°) (R. WREDEN, *J.* 1859, 700). SALKOWSKI

(*J.* 1867, 429) giebt die Formel: $Fe(C_9H_8NO_3)_2(OH)$. Nach PUTZ (*J.* 1877, 795) ist die Zusammensetzung eine schwankende. Je verdünnter die Lösung ist, aus welcher der Niederschlag entstand, um so basischer ist das niederfallende Salz. — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_9H_8NO_3.CH_3$. *B.* Aus Hippursäure, Holzgeist und Salzsäure (JAQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1857, 368). — Prismen. Schmelzp.: 80,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 247). Zersetzt sich bei 250° unter Entwickelung von NH_3 und Benzonitril. Löslich in 120 Thln. kaltem Wasser und in 60 Thln. Wasser von 30° (J., SCH.).

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 60,5° (CONRAD). Destillirt oberhalb 180° unter theilweiser Zersetzung. Spec. Gew. = 1,043 bei 23° (STENHOUSE, *A.* 31, 149). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Glycin auf 180°, die Säure $C_{10}H_{12}N_2O_4$ (S. 1191) und kleine Mengen einer Säure $C_{13}H_{15}N_3O_5$ (S. 1191). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140° wird Hippurylharnstoff (s. S. 1186) gebildet. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entstehen Dibenzaminodioxytetrol $C_{18}H_{14}N_2O_4$ (s. u.), Benzoyltrioxybenzaminopyrrolin $C_{18}H_{16}N_2O_5$ und eine sehr kleine Menge des Körpers $C_{36}H_{28}N_4O_6$ (s. S. 1186). Beim Erhitzen mit 2 Mol. PCl_5 entsteht Hippuroflavin $C_{18}H_{10}N_2O_4$ (s. S. 1185).

Butylester $C_{13}H_{17}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_4H_9$. Krystallisirt schwierig in Prismen. Schmelzpunkt: 40—41° (CAMPANI, BIZZARRI, *Bl.* 34, 527). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmekt sehr bitter.

Isobutylester $C_9H_8NO_4.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 45—46° (CAMPANI, BIZZARRI). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Isoamylester $C_{14}H_{19}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_5H_{11}$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 27—28° (CAMPANI, *B.* 11, 1247).

Phenylester $C_{15}H_{13}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 6—8 g $POCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch aus 10 g Hippursäure und 7 g Phenol (WEISS, *B.* 26, 1700). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in CS_2, leicht in Alkohol u. s. w. Liefert mit $POCl_3$ das Anhydrid $C_{15}H_{11}NO_2$.

Anhydrid $C_{15}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CO.N\left\langle\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ C.OC_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Hippursäurephenylester mit 5—6 Thln. $POCl_3$ (WEISS). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 42°. Unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, CS_2 u. s. w. Wird von wässeriger Kalilauge nicht angegriffen. Koncentrirte HCl spaltet in Phenol und Hippursäure. Nimmt direkt 2 Atome Chlor auf. Beim Behandeln mit PCl_5 und Kochen des gebildeten Produktes mit Wasser entsteht Oxyhippursäurephenylester.

Benzylester $C_{16}H_{15}NO_3 = C_9H_8NO_3.CH_2.C_6H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 85,5—86° (DEL ZANNA, GUARESCHI, *G.* 11, 256).

Hippurylglykolsäureäthylester $C_{13}H_{15}NO_5 = NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit Hippursäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 428). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Verbindung $C_{12}H_9NO_4$. *B.* Beim Erhitzen von 6 g Brenztraubensäure mit 11 g hippursaurem Natrium und 25 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (HOFFMANN, *B.* 19, 2555). Man krystallisirt das Produkt erst aus verdünntem Alkohol und dann aus Ligroïn um. — Platte Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Koncentrirte Salzsäure spaltet bei 140° Benzoësäure ab. Löst sich in Alkalien, dabei Salze der Säure $C_{12}H_{11}NO_5$ liefernd. Mineralsäuren scheiden aus diesen Salzen wieder die Verbindung $C_{12}H_9NO_4$ ab. — Ba. $C_{12}H_9NO_5 + 2H_2O$.

Hippursäurechlorid. Bei der Destillation von (1 Mol.) Hippursäure mit (2 Mol.) PCl_5 gehen zunächst $POCl_3$ und Benzoylchlorid über, dann folgen Krystalle C_9H_9ClNO und zuletzt die Verbindung $C_9H_5Cl_2NO$ (SCHWANERT, *A.* 112, 59). $C_9H_9NO_3 + 2PCl_5 = C_9H_6ClNO + 2POCl_3 + 3HCl$. — Das **Chlorid** $C_9H_6ClNO = C_7H_5O.N\left\langle\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ CCl\end{matrix}\right.$ (?) bildet flache, vierseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 40—50°. Siedet unzersetzt bei 220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol. Wird beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali nicht angegriffen. Bei anhaltendem Schmelzen mit Kali werden NH_3 und Benzoësäure gebildet. Absorbirt trockenes Salzsäuregas: die entstehende Verbindung ist unlöslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol.

Chlorid $C_9H_5Cl_2NO$. *D.* Man mischt 10 g Hippursäure mit 35 g PCl_5 und 20 g $POCl_3$, erwärmt das Gemenge und destillirt, sobald keine Salzsäure mehr entweicht. Den oberhalb 130° siedenden Antheil kocht man 1 Stunde lang mit Sodalösung, filtrirt dann und presst die erhaltenen Krystalle ab (Rügheimer, *B.* 19, 1171). — Krystalle. Leicht löslich in Aether, unlöslich in Alkalien. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_9H_5Cl_6N$.

Chlorid $C_9H_5Cl_6N$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids $C_9H_5Cl_2NO$ mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 160—170° (Rügheimer, *B.* 19, 1172). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134,5°. Wird durch Erhitzen mit HJ (gelöst in Eisessig) auf 200° in Isochinolin (?) umgewandelt.

Hippuroflavin $C_{18}H_{10}N_2O_4 = C_6H_5.CO.N\langle\begin{matrix}C.CO\\ \diagdown \\ CO.C\end{matrix}\rangle N.CO.C_6H_5$ (?). *B.* Man erwärmt 1 Mol. Hippursäureäthylester allmählich mit (2 Mol.) PCl_5, bis das PCl_5 geschmolzen ist, und erhitzt dann acht Stunden lang auf 140° (Rügheimer, *B.* 21, 3321). Man trägt das Produkt in Alkohol ein, welcher Hippuroflavin ungelöst lässt. — Kleine, gelbe, glänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bei 300°. Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in citronengelben Krystallen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr schwer löslich in heifsem Eisessig und Nitrobenzol. Unlöslich in wässeriger Natronlauge; wird von alkoholischem Natron, beim Erwärmen, unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 110° oder mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 130° und beim Erwärmen mit $KMnO_4$ und etwas NaOH entsteht Benzoësäure. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. Phenol oder Anilin. Beim Kochen mit Anilin entstehen Anilino- und Dianilinohippuroflavin.

Verbindung mit Phenol $C_{18}H_{10}N_2O_4.2C_6H_5.OH$. Nadeln (aus Benzol). Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit verdünntem Alkohol in die Komponenten (Rügheimer, Küsel, *B.* 26, 2320).

Verbindung mit Anilin, Dihydrodianilinohippuroflavin $C_{18}H_{10}N_2O_4.2C_6H_5.NH_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade von Hippuroflavin mit Eisessig und Anilin (R., K., *B.* 26, 2324). — Schmelzp.: 258—260°. Fast unlöslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w.; löst sich in Kali. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin oder mit gelinden Oxydationsmitteln, in Mono- und Dianilinohippuroflavin und H_2.

Verbindung mit o-Toluidin $C_{18}H_{10}N_2O_4 + 2C_7H_7.NH_2$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235—238° (R., K.).

Anilinohippuroflavin $C_{24}H_{17}N_3O_4$ = [Ring: $N.C_7H_5O$ (oben), CH und CO (links), CO und $C.NH.C_6H_5$ (rechts), $N.C_7H_5O$ (unten)]. *B.* Entsteht, neben Dianilinohippuroflavin, beim Kochen von Hippuroflavin mit Anilin (Rügheimer, Küsel, *B.* 26, 2323). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 189—192°.

Dianilinohippuroflavin $C_{30}H_{22}N_4O_4$ = [Ring: $N.C_7H_5O$ (oben), $C_6H_5.NH.C$ und CO (links), CO und $C.NH.C_6H_5$ (rechts), $N.C_7H_5O$ (unten)]. *B.* Beim Kochen von Hippuroflavin mit überschüssigem Anilin (R., K.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234,5—235,5°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Natronlauge erzeugt Dianilinodibenzaminobernsteinsäure $C_{30}H_{26}N_4O_6$ und die Säure $C_{30}H_{24}N_4O_5$ (s. u.).

Säure $C_{30}H_{24}N_4O_5 = C_6H_5.CO.N\langle\begin{matrix}CO.C(NH.C_6H_5)NH.CO.C_6H_5\\ \diagup \\ C(NH.C_6H_5).CO_2H\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Dianilinodibenzaminobernsteinsäure $C_{30}H_{26}N_4O_6$, beim Behandeln von Dianilinohippuroflavin mit wässeriger Kalilauge (Rügheimer, Küsel, *B.* 26, 2322). — Nädelchen oder Säulen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 226—227°. — $Ca(C_{30}H_{23}N_4O_5)_2$.

Dibenzaminodioxytetrol $C_{18}H_{14}N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O = \begin{matrix}C_6H_5.CO.NH.C:C.OH\\ OH.\dot{C}:\dot{C}.NH.CO.C_6H_5\end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Entsteht, neben Tribenzaminophloroglucin, bei achtstündigem Erhitzen auf 160—170° von 5 Thln. Hippursäureäthylester mit 4 Thln. trockenem Natriumäthylat (Rügheimer, *B.* 21, 3325). — $2C_9H_8NO_3.C_2H_5 = C_{18}H_{14}N_2O_4 + 2C_2H_5.OH$. Entsteht auch beim Erhitzen auf 160—170° von Hippursäureester mit metallischem Natrium (R.). Die

ausgeschiedene Natriumverbindung wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. In Lösung bleibt das Natronsalz des Tribenzaminophloroglucins. Der Filterrückstand wird in siedendem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure gefällt. — Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 137—138°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in heifsem Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Benzoësäure und s-Diaminoaceton. Wird von Hydroxylamin, selbst beim Kochen, nicht angegriffen. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung entsteht Oxybenzaminooxypyrrolin $C_{11}H_{10}N_2O_3$ (s. u.). Kräftige Säure. — $Ca(C_{18}H_{13}N_2O_4)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser) (RÜGHEIMER, *B.* 22, 115). Schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_{18}H_{12}N_2O_4$ (R., *B.* 22, 115). Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.

α-Oxy-*β*-Benzamino-*β'*$_1$-Oxypyrrolin $C_{11}H_{10}N_2O_3 = N\langle{CH \quad C.OH \atop C(OH).CH.NH.CO.C_6H_5}$ (?). *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von (1 Thl.) Dibenzaminodioxytetrol in (10 Thln.) Methylalkohol (RÜGHEIMER, *B.* 22, 116). $C_{18}H_{14}N_2O_4 + H_2O = C_{11}H_{10}N_2O_3 + C_6H_5.CO_2H$. Dibenzaminodioxytetrol zerfällt, bei 140—150°, in Oxybenzaminooxypyrrolin und Benzoësäure (RÜGHEIMER, *B.* 22, 1955). — Glänzende Blättchen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 200° unter partieller Zersetzung. Unverändert löslich in verd. Salzsäure und in Natronlauge. Mäfsig löslich in Holzgeist, etwas in Wasser, leicht in Alkohol, in Alkalien und Soda. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ blau, durch mehr $FeCl_3$ grün gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisessig, Vitriolöl und Wasser, in Benzoësäure, Diaminoaceton und CO_2. Reducirt Kupferoxyd- und Silbersalze.

Benzoyltrioxybenzaminopyrrolin $C_{18}H_{16}N_2O_5 = C_6H_5.CO.N\langle{CH \quad C.OH \atop C(OH)_2.CH.NH.C_7H_5O}$. *B.* Entsteht, neben Dibenzaminodioxytetrol $C_{18}H_{14}N_2O_4$ (s. o.), beim Erhitzen auf 160 bis 170° von 5 Thln. Hippursäureäthylester mit 4 Thln. trockenem Natriumäthylat (RÜGHEIMER, *B.* 21, 3325; 22, 1957). $2C_9H_8NO_3.C_2H_5 + H_2O = C_{18}H_{16}N_2O_5 + 2C_2H_5.OH$. Man fällt die Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153,5—158,5°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ blau, durch mehr $FeCl_3$ grün gefärbt. Zerfällt, in der Hitze, in Benzoësäure und *α*-Oxy-*β*-Benzamin-*β'*$_1$-Oxypyrrolin $C_{11}H_{10}N_2O_3$ (s. o.). Beim Erhitzen mit einem Gemenge von Vitrolöl, Eisessig und Wasser erfolgt Spaltung in Diaminoaceton und Benzoësäure. — $Ba.C_{18}H_{14}N_2O_5$. — $Pb.\bar{A}$. In Wasser schwer löslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Hellgrüner Niederschlag.

Verbindung $C_{36}H_{28}N_4O_6$. *B.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, neben Dibenzaminodioxytetrol u. s. w., bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureäthylester (RÜGHEIMER, *B.* 22, 1961). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°. Unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heifsem Eisessig. Liefert, mit Brom, einen Körper $C_{36}H_{24}Br_2N_4O_6$ (?) (R., *B.* 25, 1570). — $Ca.C_{36}H_{26}N_4O_6$. Gelber Niederschlag. — $Ba.C_{36}H_{26}N_4O_6$. Gelbe Nädelchen, sehr schwer löslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_{40}H_{32}N_4O_8 = C_{36}H_{26}N_4O_6(C_2H_3O)_2$. Feine Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 201—202° (RÜGHEIMER, *B.* 25, 1569). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

Benzoëhippursäureanhydrid $C_{16}H_{13}NO_4 = C_9H_8NO_2O.C_7H_5O$. *B.* Aus hippursaurem Silber und Benzoylchlorid, in Gegenwart von Aether (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 107). — Braunes, weiches Harz; löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Hippursäureamid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_9H_8NO_2.NH_2$. *B.* Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen von Hippursäureester mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JACQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1857, 368). Beim Erhitzen von Hippursäure im Ammoniakstrome auf 150—160° wird nur wenig Amid gebildet (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 248). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 183° (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether; löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Verkohlt oberhalb 200°. Verbindet sich mit Salzsäure; die Verbindung verliert aber, beim Stehen oder beim Lösen in siedendem Wasser, alle Säure.

Hippurylharnstoff $C_{10}H_{11}N_3O_3 = NH(C_7H_5O).CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Entsteht, neben kleinen Mengen eines in Nadeln krystallisirenden und bei 189° schmelzenden Körpers, beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Harnstoff auf 140—150° (CURTIUS, *B.* 16, 757). — Silberglänzende Blätter. Schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Harnstoff und Hippursäure.

Phenylbenzoylglycin $C_{15}H_{13}NO_3 = N(C_6H_5.C_7H_5O).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 15 g Phenylglycin $NH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ mit 22 g Benzoësäureanhydrid und

100 g Benzol (REBUFFAT, *G.* 17, 232). — Amorph. Schmelzp.: 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Cu(C_{15}H_{12}NO_3)_2$ (bei 100°). Grüner Niederschlag.

Fluorhippursäure $C_9H_8FlNO_3 = NH(C_7H_4FlO).CH_2.CO_2H$. Alle drei Fluorbenzoësäuren gehen, einem Hunde innerlich eingegeben, in den Harn als Fluorhippursäuren über (COPPOLA, *G.* 13, 522).

a. ***o-Säure.*** Perlmutterglänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 121—121,5° (COPPOLA). Unlöslich in CS_2 und Benzol, etwas löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und Essigäther.

b. ***m-Säure.*** Kleine, perlmutterglänzende, prismatische Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 152—153°. Sehr löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol (COPPOLA). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Viereckige, längliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Niederschlag. Verharzt theilweise beim Kochen mit Wasser.

c. ***p-Säure.*** Lange, perlmutterglänzende, prismatische Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 161—161,5° (COPPOLA). Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Viereckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

m-Chlorhippursäure $C_9H_8ClNO_3 = NH(C_7H_4ClO).CH_2.CO_2H$. *B.* Man trägt $KClO_3$ in ein Gemenge von Hippursäure und koncentrirter Salzsäure ein (OTTO, *A.* 122, 129). m-Chlorbenzoësäure, innerlich eingenommen, scheidet sich im Harn als m-Chlorhippursäure ab (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 346). — Zähe Masse; wird aus den Salzen ölig gefällt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und m-Chlorbenzoësäure.

Salze: OTTO. — $Na.C_9H_7ClNO_3.C_9H_8ClNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwieriger in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Schmilzt bei 100—120°.

3,4-Dichlorhippursäure $C_9H_7Cl_2NO_3 = NH(CO.C_6H_3Cl_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht bei anhaltendem Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (OTTO). — Zähe Masse; erstarrt bei längerem Stehen unter Wasser körnig-krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Wasser, in heifsem viel weniger löslich als Monochlorhippursäure. In jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und 3,4-Dichlorbenzoësäure. — $Na.C_9H_6Cl_2NO_3 + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$; $+ 9H_2O$ und $+ 10H_2O$. Krusten oder kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, etwas löslich in kaltem Wasser. — $2Pb.\bar{A}_2 + PbO$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester. Gelbliches Oel. Nicht destillirbar (OTTO).

Bromhippursäuren $C_9H_8BrNO_3 = NH(C_7H_4BrO).CH_2.CO_2H$. a. Aus ***Hippursäure.*** *B.* Beim Kochen von Hippursäure mit Alkohol und Brom (MAIER, *Z.* 1865, 415). — Feine Nadeln. — $Ca(C_9H_7BrNO_3)_2$. Feine Nadeln.

b. ***p-Bromhippursäure.*** *B.* Tritt im Harn, neben p-Brombenzoësäure auf, beim Füttern eines Hundes mit p-Bromtoluol (PREUSSE, *H.* 5, 63). Wird von der p-Brombenzoësäure durch Ligroïn getrennt. — Flache Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. — $Ba(C_9H_7BrNO_3)_2$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodhippursäure $C_9H_8JNO_3$. a. ***Säure*** $C_7H_5O.NH.CHJ.CO_2H$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Hippursäure (MAIER). — Zersetzt sich unter Abscheidung von Jod bei 90°. Alle Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, sind in Wasser löslich.

b. Eine ***isomere Jodhippursäure*** $C_6H_4J.CO.NH.CH_2.CO_2H$ entsteht beim Behandeln von Diazohippursäuresulfat mit Jodwasserstoff (GRIESS, *B.* 1, 190). — Blättchen. Sehr beständig. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol oder Aether.

Nitrohippursäure $C_9H_8N_2O_5 = NH.C_7H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2H$. a. ***o-Nitrohippursäure.*** *B.* Aus Glycin, o-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge (LÖB, *B.* 27, 3094). — Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in Aether.

b. ***m-Nitrohippursäure.*** *B.* Beim Einnehmen von m-Nitrobenzoësäure tritt m-Nitrohippursäure im Harn auf; beim Behandeln von Hippursäure mit Salpeterschwefelsäure (BERTAGNINI, *A.* 78, 100). — *D.* Man löst Hippursäure in einem abgekühlten Gemisch gleicher Volume Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und Vitriolöl und lässt die Lösung so lange stehen, bis auf Zusatz von Wasser keine Hippursäure mehr gefällt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist, und lässt einige Zeit in der Kälte stehen oder stumpft die freie Säure durch Soda oder Kalk ab (vgl. SCHWA-

NERT, *A.* 112, 69; CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 254). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löslich in 271 Thln. Wasser von 23°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether.

Salze: BERTAGNINI. — $Ca(C_9H_7N_2O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem und in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (COHN, *H.* 17, 287). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag, löslich in heifsem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$.

m-Nitrohippursaurer Harnstoff $C_9H_8N_2O_5.CH_4N_2O$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 155° (COHN, *H.* 17, 287).

c. ***p-Nitrohippursäure.*** *B.* p-Nitrotoluol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn zum Theil als p-Nitrobenzoësäure, gröfstentheils aber als p-Nitrohippursäure über (JAFFÉ, *B.* 7, 1673). — *D.* Der alkoholische Auszug des Harns wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, um p-Nitrobenzoësäure auszuziehen. Den Rückstand schüttelt man mit Aetheralkohol. Hierbei wird p-nitrohippursaurer Harnstoff zum Theil ausgezogen, zum Theil krystallinisch gefällt. — p-Nitrohippursäure scheidet sich, aus heifsem Wasser, in öligen Tropfen aus, die allmählich zu grofsen, orangerothen Prismen erstarren. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — $Ba(C_9H_7N_2O_5)_2 + 4H_2O$. Zolllange, gelbliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln.

p-Nitrohippursaurer Harnstoff $C_9H_8N_2O_5.CH_4N_2O$. *B.* Siehe p-Nitrohippursäure (JAFFE). p-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn ausschliefslich als p-nitrohippursaurer Harnstoff über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8, 90). Die Verbindung lässt sich künstlich darstellen durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Harnstoff und p-Nitrohippursäure. — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 179 bis 180° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in trockenem Aether. Reagirt sauer.

m-Aminohippursäure $C_9H_{10}N_2O_3 = NH[C_7H_4(NH_2)O].CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrohippursäure mit Schwefelammonium in der Wärme (SCHWANERT, *A.* 112, 70). — m-Aminohippursäure krystallisirt bald in Blättchen, bald in Nädelchen, wahrscheinlich infolge eines wechselnden Wassergehaltes. Das Krystallwasser entweicht bei 120—130°, aber nicht über Schwefelsäure. Schmelzp.: 194° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 258). Löslich in 360—370 Thln. Wasser von 20°, in 1200 Thln. absolutem Alkohol bei 15°. Leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist; unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Mineralsäuren; das salzsaure Salz verliert aber, beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure, einen Theil der Säure.

Uramidohippursäure $C_{10}H_{11}N_3O_4 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit m-Aminohippursäure (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). — Warzen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und Uramidobenzoësäure. $C_{10}H_{11}N_3O_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_8H_8N_2O_3$. — $Ag.C_{10}H_{10}N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Carboxamidohippursäure $C_{19}H_{18}N_4O_7$. *B.* Entsteht, in sehr geringer Menge, beim Schmelzen von m-Aminohippursäure mit Harnstoff, neben Uramidohippursäure (GRIESS). — Blättchen oder sechsseitige Täfelchen. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.C_{19}H_{16}N_4O_7$. Nadeln.

m-Diazohippursäure. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaure m-Aminohippursäure entsteht Diazohippursäurenitrat $C_9H_8N_3O_3.NO_3$. Behandelt man dieses mit einer Lösung von Brom und Bromwasserstoffsäure, so erhält man das Perbromid $C_9H_8N_3O_3.Br_3$ (GRIESS, *Z.* 1867, 165). Dasselbe krystallisirt in gelben Prismen. Es geht bei der Einwirkung von Ammoniak über in

Diazohippursäureimid $C_9H_8N_4O_3$. Schmale Tafeln oder Nadeln (GRIESS, *Z.* 1867, 165).

m-Sulfohippursäure $C_9H_9NSO_6 = SO_3H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Hippursäure (SCHWANERT, *A.* 112, 66). — Warzige Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Mit salpetriger Säure entsteht sofort Sulfobenzoësäure. — $Ba.C_9H_7NSO_6 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. — $Pb.C_9H_7NSO_6 + PbO$.

Sulfophenylglycin $C_8H_9NSO_5 + H_2O = SO_3H.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H + H_2O$ (?). *B.* Bei 6stündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Hippursäure und Phenol mit der zwei- bis dreifachen Menge Vitriolöl auf 140—145° (ZEHENTER, *M.* 5, 333; 6, 523). $NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H + C_6H_5.OH + H_2SO_4 = C_8H_9NO_5 + C_7H_5O.OH + H_2O$. Man verdünnt das Produkt mit Wasser, entfernt die ausgeschiedene Benzoësäure durch Ausschütteln der Lösung mit Aether und neutralisirt mit $PbCO_3$. Die Lösung wird durch H_2S entbleit und eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit absolutem Alkohol gewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Monokline Säulen. Schmelzp.:

183—185°. Leicht löslich in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem absoluten Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violettroth gefärbt. Entwickelt bei der trockenen Destillation Phenol. Beim Schmelzen mit Kali wird Phenol abgespalten. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 140° erfolgt Zerlegung in Phenol, Glycin und H_2SO_4. Mit Königswasser entsteht Chlor-2,4-Dinitrophenol. — $Ba(C_8H_8NO_5)_2 + H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, in feinen Nadeln gefällt. — $Ag.C_8H_8NSO_5 + 3H_2O$. Säulen.

Oxydationsprodukte der Hippursäure. Bei der Behandlung von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und verdünnter H_2SO_4 entstehen Hipparaffin (Methylendibenzamid) und Hipparin (Maier, *A.* 127, 161). — *D.* Man rührt Hippursäure mit verdünnter H_2SO_4 zum Brei, giebt PbO_2 hinzu und lässt 12—24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Dann wird filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, das Zurückbleibende mit Sodalösung gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht. Hipparin geht in Lösung, Hipparaffin bleibt zurück (Maier).

Hipparin $C_8H_9NO_2$. Grofse Nadeln. Schmelzp.: 45,7°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser.

Reduktionsprodukte der Hippursäure. a. *In saurer Lösung.* Wirkt Natriumamalgam auf eine wässerige, durch HCl stets sauer gehaltene, Lösung von Hippursäure ein, so entstehen Benzylalkohol, Glycin, eine krystallinische Substanz $C_{14}H_{14}O_2$ und eine schleimige Säure $C_9H_{13}NO_3$ (?) (Herrmann, *A.* 113, 335).

b. *In alkalischer Lösung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine möglichst koncentrirte Lösung von Hippursäure in Natronlauge entsteht zunächst Hydrobenzursäure und zuletzt Hydrobenzylursäure (Otto, *A.* 134, 303). Man fällt die Säuren aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und behandelt das ölige Gemenge mit alkoholfreiem Aether. Hierbei löst sich Hydrobenzylursäure, während Hydrobenzursäure ungelöst bleibt.

Hydrobenzursäure $C_{18}H_{24}N_2O_6$. Terpentinähnliche, gelbliche Masse. Erstarrt, nach monatelangem Stehen, krystallinisch. Unlöslich in Aether und in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in heifsem absoluten Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien, unter Abscheidung von Glycin. Bei längerem Kochen mit Salzsäure entstehen Glycin und eine ölige, zweibasische Säure $C_{14}H_8O_4$ (?). — Die Lösung der Hydrobenzursäure in NH_3 giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die beim Kochen mit Wasser einen Theil ihrer Säure verlieren.

Hydrobenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_4$. Hydrobenzursäure zerfällt, bei anhaltendem Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydrobenzylursäure und Glycin (Otto). $C_{18}H_{24}N_2O_6 + 2H = C_{16}H_{21}NO_4 + C_2H_5NO_2$. — Gelbliches, sehr allmählich erstarrendes Oel. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und in absolutem Alkohol. Geht, bei längerem Stehen an der Luft, in Hydroxybenzylursäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Glycin, Benzylalkohol und Tetrahydrobenzoësäure. $C_{16}H_{21}NO_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_7H_7(OH) + C_7H_{10}O_2$. Beim Kochen mit Salzsäure werden Glycin, Benzylchlorid und eine unbeständige Säure $C_{14}H_{14}O_3$, die leicht in die Säure $C_{14}H_{18}O_5$ übergeht, gebildet.

Hydroxybenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_5$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrobenzylursäure mit Alkalien an der Luft, auch bei längerem Stehen der Säure für sich (Otto). — Wachsweiche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 60—70°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure, bei gelindem Erwärmen, mit kirschrother Farbe. Geht, bei längerem Stehen im Exsiccator, in eine Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ über. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Benzylalkohol, Glycin und die Säure $C_{14}H_{18}O_5$. — $Ca.C_{16}H_{19}NO_5 + 3H_2O$. Krystallisirt schwierig in kleinen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Säure $C_{16}H_{19}NO_4$. *B.* Entsteht durch Wasserentziehung aus Hydroxybenzylursäure und geht, bei längerer Berührung mit Wasser, wieder in diese Säure über (Otto). — Schmelzp.: 70—75°. — $Ca.C_{16}H_{17}NO_4 + 3H_2O$. Löst sich in Wasser schwieriger als hydroxybenzylursaures Calcium.

Hyppurylglycin $C_{11}H_{12}N_2O_4 = CO_2H.CH_2.NH.CO.CH_2.NH(C_7H_5O)$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Hippursäure und der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, beim Behandeln von Glycinsilber mit Benzoylchlorid (Curtius, *J. pr.* [2] 26, 175). $2C_2H_4NO_2.Ag + C_7H_5OCl = C_{11}H_{11}N_2O_4.Ag + AgCl + H_2O$. — *D.* 40 g bei 80° getrocknetes Glycinsilber werden in einem am Rückflusskühler befindlichen Kolben mit 15,5 g reinem Benzoylchlorid und sofort mit 150—200 ccm reinem Benzol übergossen. Man schüttelt gut um, und wenn alles Benzoylchlorid verbraucht ist, giebt man nochmals 15,5 g Benzoylchlorid hinzu und kocht, bis HCl zu entweichen anfängt. Man verdampft dann das Benzol, wäscht den Rückstand mit kaltem Aether und kocht ihn hierauf mit Alkohol von 30% aus. Die alkoholische

Lösung wird stark eingedampft, mit Natron genau neutralisirt und, nach dem Erkalten, mit konc. HCl bis zur sauren Reaktion versetzt. Die ausgefällten Säuren werden in kochendem Wasser gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und eingedampft. Das nun erhaltene Säuregemenge kocht man mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bleibt die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ ungelöst. Die alkoholische Lösung wird abgedampft und aus dem Rückstande, durch Auskochen mit absolutem Alkohol, noch etwas Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ abgeschieden. Diese Operation wird noch einige Male wiederholt, dann kocht man das Gemenge von Hippursäure und Hippurylglycin anhaltend mit $CHCl_3$ aus, wodurch sich vorwiegend Hippursäure löst. Das ungelöste Hippurylglycin krystallisirt man 20—30 mal aus Alkohol von 30% um, oder man extrahirt das Gemenge fraktionnirt mit absolutem Alkohol. Die mittleren Auszüge enthalten wesentlich Hippurylglycin, das man aus Weingeist umkrystallisirt.

Scheidet sich, bei langsamem Krystallisiren der wässerigen Lösung, in kleinen, atlasglänzenden, rhombischen Tafeln ab. Krystallisirt, bei raschem Abkühlen der wässerigen Lösung, in mikroskopischen Nadeln. Schmelzp.: 206,5° (kor.). Unlöslich in kaltem Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol; schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol; in 30procentigem Weingeist leichter löslich als in Wasser. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° unverändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 150°, in Glycin und Hippursäure. $C_{11}H_{12}N_2O_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_9H_9NO_3$. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren oder mit koncentrirten Alkalien in Benzoësäure und Glycin zerlegt. Leitet man Chlor in eine alkalische Lösung von Hippurylglycin, so entsteht Chlorbenzoësäure. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. — $Ba(C_{11}H_{11}N_2O_4)_2 + 5H_2O$. Geschweifte Krystallbüschel. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem, absolutem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln oder Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Wasser. — $Tl.\bar{A}$. Kleine Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, dunkelblaue, stark glänzende, rhombische Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, ziemlich löslich in kochendem Weingeist. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Fast unlöslich in kaltem Wasser; lässt sich aus kochendem Wasser unzersetzt umkrystallisiren.

Aethylester $C_{13}H_{16}N_2O_4 = C_{11}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz mit Aethyljodid (Curtius). — Täfelchen (aus Aether); grofse, atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 117°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser und in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, schwerer in kaltem Aether.

Amid $C_{11}H_{13}N_3O_3 = C_{11}H_{11}N_2O_3.NH_2$. *D.* Durch Auflösen des Aethylesters in koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (Curtius). — Ziemlich grofse, durchsichtige Blätter. Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol; wenig löslich in Aether; ziemlich leicht in heifsem, absolutem Alkohol. Liefert mit HCl eine in Blättchen krystallisirende Verbindung, die schon durch Wasser zerlegt wird. Bildet kein Platindoppelsalz.

Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$. *B.* Siehe Hippurylglycin (Curtius). — *D.* Man erhitzt Hippursäureäthylester mit Glycin auf 180° (Curtius, *B.* 16, 756). — Mikroskopische Nadeln. Bräunt sich bei 230° und schmilzt oberhalb 240° unter gänzlicher Zersetzung. Unlöslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, schwer löslich in kochendem Wasser oder Alkohol, leichter in Weingeist von 30%. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in Glycin, (1 Mol.) Benzoësäure und einen amidartigen Körper. Beim Erhitzen mit etwas salzsäurehaltigem Wasser auf 120° wird Hippursäure gebildet. Entwickelt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, NH_3. Giebt, mit verd. Fehling'scher Lösung, eine karmoisinrothe, mit koncentrirter Fehling'scher Lösung eine purpurviolette Färbung.

Säure $C_{13}H_{15}N_3O_4 + H_2O$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Glycin auf 180° (Curtius, *B.* 16, 756). — Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 172°. — Ag. $C_{13}H_{14}N_3O_4$.

Hippuraldehyd $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von Benzoylaminoacetal in (6 Thln.) stark gekühlte HCl (spec. Gew. = 1,19) (E. Fischer, *B.* 26, 465). Man verdampft nach 4—5 Stunden die Lösung, im Vakuum, bei 40°. — Harz. Bromwasser oxydirt zu Hippursäure. — $C_9H_9NO_2.HCl$. Krystalle. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 110—115°, unter Zersetzung.

Benzoylaminoacetal $C_{13}H_{19}NO_3 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Aminoacetal, gelöst in 10 Thln. Natronlauge (von 5%) und (1 Mol.) Benzoylchlorid bei 0° (E. Fischer, *B.* 26, 465). — Krystalle. Schmelzp.: 38°. Siedet nicht ganz unzersetzt an

der Luft. Siedep.: 205—206° (kor.) bei 15 mm. (F.); 228° bei 50 mm (FRITSCH, *B.* 26, 421). In 50—60° warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem oder heifsem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. Rauchende H_2SO_4 erzeugt Benzamid.

Dibenzoylhydrazinoacetal $C_{20}H_{24}N_2O_4 = N_2H(C_7H_5O)_2:CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrazinoacetal, NaOH und Benzoylchlorid (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* 27, 183). — Krystallmasse. Schmelzp.: 125°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, schwer in Ligroïn.

Benzoyldiaminoessigsäure $C_9H_{10}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.CH(NH_2).CO_2H$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 227° (DRECHSEL, *Privatmitth.*). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzoylalanin $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3.CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine mit etwas NaOH versetzte, koncentrirte, wässerige Alaninlösung (BAUM, *H.* 9, 467). Man setzt schliefslich überschüssiges Natron hinzu, säuert mit HCl an und wäscht die gefällte Säure erst mit heifsem Ligroïn und dann mit wenig Aether. — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 165—166°. Löslich in 250 Thln. kalten Wassers (BRENZINGER, *H.* 16, 579). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Aether (Br.).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylalanin mit Alkohol und HCl (BRENZINGER, *H.* 16, 580). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 76—77°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 270°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_5O).CO.NH_2$. Dicke Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 226—227° (BRENZINGER). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2,3-Dibenzoylaminopropionsäure $C_{17}H_{16}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).CH_2.CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—197° (KLEBS, *H.* 19, 332). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2$. Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Benzoylaminovaleriansäure $C_{12}H_{15}NO_3$ a. ***γ-Derivat*** $CH_3.CH.(NH.C_7H_5O).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von γ-Aminovaleriansäure, gelöst in wenig Wasser, mit Benzoylchlorid und Kalilauge (SENFTER, TAFEL, *B.* 27, 2313). — Verfilzte Krystalle. Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Wasser.

b. ***δ-Derivat*** $NH(C_7H_5O).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von, in Wasser vertheilten, Benzoylpiperidin mit Chamäleonlösung (SCHOTTEN, *B.* 17, 2545). Aus δ-Aminovaleriansäure, Benzoylchlorid und (1 Mol.) Natronlauge (SCHOTTEN, *B.* 21, 2239). — Nadeln oder Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 94°. Zerfällt, beim Destilliren, in Benzoësäure und δ-Aminovaleriansäureanhydrid. Essigsäureanhydrid erzeugt das Anhydrid $C_{12}H_{13}NO_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{12}H_{13}NO_2$. *B.* Beim Kochen von Benzoyl-δ-Aminovaleriansäure mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, *B.* 21, 2239). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Unlöslich in Soda und verdünnter Natronlauge, schwer löslich in Alkohol und absol. Aether. Wird durch Erwärmen mit Natronlauge in Benzoylaminovaleriansäure umgewandelt.

Benzoyldiaminovaleriansäure $(C_7H_5O.NH).C_4H_7(NH_2).CO_2H$ — siehe Benzoylornithin.

Dibenzoyldiaminovaleriansäure $(C_7H_5O.NH)_2.C_4H_7.CO_2H$ — siehe Ornithursäure.

Benzoylleucin $C_{13}H_{17}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_5H_{10}.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Leucin mit Benzoësäure auf 200° entstehen Benzoylleucin und Leucinimid $C_6H_{11}NO$. Ersteres löst sich in Aether, Letzteres nicht (DESTREM, *Bl.* 30, 481). — Körne, löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_{26}H_{32}N_2O_5 = (C_{13}H_{16}NO_2)_2O$. *B.* Entsteht, neben Leucinanhydrid $(C_6H_{12}NO)_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf 100°. Man wäscht die Masse mit warmem Wasser und kocht dann mit Alkohol aus, der nur das Anhydrid $C_{26}H_{32}N_2O_5$ auflöst (DESTREM, *Bl.* 30, 561). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von kochendem Wasser in Benzoësäure und Leucinanhydrid gespalten.

Benzoyl-δ-Aminocapronsäure $C_{13}H_{17}NO_3 = NH(C_7H_5O).CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (32—35 g) $KMnO_4$, gelöst in (450 g) Wasser in (10 g) in (450 g) Wasser suspendirtes Benzoylpipekolin $C_6H_{12}N.C_7H_5O$. (BUNZEL, *B.* 22, 1054). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der Destillation α-Oxy-α-Pipekolin. — $Zn(C_{13}H_{16}NO_3)_2 + H_2O$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 212—213°. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag oder Krystallwarzen (aus heifsem Wasser).

Dibenzoyldiaminodipropylessigsäure, 1,7-Dibenzoylaminoheptan-4-Methylsäure $C_{22}H_{26}N_2O_4 = (C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2)_2CH.CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 149,5° (REISSERT, *B*. 26, 2143). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. — $Ag.C_{22}H_{25}N_2O_4$.

Benzoylderivat des β-Methylaminocrotonsäureanilids $C_{18}H_{18}N_2O_2 = \frac{CH_3.C:CH.CO.NH.C_6H_5}{CH_3.\dot{N}.CO.C_6H_5}$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175° (BRÜHL, *B*. 25, 1874).

Oxyhippursäureäthylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_7H_5O.NH.CH(OH).CO_2.C_2H_5$. *B*. Man kocht (1 Mol.) Hippursäureäthylester mit 2 Mol. PCl_5 und gießt auf Eis (RÜGHEIMER, KÜSEL, *B*. 26, 2326). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 114—115°.

Oxyhippursäurephenylester $C_{15}H_{13}NO_4 = C_7H_5O.NH.CH(OH).CO_2.C_6H_5$. *B*. Man behandelt Anhydrohippursäurephenylester mit PCl_5 und kocht das Produkt mit Wasser (WEISS, *B*. 26, 2644). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich. Natronlauge spaltet in Benzoësäure, Phenol, NH_3 und Oxalsäure.

Benzoylamino-α-Oxypropionsäurephenylester $C_{16}H_{15}NO_4 = C_7H_5O.NH.C(CH_3, OH).CO_2.C_6H_5$. *B*. Wie bei Oxyhippursäurephenylester (WEISS, *B*. 26, 2644). — Schmelzp.: 134°. Natronlauge spaltet in Benzoësäure, Phenol, NH_3 u. s. w.

Dibenzoylcystin $C_{20}H_{20}N_2S_2O_6 = (NH.C_7H_5O)_2.C_6H_8S_2O_4$. *B*. Beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine Lösung von Cystin in Natronlauge (GOLDMANN, BAUMANN, *H*. 12, 254; BRENZINGER *H*. 16, 572). Man fällt die Lösung durch HCl. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in reinem Aether. Wird von konc. HCl bei 110° in Benzoësäure und Cystin zerlegt. — $Ba.C_{20}H_{18}N_2S_2O_6 + 5H_2O$. Feine Krystalle. Schwer löslich in Wasser (BR.). — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Benzoylaminobrenztraubensäure $C_{10}H_9NO_4 = CO_2H.CO.CH_2.NH(C_7H_5O)$. *B*. Bei mehrtägigem Stehen von Oxalhippursäurediäthylester $(CO_2.C_2H_5).CH(NH.C_7H_5O).CO.CO_2.C_2H_5$ mit rauchender Salzsäure (W. WISLICENUS, *B*. 24, 1262). — Krystalle (aus Aether). Zersetzt sich gegen 195°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ intensiv blaugrün gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Dibenzoyldiaminobenztraubensäure $C_{17}H_{16}N_2O_4 = (C_7H_5O.NH)_2.C(CH_3).CO_2H$. *B*. Beim Eintragen von (2 Mol.) Benzonitril in die kaltgehaltene Lösung von (1 Mol.) Benztraubensäure in Vitriolöl (BÖTTINGER, *B*. 14, 1599). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_5.CN + H_2O = C_{17}H_{16}N_2O_4$. Das Produkt wird in Eis gegossen. — Vierseitige Tafeln (aus Aceton). Schmilzt bei 172° unter Gasentwickelung. Spurenweise löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, ziemlich leicht in heifsem Aceton. Schmeckt äufserst bitter. Zersetzt sich beim Kochen in Kalilauge, unter Abscheidung von NH_3 und Benzoësäure.

Dibenzoyldiaminobernsteinsäure. a. ***Derivat der Mesodiaminobernsteinsäure*** $C_{18}H_{16}N_2O_6 = CO_2H.CH(NH.C_7H_5O).CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$. Krystallkörner (aus verd. Essigsäure). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 213° (FARCHY, TAFEL, *B*. 26, 1986). Unlöslich in Aether und Benzol.

b. ***Derivat der racemischen Diaminobernsteinsäure*** $C_{18}H_{16}N_2O_6 + H_2O = C_4H_4O_4(NH.C_7H_5O)_2 + H_2O$. Glänzende, feine Nadeln (aus Essigsäure von 10%). Schmilzt bei 182°, unter Zersetzung (FARCHY, TAFEL, *B*. 26, 1989). Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol und in Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol.

Dianilinodibenzaminobernsteinsäure $C_{30}H_{26}N_4O_6 = \frac{C_6H_5.CO.NH.C(NH.C_6H_5).CO_2H}{C_6H_5.CO.NH.\dot{C}(NH.C_6H_5).CO_2H}$. *B*. Entsteht, neben einer Säure $C_{30}H_{24}N_4O_5$ (s. S. 1185), beim Behandeln von Dianilinohippuroflavin mit wässeriger Kalilauge (RÜGHEIMER, KÜSEL, *B*. 26, 2322). — Nädelchen oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. — $Ca.C_{36}H_{24}N_4O_6$.

Benzoylanilinobrenzweinsäureimid $C_{18}H_{16}N_2O_3$ siehe S. 440.

γ-Dibenzoyldiaminopropylmalonsäure $C_{23}H_{26}N_2O_6 = (C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$. *B*. Man schüttelt Diaminodipropylmalonsäure (dargestellt durch Kochen von Di-γ-Phtaliminopropylmalonsäureester mit Kalilauge) mit Natron und Benzoylchlorid (REISSERT, *B*. 26, 2141). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt bei 188—189° (kor.). Sehr schwer löslich. — $Ba.C_{23}H_{24}N_2O_6$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Benzoylaminooxalessigsäure (**Oxalhippursäure**) $C_{11}H_9NO_6 = C_6H_5.CO.NH.CH(CO_2H).CO.CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{17}NO_6 + H_2O = C_{11}H_7NO_6(C_2H_5)_2 + H_2O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von trockenem Natriumäthylat [bereitet aus (8 g) Natrium] und (60 g) Diäthyloxalat in Aether, mit (72 g) Hippursäureäthylester (W. Wislicenus, *B.* 24, 1257). — Feine Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, in Aether und besonders in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Zerfällt, beim Stehen mit rauchender Salzsäure, in Benzoylaminobrenztraubensäure $C_{10}H_9NO_4$, CO_2 und Alkohol. Beim Erwärmen mit Wasser entstehen Hippursäureäthylester, Oxalsäure und Alkohol. — $Na.C_{15}H_{16}NO_6$. Krystallkrusten. Leicht löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Verbindung $C_{13}H_{11}NO_5$. *B.* Wurde einmal bei der Darstellung von Oxalhippursäureester erhalten (W. Wislicenus, *B.* 24, 1259). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 164°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Benzoylsulfanilidsäure $C_{13}H_{11}NSO_4 = SO_3H.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzanilid oder bequemer durch Erwärmen von sulfanilidsaurem Kalium mit Benzoylchlorid (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1868, 266). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt in wässeriger Lösung leicht in Benzoësäure und Sulfanilidsäure. — $K.C_{13}H_{10}NSO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen oder platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. — $Ca.\bar{A}_2$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Sogar die freie Säure giebt mit Chlorbaryum einen Niederschlag des Baryumsalzes. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Benzoylaminophenolsulfonsäuren $C_{13}H_{11}NSO_5 = SO_3H.C_6H_3(NH.C_7H_5O).OH$.

a. ***2-Benzamino-4-Phenolsulfonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von o-Aminophenol-p-Sulfonsäure mit Benzoylchlorid (Post, Holst, *A.* 205, 56). — $Na.C_{13}H_{10}NSO_5 + 4^1/_2 H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. In Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. In Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.

b. ***4-Benzamino-o-Phenolsulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von p-Aminophenol-o-Sulfonsäure mit Benzoylchlorid (Post, *A.* 205, 62). — In Wasser sehr leicht löslich. Die Salze sind sehr unbeständig.

Verbindungen von Benzamid mit Aldehyden.

Methylendibenzamid (**Hipparaffin**) $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_2(NH.C_7H_5O)_2$. Bei der Oxydation von Hippursäure mit PbO_2 und verdünnter H_2SO_4 oder mit verdünnter HNO_3 (Schwarz, *A.* 75, 201; *J.* 1878, 775). Aus Benzonitril, Methylal und Vitriolöl (Hepp, Spiess, *B.* 9, 1427). $2C_6H_5.CN + CH_2O + H_2O = C_{15}H_{14}N_2O_2$. Aus Formaldehyd (oder dessen Verbindung $CH_2O.NaHSO_3$), Benzonitril und Vitriolöl (Kraut, *A.* 258, 109; Thiesing, *J. pr.* [2] 44, 570). Beim Schütteln von Benzamid, gelöst in Alkohol mit Formaldehyd und etwas HCl (Pulvermacher, *B.* 25, 311). Entsteht, neben Benzonitril, beim Erhitzen auf 200° von Quecksilberbenzamid mit Trithioformaldehyd (P.). — *D.* Man verdünnt (2 Mol.) Benzonitril mit dem gleichen Volumen Chloroform, giebt konc. H_2SO_4 hinzu und dann, unter Umschütteln, (1 Mol.) Methylal $CH_2(OCH_3)_2$. Nach einiger Zeit gießt man das Produkt in Wasser, destillirt das Chloroform ab, wäscht den Rückstand mit NH_3 und krystallisirt ihn aus Alkohol um (Hepp, Spiess, *B.* 9, 1427). — Lange, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 220,5—221° (Kraut, Y. Schwartz, *A.* 223, 43); 218° (Thiesing). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und noch leichter in Aether oder kochendem Alkohol. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 22° 0,627 Thle.; bei 14,5° 0,470 Thle.; bei 17° 0,534 Thle.; (Kraut, Schwartz). Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Sublimirt theilweise unzersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Benzamid und Formaldehyd und mit koncentrirten Säuren oder alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure. Die Spaltung erfolgt durch Wasser, selbst bei 180°, nur unvollständig, verdünnte H_2SO_4 (von 10%) wirkt auch nur sehr langsam ein.

Aethylidendibenzamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Aldehydammoniak und Benzoylchlorid (Limpricht, *A.* 99, 119); aus Aldehyd und Benzamid bei Gegenwart einiger Tropfen verdünnter Salzsäure (Nencki, *B.* 7, 159). Durch Lösen von Paraldehyd in (100 Thln.) konc. H_2SO_4, Zusatz von (2 Mol.) Benzonitril und später von Wasser (Hepp, Spiess, *B.* 9, 1425). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204° (H., S.). Sublimirt unzersetzt. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 17° 1,129 Thle. und bei 22° 1,235 Thle. (Kraut, Y. Schwartz, *A.* 223, 44). Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, in Aldehyd und Benzamid.

Chloralbenzamid $C_9H_8Cl_3NO_2 = C_2HCl_3O.NH_2(C_7H_5O)$. *B.* Beim Auflösen von Benzamid in Chloral (JACOBSEN, *A.* 157, 245). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung gleicher Moleküle Benzonitril und Chloralhydrat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 10). — Rhombische oder sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151° (WALLACH, *B.* 5, 255). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Liefert, in alkoholischer Lösung, mit KCN Blausäure und eine aus Aether oder verdünntem Alkohol in kleinen Krystallen anschiefsende, bei 131° schmelzende **Verbindung** $C_{20}H_{14}Cl_4N_4O$ (R. SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552). Aus Chloralbenzamid entsteht mit Benzoylchlorid (und Natronlauge) das Anhydrid $C_9H_6Cl_3NO$ (Schmelzp.: 142°) (MOSCHELES, *B.* 24, 1803).

Trichloräthylidendibenzamid $C_{16}H_{13}Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Mischen von (1 Mol.) Chloral mit (2 Mol.) Benzonitril und konc. H_2SO_4 und Fällen mit Wasser (HEPP, SPIESS). — Nadeln. Schmelzp.: 257° (H., SP.); 267° (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 26, 33). Sehr schwer löslich in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in kochendem Alkohol.

Butyrchloralbenzamid $C_{11}H_{12}Cl_3NO_2 = C_4H_5Cl_3O.NH_2(C_7H_5O)$. *B.* Beim Schmelzen von Butyrchloral mit Benzamid (PINNER, *A.* 179, 40; R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785) entstehen 2 Verbindungen, die sich durch verd. Alkohol trennen lassen (TARUGI, *G.* 24 [1] 232). — Das α-Derivat schmilzt bei 135° und ist löslicher, als das bei 146° schmelzende β-Derivat.

Oenanthylidendibenzamid $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_7H_{14}(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oenanthol mit Benzamid (MEDICUS, *A.* 157, 44). — Flockigkrystallinische Masse. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, Salzsäure und Kalilauge, schwer löslich in siedendem Aether, leicht in siedendem Alkohol. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, leicht in Oenanthol und Benzamid.

Oenanthylidendibenzanilid (?) $C_{33}H_{34}N_2O_2 = C_7H_{14}(N.C_6H_5,C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Oenanthol und Benzanilid (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Zerfällt bei der Destillation (mit Oenanthol) in Benzoësäureanhydrid und Diönanthylidendiphenamin $N_2(C_7H_{14})_2(C_6H_5)_2$.

Benzoylderivate von Aminoketonen.

Benzenyldiaminoaceton $C_{10}H_{10}N_2O = CO\left\langle\begin{matrix}CH_2.NH\\CH_2\ .\ N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine schwach alkalisch gemachte Lösung von 1,3-Diaminoacetonsulfat (RÜGHEIMER, MICHEL, *B.* 25, 1565). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190 bis 191°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol und Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Hydrazinhydrat zum Körper $C_{20}H_{20}N_6$.

Base $C_{20}H_{20}N_6 = N_2\left[C\left\langle\begin{matrix}CH_2.NH\\CH_2\ .\ N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5\right]_2$ (?). *B.* Beim Stehen von Benzenyldiaminoaceton mit wenig absol. Alkohol und Hydrazinhydrat (RÜGHEIMER, MICHEL, *B.* 25, 1566). — Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Fuselöl, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich in konc. HCl und in Eisessig.

Benzoylamylenketoamin $C_{12}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.C(NH.C_7H_5O).CO.CH_3$. *B.* Bei $^3/_4$stündigem Kochen von (5 g) Benzoylamylennitrolamin $C_5H_{11}NO.C_7H_5O$. (s. u.) mit (20 ccm) Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 19 Vol. Wasser) (WALLACH, *A.* 262, 334). — Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in Kalilauge.

Benzoylamylennitrolamin $C_{12}H_{16}N_2O_2 = (CH_3)_2.C(NH.C_7H_5O).C(:N.OH).CH_3$. *B.* Beim Kochen am Kühler einer Lösung von (5 g) Dibenzoylamylennitrolamin in (20 ccm) Alkohol mit (0,86 g) KOH, gelöst in (3 ccm) Alkohol (WALLACH, *A.* 262, 333). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Unverändert löslich in Kalilauge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Benzoylamylenketoamin (s. o.).

Dibenzoylamylennitrolamin $C_{19}H_{20}N_2O_3 = (CH_3)_2.C(NH.C_7H_5O).C(CH_3):N.O.C_7H_5O$. *B.* Aus (6 g) Amylennitrolamin $C_5H_{12}N_2O$ mit (9 g) KOH, gelöst in (30 ccm) Wasser und (21 g) Benzoylchlorid (WALLACH, *A.* 262, 332). — Schmelzp.: 142—143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Essigäther.

Benzoylderivat $C_{12}H_{13}NO_2 = C_5H_8NO.C_7H_5O$ des **Ketoxims** $CH_2:C(CH_3).C(N.OH).CH_3$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 68—69° (WALLACH, *A.* 262, 344).

Dibenzoylglykosamin $C_{20}H_{21}NO_7 = C_6H_{11}NO_5(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Auflösen von Pentabenzoylglykosamin in erwärmter, rauch. Salpetersäure (KUENY, *H.* 14, 363). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 168°. Leichter löslich als das Pentabenzoylderivat.

Pentabenzoylglykosamin $C_{41}H_{33}NO_{10} = C_6H_8NO_5(C_7H_5O)_5$. *B.* Aus 15 g Glykosaminhydrochlorid, gelöst in 60 Thln. H_2O, mit 60 ccm Benzoylchlorid und 420 ccm Natronlauge (von 10%) (PUM, *M.* 12, 436). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Löst sich in 200 Thln. kalten Alkohols.

Das von BAUMANN (*B.* 19, 320; vgl. KUENY, *H.* 14, 359) dargestellte **Tetrabenzoylglykosamin** ist wohl mit obigem Pentabenzoylglykosamin identisch.

Benzoylderivate der Nitrile.

Benzoyldiacetonitril $C_{11}H_{10}N_2O = CH_3.C\langle{}^{N.CO.C_6H_5}_{CH_2.CN}$. *B.* Man versetzt ein eiskaltes Gemisch aus 7,9 g Benzoësäureäthylester, 4 g Natriumäthylat und Aether mit 4,1 g Diacetonitril $C_4H_6N_2$, gelöst in Aether, erwärmt gelinde und lässt 12 Stunden lang stehen. Der mit absol. Aether gewaschene Niederschlag wird in Eiswasser eingetragen und dann verd. Essigsäure hinzugegeben (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 117). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und verd. Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Cyanaceton, NH_3 und Benzoësäure.

Dibenzoyldiacetonitril $C_{18}H_{14}N_2O_2 = \frac{CH_3.C:N.C_7H_5O}{CN.\dot{C}H.C_7H_5O}$. *B.* Aus 17 g Diacetonitril, gelöst in absol. Aether, und 56 g Benzoylchlorid (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 112). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Benzoësäure, Essigsäureacetophenon, CO_2 und NH_3. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht α-Cyanbenzoylaceton; ebenso mit alkoholischem NH_3 bei 150°. Phenylhydrazin erzeugt 4-Cyan-3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazol.

Benzoyldipropionitril $C_{13}H_{14}N_2O = {}^{C_2H_5.C:N}_{CH_3.\dot{C}(CN)}\rangle C(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Beim Kochen einer Lösung von 11 g Dipropionitril in absol. Aether mit 14 g $C_6H_5.COCl$ (BURNS, *J. pr.* [2] 43, 406; 47, 106). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol. Wird von Kalilauge bei 160° nicht verändert. PCl_5 erzeugt einen Körper $C_{13}H_{13}ClN_2$ (s. u.). — $C_{13}H_{14}N_2O.HCl$. Grofse Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 225°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{14}N_2O.HNO_3$. Blättchen.

Körper $C_{13}H_{13}ClN_2$. *B.* Beim Vermischen von Benzoyldipropionitril mit (1 Mol.) PCl_5 (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 108). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97°. Konc. HCl erzeugt bei 160° Benzoyldipropionitril. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht der Körper $C_{13}H_{13}N_2.OC_2H_5$ (s. u.). — $C_{13}H_{13}ClN_2.HCl$. Grofse Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

Körper $C_{15}H_{18}N_2O = C_{13}H_{13}N_2.OC_2H_5$. Bei mehrstündigem Kochen des Körpers $C_{13}H_{13}ClN_2$ (s. o.) mit alkoholischem Kali (BURNS). — Krystallwarzen (aus Aether). Schmelzp.: 55°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 160° wird Benzoyldipropionitril gebildet. — $C_{15}H_{18}N_2O.HCl$. Dicke Prismen. Leicht löslich in Alkohol.

Isobenzoyldipropionitril $C_{13}H_{14}N_2O = \frac{C_2H_5.C:NH}{CH_3.\dot{C}(CN).CO.C_6H_5}$ (?). *B.* Aus Natriumdipropionitril, vertheilt in Ligroïn, und Benzoylchlorid (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 111). — Strohgelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt.

Benzoylderivate des Hydroxylamins (LOSSEN, *A.* 161, 347).

Nomenklatur (WERNER, *B.* 25, 29). Die Derivate, wie $C_6H_5.CO.NH.OH = R.C(OH):N.OH$, werden als Hydroxamsäuren bezeichnet; dem entsprechend die Alkylderivate $C_6H_5.C(OH):NOR$-Aether der Hydroxamsäuren. Die isomeren Alkylderivate, z. B. $C_6H_5.C(OR):N.OH$, sind dann **Aethylbenzhydroxamsäure** u. s. w.

Die Derivate $RO.C(C_6H_5):N.OH$ sind Hydroximsäuren (oder Oximinoäther). $C_2H_5O.C(C_6H_5).N.OCH_3$ = Aethylbenzhydroximsäuremethyläther. Die Hydroximsäurederivate treten in stereoisomeren Formen auf, die Hydroxamsäurederivate nicht.

Benzhydroxamsäure $C_7H_7NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).OH$. *B.* Entsteht, neben Dibenzhydroxamsäure, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin (LOSSEN). Bei 10stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Benzamid und Hydroxylamin (HOFFMANN, *B.* 22, 2856). — *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin mit (1 Mol.) Natriumäthylat, filtrirt und versetzt das Filtrat erst mit (1 Mol.) Aethylbenzoat, dann mit (1 Mol.) Natriumäthylat. Man wäscht den entstandenen Niederschlag mit Alkohol, löst ihn dann in Wasser und fällt die Lösung durch Salzsäure (JEANRENAUD, *B.* 22, 1272). Man löst 1 Thl. salzsaures Hydroxylamin in 8—10 Thln. Wasser,

giebt (die theoretische Menge) Soda hinzu (genügend, um alles Chlor zu binden) und gießt portionenweise 3 Thle. Benzoylchlorid hinzu. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden. Alle Dibenzhydroxamsäure und ein Theil der Benzhydroxamsäure fallen aus. Man filtrirt, fällt durch Barytwasser den Rest der gelösten Benzhydroxamsäure und zerlegt den Niederschlag genau mit H_2SO_4. Das Gemenge von Mono- und Dibenzhydroxamsäure löst man in kochendem, starkem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt Dibenzhydroxamsäure zunächst aus.

Rhombische Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 124—125°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Löslich in 44,5 Thln. Wasser von 6°, erheblich leichter in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol (Unterschied von Dibenzhydroxamsäure), wenig in absolutem Aether. Unlöslich in Benzol. Spaltet sich sehr leicht, beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in NH_3O und Benzoësäure. Reagirt sauer. Einbasische Säure; bildet mit den Alkalien vorzugsweise saure Salze, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Die Säure und die Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiver, dunkelkirschrother Farbe auflöst (charakteristische Reaktion). Liefert mit C_2H_5J und KHO den Aether $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OH$. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Benzanilid; mit Phenylhydrazin entsteht ab-Benzoylphenylhydrazin (Minunni, *G.* 20, 660). Zerfällt, beim Erwärmen im Salzsäurestrom, theilweise in NH_3O und Dibenzhydroxamsäure (L., *A.* 281, 173). — $NH_4.C_7H_6NO_2 + C_7H_7NO_2$. *B.* Durch Zerlegung von α-β- oder γ-Tribenzhydroxylamin durch alkoholisches NH_3 (L., *A.* 281, 172). — Blättchen. Schmelzp.: 146°. Verliert, über H_2SO_4, langsam alles NH_3. — $Na.C_7H_6NO_2 + C_7H_7NO_2 + 3H_2O$. Blättchen oder langgestreckte Tafeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $K.C_7H_6NO_2 + C_7H_7NO_2$. Flache Prismen oder rhombische Blättchen. Mäßig löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol. — $Ca(C_7H_6NO_2)_2$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$ wird in mikroskopischen Nadeln erhalten durch Zusatz von $BaCl_2$ zu einer, mit NH_3 versetzten, Lösung des Kaliumsalzes. — $Ba(C_7H_6NO)_2 + 2C_7H_7NO_2$. *D.* Aus dem neutralen Baryumsalze und Schwefelsäure. — Kleine Prismen, in Wasser kaum löslich. — $Zn(C_7H_6NO_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5.C(N.OH).Cl$ s. Benzaldoxim.

Methyläther $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.C(N.OCH_3).OH$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Aethylbenzhydroxamsäuremethylester mit KCl (Lossen, *A.* 252, 225). Bei eintägigem Stehen von Benzhydroxamsäure mit KOH, Holzgeist und CH_3J (L., *A.* 281, 187). — Trimetrische (Hecht, *A.* 281, 187) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylmethoximchlorid $C_8H_8NOCl = C_6H_5.C(N.OCH_3)Cl$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Benzenylamidomethyläther in 2 Mol. Salzsäure mit $NaNO_2$. (Tiemann, Krüger, *B.* 17, 1689; 18, 735; 18, 1057). $C_6H_5.C(N.OCH_3).NH_2 + HCl + HNO_2 = C_8H_8NOCl + 2H_2O + N_2$. — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 225°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Ligroïn, Benzol, Aether und $CHCl_3$.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2$. a. Verbindung $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OH$. *B.* Aus Benzhydroxamsäure mit Kali und Aethyljodid (Waldstein, *A.* 181, 385). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylhydroxylamin (Gürke, *A.* 205, 278). Aus Benzoësäureäthylester und Hydroxylamin (Tiemann, Krüger, *B.* 18, 740). — *D.* Zu (1 Mol.) Benzhydroxamsäure gießt man (2 Mol.) möglichst koncentrirte, alkoholische Kalilauge und (1 Mol.) Aethyljodid, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und dampft ein. Den Rückstand löst man in Wasser, leitet CO_2 ein und schüttelt mit Aether aus. — Dicke, trikline (Bertram, *J.* 1882, 368) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in viel Wasser. Verhält sich wie eine einbasische Säure; löst sich leicht in Alkalien und wird daraus wieder durch Säuren (selbst CO_2) gefällt. Wird von koncentrirter Salzsäure, nur in der Hitze, zerlegt in Benzoësäure und Aethoxylamin $NH_2.OC_2H_5$. Zerfällt, beim Erhitzen auf 190°, in Aldehyd, Benzamid, Phenylcarbonimid und Alkohol (Gürke, *A.* 205, 291). $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H = C_7H_5O.NH_2 + C_2H_4O = C_6H_5.NCO + C_2H_6O$. Bei 7stündigem Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 180° entstehen Benzamid und Aldehydammoniak (L., *A.* 252, 216). Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_6H_5.CCl N.OC_2H_5$ (S. 1198).

Salze: Lossen, *A.* 281, 184. — $Na.C_9H_{10}NO_2$. — K.Ā. Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Aether. — $Mg.\bar{A}_2$. Glänzende Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystalle. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. — Ag.Ā. *B.* Beim Fällen der Lösung des Aethers in (1 Mol.) Kali mit $AgNO_3$. — Weißer Niederschlag, schwärzt sich erst beim Erhitzen (benzhydroxamsaures Silber ist äußerst unbeständig).

b. Benzoximinoäthyläther $C_6H_5.C(N.OH).OC_2H_5$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Benziminoäthyläther und Alkohol (Pinner, *B.* 17, 185). — Flüssig. Nicht destillirbar.

p-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_6H_5.C(NO.CH_2.C_6H_4.NO_2).OH$. Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 161° (WERNER, *B.* 25, 44). Liefert kein Acetylderivat. PCl_5 erzeugt Benzenylchloroxim-p-Nitrobenzyläther.

Benzenylchloroxim-p-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{11}ClN_2O_3 = C_6H_5.CCl:N.OCH_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Benzhydroxamsäure-p-Nitrobenzyläther und PCl_5 oder aus Benzamidoxim-p-Nitrobenzyläther, $NaNO_2$ und HCl (WERNER, *B.* 25, 45). — Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°.

Benzhydroxamsäureacetat $C_6H_5.C(OH):N.O.C_2H_3O$. Seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (WERNER, *B.* 25, 43; HANTZSCH, *B.* 27, 1256). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich leicht, unter partieller Zersetzung, in Wasser. Verdünnte Kalilauge erzeugt Benzhydroxamsäure. Beim Erwärmen mit Pottasche entsteht ab-Diphenylharnstoff.

Methylbenzhydroxamsäure $C_8H_9NO_2$. a. ***α-Säure, Methylsynbenzhydroximsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.OCH_3 \\ OH.N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzhydroxamsäuremethyläther $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)CH_3$ mit koncentrirter Kalilauge und Einleiten von CO_2 in die Lösung (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 226; vgl. EISELER, *A.* 175, 342); LOSSEN, *A.* 281, 199. — Rektanguläre Tafeln (aus einem Gemische von Aether und Benzol). Schmelzp.: 64—65°. Zerfällt, mit Salzsäure, in Methylbenzoat und Hydroxylamin.

Methyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5.C(N.OCH_3).OCH_3$. *B.* Aus β-Methylbenzhydroxamsäure, (1 Mol.) Kali, CH_3J und Holzgeist (LOSSEN, *A.* 281, 217). — Bleibt bei 20° flüssig. Siedep.: 216—217°.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CN.OCH_3.OC_2H_5$. *B.* Man vermischt äquivalente Mengen Methylbenzhydroxamsäure, alkoholisches Kali und Aethyljodid. Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers und Methyljodid (WALDSTEIN, *A.* 181, 393). — Oelig. Unlöslich in Wasser; mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Zerfällt, durch verdünnte Salzsäure, in Aethylhydroxylamin $N(C_2H_5)H_2O$ und Methylbenzoat $C_7H_5O_2.CH_3$.

b. ***β-Säure, Methylantibenzhydroximsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.OCH_3 \\ N.OH \end{matrix}$. *B.* Bei 14tägigem Stehen von α- oder β-Dibenzhydroxamsäuremethylester mit alkoholischem NH_3 (LOSSEN, *A.* 281, 201). — Glänzende, reguläre (HECHT, *A.* 281, 201) Tafeln. Schmelzp.: 101°. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome entsteht Dibenzhydroxamsäure. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Krystallpulver.

Aethylbenzhydroxamsäure $C_9H_{11}NO_2$. a. ***α-Säure (Benzenyliminoäthyläther, Aethylsynbenzhydroximsäure)*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.OC_2H_5 \\ HO.N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von (4 Thln.) Dibenzhydroxamsäureäthyläther mit koncentrirter Kalilauge (2 Thle. KOH, 3 Thle. H_2O) und Zerlegen des gebildeten Salzes mit CO_2 (EISELER, *A.* 175, 328; GÜRKE, *A.* 205, 285). α- und β-Aethylhydroxamsäure entstehen, neben salzsaurem Benzenylamidoxim, beim Eintragen von Benziminoäthyläther in eine koncentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (LOSSEN, *B.* 17, 1587; *A.* 252, 211). $C_6H_5.C(NH).OC_2H_5 + NH_3O.HCl = C_6H_5.C(N.OH).OC_2H_5 + NH_4Cl$. Der Aethyläther entsteht bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzenyläthoximchlorid $C_6H_5.C(NOC_2H_5)Cl$ (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 18, 742). Der Aethyläther entsteht beim Behandeln von Benzhydroxamsäureäthyläther mit KOH + C_2H_5J (L., *A.* 252, 218). — Monokline Tafeln oder Prismen (aus einer mit Benzol versetzten ätherischen Lösung). Schmelzp.: 53,5° (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 221); spec. Gew. = 1,2085 (G.). Scheidet sich oft ölartig ab. Leicht löslich in Alkohol, Aether; in 74,2 Thln. Ligroïn (spec. Gew. = 0,6518) und in viel Wasser. Löst sich in Alkalien. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 175° entstehen Benzenylamidoxim und Benzamid. Das salzsaure Salz zerfällt, beim Erwärmen, in C_2H_5Cl und Benzhydroxamsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Hydroxylamin und Aethylbenzoat. Beim Behandeln (der ätherischen Lösung) mit PCl_5 und dann mit Wasser entsteht Phenylurethan und sehr wenig Diphenylharnstoff (WERNER, *B.* 25, 38). Entwickelt bei der trockenen Destillation Benzonitril, Benzoësäureäthylester, Alkohol, Stickstoff und daneben wenig CO_2, NO, Benzamid und Benzoësäure. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Säure (L., *A.* 252, 213). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 90—91° (WERNER, *B.* 25, 38).

Methyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OCH_3).OC_2H_5$. *B.* Aus gleichen Molekülen α- oder β-Aethylbenzhydroxamsäure, koncentrirtem, alkoholischem Kali und Methyljodid (LOSSEN, ZANNI; LOSSEN, *A.* 281, 216). — Dünnflüssiges Oel. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. Nieder-

schlag, erhalten durch Einleiten von HCl in die Lösung des Methyläthers in absol. Aether (LOSSEN, *A.* 252, 226). Leitet man längere Zeit HCl ein, so erfolgt Spaltung in C_2H_5Cl und Benzhydroxamsäuremethyläther.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OC_2H_5$. Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei — 15°. Spec. Gew. = 1,0258 bei 17°; siedet fast unzersetzt bei 244° (i. D.) bei 755 mm (GÜRKE, *A.* 205, 273). Siedep.: 128° bei 40 mm (TIEMANN, KRÜGER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 170° Benzenylamidoxymäthyläther. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht Benzhydroxamsäureäthyläther (L., *A.* 252, 219). PCl_5 erzeugt Benzenyläthoximchlorid $C_9H_{10}NOCl$ (WERNER, *B.* 25, 38; 26, 1565). Die Lösung in wässerigem Alkohol zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Aethoxylamin $NH_2.OC_2H_5$ und Aethylbenzoat.

Aethoxyläthylbenzamid $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5.N(OC_2H_5).C_7H_5O$. *B.* Aus Aethoxyläthylamin $C_2H_5O.NH.C_2H_5$, gelöst in Aether, und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* 252, 239). — Oel. Siedet unter Zersetzung bei 267°. Spec. Gew. = 1,05408 bei 0°. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Wird von kalter, konc. HCl allmählich gespalten in Benzoësäure und salzsaures Aethoxyläthylamin.

Benzenyläthoximchlorid $C_9H_{10}NOCl = C_6H_5.C(N.OC_2H_5)Cl$. *B.* Aus Benzenylamidoximäthyläther, 2 Mol. HCl und $NaNO_2$ (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 18, 732). Aus Benzhydroxamsäureäthyläther unter PCl_5 (LOSSEN, *A.* 252, 217). — Erstarrt nicht bei —10°. Siedep.: 230°; 125° bei 45 mm (T., K.); 239° (i. D.) (L.). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol oder bei kurzem Kochen mit wässerigen Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160—180° wird Benzenylamidoximäthyläther gebildet. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst Benzhydroximsäureäthyläther $C_6H_5C(N.OC_2H_5).OH$, der aber bald in Benzoësäure und Aethylhydroxylamin zerfällt. Natriumäthylat erzeugt α-Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther.

Bromid $C_9H_{10}BrNO = C_6H_5.C(:N.OC_2H_5)Br$. *B.* Man vermischt die gut gekühlten Lösungen von (1 Mol.) Benzenylamidoximäthyläther in (2 Mol.) HBr und (1 Mol.) $NaNO_2$ in Wasser (TIEMANN, *B.* 24, 3454). Man erwärmt schliesslich auf 40°. — Flüssig. Siedep.: 150° bei 45 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

p-Nitrobenzyläther $C_{16}H_{16}NO_4 = C_6H_5.C(:N.OCH_2.C_6H_4[NO_2]).OC_2H_5$. *B.* Aus äthylsynbenzhydroximsaurem Kalium und β-Nitrobenzylchlorid oder aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäure-p-Nitrobenzyläthers und C_2H_5J (WERNER, *B.* 25, 41). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—56°.

Acetat $C_{11}H_{13}NO_3 = C_6H_5.C(:N.OC_2H_5)O.C_2H_3O$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Benzenylamidoximäthyläther in Eisessig mit $NaNO_2$-Lösung (TIEMANN, *B.* 24, 3456. — Längliche Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 38—39° (WERNER, *B.* 25, 41). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation wird Phenylcarbonimid abgespalten. Bei vorsichtigem Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Benzhydroxamsäureäthyläther.

Benzäthylacethydroxylamin $C_{11}H_{13}NO_3 = C_6H_5.C(N.OC_2H_5).O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthers, vertheilt in absol. Aether, und Acetylchlorid (LOSSEN, *A.* 281, 263). — Prismen. Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Ligroïn.
Identisch mit dem Acetat (s. o.) (?).

b. ***β-Säure (Aethylantibenzhydroximsäure)*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ \vdots\\ N.OH\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von β-Dibenzhydroxamsäureäthyläther (GÜRKE, *A.* 205, 286) oder β-Benzanishydroxamsäureäther (PIEPER, *A.* 217, 5) mit Kalilauge (1 Thl. KOH, 1 Thl. H_2O). Siehe auch α-Aethylbenzhydroxamsäure. — Monokline Krystalle (isomorph mit der α-Säure. Schmelzp.: 67,5—68°; spec. Gew. 1,1853. Löslich in 45,2 Thln. Ligroïn (spec. Gew. = 0,6518). Löst sich in Kalilauge schwerer und wird der Lösung durch Aether leichter entzogen als die α-Säure. (Trennung beider Säuren.) Verhält sich gegen HCl_1 gegen alkoholisches NH_3 und gegen alkoholisches Kali u. s. w. wie die α-Säure. Beim Behandeln mit PCl_5 (und Wasser) entsteht das Phosphat $(C_9H_{10}.NO_2)_3PO$.

Das **Hydrochlorid** schmilzt bei 95°, unter Zersetzung (WERNER, *B.* 25, 39). Der **p-Nitrobenzyläther** schmilzt bei 66—67° (WERNER).

Die beiden Modifikationen der Aethylbenzhydroxamsäure lassen sich nicht direkt in einander überführen.

Aethylantibenzhydroximsäure-2,4-Dinitrophenyläther $C_{15}H_{13}N_3O_6 = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Aethylantibenzhydroximsäure, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (WERNER, *B.* 27, 1656). — Schmelzp.: 150—152°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

Phosphat $C_{27}H_{30}N_3PO_7 = [C_6H_5.C(OC_2H_5):NO]_3PO$. *B.* Beim Behandeln von Aethylantibenzhydroximsäure mit PCl_5 und dann mit Wasser (WERNER, *B.* 25, 40; 26, 1566). —

Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in H_3PO_4 und Aethyl-anti-benzhydroximsäure.

Acetat $C_{11}H_{13}NO_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5):N.O.C_2H_3O$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 57° (WERNER, *B.* 25, 41).

Propylbenzhydroxamsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).OC_3H_7$. a. ***α-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der β-Säure, bei ½stündigem Schütteln von Benziminopropyläther mit $NH_3O.HCl$ (gelöst in 8 Thln. Wasser) (LOSSEN, *A.* 281, 203). Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Auszug und löst den Rückstand in Kalilauge. Bei wiederholtem Schütteln der alkalischen Lösung mit Aether geht zunächst die β-Säure in Lösung. — Glasglänzende monokline (HECHT, *A.* 281, 205) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 33,5°.

b. ***β-Säure.*** *B.* Siehe die α-Säure (LOSSEN, *A.* 281, 206). Entsteht auch beim Stehen von α- oder β-Dibenzhydroxamsäurepropylester mit alkoholischem NH_3 (L.). — Trikline (H., *A.* 281, 207) Säuren. Schmelzp.: 47,5—48°. Liefert, mit Benzoylchlorid und Natronlauge, β-Dibenzhydroxamsäurepropyläther.

Verbindungen $C_{12}H_{15}NO_4$. a. ***Benzäthylcarbäthoxylhydroxylamin*** $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzhydroxamsäureäthyläther, konc. Kalilauge (1 Mol.) und $ClO_2.C_2H_5$ (LOSSEN, *A.* 281, 264). — Tafeln. Schmelzp.: 40°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***α-Aethylbenzhydroximpropionsäure*** $C_6H_5.C(OC_2H_5):N.O.CH.(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus α-Benzenylchloroximpropionsäure und Natriumäthylat (WERNER, SONNENFELD, *B.* 27, 3354). — Oel, das, im Exsiccator, zu Blättern erstarrt. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzäthylsuccinhydroxylamin $C_{22}H_{24}N_2O_6 = [C_6H_5.C(N.O.C_2H_5).O.CO]_2C_2H_4$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers und Succinylchlorid (LOSSEN, *A.* 281, 265). — Tafeln (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 60°.

Benzhydroxamsäureamid (Benzenylamidoxim, Benzoxamidin) $C_7H_8N_2O = C_6H_5.C(N.OH).NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer, mit Hydroxylamin versetzten, wässerigen Lösung von salzsaurem Benzenylamidin (PINNER, *B.* 17, 185). $C_6H_5.C(NH).NH_2 + NH_3O = C_7H_8N_2O + NH_3$. Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benziminoäthyläther (LOSSEN, *B.* 17, 1588; PINNER, *B.* 17, 1693). $C_6H_5.C(NH).OC_2H_5 + NH_2O.HCl = C_7H_8N_2O + C_2H_6O + HCl$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Benzonitril und Hydroxylamin auf 60—80° (TIEMANN, *B.* 17, 128; TIEMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1685). Bei 15—18stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Thiobenzamid mit Hydroxylamin (TIEMANN, *B.* 19, 1668) $C_6H_5.CS.NH_2 + NH_3O = C_7H_8N_2O + H_2S$. Beim Erhitzen von α- oder β-Aethylbenzhydroxamsäure mit alkoholischem NH_6 auf 175° (LOSSEN, *A.* 252, 214). $C_9H_{11}NO_2 + NH_3 = C_7H_8N_2O + C_2H_5.OH$. Siehe den Aethyläther (s. u.). — *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge einer wässerigen Sodalösung, fügt (1 Mol.) Benzonitril und so viel Wasser hinzu, dass eine klare Lösung entsteht, und erhitzt 18 Stunden lang auf 80°. Die auskrystallisirte Verbindung wird aus Wasser umkrystallisirt und durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt (KRÜGER, *B.* 18, 1053; vgl. 17, 128, 1685). — Lange, flache, monokline (FOCK, *B.* 19, 1479) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 79 bis 80°. Verflüchtigt sich unzersetzt im Vakuum; spaltet, bei raschem Erhitzen, NH_3 und Benzonitril ab. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Sehr beständig gegen Alkalien. Liefert mit CS_2 (und Alkohol) die Verbindung $C_8H_8N_2S_3.C_7H_8N_2S$. Alkoholisches Kali und CS_2 erzeugt einen Körper $C_8H_6N_2S_2$. Verbindet sich mit Phenylcarbonimid und Phenylsenföl. Salzsaures Benzenylamidoxim setzt sich mit (1 Mol.) Natriumnitrit, in der Kälte, um in Benzamid und N_2O. Bei überschüssiger, salpetriger Säure und in der Wärme entsteht daneben Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$. Behandelt man Benzenylamidoximmethyläther mit salpetriger Säure und HCl, so entsteht Benzenylmethoximchlorid $C_6H_5.C(N.OCH_3)Cl$. Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Benzenylamidoximäthyläther mit $NaNO_2$, so scheidet sich ein Oel aus, offenbar Benzhydroximsäureäthyläther $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OH$, das aber sehr unbeständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoësäure und Aethylhydroxylamin $NH_2.OC_2H_5$ zerfällt. Natriumamalgam bewirkt theilweise Spaltung in NH_4O und Benzaldehyd (TIEMANN, NÄGELI, *B.* 18, 1086). Zerfällt mit Salzsäure bei 200° in NH_4Cl und Benzoësäure. Zersetzt sich, beim Kochen mit (1 Mol.) Eisessig (oder anderen Fettsäuren), in NH_3 und Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$. Beim Erhitzen mit wässerigem NH_3 auf 200° entstehen Benz-

amid und benzoësaures Ammoniak (L., *A.* 252, 214). Mit Acetaldehyd entsteht Aethylidenbenzylamidoxim; Acetessigester erzeugt Acetäthenylazoximbenzenyl. Beim Behandeln mit Benzolsulfonsäurechlorid und Soda erfolgt Umlagerung in Phenylharnstoff. Phenylhydrazinacetat erzeugt Phenylformazyl und ab-Benzoylphenylhydrazin. Durch Chloride oder Anhydride einbasischer Säuren wird zunächst der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Säureradikal ersetzt. So entsteht z. B. mit Benzoylchlorid die Verbindung $C_6H_5.C(NH_2).N.OC_7H_5O$. Diese Verbindungen verlieren in der Hitze leicht 1 Mol. Wasser und gehen in Azoximverbindungen über (z. B. $C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$). Anhydride zweibasischer Säuren erzeugen direkt Azoximcarbonsäuren. So liefert Benzenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid die Säure $C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H$. Mit Chlorameisensäureester entsteht der Ester $C_6H_5.C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. Giebt mit Diazobenzolchlorid Benzenylhydrazoxim-Aminobenzyliden $C_{14}H_{13}N_3O$, das auch bei vorsichtigem Behandeln von Benzenylamidoxim mit HNO_2 in kleiner Menge gebildet wird. — Giftig.

Salze: Krüger, *B.* 18, 1054. $Na.C_7H_7N_2O$. Fällt krystallinisch aus, beim Versetzen von Natriumäthylat mit Benzenylamidoxim und dann mit Aether. — $K.C_7H_7N_2O$. — $K.C_7H_7N_2O + C_7H_8N_2O$. — $C_7H_8N_2O.Cu.OH$. Dunkelgrüner, amorpher Niederschlag. — $C_7H_8N_2O.HCl$. Grofse, flache Prismen (Tiemann, Krüger). — $(C_7H_8N_2O)_2.H_2SO_4$. Amorph. — $C_7H_8N_2O.H_2SO_4$. Grofse Prismen. — Oxalat $C_7H_8N_2O.C_2H_2O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 159° (Wurm, *B.* 22, 3131; 24, 436.

Verbindung mit Chloral $C_7H_8N_2O.C_2HCl_3O$. *B.* Man versetzt die Lösung von Benzenylamidoxim in möglichst wenig Chloral mit Wasser (Falck, *B.* 19, 1485). — Krystallpulver. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit Wasser, in seine Komponenten.

Methyläther $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.C(N.OCH_3).NH_2$. *B.* Aus Benzenylamidoxim, Natriummethylat, CH_3J und Holzgeist (Tiemann, Krüger, *B.* 17, 1689; 18, 1056). — Flache Prismen. Schmelzp.: 57°. Siedet oberhalb 230°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich mit (löst sich in) Säuren, aber nicht mit Alkalien.

Aethyläther $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5.C(N.OC_2H_5).NH_2$. *B.* Bei 3stündigem Kochen der alkoholischen Lösung eines äquivalenten Gemisches von Benzenylamidoxim, Natriumäthylat und C_2H_5J (Tiemann, Krüger, *B.* 18, 732). Man verdunstet den Alkohol, versetzt den Rückstand mit stark verdünnter Natronlage und schüttelt mit Aether aus. Beim Erhitzen von α-Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OC_2H_5$ oder von Benzenyläthoximchlorid $C_9H_{10}ClNO$ mit alkoholischem Ammoniak auf 160—180° (T., K., *B.* 18, 743). — Glänzende, monokline (Hecht, *A.* 281, 280) Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Trimetrische (Hecht, *A.* 252, 221) Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 67°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Säuren, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Propyläther $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(N.OC_3H_7).NH_2$. Monokline (Hecht, *A.* 281, 281) Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 27° (Lossen, *A.* 281, 281).

Aethylenäther $C_{16}H_{18}N_4O_2 = [C_6H_5.C(NH_2).NO]_2.C_2H_4$. *B.* Aus (2 Mol.) Benzenylamidoxim, (2 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Aethylenbromid (Falck, *B.* 19, 1485). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Salzsäure.

Benzyläther $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(N.O.CH_2.C_6H_5).NH_2$. Längliche Schuppen. Monokline Prismen (Fock, *B.* 19, 1480). Schmelzp.: 90,5° (Krüger, *B.* 18, 1056).

2,4-Dinitrophenyläther $C_{13}H_{10}N_4O_5 = C_6H_5.C(NH_2):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Benzenylamidoxim, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (Werner, *B.* 27, 1656). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Ligroïn, kaum löslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

p-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{13}N_3O_3 = C_6H_5.C(NH_2):N.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Schwefelgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (Werner, *B.* 25, 46). $NaNO_2 + HCl$ erzeugt Benzenylchloroxim-p-Nitrobenzyläther.

Acetylbenzenylamidoxim $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.O.C_2H_3O).NH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln der Lösung von (1 Mol.) Acetylchlorid in 4 Thln. Aether in die ätherische Lösung von (1 Mol.) Benzenylamidoxim (O. Schulz, *B.* 18, 1082). Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt dann, wäscht den Niederschlag wiederholt mit absolutem Aether, hierauf mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Dünne Blättchen oder flache Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Nicht flüchtig. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Benzenylazoximäthenyl über.

Verbindungen $C_9H_8N_2O$. a. ***Benzenylazoxymäthenyl*** $C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Benzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1696). Beim Kochen von Acetylbenzenylamidoxim mit Wasser (O. SCHULZ, *B.* 18, 1083). Bei der Oxydation von Aethylidenbenzenylamidoxim $C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle CH.CH_3$, in saurer Lösung, durch $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* 22, 2413). Beim Erhitzen von Benzoylmethenylamidoximessigsäure $C_{10}H_{10}N_2O_4$ (MODEEN, *B.* 27 [2], 261). — *D.* Man versetzt die koncentrirte Lösung von (1 Mol.) Benzenylamidoxim in absolutem Aether mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid, verdunstet den Aether, erhitzt den Rückstand kurze Zeit, wäscht ihn mit Soda und destillirt ihn hierauf (O. SCHULZ, *B.* 18, 1085). — Prismen. Schmelzp.: 41°. Siedet unzersetzt bei 244° (SCH.) Sublimirt in Nadeln. Leicht flüchtig mit Wässerdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***Aethenylbenzenylazoxim*** $C_6H_5.C\langle{}^{O.N}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Mol. salzsaurem Aethenylamidoxim $CH_3.C(NH_2):N.OH.HCl$ mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid (NORDMANN, *B.* 17, 2754). Man erwärmt gelinde, solange noch HCl entweicht, zerreibt dann das Produkt mit Wasser, wäscht mit Ammoniak und reinigt das Ungelöste durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 57°. Sublimirt schon bei 70—80°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr beständig; löst sich unzersetzt in koncentrirter Salpetersäure oder Vitriolöl. Indifferent.

Verbindungen $C_{10}H_{10}N_2O$. a. ***Benzenylazoximpropenyl*** $C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_2H_5$. *B.* Aus Benzenylamidoxim und Propionsäureanhydrid (O. SCHULZ, *B.* 18, 1085). — Flüssig. Siedep.: 255°.

b. ***Benzenylazoximpropenyl*** $C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von (17,6 g) Benzenylhydrazoximpropyliden mit (10,6 g) $KMnO_4$, in verdünnter essigsaurer Lösung (ZIMMER, *B.* 22, 3143). Oel. Siedep.: 230—235°. Löslich in Alkohol.

Sollte eigentlich identisch sein mit der vorhergehenden Verbindung.

α-**Benzenylamidoximpropionsäure** $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.C(NH_2):N.O.CH(CH_3).CO_2H$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 129° (WERNER, SONNENFELD, *B.* 27, 3353). Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. — $C_{10}H_{12}N_2O_3.HCl + H_2O$. Schmelzp.: 168°.

Anhydrid $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 129° (W., S.). Fast unlöslich in Ligroïn; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

α-**Benzenylchloroximpropionsäure** $C_{10}H_{10}ClNO_3 = C_6H_5.CCl:N.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus α-Benzenylamidoximpropionsäure mit HCl und $NaNO_2$ (WERNER, SONNENFELD, *B.* 27, 3353). — Nadeln. Schmelzp.: 102°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohdl, Aether und Benzol.

Butyrylbenzenylamidoxim $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.O.C_4H_7O).NH_2$. *B.* Aus Benzenylamidoxim und Butyrylchlorid, in Gegenwart von absolutem Aether (SCHULZ, *B.* 18, 1084). — Feine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94°. Geht beim Kochen mit Wasser in Benzenylazoximbutenyl über.

Benzenylazoximbutenyl $C_{11}H_{12}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_3H_7$. *B.* Aus Benzenylamidoxim und Buttersäureanhydrid (SCHULZ, *B.* 18, 1085). — Flüssig. Siedep.: 265°.

Benzenylazoximisobutenyl $C_{11}H_{12}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von (9,5 g) Benzenylhydrazoximisobutyliden mit (5,3 g) $KMnO_4$, in stark verdünnter essigsaurer Lösung (ZIMMER, *B.* 22, 3144). — Flüssig. Siedep.: 253—255°.

Benzenylazoximisoamenyl $C_{12}H_{14}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Benzenylhydrazoximisoamyliden mit $KMnO_4$, in verdünnter, essigsaurer Lösung (ZIMMER, *B.* 22, 3145). — Oel. Siedep.: 257°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Carbonyldibenzenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_4O_3 = [C_6H_5.C(NH_2):N.O]_2.CO$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol in eine Benzollösung von Benzenylamidoxim (FALCK, *B.* 18, 2471). Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser,

löst ihn dann in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. — Blättchen. Schmelzp.: 128—129°. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Benzenylazoximcarbinol und Benzenylamidoxim (FALCK, *B.* 19, 1481).

Benzenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Chlorameisensäureäthylester (gelöst in $CHCl_3$) in eine Lösung von (2 Mol.) Benzenylamidoxim in $CHCl_3$ (FALCK, *B.* 18, 2467). Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in wenig kaltem Alkohol und fällt mit Wasser. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Wird der ätherischen Lösung nicht durch Natron entzogen. Sehr unbeständig; zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Alkohol und Benzenylazoximcarbinol.

Benzenylimidoximcarbonyl (Benzenylazoximcarbinol) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_5.C\langle{N.O \atop NH}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen von Benzenylamidoximkohlensäureester für sich, mit Wasser oder Alkalien, daher auch beim Erwärmen von Benzenylamidoxim mit Chlorameisenester (FALCK, *B.* 18, 2468; 19, 1481). $C_8H_7N_2O_3.C_2H_5 = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_5.OH$. Man reinigt die Substanz durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit Essigsäure. — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198°. Nicht flüchtig; verkohlt bei etwa 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Reagirt stark sauer. Wird von HNO_3, HNO_2 und Bromwasser (in der Kälte) nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Verbindet sich nicht mit Phenylcarbonimid. Zerlegt, beim Kochen mit Wasser, die Carbonate der Erden. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_7H_6\langle{N.O \atop N(C_2H_5)}\rangle CO$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzenylimidoximcarbonyls und C_2H_5J (FALCK, *B.* 19, 1484). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 35—36°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Benzenylamidoximessigsäure $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.C(NH_2).N.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 4stündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) Benzenylamidozim, (1 Mol.) Chloressigsäureester und (2 Mol.) Kali in Alkohol (KOCH, *B.* 22, 3161; WERNER, *B.* 26, 1569). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Leicht löslich in Säuren. Geht, beim Kochen mit Salzsäure oder beim Erhitzen auf 130—140°, in das Anhydrid über. Liefert mit $HCl + NaNO_2$ das Chlorid $C_9H_8ClNO_3$ (s. u.). — $Na.C_9H_9N_2O_3$. Gelbrothe Krystalle. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_9H_8N_2O_2 = C_6H_5.C\langle{N.O.CH_2. \atop NH}\rangle CO$. Beim Erhitzen von Benzenylamidoximessigsäure auf 130—140° (KOCH, *B.* 22, 3162). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem Wasser.

Benzenylfluoroximessigsäure $C_9H_8FlNO_3 = C_6H_5.CFl:N.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzenylamidoximessigsäure, HFl und $NaNO_2$ (WERNER, *B.* 26, 1570). — Blättchen. Schmelzpunkt: 135°.

Benzenylchloroximessigsäure $C_9H_8ClNO_3 = C_6H_5.CCl:N.O.CH_2.CO_2H$.

a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus Benzenylamidoximessigsäure, $NaNO_2$ und HCl (WERNER, *B.* 25, 47). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Geht, beim Stehen mit verd. Salzsäure, in das β-Derivat über.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Siehe das α-Derivat (WERNER, *B.* 25, 47). — Pulver. Schmelzpunkt: 195°. Fast unlöslich in Alkohol.

Benzenylbromoximessigsäure $C_9H_8BrNO_3 = C_6H_5.CBr:N.O.CH_2.CO_2H$. Schmelzpunkt: 135—136° (W., *B.* 26, 1570). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylnitritoximessigsäure $C_9H_8N_2O_5 = C_6H_5.C(O.NO):N.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzenylamidoximessigsäure, $NaNO_2$ und Schwefelsäure (WERNER, *B.* 26, 1570). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Heifses Wasser spaltet Benzoësäure ab.

Benzenyldithiocarbamidosulfimsaures Benzenylamidosulfim $C_{15}H_{16}N_4S_4 = C_6H_5.C:N(SH).NH.CS.SH + NH_2.N(SH):C.C_6H_5$. *B.* Man übergiefst Benzenylamidoxim mit einem grofsen Ueberschufs von CS_2, fügt darauf so viel verd. Alkohol hinzu, das fast alles Benzenylamidoxim gelöst wird, und erhitzt 3—4 Stunden lang am Kühler (CRAYEN, *B.*

24, 385). Man lässt das Ganze 2—5 Tage stehen. — Schuppen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 134—136°. Schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Beim Erhitzen auf 100°, an der Luft, entstehen Benzenylazosulfimcarbohydrosulfid und Benzenylamidinhyposulfit. Salzsäure spaltet Benzenylamidin ab.

Körper $C_8H_6N_2S_2$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen, am Kühler, einer Lösung von (1 Mol.) Benzenylamidoxim in alkoholischem Kali mit (1 Mol.) CS_2 (SCHUBART, *B.* 22, 2442). — Gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkalien.

Benzenylazoximacetäthenyl $C_{11}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzenylaminoxim mit Acetessigester (TIEMANN, *B.* 22, 2414). Man erhitzt eine Stunde lang, am Kühler, zum gelinden Sieden, treibt dann einen Dampfstrom durch, löst den Rückstand in Alkali und filtriert; das Filtrat übersättigt man schwach mit Salzsäure und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus siedendem Wasser um. — Kurze Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser und in Ligroïn. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien entstehen Benzenylazoximäthenyl und Essigsäure.

Oxim $C_{11}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.CH_2.C(N.OH).CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80° (TIEMANN).

Aethylbenzhydroximessigsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = \frac{C_6H_5.C.OC_2H_5}{N.O.CH_2.CO_2H}$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von α- oder β-Benzenylchloroximessigsäure in absol. Alkohol mit einer Lösung von (2 At.) Natrium in absol. Alkohol (WERNER, *B.* 26, 1569). — Dickes Oel. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Aethylbenzoat und Hydroxylaminessigsäure.

Benzenylamidoximoxalsäure $C_9H_8N_2O_4 = C_6H_5.C(NH_2):N.O.CO.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht neben Benzenylamidoximhydrochlorid, beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Oxalsäureäthylesterchlorid $C_2H_5O.C_2O_2Cl$ in eine gekühlte, konc. Lösung von (2 Mol.) Benzenylamidoxim in $CHCl_3$ (WURM, *B.* 22, 3131).

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_4 = C_9H_7N_2O_4.C_2H_5$. Kleine, platte Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 118° (WURM). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Beim Erhitzen entsteht Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthylester.

Benzenylazoximmethenylcarbonsäure $C_9H_6N_2O_3 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Benzenylamidoxim, gelöst in $CHCl_3$, und Oxalsäureäthylesterchlorid, in der Wärme oder beim Erhitzen von Benzenylamidoximoxalsäureäthylester auf 118° (WURM, *B.* 22, 3132). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. — $K.C_9H_5N_2O_3$ (über H_2SO_4 im Vakuum). Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Prismen. — $OH.Pb.C_9H_5N_2O_3$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblaugrüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_8N_2O_3 = C_9H_5N_2O_3.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz mit CH_3J (WURM). — Seidenglänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 38°. Siedep.: 216°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethylester $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_9H_5N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (WURM, *B.* 22, 3132). — Lange Nadeln (aus Alkohol); Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 51°; Siedepunkt: 260°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Benzylester $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_9H_5N_2O_3.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und Benzylchlorid bei 200° (WURM, *B.* 22, 3136). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 105°. Siedet, nicht unzersetzt, oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn und $CHCl_3$.

Chlorid $C_9H_5ClN_2O_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.COCl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und $POCl_3$ (WURM, *B.* 22, 3137). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 153—155°.

Amid $C_9H_7N_3O_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CO.NH_2$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (WURM, *B.* 22, 3137). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°.

Dibenzenyldiazoximoxalen $C_{16}H_{10}N_4O_2 = C_6H_5.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzenylamidoximnatrium mit Benzenylazoximmethenylcarbonsäurechlorid und $CHCl_3$ auf 40° (WURM, *B.* 22, 3138). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in kaltem Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Benzol. Wird von Säuren und Alkalien, bei kurzem Erhitzen, nicht angegriffen.

Benzenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Benzenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid auf 100° (SCHULZ, *B.* 18, 2459). $C_7H_8N_2O + C_4H_4O_3 = C_{11}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. Man erwärmt das Produkt mit verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung mit HCl. — Glänzende, rhombische Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Aether, heifsem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Centimeterlange, glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Monokline (?) Prismen. — $Pb.\bar{A}_2$. Körniger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrünes Pulver. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver.

Aethylester $C_{13}H_{14}N_2O_3 = C_{11}H_9N_2O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 255° (SCHULZ).

Amid $C_{11}H_{11}N_3O_2 = C_{11}H_9N_2.O_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat; aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 200° (SCHULZ, *B.* 18, 2462). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168°.

Dipropylbenzamidoxim $C_{13}H_{20}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).N(C_3H_7)_2$. *B.* Aus Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5.CCl.N.OH$, gelöst in absol. Aether, und 2 Mol. Propylamin (WERNER, BUSS, *B.* 27, 2197). — Tafeln. Schmelzp.: 62—66°. Leicht löslich in Aether.

Benzenylanilidoxim $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).NH.C_6H_5$. *B.* Bei zweitägigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Thiobenzanilid mit Hydroxylamin (H. MÜLLER, *B.* 19, 1669). $C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + NH_3O = C_{13}H_{12}N_2O + H_2S$. Man verdunstet die Lösung, nimmt den Rückstand in HCl auf und fällt durch Natronlauge. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Ligroïn. Löslich in Säuren und Alkalien. Liefert mit Phosgen Benzenylphenylimidoximcarbonyl. Verbindet sich mit Chloral. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$.

Verbindung mit Chloral $C_{15}H_{13}Cl_3N_2O_2 = C_{13}H_{12}N_2O + CCl_3.COH$. Flockig. Schmelzp.: 128—130° (MÜLLER, *B.* 22, 2402). Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt durch heifse Säuren, und auch schon beim Kochen mit Wasser, in seine Komponenten.

Benzenyltoluidoxim $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(N.OH)NH.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Thiobenz-o-Toluidid mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Natron (STIEGLITZ, *B.* 22, 3160). — Mikroskopische, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Säuren und Alkalien.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Bei zweitägigem Erhitzen, am Kühler, von (1 Mol.) Thiobenz-p-Toluidid, gelöst in verd. Alkohol, mit (3 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und ($1\frac{1}{8}$ Mol.) krystallisirter Soda (MÜLLER, *B.* 22, 2406). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 176°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit Chlorkohlensäureäthylester, Benzenyl-p-Toluylimidoximcarbonyl. — $C_{14}H_{14}N_2O.HCl$. Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

Benzenylphenylimidoximcarbonyl $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.C\langle{N.O.CO \atop N(C_6H_5)}\rangle$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Benzenylanilidoxim in $CHCl_3$ mit Chlorameisensäureäthylester (MÜLLER, *B.* 19, 1670). $C_6H_5.C(N.OH).NH.C_6H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_2H_5.OH + HCl$. Man erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, verdunstet dann das Chloroform, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Wasser. Beim Versetzen einer Lösung von Benzenylanilidoxim in Benzol, mit Phosgen (gelöst, in Benzol), solange noch ein Niederschlag entsteht (MÜLLER, *B.* 22, 2402). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166—167°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Indifferent.

Benzenyluramidoxim $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_5.C(N.OH).NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Benzenylamidoxim und Kaliumcyanat (FALCK, *B.* 19, 1486). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Verbindungen $C_{14}H_{13}N_3O_2$. a. ***Benzenylphenyluramidoxim*** $C_6H_5.C(N.OH).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzenylamidoxim und Phenylcarbonimid (Krüger, *B.* 18, 1059). — Blättchen. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***Benzenyluranilidoxim*** $C_6H_5.C(N.OH).N(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Benzenylanilidoxim und Kaliumcyanat (Müller, *B.* 19, 1671). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165—167°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol (isomer mit Benzenylphenyluramidoxim).

Benzenyl-p-Toluylimidoximcarbonyl $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O.CO}_{N}\rangle C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von Benzenyl-p-Toluidoxim mit Chlorkohlensäureäthylester, beide gelöst in $CHCl_3$ (Müller, *B.* 22, 2407). Man erwärmt, filtrirt vom gebildeten Benzenyltoluidoximhydrochlorid ab, verdunstet das Filtrat, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und fällt die alkoholische Lösung durch Zusatz von Wasser. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 163°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w.

Benzenylallylthiouramidoxim $C_{11}H_{13}N_3SO = C_6H_5.C(N.OH).NH.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Benzenylamidoxim mit Allylsenföl (Koch, *B.* 24, 399). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Benzenylphenylthiouramidoxim $C_{14}H_{13}N_3OS = C_6H_5.C(N.OH).NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzenylamidoxim und Phenylsenföl (Krüger, *B.* 18, 1060). — Blättchen. Schmelzp.: 172° (Koch, *B.* 24, 394). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Kochen mit Phenylsenföl entsteht Benzenylazosulfincarboanilid $C_{14}H_{11}N_3S$.

Benzenyl-p-Tolylthiouramidoxim $C_{15}H_{15}N_3SO = C_6H_5.C(N.OH).NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Man schmilzt, bei möglichst niedriger Temperatur, p-Tolylsenföl mit überschüssigem Benzenylamidoxim zusammen (Koch, *B.* 24, 397). Man löst die mit konc. Salzsäure extrahirte Schmelze wiederholt in Benzol und fällt durch Ligroïn. — Schmelzpunkt: 67°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w. Unbeständig.

Benzenylhydrazoximäthyliden (**Aethylidenbenzenylamidoxim**) $C_9H_{10}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{NO}_{NH}\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Stehen der wässerigen Lösungen von Benzenylamidoxim und Acetaldehyd (Tiemann, *B.* 22, 2412). — Rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 82°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren. Zerfällt, beim Erhitzen mit Säuren, in Acetaldehyd und Benzenylamidoxim. Wird von $KMnO_4$ zu Benzenylazoximäthenyl $C_6H_5.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.CH_3$ oxydirt.

Benzenylhydrazoximpropyliden $C_{10}H_{12}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle CH.CH_2CH_3$. *B.* Bei 48stündigem Stehen einer Lösung von (13,6 g) Benzenylamidoxim und (4,89) Propionaldehyd (Zimmer, *B.* 22, 3142). — Schmelzp.: 64°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — $C_{10}H_{12}N_2O.HCl$.

Benzenylhydrazoximisobutyliden $C_{11}H_{14}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzenylamidoxim und Isobutyraldehyd, gelöst in alkoholhaltigem Wasser (Zimmer, *B.* 22, 3143). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 96°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. — $C_{11}H_{14}N_2O.HCl$.

Benzenylhydrazoximisoamyliden $C_{12}H_{16}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 36stündigem Stehen einer, mit etwas Alkohol versetzten, Lösung von (13,6 g) Benzenylamidoxim und (8,6 g) Isovaleraldehyd in (1 l) Wasser (Zimmer, *B.* 22, 3145). — Feine Nadeln (aus stark verd. Alkohol). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. — $C_{12}H_{16}N_2O.HCl$.

Dicyanbenzenylamidoxim $C_9H_8N_4O = C_6H_5.C(N.OH)NH.CNH.CN$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Benzenylamidoxim in Alkohol und Benzol (O. Nordenskjöld, *B.* 23, 1462). — Breite, platte Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 116°. Schwer löslich in Benzol. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol oder beim Lösen in verd. Salzsäure erfolgt Spaltung in Cyan und Benzenylamidoxim.

Benzenylhydrazoximaminobenzyliden $C_{14}H_{13}N_3O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle C(NH_2).C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer konc. wässerigen Lösung von (1—2 Mol.) diazobenzolsulfon-

saurem Natrium mit einer Lösung von (1 Mol.) Benzenylamidoximhydrochlorid (STIEGLITZ, *B.* 22, 3149). Aus Diazobenzolchlorid und Benzenylamidoximhydrochlorid (ST.) $2C_6H_5.C(N.OH).NH_2 + 2C_6H_5.N_2.Cl = C_{14}H_{13}N_3O + C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + N_2O + HCl$. Entsteht in kleiner Menge beim allmählichen Versetzen einer wässerigen Lösung von (2 Mol.) Benzenylamidoxim und (1 Mol.) $NaNO_2$ mit verd. Salzsäure oder bei der Einwirkung von rothem Blutlaugensalz oder $KMnO_4$ auf Benzenylamidoxim (ST.). — Rhombische Täfelchen (aus Benzol). Schmilzt bei 124—125°, unter Spaltung in Benzenylamidoxim und Benzonitril. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Benzonitril und Benzenylamidoxim. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 100° entstehen Benzenylamidoxim, Dibenzenylazoxim, Ammoniak und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Eisessig entsteht Dibenzenylazoxim. — $C_{14}H_{13}N_3O.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 144 bis 145°. Löslich in Wasser. Wird durch Wasser allmählich zersetzt. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Alkohol entsteht Dibenzenylazoxim. — $(C_{14}H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber Niederschlag. Schmelzp.: 125,5°. — Das Pikrat schmilzt bei 148—149°.

m-Nitrobenzenylhydrazoximamino-m-Nitrobenzyliden $C_{14}H_{11}N_5O_5 = C_6H_4(NO_2).C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle C(NH_2).C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus m-Nitrobenzenylamidoximhydrochlorid und diazobenzolsulfonsaurem Natrium (STIEGLITZ, *B.* 22, 3157). — Flocken. Schmelzp.: 150—151°. Löst sich in etwa 2000 Thln. Alkohol; noch schwerer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether, Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Alkalien entstehen m-Nitrobenzenylamidoxim, m-Nitrobenzoësäure, NH_3 und sehr wenig m-Nitrobenzenylazoximm Nitrobenzenyl. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von m-Nitrobenzylazoxim-m-Nitrobenzenyl.

Verbindungen $C_{14}H_{11}NO_3$. a. ***Benzhydroxamsäurebenzoylester, Dibenzhydroxamsäure*** $C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).OH$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin. Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Benzhydroxamsäure mit Benzoylchlorid (LOSSEN). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan (KISSEL, *Ж.* 14, 41). Beim Zerlegen von α- (oder β-Dibenzhydroxamsäureäthyläther oder von (α, β, γ-) Tribenzhydroxylamin, vertheilt in Aether, mit trockener Salzsäure (LOSSEN, *A.* 281, 221). — *D.* Man bereitet sich eine Hydroxylaminlösung durch Uebergiefsen von 354 g Zinn mit 800 ccm Wasser, 112 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 800 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,14). Das kalt gehaltene Gemenge bleibt 8 Tage stehen, dann übersättigt man die Lösung mit calcinirter Soda und setzt zum Filtrat portionenweise Benzoylchlorid, solange noch Hydroxylamin in Lösung ist (Prüfen mit Kupferlösung und Kali). Die stets (durch Soda) alkalisch gehaltene Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, die Dibenzhydroxamsäure abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (LOSSEN, *A.* 161, 351). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 161° (WERNER, *B.* 25, 43; vergl. STEINER, *A.* 178, 226). Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr wenig in Aether, gar nicht in Benzol. Reagirt sauer. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, leicht in Benzoësäure und Hydroxylamin. Alkalien (sehr leicht auch Barytwasser) bewirken Spaltung in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure (Darstellung von Benzhydroxamsäure). Eisenchlorid färbt die freie Säure nicht; in der Lösung des Kaliumsalzes bewirkt es einen röthlich-gelben Niederschlag. Dibenzhydroxamsäure zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2, Benzoësäure, Phenylcarbimid und Benzanilid (PIESCHEL, *A.* 175, 305). $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)H = C_7H_6O_2 + C_6H_5N.CO$ und $= CO_2 + C_7H_5O.NH(C_6H_5)$. Die Alkalisalze zersetzen sich mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen: $2K.C_{14}H_{11}NO_3 + H_2O = 2C_7H_5O_2K + CO(NH.C_6H_5)_2 + CO_2$. Versetzt man Dibenzhydroxamsäure mit zwei Mol. Aetznatron, so entsteht kein Diphenylharnstoff, sondern Benzhydroxamsäure: $Na.C_{14}H_{11}NO_3 + NaOH = N(C_7H_5O)(ONa)H + C_7H_5O_2Na$ (ROTERMUND, *A.* 175, 257). Beim Erhitzen von Dibenzhydroxamsäure mit PCl_5 auf 110° entstehen Benzoylchlorid und $C_6H_5.N.CO$ (LOSSEN, *A.* 252, 228). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Benzanilid (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* 23, [2] 242). Phenylhydrazin erzeugt ab-Benzoylphenylhydrazin.

Das Verhalten der dibenzhydroxamsauren Alkalien gegen Wasser giebt ein einfaches Mittel ab, in den aromatischen Säuren die CO_2H-Gruppe gegen NH_2 einzutauschen. Von der Benzoësäure gelangt man auf diese Weise zum Anilin. Durch Versetzen einer Hydroxylaminlösung mit überschüssigem Säurechlorid stellt man zunächst eine Dihydroxamsäure dar und kocht dann das Kaliumsalz der Letzteren mit Wasser. Man erhält einen substituirten Harnstoff [aus Dibenzhydroxamsäure entsteht ab-Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$], welchen man durch Erhitzen mit Salzsäure, im Rohre, spaltet (LOSSEN, *A.* 175, 313). $CO(NH.C_6H_5)_2 + H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + CO_2$.

$Na.C_{24}H_{10}NO_3$. — K.Ā. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. — Blättchen. Leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich rasch (s. o.). — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag. — Ag.Ā. Niederschlag.

Methyläther, Methylbenzhydroximsäurebenzoat $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).OCH_3$. a. α-Derivat, syn-Derivat $\begin{matrix} C_6H_5.C.OCH_3 \\ C_6H_5.CO_2.\ddot{N} \end{matrix}$. *D.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (Eiseler, *A.* 175, 341; Lossen, *A.* 281, 235). — Trimetrische (Rinne, *A.* 281, 235) Nadeln und Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 53—54°. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge, in Benzoësäure und β-Methylbenzhydroxamsäure.

b. β-Aether, anti-Derivat $\begin{matrix} C_6H_5.C.OCH_3 \\ \ddot{N}.O.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine alkalische Lösung von β-Methylbenzhydroxamsäure (Lossen, *A.* 281, 236). — Trikline (Hecht, *A.* 281, 237) Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 55,3°.

Aethyläther $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).OC_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf dibenzhydroxamsaures Silber, das mit Aether übergossen ist, entstehen drei isomere Aether, von denen zwei krystallisirt sind, der dritte ölig ist (Eiseler, Gürke, *A.* 205, 208). Die beiden krystallisirten Formen können nicht in einander umgewandelt werden.

a. α-Aether (Aethylsynbenzhydroximsäurebenzoat. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von C_2H_5J auf dibenzhydroxamsaures Silber (Eiseler, Gürke). Entsteht auch durch Schütteln einer Lösung von Aethyl-syn-Benzhydroximsäure in konc. Kalilauge mit Benzoylchlorid (Werner, *B.* 26, 1564). — Rhombische Krystalle (vier- oder achtseitige Primen). Schmelzp.: 58°; spec. Gew. = 1,2433 bei 18,4° (G.). Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen glatt in Aldehyd, Benzoësäure und Benzonitril. Wird von alkoholischem NH_3 bei 160° zerlegt in Benzamid und α-Aethylbenzhydroxamsäure. Zerfällt durch koncentrirte Kalilauge in Benzoësäure und α-Aethylbenzhydroxamsäure; durch koncentrirte Salzsäure in Benzoësäure, Aethylbenzoat und Hydroxylamin.

b. β-Aether (Aethylantibenzhydroximsäurebenzoat). *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Aethyljodid auf dibenzhydroxamsaures Silber und scheidet sich bei längerem Stehen und Abkühlen aus dem öligen Aether ab. Wird fast ausschliefslich gebildet bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf α- oder β-Aethylbenzhydroxamsäure (Gürke, *A.* 205, 281). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 63°. Unlöslich in Ligroïn; in Alkohol und Aether leichter löslich als der α-Aether. Verhält sich beim Erhitzen und gegen HCl ganz wie der α-Aether, nur beginnt die Zersetzung in der Hitze erst bei etwa 225°. Kalilauge wirkt schwerer ein als auf den α-Aether und erzeugt β-Aethylbenzhydroxamsäure.

c. Oelige Aether. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich gegen Kali wie die krystallisirten Formen (Gürke).

Propyläther $C_{17}H_{17}NO_3 = C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).OC_3H_7$. a. α-Aether. *B.* Entsteht, neben dem γ-Aether, aus dibenzhydroxamsaurem Silber und Propyljodid (Lossen, *A.* 281, 238). — Trimetrische (Hecht, *A.* 281, 239) Nadeln und Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 32°.

b. β-Aether. *B.* Aus Propylbenzhydroxamsäure, Natronlauge und Benzoylchlorid (Lossen). — Trikline (Hecht, *A.* 281, 241) Krystalle. Schmelzp.: 50,3°.

c. γ-Aether. Siehe den α-Aether (Lossen). — Schmelzp.: 20,5—24° (?).

Benzoylbenzenylamidoxim $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).NH_2$. *B.* Aus Benzenylamidoxim und Benzoylchlorid (Tiemann, Krüger, *B.* 17, 1694). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, leicht löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether. Zerfällt, in der Hitze, in Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$ und Wasser.

Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylbenzenylamidoxim über den Schmelzpunkt (Tiemann, Krüger, *B.* 17, 1694). $C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).NH_2 = C_{14}H_{10}N_2O + H_2O$. Beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Benzotrichlorid, Benzoylchlorid oder Benzoësäure (daher auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in der Wärme, auf Benzenylaminooxim, insofern hierbei zunächst Benzoësäure abgespalten wird) (Tiemann, Krüger). Beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Essigsäure oder anderen Fettsäuren (O. Schulz, *B.* 18, 1081). Beim Erhitzen von α-Benzildioxim mit Eisessig der mit HCl-Gas gesättigt ist, oder mit Vitriolöl (Günther, *A.* 252, 48). Aus α-Benzildioxim mit PCl_5, PBr_5 oder $POCl_3$ in der Kälte (und in Gegenwart von Aether) (G.). — Silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°; Siede-

punkt: 290°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Indifferent; sehr beständig. Wird von Vitriolöl oder koncentrirter Salpetersäure nicht verändert. Wird von Sn + HCl sehr langsam zu Benzonitril reducirt. Chamäleonlösung und ein Gemisch von Zink und Eisessig sind ohne Einwirkung. Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 210° oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 100° entstehen Benzoësäure und Ammoniak.

m-Nitrobenzenylazoxim-m-Nitrobenzenyl $C_{14}H_8N_4O_5 = C_6H_4(NO_2).C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Lösen von m-Nitrobenzenylhydrazoximamino-m-Nitrobenzyliden in Vitriolöl oder beim Aufkochen desselben mit Eisessig, oder aus m-Nitrobenzenylamidoxim und m-Nitrobenzoylchlorid (STIEGLITZ, *B.* 22, 3158). — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzoylbenzenylanilidoxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OC_7H_5O).NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzenylanilidoxim und Benzoylchlorid (MÜLLER, *B.* 19, 1670). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 116°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. ***Dibenzhydroximsäure*** $\overset{C_6H_5.C.O.CO.C_6H_5}{\underset{N.OH}{\ddot{}}}$. *B.* Aus Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5.C(N.OH).Cl$, gelöst in Aether, und Silberbenzoat (WERNER, BUSS, *B.* 27, 2198). — Schmelzp.: 95°. Geht, bei zweitägigem Stehen, in die isomere Dibenzhydroxamsäure (Schmelzp.: 161°) über.

Benzäthylbenzhydroxylamin, Dibenzhydroximsäureäthyläther $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.C\langle{}^{N.OC_2H_5}_{O.C_7H_5O}$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine alkalische Lösung von benzhydroxamsaurem Aethyläther (PIEPER, *A.* 217, 8). Man wäscht das Produkt mit Soda und krystallisirt es aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn um. — Trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 48—49°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von HCl in Benzoësäure und Hydroxylamin zerlegt.

Aethylenäther $C_{30}H_{24}N_2O_6 = [N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)]_2.C_2H_4$. *D.* Beim Kochen des Silbersalzes mit Aethylenbromid und Alkohol (EISELER, *A.* 175, 342). — Prismen. Schmelzpunkt: 148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Tribenzhydroxylamin $C_{21}H_{15}NO_4 = C_6H_5.C(O.C_7H_5O):N.O.C_7H_5O$. *B.* Entsteht in drei isomeren Modifikationen bei der Einwirkung einer Lösung von Benzoylchlorid in Toluol auf trockenes salzsaures Hydroxylamin oder aus dibenzhydroxamsaurem Kalium und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* 161, 320; 175, 682; 186, 34; STEINER, A. 178, 225). — Die drei Modifikationen verhalten sich bei der trockenen Destillation und gegen alkoholisches Kali gleich. Im ersten Falle werden hauptsächlich Phenylcarbonimid und Benzoësäureanhydrid erhalten. Alkoholisches Kali spaltet die drei Tribenzhydroxamsäuren in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure (vgl. LOSSEN, *A.* 186, 3). Alle drei Modifikationen liefern, beim Zerlegen mit alkoholischem NH_3, dieselbe Benzhydroxamsäure und, mit Salzsäure, dieselbe Dibenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 281, 272). — *D.* Man übergiefst dibenzhydroxamsaures Silber mit Benzol und giebt Benzoylchlorid hinzu. Nach längerem Stehen wird filtrirt und die gefällten Tribenzhydroxylamine zuerst durch Aether und dann durch kochenden Alkohol ausgezogen. Das α-Amin ist in Aether unlöslich, das β-Amin ziemlich leicht in Aether löslich. Das γ-Amin wird von dem β-Amin durch Auslesen getrennt (LOSSEN, *A.* 175, 301).

α-***Tribenzhydroxylamin.*** Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN, *A.* 186, 104). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, wenig in kaltem; ziemlich reichlich in kochendem, wenig in kaltem Benzol. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Benzoësäureanhydrid und Phenylcarbonimid (LOSSEN, *A.* 281, 274). Wird, bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew = 1,05), völlig zerlegt in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure. Die β-Modifikation bleibt, bei gleicher Behandlung, ganz unverändert (LOSSEN, *A.* 186, 34).

β-***Tribenzhydroxylamin.*** B. Siehe oben. Entsteht auch bei 2stündigem Erwärmen auf 100° der α- oder β-Modifikation mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,035) (LOSSEN, *A.* 186, 33, 281, 276). — Unlöslich. Monokline Krystalle (KLEIN, TERCHMANN, *A.* 186, 106). Schmelzp.: 141—142°. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in kochendem. Löst sich in Sodalösung (Unterschied von Dibenzhydroxamsäure). Koncentrirte Salzsäure bewirkt bei 150°, im Rohr, Spaltung in Benzoësäure, Dibenzhydroxamsäure und Hydroxylamin.

γ-***Tribenzhydroxylamin.*** Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN; RINNE, *A.*

281, 271). Schmelzp.: 112° (STEINER). Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Benzoësäureanhydrid und Phenylcarbonimid (LOSSEN, *A.* 281, 274). Verwandelt sich, bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure, gröfstentheils in die β-Modifikation.

Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin $C_{14}H_{13}NO_2$. a. ***α-Benzoylderivat*** $\begin{matrix}C_6H_5.CO.O\\C_6H_5.CH_2.N.H.\end{matrix}$ *B.* Man schüttelt Benzsynaldoxim-N-Benzyläther (1 Mol.) mit 15 Thln. Aether und (1 Mol.) Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2282, 2632). Man filtrirt, nach einiger Zeit, und verdunstet das mit Ligroïn versetzte Filtrat an der Luft. Das zurückbleibende Hydrochlorid zersetzt man durch Soda. — Erstarrt nicht bei —15°. Benzoylchlorid erzeugt Dibenzoyl-β-Benzylhydroxylamin. Starke Base. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 147°.

b. ***β-Benzoylderivat*** $C_6H_5.CH_2.N(CO.C_6H_5).OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (2 Mol.) β-Benzylhydroxylaminhydrochlorid in wasserhaltigem Aether mit $NaHCO_3$, trocknet die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 und fügt darauf (1 Mol.) Benzoylchlorid hinzu (BECKMANN, *B.* 26, 2632). Aus Dibenzoyl-β-Benzylhydroxylamin und alkoholischem Natriumäthylat (B., *B.* 26, 2629). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 106—107°. Verbindet sich nicht mit HCl. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt.

Dibenzoyl-β-Benzylhydroxylamin $C_{21}H_{17}NO_3 = \begin{matrix}C_6H_5.CO.N.CH_2.C_6H_5\\O.CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus α-Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin und Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2283). Beim Schütteln von β-Benzylhydroxylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (B., *B.* 26, 2631). Aus Salicylaldoxim-N-Benzyläther mit Benzoylchlorid und Natron (B., *B.* 26, 2629). — Tafeln. Schmelzp.: 96—97°. Beim Uebergiefsen mit alkoholischem Natriumäthylat entsteht β-Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin.

β-Benzoyl-α-Benzylhydroxylamin $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus (2 Mol.) α-Benzylhydroxylamin, gelöst in Aether, und (1 Mol.) Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2633). — Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 102—103°. Schwer löslich in Ligroïn. Löst sich in Natron.

Benzoyl-β-Dibenzylhydroxylamin $C_{21}H_{19}NO_2 = C_6H_5.CO.O.N(CH_2.C_6H_5)_2$. Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96—97° (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 221). Zersetzt sich, beim Kochen mit Alkohol, in β-Dibenzylhydroxylamin und Aethylbenzoat.

Benzoylmethenylamidoximessigsäure $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_3H_5N_2O_3.C_7H_5O$. Schmelzp.: 135° (MODEEN, *B.* 27 [2] 261). Beim Erhitzen entsteht Benzenylazoximäthenyl $C_9H_8N_2O$.

Dibenzoylmethenylamidoximacethydroxamsäure $C_{17}H_{15}N_3O_5 = NH(C_7H_5O).C_3H_4N_2O_3.C_7H_5O$. Schmelzp.: 165° MODEEN, *B.* 27 [2] 261).

Benzoyldervate von Ketoximen.

Benzoylacetoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C:NO.C_7H_5O$. *B.* Beim Erwärmen eines äquivalenten Gemisches Benzoylchlorid und Acetoxim $(CH_3)_2.C:N.OH$ auf 100° (JANNY, *B.* 16, 171). Man versetzt das Produkt mit Wasser, giebt nach einiger Zeit sehr verd. Natronlauge hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Kleine, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Benzoësäure und Acetoxim. Beim Erwärmen mit HCl wird Hydroxylamin abgespalten.

Benzoylderivat des 1,1-Methylcyclohexenon(3)-Oxims $C_{14}H_{15}NO_2 = CH_2\begin{matrix}\diagup C(CH_3):CH \diagdown\\ \diagdown CH_2\ .\ CH_2 \diagup\end{matrix}C:N.O.C_7H_5O$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116° (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 100).

Benzoylderivat des 2,4 Dimethyl-1-Cyclohexenon (6)-Oxims $C_{15}H_{17}NO_2 = CH_3.\begin{matrix}CH_2.C(CH_3).CH\\CH\ .\ CH_2\ .\ C.N.O.C_7H_5O.\end{matrix}$ Glänzende Blättchen und Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 126° (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 116). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Benzoylderivate von Amidoximen.

Benzoylmethenylanilidoxim $C_{14}H_{12}N_2O_2 = CH(N.OC_7H_5O).NH.C_6H_5$. *B.* Aus Methenylanilidoxim mit Benzoylchlorid (MÜLLER, *B.* 22, 2411). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wenig löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkalien.

Benzoyläthenylanilidoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C(N.OC_7H_5O)NH.C_6H_5$. *B.* Aus Aethenylanilidoxim mit Benzoylchlorid (MÜLLER, *B.* 22, 2409). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Ligroïn.

Benzoylisocapramidoxim $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_5H_{11}.C(NH_2).NO.C_7H_5O$. *B.* Aus Isocapramidoxim $C_5H_{11}.C(NH_2).N.OH$ und Benzoylchlorid (JACOBY, *B.* 19, 1502). — Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren.

Dibenzoyloxalendiamidoxim $C_{16}H_{14}N_4O_4 = [-C(N.O.C_7H_5O).NH_2]_2$. *B.* Beim Eintragen von Oxalendiamidoxim in heißes Benzoylchlorid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2947). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 217° (Z.); 222° (HOLLEMANN, *B.* 13, 84). Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn und Benzol.

Oxalendiazoximdibenzenyl $C_{16}H_{10}N_4O_2 = \left[-C\left\langle{N.O \atop N}\right\rangle C.C_6H_5\right]_2$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von Oxalendiamidoxim mit überschüssigem Benzoylchlorid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2948). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 246°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Chromsäuregemisch fast gar nicht angegriffen.

Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim $C_{22}H_{18}N_4O_4 = C_6H_5.NH.C(N.O.C_7H_5O)C(N.O.C_7H_5O).NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Oxalenanilidoximamidoxim $NH_2.C(N.OH).C(N.OH)NH.C_6H_5$ mit (2 Mol.) Benzoylchlorid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2956). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 189°. Unlöslich in Ligroïn.

Dibenzoyloxalen-p-Tolylamidoxim $C_{23}H_{20}N_4O_4 = CH_3.C_6H_4.{NH.C:N.O.C_7H_5O \atop NH_2\dot{C}:N.O.C_7H_5O}$. *B.* Beim Erwärmen von Oxalen-p-Tolyldiamidoxim mit $C_6H_5.COCl$ (VORLÄNDER, *B.* 24, 816). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194°.

Dibenzoylsuccinendiamidoxim $C_{18}H_{18}N_4O_4 = [-CH_2.C(N.O.C_7H_5O).NH_2]_2$. *B.* Aus Succinendiamidoxim $[-CH_2.C(NOH)NH_2]_2$, gelöst in (2 Mol.) Natronlauge, und Benzoylchlorid (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2960). — Kleine Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in siedendem Fuselöl, unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

Succinendiazoximdibenzenyl $C_{18}H_{14}N_4O_2 = \left[-CH_2.C\left\langle{N.O \atop N}\right\rangle C.C_6H_5\right]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—160° von Dibenzoylsuccinendiamidoxim mit Wasser (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2960). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 158—159° Unlöslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und $CHCl_3$, schwer löslich in Aether.

Benzoylsuccinimidoxim $C_{11}H_{10}N_2O_3 = {CH_2.C(:N.O.C_7H_5O) \atop \dot{C}H_2 \text{———————} CO}\rangle NH$. *B.* Aus Succiniminoxim, gelöst in Natronlauge, und $C_6H_5.CO.Cl$ (GARNY, *B.* 24, 3431). — Krystallpulver (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 184°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Tetrabenzoyldisuccinimidodihydroxamsäure $C_{36}H_{29}N_3O_{10} = NH\left(CO.CH_2.CH_2.C\left\langle{N.O.C_7H_5O \atop O.C_7H_5O}\right.\right)_2$. Schmelzp.: 123° (GARNY, *B.* 24, 3437).

Dibenzoylsuccinenimidodioxim $C_{18}H_{15}N_3O_4 = {CH_2.C(N.O.C_7H_5O) \atop \dot{C}H_2.C(N.O.C_7H_5O)}\rangle NH$. *B.* Aus Succinenimidodioxim, gelöst in Natronlauge, und Benzoylchlorid (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2965). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 187—189°. Löslich in heißem Alkohol und in Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol u. s. w.

Benzoylglutarimidoxim $C_{12}H_{12}N_2O_3 = CH_2\left\langle{CH_2.C(:N.OC_7H_5O) \atop CH_2 \text{—————} CO}\right\rangle NH$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (GARNY, *B.* 24, 3434). Kaum löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Dibenzoylglutarenimidodioxim $C_{19}H_{17}N_3O_4 = CH_2\left\langle{CH_2.C(N.O.C_7H_5O) \atop CH_2.C(N.O.C_7H_5O)}\right\rangle NH$. *B.* Aus Glutarenimidodioxim, gelöst in verd. Natronlauge, und Benzoylchlorid (J. BIEDERMANN, *B.* 22, 2971). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 179—180°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Benzonitril (Phenylcyanid) $C_7H_5N = C_6H_5.CN$. *V.* Im Steinkohlentheeröl (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 83). *B.* Bei der trockenen Destillation von Ammoniumbenzoat (FEHLING, *A.* 49, 91) oder bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel darauf (wie: Baryt — LAURENT, GERHARDT, *J.* 1849, 327; WÖHLER, *A.* 192, 362; Kalk — ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48; P_2O_5 — BUCKTON, HOFFMANN, *A.* 100, 155; PCl_5 — GERHARDT, *Grh.* 4, 762; HENKE, *A.* 106, 276; P_2S_5 — HENRY, *B.* 2, 307). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzamid (SOKOLOW, *Grh.* 1, 383), auf Rhodankalium (LIMPRICHT, *A.* 99, 117), Kaliumcyanat (SCHIFF, *A.* 101, 93). $C_7H_5OCl + KCNO = C_7H_5N + KCl + CO_2$. Aus

Bromcyan und Kaliumbenzoat (CAHOURS, *A.* 108, 319). $C_7H_5O_2K + CNBr = C_7H_5N + KBr + CO_2$. Aus Rhodankalium und Benzoësäure (LETTS, *B.* 5, 673). Bei der Destillation (gleicher Moleküle) von Anilin und Oxalsäure, neben anderen Produkten (HOFMANN, *A.* 142, 125). $C_2H_2O_4 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH(CHO) + CO_2 + H_2O$ und $C_6H_5.NH(CHO) = C_6H_5.CN + H_2O$. Beim Ueberleiten von Formanilid $C_6H_5.NH.CHO$ über mäfsig erhitzten Zinkstaub, im Wasserstoffstrome (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1002). Beim Erhitzen von Triphenylphosphat (SCRUGHAM, *A.* 92, 318; HEIM, *B.* 16, 1771) oder von benzolsulfonsaurem Kalium (MERZ, *Z.* 1868, 33) mit Cyankalium. Aus Chlorbenzol oder Brombenzol und gelbem Blutlaugensalz bei 400° (MERZ, WEITH, *B.* 8, 918; 10, 749); aus Jodbenzol und Cyansilber bei 300° (MERZ, SCHELNBERGER, *B.* 8, 1630). Beim Durchleiten von Benzol und Cyangas durch ein glühendes Rohr (MERZ, SCHELNBERGER); daneben entsteht etwas Terephtalsäurenitril (MERZ, WEITH, *B.* 10, 753). Aus Benzol und Chlorcyan in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 528); Benzol und Bromcyan wirken bei 200—240° nach der Gleichung: $C_6H_6 + CNBr = C_6H_5.Br. + HCN$ (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). Aus Brombenzol, Cyanurchlorid (beide in Aether gelöst) und Natrium (KLASON, *J. pr.* [2] 35, 83). Bei längerem Erhitzen von Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ auf 200—220° (WEITH, *B.* 6, 213). Beim Kochen von Phenylsenföl mit Kupferpulver (WEITH). $C_6H_5.NCS + Cu = CuS + C_6H_5NC$ und $C_6H_5NC = C_6H_5.CN$. Beim Erhitzen von Hippursäure auf 240° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 88, 133) oder besser mit (dem gleichen Volumen Sand und 2 Thln.) entwässertem Chlorzink (GÖSSMANN, *A.* 100, 74). Beim Durchleiten von Dimethylanilin durch ein glühendes Rohr (NIETZKI, *B.* 10, 474). Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzaldoxim $C_6H_5.CH:N.OH$ (LACH, *B.* 17, 1571). Bildung aus Phtalimid s. S. 1137. — *D.* Man tröpfelt eine Diazobenzolchloridlösung (dargestellt aus 9,3 g Anilin, gelöst in 80 g H_2O und 20,6 g Salzsäure — vom spec. Gew. = 1,17 — und 7 g $NaNO_2$ gelöst in 20 g H_2O) in eine auf 90° erhitzte Lösung von 25 g krystallisirtem Kupfervitriol und 28 g Cyankalium (von 96 %) in 150 g Wasser. Man destillirt und schüttelt das Destillat mit Aether aus (SANDMEYER, *B.* 17, 2653). Aus $C_6H_5.SO_3K$ und KCN. Aus Benzoësäure mit Bleirhodanid (KRÜSS, *B.* 17, 1767). — Nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Gemische fester Kohlensäure und Aether und schmilzt wieder bei —17° (HOFMANN, *J.* 1862, 335). Siedep.: 69,1° bei 10 mm; 121,3° bei 100 mm; 174,4° bei 500 mm; 190,6° bei 760 mm (KAHLBAUM, Privatmitth.). Siedep.: 190,7° (kor.); spec. Gew. = 1,0230 bei 0°, = 1,0084 bei 16,8° (KOPP, *A.* 98, 373). Spec. Gew. = 1,0005 bei 24,8°/4°; Mol.-Brechungsvermögen = 51,24 (EYKMAN, *B.* 12, 185). Mol.-Verbrennungswärme = 865,9 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 117). Mit Alkohol und Aether mischbar; löslich in 100 Thln. siedenden Wassers (FEHLING). Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Ammoniak und Benzoësräure. Bei mehrstündigem Digeriren mit verdünnter Kalilauge bei 40° wird Benzamid gebildet (GIACOSA, *H.* 8, 103. Beim Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure entsteht Sulfobenzoësäure und dann Benzoldisulfonsäure. Wirkt die rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so geht das Benzonitril in Kyaphenin über. Vermischt man Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure, so entstehen, auf nachherigem Zusatz von Wasser, Dibenzamid und Benzoylbenzamidin. Benzonitril verbindet sich mit SO_3, in der Kälte, zum Körper $C_{14}H_{10}N_2SO_3$ (s. u.). Benzonitril liefert, beim Erhitzen mit salzsaurem Diphenylamin auf 180—190°, Isodiphenylbenzenylamidin $C_{19}H_{16}N_2$ und bei 230—250° die Base $C_{19}H_{13}N$. In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Mineralsäuren) verbindet sich Benzonitril mit Aldehyden zu Derivaten des Benzamids (S. 1193). $C_2H_4O + 2C_6H_5.CN + H_2O = C_2H_4.(NH.C_7H_5O)_2$. In Gegenwart von $AlCl_3$ verbindet sich Benzonitril mit Säurechloriden zu Basen; so entsteht aus Benzonitril, Acetylchlorid und $AlCl_3$: Methyldiphenyltricyanid $C_{16}H_{13}N_3$ (s. Basen $C_nH_{2n-19}N_3$). Natrium wirkt heftig auf Benzonitril und erzeugt NaCN und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$ (HOFMANN, *B.* 1, 198). Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, alkoholische Lösung von Benzonitril entstehen NaCN, Benzol, Benzylamin und sehr viel Benzoësäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1709). Beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung eines Gemisches aus Benzonitril und 1 Mol. Propionitril entsteht Iminobenzoylcyanäthyl $C_{10}H_{10}N_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$). Beim Erhitzen von Natriumcyanäthyl mit (2 Mol.) Benzonitril auf 150° resultirt Aminomethyldiphenylmiazin $C_{17}H_{15}N_3$ (s. Basen $C_nH_{2n-19}N_3$). Alkoholische Salzsäure und Zink reduciren zu Benzylamin (MENDIUS, *A.* 121, 144). Daneben entstehen NH_3, viel Di- und etwas Tribenzylamin (SPICA, *J.* 1880, 413). Verbindet sich direkt mit Bromwasserstoff und mit Chloriden; mit H_2S zu Thiobenzamid. Verbindet sich mit $SbCl_5$; erhitzt man mit überschüssigem $SbCl_5$, so entsteht Perchlorbenzonitril. Verbindet sich mit Hydrazin zu Phenylhydrazicarbimin $C_{14}H_{14}N_4$. Geht, beim Kochen mit Zinkäthyl, zum Theil in Kyaphenin über; gleichzeitig entsteht eine flüssige Base, deren salzsaures Salz $C_{16}H_{18}N_2.HCl$ in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, sich leicht in Alkohol, aber sehr schwer in Wasser löst (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563).

Verbindungen des Benzonitrils. Benzonitril verbindet sich direkt mit Metallchloriden. Die Verbindungen sind krystallinisch und werden durch Wasser und Alkohol zersetzt (Henke, *A.* 106, 284). $C_7H_5N.BFl_3$ (Patein, *B.* 24 [2] 734). — $2C_7H_5N.TiCl_4$. Helle, sublimirbare Krystalle. — $2C_7H_5N.SnCl_4$. Gelblichweifs. — $C_7H_5N.AuCl_3$. Dunkelbraun, nicht sublimirbar. — $2C_7H_5N.PtCl_4$.

Verbindung $C_{21}H_{15}N_2O.AlCl_4$. *B.* Durch Schütteln von 2 Thln. Benzonitril mit 1 Thl. Benzoylchlorid und 1 Thl. $AlCl_3$ (Eitner, Krafft, *B.* 25, 2263). — Feine, gelbe Krystalle. Schmilzt nicht unzersetzt. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2, löslich in Benzonitril. Wird durch Wasser sofort zersetzt. Mit Alkohol entstehen Iminodibenzamid $(C_6H_5.CO)NH.C_6H_5.C:NH$ und Benzoësäureäthylester. Mit NH_4Cl oder alkoholischem NH_3 entsteht Kyaphenin.

Monobromid $(C_6H_5.CN.Br)_2$. *B.* Aus Benzonitril und Brom (Engler, *A.* 133, 145). — Beständiger als das Dibromid. Löslich in Alkohol und Aether und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend. Giebt bei 150—160° Brom ab. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalk, in NH_3, CO_2, Benzonitril und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$.

Dibromid $C_6H_5.CN.Br_2$. *B.* Aus (3 Thln.) Benzonitril und (2 Thln.) Brom bei 140—150° (Engler, *A.* 133, 144; vgl. Friedburg, *A.* 158, 19). — Krystallinisch. Sehr unbeständig. Zerfliefst an der Luft unter Abgabe von HBr.

Dihydrochlorid (Phenyldichloracetamid) $C_7H_7Cl_2N = C_7H_5N.2HCl = C_6H_5.CCl_2.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Benzonitril in absolutem Aether oder Benzol (Pinner, Klein, *B.* 10, 1891). $PtCl_4$ fällt aus dieser Lösung ein gelbes Doppelsalz in langen Nadeln, das nur bei Gegenwart von HCl beständig ist, an trockener Luft aber bald in seine Bestandtheile zerfällt.

Dimethylderivat $C_6H_5.CCl_2.N(CH_3)_2$ — s. S. 1160.

Dihydrobromid (Phenyldibromacetamid) $C_7H_7Br_2N = C_6H_5.NH.2HBr = C_6H_5.CBr_2.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in erwärmtes Benzonitril (Engler, *A.* 149, 307). — Krystallinisch. Schmelzp.: 70°. Zerfällt mit Wasser in HBr und Benzamid.

Dihydrojodid (Phenyldijodacetamid) $C_7H_7J_2N = C_6H_5.CJ_2.NH_2$. *B.* Beim Schütteln von (10 g) Benzonitril mit (47 g) HJ (von 70%) (Biltz, *B.* 25, 2536). — Citronengelbe Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 135—140°. Schwer löslich, unter Zersetzung in Aether, Eisessig und Benzol, leichter in Alkohol. Wird von Anilin in HJ und Benzonitril zerlegt. Beim Erhitzen mit Phenol auf 130° entsteht Benzaurin.

Benzoylsulfobenzamidinsäureanhydrid $C_{14}H_{10}N_2SO_3 = (C_6H_5CN)_2SO_3$ $= N\langle{C(C_6H_5):N \atop C(C_6H_5).O}\rangle SO_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von SO_3 in Benzonitril, bei 0°, in einer CO_2-Atmosphäre (Eitner, *B.* 25, 461). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmilzt, bei 157—158°, unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, Wasser und Alkalien, leicht löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2 und Ligroïn. 100 Thle. Benzol lösen bei 60° 18,6 Thle., bei 18,5° 3,5 Thle. Wasser spaltet bei 120° in Benzoësäure und $(NH_4)_2SO_4$. Die Lösung in Vitriolöl liefert, beim Eingiefsen in Wasser, Iminodibenzamid $C_6H_5.C(NH).NH.CO.C_6H_5$. Beim Kochen mit verdünntem Alkohol entstehen Sulfobenzamidinsäure $C_7H_8N_2SO_3$ und Benzoësäure.

Phenylferrocyanwasserstoff $C_{12}H_8FeN_6 = C_6H_5.H_3Fe(CN)_6$. *B.* Entsteht, neben Diazobenzolsäure, Nitrosobenzol u. A., bei der Oxydation von Diazobenzol mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (Bamberger, Storch, *B.* 26, 478). Man versetzt die schwachsaure Mutterlauge von der Darstellung der Diazobenzolsäure (s. d.) mit Schwefelsäure (von 50%), löst den abgesaugten und getrockneten Niederschlag in wenig heifsem Alkohol, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 2 Vol. Aether. Den entstandenen Niederschlag löst man, nach dem Trocknen, in Wasser und neutralisirt die Lösung mit $BaCO_3$. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit starkem Alkohol, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, filtrirt und dampft das Filtrat im Vakuum ein. — $Ba_3[C_6H_5Fe(CN)_6]_2 + H_2O$. Grünliche, lackartige Masse.

Benzonitril und Alkohole. **Benziminoäthyläther** $C_9H_{11}NO = C_6H_5.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Benzonitril, Alkohol und 1 Mol. Salzsäuregas bei 0° (Pinner, *B.* 16, 1654; Pinner, *Imidoäther*, S. 53). Bei mehrtägigem Stehen von Benzamidsilber mit überschüssigem C_2H_5J in der Kälte (Tafel, Enoch, *B.* 23, 105). — Oel. Beim Erhitzen des freien Benziminoäthyläthers mit Acetessigester entsteht Methylphenyloxypyrimidin. — $C_9H_{11}NO.HCl$. Grofse, stark glänzende, durchsichtige Prismen. Zerfällt bei 118—120° in C_7H_5Cl und Benzamid. Hydrazinhydrat erzeugt zunächst Benzenylhydrazidin $C_7H_9N_3$, dann Dibenzenylhydrazidin $C_{14}H_{14}N_4$ und Diphenyldihydro-

tetrazin $C_{14}H_{12}N_4$ u. s. w. — Liefert mit Hydroxylamin Benzoximidoäther $C_6H_5.C(N.OH).OC_2H_5$ (?), α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure und mit Phenylhydrazin Benzenyldiphenylazidin $C_6H_5.C(N.NH.C_6H_5).NH.NH(C_6H_5)$.

Benzimino-β-Chloräthyläther $C_9H_{10}ClNO = C_6H_5.C(NH).O.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei ½stündigem Einleiten von HCl-Gas, bei 0°, in ein Gemisch aus 5 g Benzonitril und 4 g Chloräthylalkohol (Gabriel, Neumann, *B.* 25, 2384). — Oel. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung über H_2SO_4 entstehen das Hydrochlorid des Benziminochloräthyläthers und μ-Phenyloxazolin C_9H_9NO, während beim Verdunsten der ätherischen Lösung bei 100° β-Chloräthylbenzamid entsteht. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Benzonitril und μ-Phenyloxazolin. — $C_9H_{10}ClNO.HCl$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 147—148°. Zerfällt, beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, in Benzamid und 1,2-Dichloräthan. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Benzoësäure-β-Chloräthylester und NH_3. — $(C_9H_{10}ClNO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Schuppen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180°. — Pikrat $C_9H_{10}ClNO.C_6H_3N_3O_7$. Schwer lösliche gelbe Nadeln.

Phenylbenziminoäthyläther $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.C(OC_2H_5).N.C_6H_5$. *B.* Bei eintägigem Stehen von salzsaurem Benziminoäthyläther mit Anilin (Lossen, *A.* 265, 138). Wird dem Produkte, durch Aether, entzogen. — Oel. Wird von HCl zerlegt in C_2H_5Cl und Benzanilid. PCl_5 erzeugt C_2H_5Cl und $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$.

Benziminoisobutyläther. 1. Verbindung $C_{11}H_{15}NO.2HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9):NH.2HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)(NH_2)Cl.HCl$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch gleicher Moleküle Isobutylalkohol und Benzonitril (Pinner, Klein, *B.* 10, 1890). — Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle rauchen stark an der Luft, verlieren, über Aetznatron, 1 Mol. Salzsäure und zerfallen, mit Wasser, rasch in Isobutylbenzoat und Salmiak.

2. Verbindung $C_{11}H_{15}NO.HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)(NH_2).Cl$. *B.* Durch Stehenlassen der Verbindung $C_{11}H_{15}NO.2HCl$ über NaOH (Pinner, Klein). — Beginnt bei 135°, unter Zersetzung, zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Wasser nur sehr langsam zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen in Benzamid und Isobutylchlorid. — $(C_{11}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$ Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{11}H_{15}NO.H_2SO_4$. *D.* Aus dem salzsauren Salz und koncentrirter H_2SO_4 (P., K., *B.* 11, 10). — Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Den freien Benzimidoisobutyläther erhält man beim Uebergießen des salzsauren Salzes mit alkoholischem Ammoniak, neben Salmiak, Benzenylamidinsalz und Kyaphenin. Man filtrirt vom Salmiak ab, verdunstet das Filtrat im Vakuum und entzieht dem Rückstande, durch Aether, den Benziminoisobutyläther. — Dickes Oel. Zersetzt sich zum größten Theile bei der Destillation. Giebt mit HCl wieder das salzsaure Salz. Geht beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 100°, in Kyaphenin über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid resultirt Acetylbenzamid $C_7H_5O.NH.C_2H_3O$.

Phenylbenziminophenyläther $C_6H_5.C(N.C_6H_5).OC_6H_5$ — s. S. 1162.

Benzonitril und Merkaptane — s. Thiobenzoësäure.

Phenylhydrazincarbimin $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5.C(NH).NH.NH.C(NH).C_6H_5$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 150° von (1 Mol.) Benzonitril mit (1 Mol.) Hydrazinhydrat (Curtius, Dedichen, *J. pr.* [2] 50, 256). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Hydrazinderivate des Benziminoäthyläthers. **Benzenylhydrazidin** $C_7H_9N_3 = C_6H_5.C(:NH).NH.NH_2$. *B.* Ist das erste Produkt der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benziminoäthyläther (Pinner, *B.* 27, 985). — *D.* Man trägt 1 Mol. Hydrazinsulfat in 3 Mol. Kalilauge (von 30 %) ein, versetzt, nach dem Abkühlen, allmählich mit 1 Mol. salzsaurem Benziminoäthyläther, fügt (⅓ vom Vol. der Kalilauge) Alkohol hinzu und schüttelt. Nach 12 Stunden saugt man vom ausgeschiedenen Dibenzenylhydrazidin ab, lässt das mit HCl schwach angesäuerte Filtrat mehrere Tage lang stehen und fällt dann das Benzenylhydrazidin durch Pikrinsäure (P., *B.* 27, 992). — HNO_2 erzeugt Benzenyltetrazotsäure $C_7H_6N_4$. Liefert ein Benzoylderivat. Glyoxal erzeugt Glyoxalenbisbenzenylhydrazidim $C_{16}H_{16}N_6$. — Pikrat $C_7H_9N_3.C_6H_3N_3O_7$. Gelber Niederschlag; dicke Prismen (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Glyoxalenbisbenzenylhydrazin $C_{16}H_{16}N_6 = [C_6H_5.C(:NH).NH.N:CH-]_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Glyoxalnatriumbisulfit in wenig Wasser mit HCl und der rohen Lösung von Benzenylhydrazidin (Pinner, *B.* 27, 995). — Glänzende, feine, gelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, gegen 220°. Aeußerst schwer löslich.

Benzoylbenzenylhydrazidin $C_{14}H_{13}N_3O = C_7H_8N_3.C_7H_5O$. *B.* Aus Benzenylhydrazidin, Benzoylchlorid und Natronlauge (Pinner, *B.* 27, 992). Findet sich unter den Einwirkungsprodukten von N_2H_4 auf Benziminoäthyläther (P., *B.* 26, 131). — Lange, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 188°, unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$, leicht in Benzol und in HCl. Zerfällt allmählich in Diphenyltriazol $C_{14}H_{11}N_3$ und H_2O. Reducirt Kupferlösung, beim Kochen. HNO_2 erzeugt Diphenylisazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$. Essigsäureanhydrid erzeugt Acetyldiphenyltriazol $C_{14}H_{11}N_3.C_2H_3O$. — $C_{14}H_{13}N_3O.HCl.AuCl_3$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 197°.

Dibenzenylhydrazidin $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_6H_5 = C_6H_5.C(:NH)NH.NH.C(:NH).C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Hydrazinsulfat mit (1½ Mol.) salzsaurem Benziminoäthyläther (Pinner, *B.* 26, 2130; 27, 996). — Glänzende, gelbliche Blättchen (aus Alkohol und Aceton). Schmelzp.: 202°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Aceton, sehr leicht in verdünntem HCl. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Verdünnte Säuren erzeugen Diphenyltriazol $C_{14}H_{11}N_3$. Salpetrige Säure spaltet theils in Benzenyltetrazotsäure, Benzonitril und Dibenzamid, theils erzeugt sie Benzoylbenzenylhydrazidin und schliefslich einen Körper $C_{14}H_{12}N_4O_2$. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl$. Prismen (aus Aetheralkohol). Schmilzt nicht bei 270°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{14}N_4.2HNO_3$. Prismen. Schmelzp.: 114°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{14}N_4.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Blättchen. Schmilzt gegen 220°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}N_4O_2 = C_{14}H_{12}N_4(C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Essigäther). Schmelzpunkt 98° (Pinner). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Körper $C_{14}H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.C\langle{}^{NH(NO)HO}_{N \quad -N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol. Dibenzenylhydrazidin in 5 Mol. verd. HCl mit 4 Mol. $NaNO_2$ und lässt zwölf Stunden lang stehen. Es scheidet sich das Hydrochlorid aus (Pinner, *B.* 27, 1000). — $C_{14}H_{12}N_4O_2.HCl + H_2O$. Prismen. Schmilzt, unter Verpuffung, bei 100°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Benzoylbenzenylhydrazidin.

Diphenyltriazol $C_{14}H_{11}N_3 + H_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N}_{NH.N}\rangle C.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Dibenzenylhydrazidin in verd. HCl, verd. Essigsäure u. s. w. (Pinner, *B.* 27, 997). Beim Erhitzen von Benzoylbenzenylhydrazidin auf 120—180° (P.). Beim Kochen von Diphenyldihydrotetrazin mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Alkohol und Natrium (P.). Aus Diphenylisodihydrotetrazin und HNO_2 (P.). — Prismen. Schmelzpunkt: 188°. Siedet gegen 280°, unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{13}N_3O = C_{14}H_{10}N_3.C_2H_3O$. Nadeln aus Essigäther. Schmelzp.: 105° (Pinner). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Isodibenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.C(OH):N.N:C(OH).C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzenylhydrazidin $C_{14}H_{14}N_4$, gelöst in verd. HCl, und $NaNO_2$ (Pinner, *B.* 26, 2130). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenyldihydrotetrazin $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5.C\langle{}^{N-\;N}_{NH.NH}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von 1 Mol. salzsaurem Benziminoäthyläther auf eine alkalische Lösung von 1½ Mol. Hydrazinsulfat (Pinner, *B.* 26, 2132; 27, 1002). Man saugt nach 12 Stunden ab und dampft das Filtrat ein. Man wäscht das auskrystallisirte Produkt mit Benzol und krystallisirt es aus Aceton um. Entsteht auch durch Behandeln von Diphenyltetrazin mit $SnSl_2$ + HCl (P.). — Lange, feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 192° zu einer rothen Flüssigkeit, indem es in Diphenyltetrazin übergeht. Schwer löslich in Benzol u. s. w. Wird leicht zu Diphenyltetrazin exydirt. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natrium und Alkohol entsteht Diphenyltriazol $C_{14}H_{11}N_3$. Beim Kochen mit konc. HCl entstehen Diphenylisodihydrotetrazin und wenig Dibenzenylisazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$.

Jodmethylat $C_{14}H_{12}N_4.CH_3J$. Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 128° (Pinner, *B.* 27, 1004). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}N_4O_2 = C_{14}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$. Schüppchen (aus Essigäther). Schmilzt, unzersetzt, bei 228 — 229° (Pinner). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Essigäther.

Diphenylisodihydrotetrazin $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5.C\langle{}^{N.NH}_{NH.N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Man kocht 1 Thl. Diphenyldihydrotetrazin 15 Minuten lang mit 10—12 Thln. Salzsäure (von 25%),

verdünnt mit der doppelten Menge Wasser und filtrirt heifs. Das beim Erkalten sich ausscheidende Hydrochlorid hinterlässt, beim Trocknen, die freie Base (PINNER, *B.* 27, 1004). — Blättchen. Schmelzp.: 258°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton. HNO_2 erzeugt Diphenyltriazol. — $C_{14}H_{12}N_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 215°.

Jodmethylat $C_{14}H_{12}N_4.CH_3J$. Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 150° (PINNER, *B.* 27, 1006). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether.

Acetylderivat $C_{16}H_{14}N_4O = C_{14}H_{11}N_4.C_2H_3O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 267° (PINNER).

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}N_4O_2 = C_{14}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 215° (PINNER). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Dibenzenylisazoxim $C_{14}H_{10}N_2O + H_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.N}_{O}\rangle C.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Entsteht in geringer Menge, beim Kochen von Diphenyldihydrotetrazin mit konc. HCl (PINNER, *B.* 27, 1006). Aus Benzoylbenzenylhydrazidin oder Dibenzenylhydrazidin und HNO_2 (P.). — Nadeln (aus kaltem Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, gegen 80°. Krystallisirt (aus heifsem Alkohol) in wasserfreien Blättchen, die bei 140° schmelzen. Siedet oberhalb 360°, unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. — $C_{14}H_{10}N_2O.AgNO_3$. Niederschlag; seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 275°, unter Zersetzung.

Diphenyltetrazin $C_{14}H_{10}N_4 = C_6H_5.C\langle{}^{N.N}_{N:N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Diphenyldihydrotetrazin durch $FeCl_3$, Bromwasser u. s. w. (PINNER, *B.* 26, 2133). — Glänzende, rothe Prismen. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Benzol. Wird durch Säuren kaum angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht ein Körper $C_{14}H_{12}N_2O$.

Körper $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_5.CH:N.N:C(OH).C_6H_5$. Beim Kochen von Diphenyletrazin mit alkoholischem Kali (PINNER, *B.* 27, 1007). Man verdünnt mit Wasser und fällt durch HCl. — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp: 206°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in Natronlauge.

Dibenzimidin $C_{14}H_{13}N_3 + 2H_2O = C_6H_5.C(:NH).NH.C(:NH).C_6H_5 (?) + 2H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von N_2H_4 auf Benziminoäthyläther (PINNER, *B.* 26, 2134). — Prismen (aus Essigäther). Schmilzt unterhalb 80°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Acetan. — $C_{14}H_{13}N_3.HCl.Au.Cl_3$. Schmelzp.: 145° (P., *B.* 27, 1009).

Triacetylderivat $C_{20}H_{19}N_3O_3 = C_{14}H_{10}N_3(C_2H_3O)_3$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 94° (P., *B.* 27, 1008.

Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ \dot{N}.\dot{C}.C_6H_5 \\ C_6H_5.\dot{C}:\dot{N} \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von trockenem Kaliumcyanat mit Benzoylchlorid (CLOËZ, *A.* 115, 23) oder von Benzonitrilmonobromid $(C_6H_5.CNBr)_2$ mit Kali (ENGLER, 133, 146). Entsteht, neben Benzonitril, beim Behandeln von Benzamid mit P_2S_5 (HENRY, *B.* 2, 307). Beim Behandeln von Benziminoisobutyläther (s. d.) mit alkoholischem Ammoniak oder mit Aethyljodid. Benzenylamidin zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Kyaphenin (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 6). $3C_6H_5.C(NH).NH_2 = 3NH_3 + 3(C_6H_5.CN)$. Beim Lösen von Benzonitril in kalter, rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung nach 24 Stunden, mit Wasser (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 764). Beim Kochen von Bezonitril mit Natrium (CLOËZ, *J.* 1868, 715) oder mit Zinkäthyl (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563). — *D.* Man leitet (etwas über 1 Mol.) trockenes Salzsäuregas in ein Gemisch aus 1 Mol. Benzonitril und 1 Mol. absol. Alkohol, trägt die, nach 1—2tägigem Stehen, ausgeschiedene Krystallmasse in koncentrirte Natronlauge ein und schüttelt mit Aether aus (PINNER, *B.* 22, 1611). — Man vermischt 15 Thle. Benzonitril mit 8 Thln. Benzoylchlorid und 9 Thln. NH_4Cl, und fügt, unter Eiskühlung, 8,5 Thle. $AlCl_3$ hinzu. Nach 1—2 Stunden erhitzt man 1 Tag lang erst langsam auf 90 — 140° und dann auf 140—150°. Die erkaltete Masse trägt man in Eiswasser ein, filtrirt nach einigen Stunden und wäscht den Filterrückstand nach einander mit HCl, Wasser, Natronlauge, Wasser und kaltem Alkohol (EITNER, KRAFFT, *B.* 25, 2267). — Trimetrische (FOCK, PINNER, *Imidoäther*, S. 58) Prismen. Schmelzp.: 231° (P., K.), 233° (KRAFFT, *B.* 22, 1760). Sublimirbar; destillirt unzersetzt oberhalb 350°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol. Löslich in CS_2; leicht in heifsem Toluol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 764). Wird beim Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge nicht verändert; zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 220°, in Jodammonium und Benzoësäure

(ENGLER, *A.* 149, 310). Wird, von Zinkstaub und Essigsäure, in NH_3 und Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ gespalten.

Trinitrokyaphenin $[C_6H_4(NO_2).CN]_3$. *B.* Beim Lösen von Kyaphenin in rauchender Salpetersäure (CLOËZ). — Sehr kleine Nadeln.

Iminobenzoylmethylcyanid, Benzoacetodinitril $C_9H_8N_2 = C_6H_5.C(NH).CH_2.CN$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Natrium in die Lösung von (2 Mol.) Methylcyanid und (etwas über 1 Mol.) Benzonitril in absol. Aether (HOLZWART, *J. pr.* [2] 39, 242). Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt und durch Wasser zersetzt. — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Wird von verd. HCl in NH_3 und Cyanacetophenon zerlegt. Benzoylchlorid erzeugt ein Benzoylderivat. $NH_3O.HCl$ erzeugt Phenylisoxazolonimid $C_9H_8N_2O$.

Benzoylbenzoacetodinitril $C_{16}H_{12}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ CN.\dot{C}H \end{matrix} \!\!>\! C(OH).C_6H_5$. *B.* Aus 14 g Benzoacetodinitril, gelöst in absol. Aether, und 14 g Benzoylchlorid (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 119). — Seideglänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 250°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien. Wird, beim Erhitzen mit konc. Kalilauge oder HCl auf 160°, nicht verändert.

Phenylisocyanid (Phenylcarbylamin) C_6H_5NC s. Anilin S. 360.

Substitutionsprodukte der Benzoësäure. Die Substitutionsprodukte der Benzoësäure werden entweder durch direktes Chloriren, Bromiren u. s. w. der Benzoësäure dargestellt, und dann erhält man vorzugsweise Metaderivate, oder man oxydirt die Substitutionsprodukte des Toluols, resp. andere Homologen (oder Derivate) des Benzols mit einer Seitenkette. So entsteht p-Nitrobenzoësäure sowohl durch Oxydation von p-Nitrotoluol, wie von p-Nitroäthylbenzol, p-Nitrozimmtsäure u. s. w. Die p- und m-Derivate des Toluols werden am besten durch Chromsäuregemisch oxydirt, o-Derivate behandelt man mit Chamäleonlösung oder mit verdünnter Salpetersäure. Die Haloïdsubstitutionsprodukte der Benzoësäure lassen sich auch aus den Amino- (resp. Nitro-) benzoësäuren darstellen, indem man diese in Diazoderivate überführt und dann den Stickstoff durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt. Die Oxybenzoësäuren $C_7H_5(OH)O_2$ geben, beim Behandeln mit PCl_5, Chloride der Chlorbenzoësäuren. Die Haloïde sind in den substituirten Benzoësäuren mit derselben Festigkeit gebunden, wie in den Substitionsprodukten des Toluols (mit Haloïden im Kern). Meist gelingt es nur durch Schmelzen mit Aetzkali, das Chlor u. s. w. direkt herauszunehmen. Dafür wirkt aber Natriumamalgam leicht ein und ersetzt die Haloïde durch Wasserstoff.

Fluorbenzoësäuren $C_7H_5FlO_2 = C_6H_4Fl.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von o-Diazoaminobenzoësäure mit HFl (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 12, 91). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, in heißem Wasser leichter als die isomeren Säuren. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Aehnelt dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser.

b. ***m-Säure.*** *B.* Beim Kochen von m-Diazoaminobenzoësäure mit rauchender Fluorwasserstoffsäure (PATERNÒ, OLIVERI). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 123—124°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 258. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Schuppen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in warmem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln (aus siedendem Wasser).

Methylester $C_8H_7FlO_2 = C_7H_4FlO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 192—194° (P., O.).

m-Fluorhippursäure $NH(C_7H_4FlO).CH_2.CO_2H$ s. S. 1187.

c. ***p-Säure.*** *B.* Beim Erwärmen von p-Diazoaminobenzoësäure mit rauchender Flusssäure (SCHMITT, GEHREN, *J. pr.* [2] 1, 394; PATERNÒ, OLIVERI). Beim Erhitzen von p-Fluortoluol mit Chromsäuregemisch auf 160° (WALLACH, *A.* 235, 263). — Schiefe, rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 182°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem, sowie in Alkohol und Aether. Geht, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salpetersäure, in Nitrofluorbenzoësäure über. Das Calciumsalz zerfällt, beim Glühen mit Kalkhydrat, in Phenol, $CaFl_2$ und $CaCO_3$ (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 13, 534). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (SCH.; G.). Hält $4H_2O$; wenig löslich in kaltem Wasser (P., O.). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Aethylester $C_7H_4FlO_2.C_2H_5$. Krystalle. Siedet unzersetzt (SCH., G.).

Alle drei Fluorbenzoësäuren gehen, innerlich eingenommen, in den Harn als Fluorhippursäuren über.

p-Fluorhippursäure $NH(C_7H_4FlO).CH_2.CO_2H$ s. S. 1187.

Difluorbenzoësäure $C_7H_4Fl_2O_2$. *B.* Beim Zusammenbringen von Benzoësäure mit CrO_2Fl_2 (dargestellt durch Destilliren von 60 g $K_2Cr_2O_7$ mit 100 g $CaFl_2$ und 180 g

rauchender Schwefelsäure) (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* 7, 346). Man behandelt das Produkt mit Soda, fällt die Lösung, fraktionnirt durch HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Benzoësäureähnliche Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 232°. Sublimirt in abgeflachten Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroïn; wenig löslich in kaltem Alkohol oder Benzol, sehr leicht in Aether und Eisessig. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, seidenglänzende Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 0,5 Thle. Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Schuppen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 1,19 Thle Salz.

Chlorbenzoësäure $C_7H_5ClO_2 = C_6H_4Cl.CO_2H$. a. ***o-Chlorbenzoësäure (Chlorsalylsäure).*** *B.* Das Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$ entsteht beim Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 (CHIOZZA, *A.* 83, 317; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 84; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 311; HÜBNER, *Z.* 1870, 293; *A.* 147, 263; 222, 192). Beim Erhitzen von m-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Cyankalium auf 250—270° (RICHTER, *B.* 4, 463). Beim Kochen von 20 g o-Chlortoluol mit 30 g $KMnO_4$ (gelöst in 500 ccm H_2O). Man giebt nach $1^1/_2$ Stunden 15 g $KMnO_4$ und nach weiteren $1^1/_2$ Stunden nochmals 15 g $KMnO_4$ hinzu (EMMERLING, *B.* 8, 880; GRAEBE, *A.* 276, 56). — *D.* Eine eiskalte Lösung von 50 g Anthranilsäure in 250 ccm H_2O und 100 ccm roher Salzsäure versetzt man mit 27 g $NaNO_2$ (gelöst in 200 ccm H_2O) und giefst sie dann in eine eiskalte Lösung von CuCl (dargestellt aus 20 g krystallisirtem Kupferchlorid, 15—20 ccm H_2O, 80 ccm roher HCl und 9—10 g Kupferspähnen) (GRAEBE, *A.* 276, 54). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 137° (KEKULÉ, *A.* 117, 157). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 255. 1 Thl. löst sich in 881 Thln. Wasser von 0° (KOLBE, LAUTEMANN). Schmilzt beim Erhitzen mit Wasser. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Benzoësäure über; gleichzeitig entsteht eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanz, durch deren Gegenwart die reducirte Benzoësäure undeutlich krystallisirt, sich leichter in Wasser löst und niedriger schmilzt (BEILSTEIN, REICHENBACH). Auch beim Schmelzen von o-chlorbenzoësaurem Kalium mit Natriumformiat entsteht Benzoësäure (V. MEYER, *B.* 3, 363; vgl. MEYER, ADOR, *B.* 4, 259). Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht m-Oxybenzoësäure, neben wenig Salicylsäure. — $Ca(C_7H_4ClO_2)_2 + 2H_2O$ (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 264). In Wasser viel leichter löslich als die isomeren Salze. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (BEILSTEIN, *A.* 179, 289). — $Ba.\bar{A}_2$ (L., U.; KEKULÉ). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (BEILSTEIN, *A.* 179, 288). 100 Thle. Wasser von 18,5° lösen 31,2 Thle. wasserfreies Salz. Wenig löslich in kaltem Alkohol (BEILSTEIN). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen (aus siedendem Wasser).

Aethylester $C_9H_9ClO_2 = C_7H_4ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 238—242° (KEKULÉ); 243° (GLUTZ, *A.* 143, 196).

Chlorid $C_7H_4Cl_2O = C_6H_4Cl.COCl$. Siedep.: 235—238° (EMMERLING).

Amid $C_7H_6ClNO = C_7H_4ClO.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester und Ammoniak (KEKULÉ). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser.

Anilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_6H_5)$. Nadeln (KEKULÉ). Schmelzp.: 114° (HÜBNER, *A.* 222, 194). Kaum löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Nitranilid $C_{13}H_9ClN_2O_3 = C_6H_4Cl.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Eintragen des Anilids in kalte, rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 222, 194). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°.

p-Toluid $C_{14}H_{12}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_7H_7)$. *B.* Aus o-Chlorbenzoylchlorid und p-Toluidin (SCHREIB, *B.* 13, 465). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

3-Nitro-p-Toluid $C_{14}H_{11}ClN_2O_3 = C_7H_4ClO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Eintragen von o-Chlorbenzoë-p-Toluid in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender und 3 Thln. koncentrirter Salpetersäure (SCHREIB). — Gelblichgrüne Krystalle. Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Dinitrotoluid $C_{14}H_{10}ClN_3O_5$. *B.* Beim Erwärmen der Mononitroverbindung mit rauchender Salpetersäure (SCHREIB). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform. Konnte durch Aetzkali nicht gespalten werden.

Trinitrotoluid $C_{14}H_9ClN_4O_7$. *B.* Durch Erwärmen von o-Chlorbenzoë-p-Toluid mit höchst koncentrirter Salpetersäure (SCHREIB). — Seidenglänzende Krystalle. Schmelzp.: 239°. Sehr ähnlich der Dinitroverbindung.

Nitril $C_7H_4ClN = C_6H_4Cl.CN$. *B.* Aus dem Amid und PCl_5 oder P_2S_5; aus Salicylsäureamid oder Nitril und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 492). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt:

42—43°; Siedep.: 232°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

b. ***m-Chlorbenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln von Benzoësäure mit Chlor oder besser mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Kochen mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* 55, 1; FIELD, *A.* 65, 55; OTTO, *A.* 122, 157). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit $SbCl_5$ (GERHARDT, *Gr.* 3, 214). Beim Kochen Zimmtsäure mit Chlorkalk (STENHOUSE). Beim Kochen von m-Chlorhippursäure mit Salzsäure (OTTO). Bei der Oxydation von m-Chlortoluol mit Chromsäuregemisch (WROBLEWSKI, *A.* 168, 200). Aus p-Chlornitrobenzol und Cyankalium bei 200° (RICHTER, *B.* 4, 463). m-Chlorbenzoësäurechlorid entsteht beim Destilliren von Sulfobenzoësäure mit (2 Mol.) PCl_5 (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 259). $C_6H_4(SO_3H).CO_2H + 2PCl_5 = C_6H_4(SO_2Cl)COCl + 2POCl_3 + 2HCl$ und $C_6H_4(SO_2Cl).COCl = SO_2 + C_6H_4Cl.COCl$. — *D.* Man erhitzt je 7 g Benzoësäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 150° (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 152° (GRIESS, *A.* 117, 14); 153° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 244). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 255. 1 Thl. löst sich in 2840 Thln. Wasser 0° (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 194). Schmilzt nicht unter Wasser. Wird von Natriumamalgam zu Benzoësäure reducirt (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 315). Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure (DEMBEY, *A.* 148, 222). — $Ca(C_7H_4ClO_2)_2 + 3H_2O$ (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 260). Kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 82,6 Thln. Wasser von 12° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 243). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (HÜBNER, *A.* 222, 92). Kleine Nadeln, in Wasser leicht löslich (LIMPRICHT, USLAR). — Das Bleisalz ist ein weifser Niederschlag (L., U.). — $Ag.\bar{A}$ (L., U.).

Aethylester $C_9H_9ClO_2 = C_7H_4ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedepunkt: 245° (LIMPRICHT, USLAR).

Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$. *B.* Bei der Destillation des Sulfobenzoësäurechlorides (LIMPRICHT, USLAR). Beim Behandeln von Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ mit (5 Mol.) PCl_5 (GRAEBE, *A.* 138, 200). — Flüssig. Siedep.: 225°.

Amid $C_7H_6ClNO = C_7H_4ClO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 132—133° (HÜBNER, *A.* 222, 94). Leicht löslich in Weingeist und in heifsem Wasser (LIMPRICHT, USLAR).

m-Chlorhippursäure $NH(C_7H_4ClO).CH_2.CO_2H$ s. S 1187.

Nitril $C_7H_4ClN = C_6H_4Cl.CN$. *B.* Beim Destilliren des Amids der Sulfobenzoësäure mit überschüssigem PCl_5 (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 35). Aus dem Nitril der m-Aminobenzoësäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (GRIESS, *B.* 2, 370). — Nadeln. Schmelzp.: 39° (G.). Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Riecht nach Bittermandelöl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Chlorbenzoylglykolsäure $C_9H_7ClO_4 = C_6H_4Cl.CO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Chlorhippursäure mit salpetriger Säure (OTTO, *A.* 122, 164). — Wachsweiche, krystallinische Masse. Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether.

c. ***p-Chlorbenzoësäure (Chlordracylsäure).*** *B.* Bei der Oxydation von p-Chlortoluol mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 336), oder besser mit verdünnter Chamäleonlösung (EMMERLING, *B.* 8, 880). Aus p-Aminobenzoësäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 270). Bei der Oxydation von Chlorbenzol C_6H_5Cl mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (MÜLLER, *Z.* 1869, 137). — *D.* Man digerirt 60 g p-Chlortoluol mit 150 g $KMnO_4$ und 3 l Wasser 12—15 Stunden lang auf dem Wasserbade (ULLMANN, *Am.* 16, 533). — Sublimirt in Schuppen. Schmelzp.: 236° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 243). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 256. 1 Thl. löst sich in 5288 Thln. Wasser (MÜLLER). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.\bar{A}$ (EMMERLING). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$ (BEILSTEIN, SCHLUN). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (MÜLLER). Hält $3\frac{1}{2}H_2O$ (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 339). — $Ag.\bar{A}$ (EMMERLING).

Methylester $C_8H_7ClO_2 = C_7H_4ClO_2.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (EMMERLING). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 42°.

Chlorid $C_7H_4Cl_2O = C_6H_4Cl.COCl$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 16° (DITTRICH, *A.* 264, 175). Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 1,377 (EMMERLING). Raucht an der Luft.

Amid $C_7H_6ClNO = C_7H_4ClO.NH_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 170° (EMMERLING). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Anilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus p-Chlorbenzophenonoxim $C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4Cl$, durch Einwirkung von Vitriolöl bei 100° oder von, mit HCl-Gas gesättigtem Eisessig (WEGERHOFF, *A.* 252, 7). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (EMMERLING).

p-Chloranilid $C_{13}H_9Cl_2NO = C_7H_4ClO.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° von s-p-Dichlorbenzophenonoxim $OH.N:C(C_6H_4Cl)_2$ mit 10 Thln. Vitriolöl (Dittrich, *A.* 264, 176). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208°.

Isonitril $C_6H_4Cl.NC$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylsenföl $C_6H_5N.CS$ in Chloroform, Abdestilliren des Chloroforms und Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak erhielten Sell und Zierold (*B.* 7, 1233) Krystallblättchen von der Formel $C_7H_7ClN_2O = C_6H_4Cl.NC(OH).NH_2$. Dieselben entwickelten, beim Erhitzen mit festem Aetzkali, Chloranilin. Das Chlor ist an der p-Stelle vorhanden (?).

Dichlorbenzoësäuren $C_7H_4Cl_2O_2 = C_6H_3Cl_2.CO_2H$. a. ***2,3-Dichlorbenzoësäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 2,3-Dichlortoluol durch $KMnO_4$ (Seelig, *A.* 237, 162). — Schmelzp.: 166°.

b. Dieselbe Säure (?) entsteht bei allmählichem Eintragen (in 36—40 Stunden) einer gesättigten Lösung von 4 Thln. $KClO_3$ in eine erwärmte Lösung von 1,5 Thln. Benzoësäure in 60 Thln. Wasser und 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (Claus, Pfeifer, *B.* 5, 658; 6, 721; Claus, Thiel, *B.* 8, 948; Claus, Büchner, *B.* 20, 1621). — Schmelzpunkt: 156°. Bleibt beim Erhitzen von verdünnter H_2SO_4 auf 220° unverändert. Liefert beim Glühen mit Kalk: o-Dichlorbenzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Löslich in 12,5 Thln. Wasser von 28° (Cl., Pf.).

c. ***2,4-Dichlorbenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 2,4-Dichlortoluol mit verdünnter HNO_3 auf 140° (Lellmann, Klotz, *A.* 231, 316). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 158°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Lange Nadeln.

d. ***2,5-Dichlorbenzoësäure.*** *B.* Beim Chloriren von 2-Chlorbenzoësäure (Beilstein, *A.* 179, 285). Aus (rohem) Dichlorbenzotrichlorid und Wasser, neben 3,4-Dichlorbenzoësäure und einer dritten isomeren Säure (Schultz, *A.* 187, 268). Bei der Oxydation von Aethyl-2,5-Dichlorbenzol $C_6H_3Cl_2.C_2H_5$ (Istrati, *A. ch.* [6] 6, 479). Aus 2-Chlor-5-Aminobenzoësäure durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor (Hübner, A. 222, 201). Beim Erhitzen von 2,5-Dichlortoluol mit verdünnter HNO_3 auf 140° (Lellmann, Klotz, *A.* 231, 319). — *D.* Man erhitzt 2 Tage lang, auf 180°, ein Gemenge von je 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,2), 4 g o-Chlorbenzoësäure und 2,5 g $K_2Cr_2O_7$. Man kocht die Säure wiederholt mit neuen Mengen Wasser auf, bindet dann an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol um (Beilstein). — Feine Nadeln aus (Wasser). Schmelzp.: 156° (Schultz). Siedep.: 301°. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Löslich in 1193 Thln. Wasser von 11° (Beilstein). Unterscheidet sich von der 3,4-Dichlorbenzoësäure durch eine gröfsere Löslichkeit des Baryumsalzes in Wasser; letzteres löst sich leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 75%) auf 220°, in CO_2 und p-Dichlorbenzol. — $NH_4.A$ (Istrati). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Körner (Istrati). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. 100 Thle. Wasser von 14,4° lösen 2,513 Thle. wasserfreies Salz (B.). Leicht löslich in Alkohol (von 87%). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (B.). — $Fe.\bar{A}_2$. Weifser Niederschlag (Istrati). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellblauer, unlöslicher Niederschlag (B.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (Istrati).

Aethylester $C_9H_8Cl_2O_2 = C_7H_3Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 271° (i. D.); spec. Gew. = 1,3278 bei 0° (Beilstein).

Amid $C_7H_5Cl_2NO = C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Wollige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155° (Beilstein). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Anilid $C_{13}H_9Cl_2NO = C_6H_3Cl_2.CO.NH(C_6H_5)$. Grofse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 240° (Hübner, *A.* 222, 203). Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

e. ***2,6-Dichlorbenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben 3,4-Dichlorbenzoësäure und 2,5-Dichlorbenzoësäure, beim Erhitzen von (rohem) Dichlorbenzotrichlorid mit Wasser auf 200° (Schultz, *A.* 187, 269). Man bindet die Säuren an Baryt und erhält zunächst das Salz der 3,4-Dichlorbenzoësäure. Die in der Lösung verbleibenden Salze trennt man durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol. Beim Versetzen von (140 g) rohem 2,6-Dichlortoluol, vertheilt in (1500 g) Wasser, mit (272,3 g) $KMnO_4$, in Portionen von je 2 g (Claus, Stavenhagen, *A.* 269, 228). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126,5° (Sch.) 132—133°; (Cl., St.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser von 4° lösen 4,7 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. absoluter Alkohol von 4° lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle. Die kaltgesättigte wässerige Lösung wird beim Kochen gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten. (Ebenso verhält sich das Zinksalz der 2,5-Dichlorbenzoësäure, aber nicht jenes der 3,4-Dichlorbenzoësäure.)

Chlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 244° (Sch.).

Amid $C_7H_6ClNO = C_7H_3ClO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 166° (SCH.).

Nitril $C_7H_3Cl_2N = C_6H_3Cl_2.CN$. *B.* Aus 2,6-Dichloranilin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, STAVENHAGEN, *A.* 269, 227). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 49°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Eisessig, Ligroïn und Benzol.

f. ***3,4-Dichlorbenzoësäure.*** *B.* Beim Kochen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 232) oder mit Salzsäure und $KClO_3$ (BEILSTEIN, *A.* 179, 291). Beim Behandeln von 3,4-Dichlorhippursäure mit Salzsäure (OTTO, *A.* 122, 147). Aus Sulfochlorbenzoësäure $C_6H_3Cl(SO_3H).CO_2H$ und PCl_5 (OTTO, *A.* 123, 226). Aus dem Toluolderivat $C_7H_6Cl_8$ und alkoholischem Kali (PIEPER, *A* 142, 306). Bei der Oxydation von 3,4-Dichlortoluol oder 3,4-Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ mit Chromsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 225). Aus Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ und Wasser bei 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus p-Chlorbenzoësäure und $SbCl_5$ bei 200° (BEILSTEIN, *A.* 179, 284). Aus gechlorter p-Oxybenzoësäure und PCl_5 (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 433). — Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 201—202°. Siedet unzersetzt. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. In heifsem Wasser erheblich leichter löslich als in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol.

Salze u. s. w.: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca(C_7H_3Cl_2O_2)_2 + 3H_2O$. Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 1,10 Thle. Salz.

Aethylester $C_9H_8Cl_2O_2 = C_7H_3Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 262—263° (B., K.).

Chlorid $C_7H_3Cl_3O = C_7H_3Cl_2O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 242° (B., K.).

Amid $C_7H_5Cl_2NO = C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133° (B., K.).

3,4-Dichlorhippursäure $NH(C_7H_3Cl_2O).CH_2.CO_2H$ s. S. 1187.

g. ***3,5-Dichlorbenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 3,5-Dichlortoluol mit verdünnter HNO_3 auf 170° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 324). — Nadeln. Schmelzp.: 182 bis 182,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure (von 75 %) auf 220° nicht verändert. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Dicke Prismen (CLAUS, STAVENHAGEN, *A.* 269, 225).

Nitril $C_7H_3Cl_2N = C_6H_3Cl_2.CN$. *B.* Aus 3,5-Dichloranilin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, STAVENHAGEN, *A.* 269, 225). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Trichlorbenzoësäure $C_7H_3Cl_3O_2 = C_6H_2Cl_3.CO_2H$. a. ***2,4,5-(α)-Trichlorbenzoësäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 2,4,5-Trichlortoluol mit Chromsäuregemisch (JANNASCH, *A.* 142, 301). Bei anhaltendem Kochen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung oder besser durch Erhitzen von Trichlorbenzotrichlorid mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 234). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163°. Sublimirt in langen, feinen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Salze und Derivate: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $NH_4.C_7H_2Cl_3O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem.

Aethylester $C_9H_7Cl_3O_2 = C_7H_2Cl_3O_2.C_2H_5$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 65°. (B., K.).

Chlorid $C_7H_2Cl_3O.Cl$. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 272° (B., K.).

Amid $C_7H_4Cl_3NO = C_7H_2Cl_3O.NH_2$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 167,5° (B., K.). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem, absolutem Alkohol.

b. ***2,3,4-(β)-Trichlorbenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln des entsprechenden β-Trichlorbenzaldehydes mit $KMnO_4$ (SEELIG, *A.* 237, 150). — Nadeln. Schmelzp.: 129°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

c. ***2,4,6-Trichlorbenzoësäure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus 2,4,6-Trichloranilin durch Austausch von NH_2 gegen CN (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 3152). Man erhitzt das Nitril mit konc. HCl auf 200°. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 160°.

Chlorid $C_7H_2Cl_4O = C_6H_2Cl_3.COCl$. Oel. Siedep.: 275° (SUDBOROUGH, *Soc.* 65, 1030). Sehr beständig gegen Wasser.

d. ***3,4,5,(v)-Trichlorbenzoësäure.*** *B.* Aus Chrysanissäure (Dinitro-p-Aminobenzoësäure) und rauchender Salzsäure bei 200—210° (SALKOWSKI, *A.* 163, 28). Beim Zerlegen von rohem Trichlorbenzotrichlorid (erhalten durch Chloriren von $C_6H_5.CCl_3$ in Gegenwart von Jod) durch Natron (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1626). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sublimirt in langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Prismen. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_9H_7Cl_3O_2 = C_7H_2Cl_3O_2.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 86° (S.).

Chlorid $C_7H_2Cl_4O = C_7H_2Cl_3O.Cl$. Prismen (aus Aether, CS_2, Benzol, worin es leicht löslich ist). Schmelzp.: 36° (S.).

Amid $C_7H_4Cl_3NO = C_7H_2Cl_3O.NH_2$. Sehr kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 176° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in siedendem Benzol.

Tetrachlorbenzoësäure $C_7H_2Cl_4O_2 = C_6HCl_4.CO_2H$. a. ***2,3,4,6(?)-Säure.*** *B.* Aus Tetrachlorbenzotrichlorid $C_6HCl_4.CCl_3$ und Wasser bei 280° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 245). — Schmelzp.: 187°. Das Bariumsalz bildet feine Nadeln.

b. ***2,3,4,5-Säure.*** *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. 3,4-Dichlorbenzoësäure mit 6 Thln. $SbCl_5$ auf 230° (BEILSTEIN, *A.* 179, 286). Beim Erhitzen von 2,3- oder 3,4-Dichlorbenzoësäure mit Braunstein und rauchender Salzsäure auf 180—200° (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1626). Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 300° von 1 Thl. Tetrachlorphtalsäure mit 2—3 Thln. Eisessig (TUST, *B.* 20, 2439). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Aeufserst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — Das Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln. Hält $3^1/_2H_2O$ (CL., B.). — $Cu.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Hellblauer Niederschlag.

Aethylester $C_9H_6Cl_4O_2 = C_7HCl_4O_2.C_2H_5$ Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34,5°. (FUST, *B.* 20, 2440).

Perchlorbenzoësäure $C_7HCl_5O_2 = C_6Cl_5.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2,3- oder 3,4-Dichlorbenzoësäure mit Braunstein und rauchender Salzsäure auf 180—200° (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1627). — Schmelzp.: 199—200°. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Nitril $C_7Cl_5N = C_6Cl_5.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit überschüssigem $SbCl_5$ auf 160—360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2885). Man entfernt aus dem Rohprodukt das Antimon durch HCl und sublimirt den Rückstand. — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzpunkt: 210°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$ und in kochendem Weingeist. Wird von HCl selbst bei 200° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge wird alles Chlor als NaCl abgeschieden.

Brombenzoësäure $C_7H_5BrO_2 = C_6H_4Br.CO_2H$. a. ***o-Brombenzoësäure.*** *B.* Aus m-Bromnitrobenzol und Cyankalium bei 200°; aus o-Aminobenzoësäure durch Auswechselung von NH_2 gegen Br (RICHTER, *B.* 4, 465). Beim Kochen von o-Bromtoluol mit verdünnter Salpetersäure (ZINCKE, *B.* 7, 1502), oder mit $KMnO_4$ (RAHLIS, *A.* 198, 99). Bei der Oxydation von o-Brombiphenyl $C_{12}H_9Br$ mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 353). — *D.* Aus Anthranilsäure, wie bei o-Chlorbenzoësäure (GRAEBE, *A.* 276, 56). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147—148° (Z.); 150° (RAHLIS). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 256. In kaltem Wasser viel leichter löslich als die m- oder p-Brombenzoësäure und noch leichter in siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdämpfen. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 200° entstehen Salicylsäure und Diphenylamin (HEIDENREICH, V. MEYER, *B.* 25, 2189).

Salze: RAHLIS. — $Na.\bar{A}$ (bei 150°). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse, monokline Tafeln. Schmilzt (wasserfrei) bei 245°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. In Wasser äufserst leicht löslich. Krystallisirt, aus Alkohol, in Nadeln mit $2C_2H_6O$. CO_2, in die alkoholische Lösung geleitet, scheidet die Hälfte des Baryts als $BaCO_3$ ab. — $Zn.\bar{A}_2$. Glasige Masse, schmilzt unter Wasser. — Das Bleisalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit 1 Mol. Alkohol: $Pb.\bar{A}_2 + C_2H_6O$. Schmelzp.: 176—180°. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüne Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 257°. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Kupfersalzes fällt ein himmelblaues, basisches Salz $C_7H_4BrO_2.Cu(OH)$ nieder, das in heifsem Wasser unlöslich ist und sich bei 180° zersetzt.

Methylester $C_8H_7BrO_2 = C_7H_4BrO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 246—247° (RAHLIS).

Aethylester $C_9H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 254—255° (RAHLIS).

Chlorid $C_7H_4BrO.Cl$. Flüssig. Siedep.: 241—243° (SCHÖPFF, *B.* 23, 3436); 158° bei 49 mm (SCHOTTEN, *B.* 21, 2251.

Amid $C_7H_6BrNO = C_7H_4BrO.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155—156° (SCHOTTEN, *B.* 21, 2251; SCHÖPFF). Schwer löslich in Aether. Sublimirt von 100° an.

Anilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_7H_4BrO.NH(C_6H_5)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141 bis 142,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (HINTZMANN, *Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem.* 3, 523).

o-Brombenzoyl-δ-Aminovaleriansäure $C_{12}H_{14}BrNO_3 = NH(C_7H_4BrO).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von o-Brombenzoylpiperidin durch $KMnO_4$ (SCHOTTEN, *B.* 21, 2251). — Spiefse. Schmelzp.: 110—111°. Schwer löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Anhydrid. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

o-Brombenzonitril $C_7H_4BrN = C_6H_4Br.CN$. *B.* Bei der Destillation von (20 g) o-Brombenzoësäure mit (36 g) Rhodanblei (SCHÖPFF, *B.* 23, 3436). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 51°. Siedep.: 251—253°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol.

b. ***m-Brombenzoësäure.*** *B.* Aus Silberbenzoat und Brom, bei gewöhnlicher Temperatur (PELIGOT, *A.* 28, 246; ANGERSTEIN, *A.* 158, 2). Beim Erhitzen von Benzoësäure (REINECKE, *Z.* 1865, 116; 1869, 100) oder Benzamid (REINECKE, *Z.* 1866, 367; FRIEDBURG, *A.* 158, 26) mit Brom und Wasser auf 100°. Aus m-Aminobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *A.* 117, 25). — Aus p-Bromnitrobenzol mit Cyankalium und Alkohol bei 200° (RICHTER, *B.* 4, 464). Durch Oxydation von m-Bromtoluol (WROBLEWSKI, *A.* 168, 156). Aus m-Dibrombenzol, Chlorameisenester und Natriumamalgam, neben Isophtalsäure (WURSTER, *A.* 176, 149). — *D.* Man erhitzt Benzoësäure mit (1 Mol.) Brom und Wasser einige Tage lang auf 130—160° (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 233). Die gebildete Säure destillirt man, bis das Thermometer 280° zeigt, dann ist alle freie Benzoësäure und etwas Brombenzoësäure im Destillat. Den Rückstand krystallisirt man aus Wasser um (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 131). Oder man entfernt die Benzoësäure durch Destilliren des Produktes mit Wasser (ANGERSTEIN, *A.* 158, 5. — Krystallnadeln. Schmelzp.: 155° (FRIEDBURG, *A.* 158, 19). Destillirt unzersetzt oberhalb 280°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 256. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, m-Oxybenzoësäure (RICHTER, *Z.* 1869, 457; BARTH, *A.* 459, 236) und daneben wenig Salicylsäure (FRIEDBURG; RICHTER). Das Kaliumsalz giebt, beim Schmelzen mit Natriumformiat, Isophtalsäure (V. MEYER, ADOR, 159, 15). Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von Natriumbrombenzoat und Chlorjod werden CO_2, Jod, Jodbenzol, Brombenzoësäure und Phenylbrombenzoat $C_7H_4BrO_2.C_6H_5$ (Siedep.: 300°) gebildet (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* 1862, 252). — $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$ (REINECKE. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Platte Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich (R.).

Methylester $C_8H_7BrO_2 = C_7H_4BrO_2.CH_3$. Tafeln. Schmelzp.: 31—32° (MEYER, ADOR, *A.* 159, 14).

Aethylester $C_9H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 259° (ENGLER, *B.* 4, 707).

Phenylester $C_{13}H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_6H_5$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 65° (MÜGGE, *J.* 1879, 676; 1880, 375).

Chlorid $C_7H_4BrO.Cl$. Flüssig. Siedep.: 239° (MÜLLER, *Z.* 1871, 301).

Amid $C_7H_6BrNO = C_7H_4BrO.NH_2$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 150° (ENGLER, *B.* 4, 708). Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alhohol.

Anilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_7H_4BrO NH.C_6H_5$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (KOTTENHAHN, *A.* 264, 174).

m-Bromanilid $C_{13}H_9Br_2NO = C_7H_4BrO.NH.C_6H_4Br$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 146° (HOFFMANN, *A.* 264, 161).

Nitril $C_7H_4BrN = C_6H_4Br.CN$. *B.* Aus dem Amid durch Wasserabspaltung (ENGLER). Bei der Destillation von (1 Thl.) m-Brombenzoësäure mit (1,8 Thln.) Rhodanblei (SCHÖPFF, *B.* 23, 3437). Aus m-Bromdiazobenzolchlorid und Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1495). — Spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 225°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

c. ***p-Brombenzoësäure.*** *B.* Bei der Oxydation von p-Bromtoluol (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 247) oder von p-Bromäthylbenzol $C_6H_4Br.C_2H_5$ (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 283). Beim Erhitzen von p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.NCS$ mit Kupferpulver auf 180—200° entsteht p-Brombenzoësäurenitril (WEITH, LANDOLC, *B.* 8, 717). — *D.* Man kocht 12 Stunden lang 150 g p-Bromtoluol mit 400 g $K_2Cr_2O_7$ und 500 g H_2SO_4 (verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser) (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 84). ERRERA (*G.* 17, 213) verwendet 30 g p-Bromtoluol, 240 g $K_2Cr_2O_7$, 330 g H_2SO_4 und 360 g H_2O. — Kleine Nadeln (aus Aether), Blättchen (aus Wasser), Schmelzp.: 251°. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$(?). Feine Nadeln (F., K.). — $Ba.\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Blättchen, in Wasser leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Niederschlag; glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser) (OLGIATI, *B.* 27, 3396). — $Ag.\bar{A}$ (H., O., P.).

Methylester $C_8H_7BrO_2 = C_7H_4BrO_2.CH_3$. Anisartig riechende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 74° (OLGIATI). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_9H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 262° (i. D.) bei 737,4 mm (von 0°) (ERRERA, *G.* 17, 211).

Phenylester ($C_{13}H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_6H_5$. Perlmutterglänzende Schuppen. Schmelzp.: 117° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 86). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger in Ligroïn.

Pyrogallolester $C_{27}H_{15}Br_3O_6 = C_6H_3(C_7H_4BrO_2)_3$. Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 140° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 86). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Chlorid. Nadeln (RAVEILL, *A.* 222, 178). Schmelzp.: 42°; Siedep.: 174° bei 102 mm (SCHOTTEN, *B.* 21, 2249). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 245 bis 247° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 85). Leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Anhydrid $C_{14}H_8Br_2O_3 = (C_7H_4BrO)_2O$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. p-brombenzoësaurem Natrium mit 2 Thln. p-Brombenzoylchlorid auf 200° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 85). — Kleine, rektanguläre Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 212—213°. Fast unlöslich in Aether, CS_2 und Eisessig. Wenig löslich in Benzol, etwas leichter in $CHCl_3$.

Amid $C_7H_6BrNO = C_7H_4BrO.NH_2$. Kleine, perlmutterglänzende, rektanguläre Tafeln. Schmelzp.: 186° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 87); 190° (SCHOTTEN, *B.* 21, 2249). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in absol. Aether. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn und CS_2.

Anilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_6H_4Br.CO.NH(C_6H_5)$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197° (RAVEILL, *A.* 222, 178). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Eisessig.

Dinitroanilid $C_{13}H_8BrN_3O_5 = C_6H_4Br.CO.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (?). *B.* Beim Eintragen des Anilids $C_6H_4Br.CO.NH(C_6H_5)$ (s. o.) in kalte, rauchende Salpetersäure (RAVEILL). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 214°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

p-Bromhippursäure $NH(C_7H_4BrO).CH_2.CO_2H$ s. S. 1187.

p-Brombenzoyl-δ-Aminovaleriansäure $C_{12}H_{14}BrNO_3 = NH(C_7H_4BrO).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von (7 Thln.) p-Brombenzoylpiperidin durch (8 Thle.) $KMnO_4$ (SCHOTTEN, *B.* 21, 2250). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181°. Kaum löslich in Wasser, schwer löslich in absol. Aether. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein Anhydrid. — $Ba.\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril $C_7H_4BrN = C_6H_4Br.CN$. *B.* Bei der Destillation von (1 Thl.) p-Brombenzoësäure mit (48 Thln.) Rhodanblei (SCHÖPFF, *B.* 23, 3437). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 113°. Siedep.: 235—237°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dibrombenzoësäure $C_7H_4Br_2O_2 = C_6H_3Br_2.CO_2H$. a. ***2,3-Dibrombenzoësäure.*** *B.* Aus 3-Brom-2-Aminobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (HÜBNER, *A.* 222, 105). — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 85%) auf 230°, in CO_2 und o-Dibrombenzol. — $K.\bar{A} + xH_2O$. Krystallisirt schlecht. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmig vereinigte, kleine Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 4,2225 Thle. wasserfreies Salz. — $C_7H_3Br_2O_2.Cu.OH$. Fällt, beim Versetzen des Baryumsalzes mit Kupferacetat, als schmutziggrüner Niederschlag aus.

Aus o-Brombenzoësäure entsteht durch Nitriren und darauf folgendes Austauschen von NO_2 gegen Br eine bei 150° schmelzende Säure, deren Baryumsalz wasserfrei krystallisirt (SMITH, *B.* 10, 1706).

Durch Erhitzen von 2,3-Dibromtoluol mit verdünnter Salpetersäure auf 130° erhielten NEVILE und WINTHER (*B.* 13, 965) eine bei 146—148° schmelzende 2,3-Dibrombenzoësäure.

Aus p-Dibromnitrobenzol und alkoholischem Cyankalium entsteht, schon bei 120—140°, eine ***Dibrombenzoësäure*** (RICHTER, *B.* 7, 1146). Die freie Säure krystallisirt in flachen Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Dieselbe Säure entsteht durch mehrtägiges Kochen von 2,5 Dibromtoluol mit verdünnter Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 963). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. In Wasser leicht löslich.

Vielleicht identisch mit 2,3-Dibrombenzoësäure.

Wahrscheinlich ist auch die beim Erhitzen von o-Nitrobenzoësäure mit Brom und Wasser auf 260° entstehende Säure ***2,3-Dibrombenzoësäure.*** — CLAUS und LADE (*B.* 14, 1170) geben für diese Säure den Schmelzpunkt 148°. Sie untersuchten folgende Salze: $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Aus o-Nitrobenzoësäure, Brom und Wasser erhielten CLAUS und LADE aufserdem noch eine kleine Menge einer in Wasser schwerer löslichen ***Dibrombenzoësäure,*** die bei 153° schmilzt und (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirt. — Ihr Baryumsalz $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet glänzende Blättchen. CLAUS und LADE halten diese Säure für identisch mit der Säure aus p-Dibromnitrobenzol (RICHTER), aus o-Brombenzoësäure (SMITH) und aus m-Brombenzoësäure (LAWRIE) und erklären sie für 2,5-Dibrombenzoësäure.

b. ***2,4-Dibrombenzoësäure.*** *B.* Durch Oxydation von 2,4-Dibromtoluol mit verdünnter Salpetersäure (NEVILE, WINTHER). — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 166,5° (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 222); 169° (DIXON, *Soc.* 61, 1032). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Hält $4H_2O$ (DIXON).

Nitril $C_7H_3Br_2N = C_6H_3Br_2CN$. *B.* Aus 2,4-Dibromanilin, durch Austauschen von NH_2 gegen CN (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 222). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 79—80°.

c. ***2,5-Dibrombenzoësäure.*** *B.* Aus 5-Brom-2-Aminobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (HÜBNER, *A.* 222, 107). Durch Erhitzen von o-Brombenzoësäure mit Brom und Wasser auf 150° (CLAUS, REH, *A.* 266, 207). — *D.* Man übergiefst 5-Brom-2-Aminobenzoësäure mit 2 Thln. koncentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure, giebt das 50fache Volumen Eisessig und das 10fache Vol. Alkohol hinzu, kocht auf, lässt erkalten und leitet N_2O_3 ein. Sobald nur noch wenig Säure ungelöst bleibt, kocht man auf und fällt mit dem 4—5fachen Volumen Wasser. Die gefällte Säure wird erst aus Wasser umkrystallisirt, dann in Soda gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und die freie Säure mit saurer Zinnchlorürlösung gekocht. Man krystallisirt sie hierauf aus Wasser um, bindet sie an Baryt und reinigt das Baryumsalz durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 85%) auf 220°, in CO_2 und p Dibrombenzol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Sehr kleine Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol von 90%). Krystallisirt aus Wasser mit $2^1/_2$ und mit 6 Mol. H_2O (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 222). — $Zn.\bar{A}_2$. Nadeln. In heifsem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem.

Nitril $C_7H_3Br_2N = C_6H_3Br_2.CN$. *B.* Aus 2,5-Dibromanilin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 222). — Sublimirt in Nädelchen. Schmelzp.: 132°.

d. ***2,6-Dibrombenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Nitrils mit verd. H_2SO_4 auf 170° (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 220). — Glasglänzende Nädelchen. Schmelzpunkt: 189° (CL., W.); 136—137° (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 1585). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Nitril $C_7H_3Br_2N = C_6H_3Br_2.CN$. *B.* Aus 2,6-Dibromanilin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, WEIL). — Nadeln. Schmelzp.: 151°.

e. ***3,4-Dibrombenzoësäure.*** *B.* Aus p-Brombenzoësäure durch Nitriren und Austauschen der NO_2-Gruppe gegen Brom (HÜBNER, *A.* 222, 184). Beim Oxydiren von (rohem) Dibromtoluol (BURGHARD) oder von 3,4-Dibromtoluol durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (HÜBNER, *B.* 8, 560; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 970). Beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B.* 14, 908) [s. 2,5- und 2,4-Dibrombenzoësäure]. Ebenso aus 3,4-Dinitrobenzoësäure und Brom (HALBERSTADT, *B.* 14, 2215). — Kleine Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 232—233° (N., W.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Salze: HÜBNER, *A.* 222, 185. — $K.\bar{A} + xH_2O$. Sehr lösliche Krystallmasse. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Etwas löslicher als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_3Br_2O_2.Cu.OH$. Hellblaugrüner Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Fällt als Gallerte aus, die beim Sieden dicht wird. Schwer löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_9H_8Br_2O_2 = C_7H_3Br_2O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 38—38,5° (HÜBNER, *A.* 222, 187).

Amid $C_7H_5Br_2NO = C_6H_3Br_2.CO.NH_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 151,5° (HÜBNER).

f. ***3,5-Dibrombenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen von je 5 g Benzoësäure mit 13,1 g Brom und Wasser auf 200—230° (ANGERSTEIN, *A.* 158, 10). Man bindet die Säure an Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Krystallisiren. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 223—227° (A.); 209° (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 224). Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, kurze Nadeln. Hält $4H_2O$ (Cl., W.). In Wasser ziemlich schwer löslich.

Nitril $C_7H_3Br_2N = C_6H_3Br_2.CN$. *B.* Aus 3,5-Dibromanilin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, WEIL, *A.* 269, 223). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 89°.

Identisch mit der folgenden Säure oder mit 3,4-Dibrombenzoësäure (?).

3,5-Dibrombenzoësäure. *B.* Aus zweifach gebromter p-Aminobenzoësäure und Aethylnitrit (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 4). Aus Nitro-2,4-Dibrombenzol mit alkoholischem Cyankalium bei 250° (RICHTER, *B.* 8, 1423). Durch Oxydation von 3,5-Dibrom-

toluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 967). Beim Behandeln einer Lösung von 5-Brom-3-Aminobenzoësäure in Eisessig und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,48) mit salpetriger Säure (HÜBNER, *A.* 222, 171). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 209° (B., G.), 213—214° (H.). Sublimirt in Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich, äufserst leicht in Alkohol; leicht in Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzol.

Salze: BEILSTEIN, GEITNER. — Na.Ā + H_2O. — Ca.$Ā_2$ + 6 H_2O. In Wasser ziemlich schwer löslich. Hält 5 H_2O (H.). — Ba.$Ā_2$ + 4 H_2O. In Wasser schwer löslich. — Cd.$Ā_2$ + 4 H_2O. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Tribrombenzoësäuren $C_7H_3Br_3O_2$ = $C_6H_2Br_3.CO_2H$. a. ***3,4,5-Tribrombenzoësäure.*** *B.* Am m-Brombenzoësäure mit Brom und Wasser bei 140—160° (REINECKE, *Z.* 1869, 110). Durch Erhitzen von p-Brombenzoësäure mit Brom und Wasser auf 200° (CLAUS, REH, *A.* 266, 208). Aus 3,5-Dibrom-4-Aminobenzoësäure, durch Austausch von NH_2 gegen Br (SUDBOROUGH, *B.* 27, 514). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 234—235°. In siedendem Wasser leicht löslich, leichter in verdünntem Alkohol oder siedendem Benzol. Geht, bei längerem Erhitzen mit HCl und $KClO_3$, im Rohr, in Trichlorbenzoësäure über. Die Salze sind sehr schwer löslich. Aus dem Silbersalz entsteht, beim Behandeln mit Brom, wieder Tribrombenzoësäure. Tribrombenzoësäure wird beim Schmelzen mit Kali nicht verändert. — NH_4.Ā. — Ca.$Ā_2$ + 5 H_2O. Lange, feine Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

b. ***2,4,6-Tribrombenzoësäure.*** *B.* Aus dreifachgebromter m-Aminobenzoësäure und Aethylnitrit (VOLLBRECHT, *B.* 10, 1708). Das Nitril entsteht aus 2,4,6-Tribromanilin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (SUDBOROUGH, *B.* 27, 512). — Nadeln. Schmelzp.: 186,5°. In Wasser schwer löslich. — Ba.$Ā_2$ + $5^1/_2$ H_2O. Tafeln.

c. Aus 2-Amino-5-Brombenzoësäure entsteht, durch Austauschen von NH_2 gegen Br, neben Dibrombenzoësäure, auch eine ***Tribrombenzoësäure*** (LAWRIE, *B.* 10, 1705). — Nadeln. Schmelzp.: 178°. — Ba.$Ā_2$ + 3 H_2O. Tafeln.

d. Aus ***3,4-Dibrombenzoësäure*** durch Nitriren und Austauschen der NO_2-Gruppe gegen Brom (SMITH, *B.* 10, 1706). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. In Wasser kaum löslich. — Ba.$Ā_2$ + 5 H_2O. Leicht löslich.

2,3,4,6-Tetrabrombenzoësäure $C_7H_2Br_4O_2$ = $C_6HBr_4.CO_2H$. *B.* Aus 2,4,6-Tribrom-m-Aminobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 1583). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 173—174°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Pentabrombenzoësäure $C_7HBr_5O_2$ = $C_6Br_5.CO_2H$. *B.* Aus 3,4,5-Tribrombenzoësäure und Brom oberhalb 200° (REINECKE, *Z.* 1869, 110). — Dünne Blättchen oder lange breite Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, unter geringer Bräunung, bei 234 bis 235°. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Schwer löslich in siedendem Benzol. Die Salze sind schwer löslich. — NH_4.Ā. Blättchen. — Ca.$Ā_2$ + 6 H_2O. Kleine Schuppen.

Nitril (Perbrombenzonitril) C_7Br_5N = $C_6Br_5.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit jodhaltigem Brom auf 150°, dann auf 200° und zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2892). — Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt nicht ganz unzersetzt. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol oder Aether, wenig in heifsem Benzol oder CS_2. Wird von koncentrirter HCl bei 200° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° werden NH_3 und KBr gebildet.

Chlorbrombenzoësäuren $C_7H_4ClBrO_2$ = $C_6H_3ClBr.CO_2H$. m-Chlorbenzoësäure wird durch Brom leicht bromirt, o-Chlorbenzoësäure nicht. Leicht erfolgt aber die Substitution beim Versetzen einer heifsen Lösung der chlorbenzoësauren Silbersalze mit Brom (PFEIFER, *B.* 5, 656).

a. ***2-Chlor-4-Brombenzoësäure.*** *B.* Durch Bromiren der o-Chlorbenzoësäure (PFEIFER). Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-Bromtoluol (dargestellt durch Chloriren von p-Bromtoluol, oder Bromiren von o-Chlortoluol) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 150—200° (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 470). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in 380 Thln. Wasser von 21°. — K.Ā + H_2O. — Ca.$Ā_2$ + 2 H_2O. Mikroskopische Prismen, in Wasser äufserst leicht löslich. — Ba.$Ā_2$ + 3 H_2O. Koncentrisch-kugelige Warzen. In Wasser weniger löslich als das Salz der 3-Chlor-4-Brombenzoësäure. — Ag.Ā. Kugelige Warzen.

b. ***2-Chlor-6-Brombenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-6-Bromtoluol (dargestellt durch Chloriren von o-Bromtoluol, in Gegenwart von Eisen) (oder durch Bromiren von o-Chlortoluol) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 150—200° (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 473). — Nadeln. Schmelzp.: 132°. In kochendem Wasser lös-

licher als 2-Chlor-4-Brom- oder 3-Chlor-4-Brombenzoësäure. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Nadeln. — Ag.$\bar{A}$. Nadeln.

c. ***3-Chlor-4-Brombenzoësäure.*** *B.* Durch Bromiren der m-Chlorbenzoësäure (PFEIFER). Durch Erhitzen von 3-Chlor-4-Bromtoluol (erhalten durch Chloriren von p-Bromtoluol, in Gegenwart von Eisen) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 150—200° (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 471). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Löslich in 1080 Thln. Wasser von 21°. Sublimirbar. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Kugelige Warzen, sehr leicht löslich in Wasser (PF.). Schwer löslich in kochendem Alkohol (von 80—90%). — Ag.$\bar{A}$. Nadeln.

d. ***4-Chlor-2-Brombenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-4-Chlortoluol (dargestellt durch Chloriren von o-Bromtoluol oder Bromiren von p-Chlortoluol) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 150—200° (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 474). — Nadeln. Schmelzp.: 217°. In Wasser weniger löslich als die isomeren Säuren. — Ba.$\bar{A}_2$ + 4H_2O. Kleine Nadeln. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 50 Thln. kochendem und in 200 Thln. kaltem Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Blätter.

2-Chlor-4,6-Dibrombenzoësäure $C_7H_3ClBr_2O_2$ = $C_6H_2ClBr_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von o-Chlordibromtoluol (dargestellt durch Bromiren von o-Chlortoluol) mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,2) auf 150—200° (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 482). — Schmelzpunkt: 182°.

2,5-Dichlor-4-Brombenzoësäure $C_7H_3Cl_2BrO_2$ = $C_6H_2Cl_2Br.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dichlorbromtoluol (dargestellt durch Chloriren von p-Bromtoluol) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 150—200° (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 480). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. — Ba.$\bar{A}_2$ + 3H_2O. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Breite Nadeln (aus heifsem Wasser).

Trichlor-4-Brombenzoësäure $C_7H_2Cl_3BrO_2$ = $C_6HCl_3Br.CO_2H$. *B.* Bei 50stündigem Erhitzen auf 200—220° von Trichlor-4-Bromtoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 483). — Nadeln. Schmelzp.: 152°. — Ba.$\bar{A}_2$. Nadeln. — Ag.$\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, Nadeln (aus heifsem Wasser).

Tetrachlor-4-Brombenzoësäure $C_7HCl_4BrO_2$ = $C_6Cl_4Br.CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei 50stündigem Erhitzen auf 200—220° von Tetrachlor-4-Bromtoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] 39, 484) — Schmelzpunkt: 198°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Jodbenzoësäure $C_7H_5JO_2$ = $C_6H_4J.CO_2H$. a. ***2-Jodbenzoësäure.*** *B.* Aus o-Aminobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *B.* 4, 521; RICHTER, *B.* 4, 554). Aus m-Jodnitrobenzol und alkoholischem Cyankalium bei 200° (RICHTER). Bei der Oxydation von o-Jodtoluol mit verdünnter Salpetersäure (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 162° (WACHTER, *B.* 26, 1744). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salze: RICHTER. — Ca.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. — Ba.$\bar{A}_2$ + 6H_2O. Grofse Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester. Flüssig. Siedep.: 167° bei 25 mm (WACHTER, *B.* 26, 1744).

Aethylester. Flüssig. Siedep.: 275° (W.).

Aethylesterchlorid $C_9H_9Cl_2JO_2$ = $C_6H_4J.CO_2.C_2H_5.Cl_2$. *B.* Bei einstündigem Einleiten von Chlor in 3 g o-Jodbenzoësäureäthylester, gelöst in 10 ccm $CHCl_3$ (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 26, 1361). — Helle Krystalle. Natronlauge erzeugt, schon in der Kälte, 2-Jodosobenzoësäure. Mit angesäuerter Jodkaliumlösung entsteht o-Jodbenzoësäureester.

Chlorid $C_7H_4JO.Cl$. Schmelzp.: 35—40°; Siedep.: 135° bei 19 mm (WACHTER).

Amid. Nadeln. Schmelzp.: 183° (WACHTER).

Anilid. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° (W.).

Das **o-Toluid** schmilzt bei 165°, das **p-Toluid** bei 170° (W.).

b. ***3-Jodbenzoësäure.*** *B.* Aus m-Aminobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *J.* 1859, 466). Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzoësäure mit 2 Thln. Kaliumjodat und verdünnter Schwefelsäure im Rohr (PELTZER, *A.* 136, 201). Beim Erhitzen von trocknem Silberbenzoat mit Jod auf 150—180° (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 456). — *D.* Man löst m-Aminobenzoësäure in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, setzt eine koncentrirte Jodkaliumlösung hinzu und leitet, unter starkem Kochen, salpetrige Säure ein (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 324). — Nadeln. Schmelzp.: 186—187° (HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 108); 185° (GRIESS, *B.* 4, 522). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 389. Schwer löslich in Wasser. Rauchende HNO_3 erzeugt Jodosobenzoësäure $C_6H_4(JO).CO_2H$.

Salze CUNZE, HÜBNER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_7H_4JO_2.C_2H_5$. Flüssig (HÜBNER, CUNZE).

Nitril $C_7H_4JN = C_6H_4J.CN$. *B.* Aus dem Nitril der m-Aminobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *B.* 2, 370). — Nadeln. Schmelzp.: 41°. Riecht nach Bittermandelöl.

c. ***4-Jodbenzoësäure.*** *B.* Bei der Oxydation von p-Jodtoluol mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, *Z.* 1868, 327). — Blättchen. Die durch Sublimiren gereinigte Säure schmilzt bei 265—266° (BERAN, *B.* 18, 137; vgl. RICHTER, *B.* 4, 554; GLASSNER, *B.* 8, 562; SCHMIDT, SCHULZ, *A.* 207, 333).

Salze: GLASSNER. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A}$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Tafeln, nicht sehr leicht löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, rhombische Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nicht sehr leicht lösliche Würfel.

Methylester $C_7H_4JO_2.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 114° (SCHMIDT, SCHULTZ).

Aethylester $C_7H_4JO_2.C_2H_5$. Bleibt bei 0° flüssig (SCHMIDT, SCHULTZ).

Chlorid $C_7H_4ClJO = C_6H_4J.COCl$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77—78° (HOFFMANN, *A.* 264, 167).

2,4-Dijodbenzoësäure $C_7H_4J_2O_2 = C_6H_3J_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2,4-Dijodtoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 190—200° (NEUMANN, *A.* 241, 63). — Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Sublimirbar.

Jodosobenzoësäure $C_7H_5JO_3 = C_6H_4(JO).CO_2H = C_6H_4\langle{}^{J(OH)}_{CO}\rangle O$. a. ***o-Säure.*** *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 g reiner 2-Jodbenzoësäure mit 14 ccm rauchender HNO_3 auf höchstens 50° (V. MEYER, WACHTER, *B.* 25, 2632; ASKENASY, V. MEYER, *B.* 26, 1357). Man fällt durch Wasser. Man kocht 2 g o-Jodbenzoësäure mit 40 ccm Chamäleonlösung (mit 2,3% $KMnO_4$) und 30 ccm H_2SO_4 (von 12%) einige Male auf; giefst dann 280 ccm heifses Wasser hinzu und filtrirt kochendheifs (ASKENASY, V. MEYER). Man leitet ½ Stunde lang trocknes Chlor durch 1 g o-Jodbenzoësäure, vertheilt in 20 ccm $CHCl_3$, lässt an der Luft verdunsten und behandelt den Rückstand mit Wasser (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 49, 478). — Atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 244°. Scheidet, aus angesäuerter KJ-Lösung, Jod aus. Mit HCl entstehen 2-Jodbenzoësäure und Chlor. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Aether. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Zerlegt nur sehr langsam $CaCO_3$. Elektrische Leitfähigkeit k = 0,0004. Wird durch Kochen mit wässeriger Natronlauge nur langsam angegriffen unter Bildung von 2-Jodbenzoësäure und $NaJO_3$. Beim Kochen mit alkoholischem Natron entstehen Salicylsäure und 2-Jodbenzoësäure. Beim Erhitzen mit wässerigem Aethylamin auf 130° entsteht glatt Salicylsäure. Beim Erwärmen mit Chamäleonlösung werden 2-Jodbenzoësäure und 2-Jodobenzoësäure gebildet. Wird von SO_2 rasch zu 2-Jodbenzoësäure reducirt. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Acetylderivat. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung entweicht Chlor, und man erhält 2-Jodbenzoësäureester.

Salze: ASKENASY, V. MEYER, *B.* 26, 1360. — $Na.\bar{A}$. Firniss. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorph. Reagirt alkalisch. — $Ag.\bar{A}$. Gelber Niederschlag. Ist, nach dem Trocknen, äufserst explosiv. — Verbindungen mit HCl und KNO_3: WILLGERODT, *J. pr.* [2] 49, 479.

Acetylderivat $C_9H_7JO_3 = C_6H_4(JO).CO_2.CO.CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 26, 1364). — Säuren (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 166—167°.

b. ***m-Säure.*** *B.* Man verreibt m-Jodbenzoësäurejodidchlorid (dargestellt durch Chloriren von m-Jodbenzoësäure, gelöst in Eisessig), mit Wasser und tröpfelt sehr verd. Natronlauge hinzu, bis Lösung erfolgt, und säuert vorsichtig an. Die mitgefällte m-Jodbenzoësäure entfernt man durch Auskochen mit Alkohol (WILLGERODT, *B.* 27, 2328). — Gelbe, amorphe Masse. Verpufft bei 175—180°. Riecht intensiv. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, kaum löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in m-Jod- und m-Jodobenzoësäure. Geht, bei stundenlangem Kochen mit Alkohol, in m-Jodbenzoësäure über. Scheidet, aus angesäuerter KJ-Lösung, Jod aus und wandelt sich in m-Jodbenzoësäure um. Bleicht Indigolösung.

c. ***p-Säure.*** B. Beim Auflösen von p-Jodbenzoësäurejodidchlorid in sehr verd. Natronlauge und sofortiges Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (WILLGERODT, *B.* 27, 2334). — Amorph. Verpufft gegen 210°. Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Riecht intensiv. Bleicht Lackmus und Indigo, schon in der Kälte.

Jodobenzoësäure $C_7H_5JO_4 = C_6H_4(JO_2).CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Beim Erwärmen von 10 g 2-Jodosobenzoësäure mit 4,1 g $KMnO_4$, gelöst in 2 l Wasser, und 5 g Natron (HARTMANN,

V. MEYER, *B.* 26, 1727). Die filtrirte Lösung wird auf 550 ccm eingeengt und aus der noch 30° warmen Lösung, durch verd. H_2SO_4, 2-Jodbenzoësäure gefällt, die man sofort abfiltrirt. Beim Erkalten und Stehen scheidet sich Jodobenzoësäure aus, die man zunächst mit Aether wäscht und dann in NH_3 löst. Die ammoniakalische Lösung wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches Jodosobenzoësäure ungelöst lässt und jodobenzoësaures Ammoniak aufnimmt. Durch Einleiten von Chlor, in der Kälte, in eine Lösung von 5,3 Thln. o-Jodosobenzoësäure und 4 Thln. NaOH (HARTMANN, V. MEYER, *B.* 27, 1600). — Nadeln. Explodirt heftig bei 233°. Fast unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Benzoësäure und $NaJO_3$. Mit Holzgeist und Salzsäuregas wird 2-Jodosobenzoësäureanhydrid gebildet, aber mit Weingeist und Salzsäuregas resultirt nur 2-Jodbenzoësäure. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2} H_2O$. Amorpher Niederschlag; Blättchen (aus heifsem Wasser). Explodirt heftig keim Erhitzen.

Anhydrid $C_{14}H_8J_2O_7 = [C_6H_4(JO_2).CO]_2O$. *B.* Beim Behandeln von o-Jodoso- oder o-Jodobenzoësäure mit Holzgeist + Salzsäuregas (HARTMANN, V. MEYER, *B.* 26, 1730). — Krystallinisch. Schmelzp.: 219—220°. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Jodosobenzoësäure.

b. ***m-Säure.*** *B.* Bei 3stündigem Kochen von m-Jodosobenzoësäure mit Wasser (WILLGERODT, *B.* 27, 2330). Man entfernt die beigemengte m-Jodbenzoësäure durch Eisessig. — Mikroskopische Säulen. Explodirt heftig bei 243°. Unlöslich in Alkohol u. s. w., äufserst schwer löslich in heifsem Wasser.

Cyanbenzoësäuren $C_8H_5NO_2 = CN.C_6H_4.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Aus o-Diazobenzoësäurechlorid mit Kupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1499). Aus Phtalylchlorid und NH_3 (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 11, 91; vgl. KUHARA, *Am.* 3, 26; AUGER, *A. ch.* [6] 22, 289). Beim Erhitzen des Anhydrids der Benzaldoximcarbonsäure (ALLENDORF, *B.* 24, 2347). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 180—190°, dabei in Phtalimid übergehend. Kaum löslich in Wasser und Benzol. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Geht, durch Kochen mit Wasser, in saures phtalsaures Ammoniak über. Löst sich in Vitriolöl, dabei in Phtalaminsäure übergehend.

Salze: HOOGENWERFF, DORP. — $NH_4.C_8H_4NO_2$. Nadeln. Unlöslich in Aether. Schmilzt bei 160—170°, dabei in Phtalimid übergehend. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln und Tafeln.

Methylester $C_9H_7NO_2 = C_8H_4NO_2.CH_3$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 50—51° (H., D.).

Aethylester $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus o-Aminobenzoësäureäthylester durch Austausch von NH_2 gegen CN (G. MÜLLER, *B.* 19, 1498). — Nadeln. Schmelzp.: 70° (M.); 65—66° (H., D.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Liefert, mit Hydroxylamin, Phtalimid.

Phtalimidoxim $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(N.OH)\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Bei mehrtägigem Digeriren bei 80—100° von o-Cyanbenzoësäureäthylester mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, (½ Mol.) Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (MÜLLER, *B.* 19, 1498). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 257—258° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 11, 97). Unlöslich in Benzol und Ligroïn, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, löslich in Natronlauge. Wird durch Kochen mit salzsaurem Eisenchlorid in Phtalimid umgewandelt.

b. ***m-Säure.*** *B.* Aus m-Dibenzoësäurechlorid und $Cu_2(CN)_2$, wie die p-Säure (SANDMEYER, *B.* 18, 1498). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 217°. Sublimirt nicht unzersetzt. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 258. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, leicht in NH_3 und Isophtalsäure. Das Calciumsalz zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Benzonitril, Isophtalonitril und isophtalsaures Calcium (BRÖMME, *B.* 20, 521). Beim Glühen des Calciumsalzes mit Kalk entsteht nur Benzonitril. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht die Säure $C_{16}H_{10}N_2SO_4$. Versetzt man eine Lösung von m-Cyanbenzoësäure in rauchendem Vitriolöl, nach einiger Zeit, mit Wasser, so wird die Säure $C_{16}H_{12}N_2O_5$ gefällt. Liefert ein Hydroxylaminderivat.

Salze: BRÖMME, *B.* 20, 525. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_9H_7NO_2 = C_8H_4NO_2.CH_3$. Schmelzp.: 65° (BRÖMME).

Aethylester $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4NO_2.C_2H_5$. Feine, verfilzte Nadeln (G. MÜLLER, *B.* 19, 1494). Schmelzp.: 56° (BRÖMME). Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Amid $C_8H_6N_2NO = C_8H_4O.NH_2$. Krystalle (aus Aether). Schmilzt oberhalb 300° (BRÖMME, *B.* 20, 527). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylamidoxim-m-Carbonsäure $C_8H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C(NH_2):N.OH$. *B.* Bei 12stündigem Erwärmen auf 80—100° von (1 Mol.) m-Cyanbenzoësäure mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, (1 Mol.) Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (G. Müller, *B.* 19, 1495). — Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 198° (Brömme, *B.* 20, 528). Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig löslich in Aether.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_2H_5O.CO.C_6H_4.C(NH_2).N:OH$. *B.* Aus (1 Mol.) m-Cyanbenzoësäureäthylester, (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, (1/2 Mol.) Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol, bei 80—100° (Müller). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Benzenylazoximäthenyl-m-Carbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzenylaminooxim-m-Carbonsäure mit Essigsäureanhydrid Müller, *B.* 19, 1496). — Krystallpulver. Schmelzp.: 217°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Benzenylazoximpropenyl-mω-Dicarbonsäure $C_{12}H_{10}N_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Benzenylamidoxim-m-Carbonsäure mit (etwas über 1 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid (Müller, *B.* 19, 1497). — Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Benzol, wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether.

Benzenylazoximbenzenyl-m-Carbonsäure $C_{15}H_{10}N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzenylamidoxim-m-Carbonsäure mit Benzoylchlorid (Müller, *B.* 19, 1497). Krystallpulver. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol.

Säure $C_{16}H_{12}N_2O_5 = O[C(NH).C_6H_4.CO_2H]_2$. *B.* Man trägt m-Cyanbenzoësäure und Benzol in rauchende Schwefelsäure ein, lässt 24 Stunden stehen und fällt dann mit Wasser (Brömme, *B.* 20, 530). — Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_4.C_{16}H_8N_2O_5$. Niederschlag.

Säure $C_{16}H_{12}N_2O_4S = S[C(NH).C_6H_4.CO_2H]_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine ammoniakalische Lösung von m-Cyanbenzoësäure (Brömme, *B.* 20, 528). — Schmelzp.: 199°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Aether. Wird von Zn und HCl in eine Säure $C_{16}H_{15}NO_4$ umgewandelt.

Säure $C_{16}H_{15}NO_4 = NH(CH_2.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung der Säure $C_{16}H_{12}N_2O_4S$ mit Zn und HCl (Brömme, *B.* 20, 529). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. — Das Zinksalz ist in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol leicht löslich.

c. ***p-Säure.*** *B.* Die Lösung von 12 g salzsaurer p-Aminobenzoësäure in 7,2 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 120 g H_2O wird mit der Lösung von 5 g $NaNO_2$ in 40 g H_2O versetzt und dieses Gemisch in die heifse Lösung von 12 g Kupfersulfat, 20 g KCN und 100 g Wasser eingetragen. Man fällt die Lösung mit HCl (Sandmeyer, *B.* 18, 1497). — Sehr unbeständig. Wandelt sich, schon beim Umkrystallisiren, in Therephtalamidsäure um. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes wird p-Dicyanbenzophenon $CO(C_6H_4.CN)_2$ gebildet.

Aethylester $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4NO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 54° (G. Müller, *B.* 18, 2485). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylamidoxim-p-Carbonsäure $C_8H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C(NH_2).N.OH$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von p-Cyanbenzoëäthylester mit $NH_3O.HCl$ und der äquivalenten Menge Soda (G. Müller, *B.* 18, 2486). Die freie Säure entsteht bei 18stündigem Digeriren von (1 Mol.) p-Cyanbenzoësäure mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, (1 Mol.) Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (Müller, *B.* 19, 1491). Man verjagt den Alkohol und fällt die Lösung durch Essigsäure. — Schmilzt oberhalb 330°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 135° (M.).

Benzenylazoximäthenyl-p-Carbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Benzenylamidoxim-p-Carbonsäure mit Essigsäureanhydrid (Müller, *B.* 19, 1492). — Schmelzp.: 218°.

4-Brom-3-Cyanbenzoësäure $C_8H_4BrNO_2 = CN.C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-3-Aminobenzoësäure, durch Austausch von NH_2 gegen CN (Schöpff, *B.* 24, 371). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol.

Nitrobenzoësäuren $C_7H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO_2H$. Beim Behandeln der Benzoësäure mit Salpetersäure oder mit Salpeter und Schwefelsäure entsteht wesentlich m-Nitrobenzoësäure, neben erheblich viel der o-Säure und einer kleinen Menge p-Säure. Die

Nitrile der drei Nitrobenzoësäuren entstehen beim Eintragen der Lösungen von o-, m- oder p-Nitrodiazobenzolchlorid in eine Lösung von Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1492). Man verseift diese Nitrile durch wässerige Natronlauge. Gegen Reduktionsmittel (alkoholisches Kali, Natriumamalgam, Zinnchlorür u. s. w.) verhalten sich die Nitrobenzoësäuren wie das Nitrobenzol.

a. ***o-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Bei der Oxydation von o-Nitrozimmtsäure mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 134). Entsteht, neben m-Nitrobenzoësäure und etwas p-Nitrobenzoësäure, beim Nitriren von Benzoësäure (GRIESS, *A.* 166, 129). Bei der Oxydation von o-Nitrotoluol durch $KMnO_4$ (WIDMANN, *A.* 193, 225) oder durch rothes Blutlaugensalz und Kali (NOYES, *B.* 16, 53). — *D.* Ein inniges Gemisch von 1 Thle. Benzoësäure und 2 Thln. Salpeter wird allmählich in 3 Thle. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) eingetragen (ERNST, *J.* 1860, 299) [L. LIEBERMANN (*B.* 10, 862) räth, die Benzoësäure erst zu schmelzen, dann zu pulvern und 4 Thle. Schwefelsäure anzuwenden, statt 3 Thle.]. Man erhitzt zuletzt, bis sich an der Oberfläche des Gemisches eine ölige Schicht ansetzt. Nach dem Erkalten hebt man den festen Kuchen ab und destillirt ihn so lange mit Wasser, als das Destillat auf Lackmus sauer reagirt, d. h. solange noch freie Benzoësäure übergeht. Die rückständigen Säuren bindet man an Baryt und erhält zunächst das Baryumsalz der m-Nitrobenzoësäure in Nadeln. Später folgen warzige Krystalle von gemischten Salzen und zuletzt (bei langsamer Krystallisation) deutlichere Krystalle von o- und von p-nitrobenzoësaurem Baryum. Das o-Salz ist honiggelb und schmeckt süfs (Unterschied vom p-Salz). o-Nitrobenzoësäure unterscheidet sich von der p-Säure (und auch von der m-Säure) durch ihre viel gröfsere Löslichkeit in Wasser (WIDMANN, *A.* 193, 204). Beim Behandeln von Benzoësäure mit Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure werden, aufser m-Nitrobenzoësäure, 17,4% (vom Gewichte der angewandten Benzoësäure) o-Nitrobenzoësäure und 1,8% p-Nitrobenzoësäure gebildet (GRIESS, *B.* 10, 1871). WIDMANN erhielt gegen 25% o-Nitrobenzoësäure. — Man behandelt o-Nitrobenzylchlorid mit $KMnO_4$ (NÖLTING, *B.* 17, 385). — Man kocht am Rückflusskühler 1 Thl. o-Nitrotoluol mit 3 Thln. $KMnO_4$, gelöst in 100 Thln. Wasser. Es kann ein rohes (p-nitrotoluolhaltiges) o-Nitrotoluol verwendet werden, und hat man dann nur die gebildete p-Nitrobenzoësäure und etwas m-Säure von der o-Säure zu trennen (MONNET, REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 443). — Trikline Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147° (WIDMANN). Schmilzt nicht beim Erhitzen mit Wasser (W.). Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdämpfen. Schmeckt intensiv süfs. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 0,611 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG). Es lösen 10 ccm: Wasser bei 20° 0,068 g, Holzgeist bei 10° 4,27 g, Alkohol bei 10° 2,8 g, Aether bei 11° 2,16 g Säure (OECHSNER, *Bl.* [3] 11, 463). Sehr schwer löslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Spec. Gew. = 1,575 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Neutralisationswärme = 17,266 Cal. (ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 482; vgl. MASSOL, *Bl.* [3] 11, 561). Die Neutralisationswärme der o-Nitrobenzoësäure ist etwas gröfser, als jene der m- und p-Nitrobenzoësäure. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 259. Beim Kochen von o-Nitrobenzoësäure mit Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (W.). Liefert, beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 260°, 2,3-Dibrombenzoësäure, wenig 2,4-Dibrombenzoësäure und 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (CLAUS, LADE, *B.* 14, 1168). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure werden Trinitroresorcin und drei isomere Dinitrobenzoësäuren gebildet. Bei der Elektrolyse einer Lösung in Vitriolöl entsteht 6-Amino-3-Oxybenzoësäure.

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallisirt, bei langsamem Verdunsten, in gelben, triklinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt süfs. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$ (bei 100°). Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2799). Liefert mit Acetylchlorid Essignitrobenzoëanhydrid.

Aethylester $C_9H_9NO_4 = C_7H_4NO_4.C_2H_5$. Trikline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 30°.

2,4,6-Trichlornitrophenylester $C_{13}H_5Cl_3N_2O_6 = C_7H_4(NO_2)O_2.C_6HCl_3(NO_2)$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem isomeren Ester der m-Nitrobenzoësäure, beim Behandeln von Benzoësäure-s-Trichlorphenylester mit Salpeterschwefelsäure (DACCOMO, *B.* 18, 1165). — Glänzende Flitter. Schmelzp.: 106,1°.

2,4,6-Tribromnitrophenylester $C_{10}H_5Br_3N_2O_6 = C_7H_4(NO_2)O_2.C_6HBr_3(NO_2)$. *B.* Wie der analoge 2,4,6-Trichlornitrophenylester (DACCOMO, *B.* 18, 1168). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 215°. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 14,2° 0,4 Thle. und bei Siedehitze 6,128 Thle.

Chlorid $C_7H_4ClNO_3 = C_7H_4(NO_2)O.Cl$. Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Siedet nicht unzersetzt (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 351), selbst im Vakuum (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943).

Cyanid $C_8H_4N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.CN$. *B.* Man erhitzt das (möglichst von $POCl_3$ befreite) Chlorid mit AgCN 24 Stunden lang, im Rohr, auf 100° (CLAISEN, SHADWELL; FEHRLIN, *B.* 23, 1577). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

Anhydrid $C_{14}H_8N_2O_7 = [C_6H_4(NO_2).CO]_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 135° (BISCHOFF RACH, *B.* 17, 2789). Explodirt bei raschem Erhitzen. Aeufserst schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und Eisessig.

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. Kurze Nadeln. Schmelzp.: 174° (BAERTHLEIN, *B.* 10, 1713); 176° (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 109). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Bromamid $C_7H_5BrN_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NHBr$. *B.* Wie Benzoylbromamid (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 8, 191). — Kleine, monokline Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 163 bis 165° unter Zersetzung. Löst sich in Natronlauge; beim Erwärmen der Lösung wird o-Nitranilin abgeschieden.

Dinitranilid $C_{13}H_8N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren bei 202° und 212° schmelzenden Verbindungen, beim Nitriren von Benzoë-m-Nitranilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(NO_2)$ (SCHWARTZ, *B.* 10, 1708). — Schmelzp.: 178°. Lässt sich in o-Nitrobenzoësäure und ein bei 175° schmelzendes Dinitranilin spalten.

o-Nitrohippursäure $NH[C_7H_4(NO_2)O].CH_2.CO_2H$ s. S. 1187.

o-Nitrobenzoylaminoacetal $C_{13}H_{18}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Wie bei Benzoylaminoacetal (LÖB, *B.* 27, 3093). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 70—71°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn.

o-Nitrohippuraldehyd $C_9H_8N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.CH_2.CHO$. *B.* Man trägt, unter Kühlung, 1 Thl. o-Nitrobenzoylaminoacetal in 6 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) ein und lässt 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen (LÖB, *B.* 27, 3093). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in $CHCl_3$, Alkohol und in heifsem Wasser, schwerer in Ligroïn.

Nitril $C_7H_4N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CN$. *B.* Aus dem Amid und P_2O_5 (BAERTHLEIN). Aus o-Nitrodiazobenzolchlorid und Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1494). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig, schwieriger in kaltem Wasser und Ligroïn (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2338).

Dihydrojodid (Nitrobenzamidjodid) $C_7H_6J_2N_2O_2 = C_6H_4(NO_2)CN.2HJ = C_6H_4(NO_2).CJ_2.NH_2$. *B.* Aus o-Nitrobenzonitril und konc. HJ (BILTZ, *B.* 25, 2541).

o-Nitrobenzenylamidoxim $C_7H_7N_3O_3 + H_2O = C_6H_4(NO_2).C(NH_2):N.OH$. *B.* Beim Erwärmen von o-Nitrobenzaldoximsäurechlorid mit NH_3, gelöst in absol. Alkohol (WERNER, *B.* 27, 2847). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt (wasserfrei) bei 141 bis 142°. Unlöslich in Ligroïn, ziemlich löslich in Aether und Alkohol; leicht löslich in warmem Wasser, sehr schwer in kaltem.

b. ***m-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln der Benzoësäure mit Salpetersäure (MULDER, *A.* 34, 297) oder besser mit einem Gemenge von Salpeter und koncentrirter Schwefelsäure (GERLAND, *A.* 91, 186). Beim Kochen von m-Nitrohippursäure mit Salzsäure (BERTAGNINI, *A.* 78, 104). Bei der Oxydation von m-Nitrotoluol durch Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 25). — *D.* Siehe o-Nitrobenzoësäure. Man trägt feingeriebene Benzoësäure allmählich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, kocht 24 Stunden lang in einer Retorte und verdunstet dann die Lösung im Wasserbade. Den Rückstand vermischt man mit dem 2—3fachen Volumen Wasser und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, um freie Benzoësäure zu entfernen. Die heifse Lösung wird mit Soda genau neutralisirt und das auskrystallisirte Salz der m-Nitrobenzoësäure aus Wasser umkrystallisirt (HÜBNER, *A.* 222, 72). — Blättchen (aus Wasser); monokline Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Nach BODEWIG (*J.* 1879, 677) krystallisirt die m-Nitrobenzoësäure in drei monoklinen, bei 141° schmelzenden, Modifikationen. Die stabile Modifikation (γ) ist die gewöhnliche; die anderen beiden (labilen) Modifikationen unterscheiden sich durch ein abweichendes Achsenverhältniss. Schmelzp.: 140—141° (NAUMANN, *A.* 133, 205; WIDMANN, *A.* 193, 214). Schmilzt unter heifsem Wasser zu einem Oel. Spec. Gew. = 1,494 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 259. Lösungs- und Neutralisationswärme: LUGININ, *A. ch.* [5] 17, 259. Neutralisationswärme durch Natron = 19,650 Cal. (ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 483). 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 0,235 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 136). Löslich in 10 Thln. Wasser bei 100° (MULDER). Es lösen 10 ccm: Wasser bei 20° 0,031 g, Holzgeist bei 10° 4,76 g, Alkohol bei 10° 3,30 g, Aether bei 11° 2,51 g Säure (OECHSNER, *Bl.* [3] 11, 463). Sehr schwer löslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entsteht etwas Essigsäure (WIDMANN). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Chlorjod werden NaCl, CO_2 und Jodnitrobenzol gebildet (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD,

J. 1862, 251). Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht 5-Aminosalicylsäure. — Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als m-Nitrohippursäure über (BERTAGNINI).

Salze: MULDER; SOKOLOW, *J.* 1864, 343. — $NH_4.C_7H_4(NO_2)O_2 + C_7H_5(NO_2)O_2$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Grofse Tafeln (HÜBNER, *A.* 210, 381; 222, 72). — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 7 Thln. kaltem Wasser und in 0,5 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Trikline Krystalle (MÜGGE, *J.* 1880, 375). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 1 Thl. löst sich in 30 Thln. kaltem Wasser und in 18 Thln. bei 100° (S.). — Doppelsalz mit Calciumbenzoat. $C_7H_5O_2.Ca.C_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$ (SALKOWSKI, *B.* 10, 1258). — $Sr.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (M.). Hält $4H_2O$. Nadeln (SALKOWSKI, *B.* 10, 1259). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 265 Thln. kalten Wassers und in 19 Thln. Wasser bei 100° (S.). Die kalt gesättigte, wässerige Lösung des Salzes wird durch Salpetersäure nicht gefällt (Unterschied von p- und o-nitrobenzoësaurem Baryum) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *B.* 163, 136). — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (M.) Hält $4H_2O$; 1 Thl. löst sich in 61 Thln. kaltem Wasser und in 13 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Pb.\bar{A}_2$. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Fe.\bar{A}_3$. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_8H_7NO_4 = C_7H_4NO_4.CH_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 70°; Siedep.: 279° (CHANCEL, *A.* 72, 275).

Aethylester $C_9H_9NO_4 = C_7H_4NO_4.C_2H_5$. Monokline Säulen (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 47° (E. KOPP, *J.* 1847/48, 737); 42° (CHANCEL, *A.* 72, 275). Siedep.: 296° (K.); 298° (CH.). Zerfällt, mit Brom bei 170—200°, in m-Nitrobenzoësäure und gebromtes Aethylbromid (NAUMANN, *A.* 133, 202).

Trichloräthylester $C_9H_6Cl_3NO_4 = C_7H_4NO_4.C_2H_2Cl_3$. Blätter. Schmelzp.: 75° (ALTSCHUL, V. MEYER, *B.* 26, 2758).

2,4,6-Trichlorphenylester $C_{13}H_6Cl_3NO_4 = C_7H_4NO_4.C_6H_2Cl_3$. *B.* Beim Behandeln von Benzoësäure-s-Trichlorphenylester mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (DACCOMO, *B.* 18, 1165). — Nadeln oder grofse, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 131—132°.

Nitrophenylester $C_{13}H_8N_2O_6 = C_7H_4NO_4.C_6H_4(NO_2)$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2 g o-Nitrophenylbenzoat in 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (NEUMANN, *B.* 18, 3320). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°.

b. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Beim Erwärmen von Benzoësäure-m-Nitrophenylester mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (NEUMANN, *B.* 19, 2980). — Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

c. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Durch Eintragen von 2 g p-Nitrophenolbenzoat in 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (NEUMANN, *B.* 19, 2020). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 135,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Weingeist und Eisessig.

Dinitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_8 = C_7H_4NO_4.C_6H_3(NO_2)_2$. a. ***2,4-Derivat.*** *B.* Beim Eintragen von 2 g o- oder p-Nitrophenylbenzoat in 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (NEUMANN, *B.* 18, 3322; 19, 2021). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Trikline Tafeln (ZINGEL, *J.* 1885, 1451). Schmelzp.: 161°. Aeufserst schwer löslich in Alkokol, Aether und Ligroïn; leicht in warmem Benzol oder Aceton, weniger in $CHCl_3$ und Eisessig.

b. ***3,4-Derivat.*** Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 149° (NEUMANN, *B.* 19, 2980). Wenig löslich in Aether und Ligroïn.

Dinitrophenylester (?) siehe S. 1146.

2,4,6-Trichlornitrophenylester $C_{13}H_5Cl_3N_2O_6 = C_7H_4NO_4.C_6HCl_3(NO_2)$. *B.* Aus Benzoësäure-s-Trichlorphenylester und Salpeterschwefelsäure (DACCOMO, *B.* 18, 1165). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 146,3° (kor.).

2,4,6-Tribromnitrophenylester $C_{13}H_5Br_3N_2O_6 = C_7H_4NO_4.C_6HBr_3(NO_2)$. *B.* Wie der analoge s-Trichlornitrophenylester (DACCOMO, *B.* 18, 1168). — Sehr kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 153,8°. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 14,2° 0,253 Thle. und beim Kochen 2,706 Thle.

2-Dimethylamino-4-Aminophenoldibenzoat $C_{22}H_{18}N_4O_7 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NH.C_7H_4[NO_2].O).O.C_7H_4[NO_2].O$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (GATTERMANN, *B.* 27, 1932).

Nitro-p-Aminophenylester $C_{13}H_9N_3O_6 = OH.C_6H_3(NO_2).NH.C_7H_4(NO_2)O$. *B.* Beim Eintragen von p-Benzoylaminophenol $OH.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÜBNER, *A.* 210, 380). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 225°. Spurenweise löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn; schwer löslich in Eisessig, leicht in Anilin.

m-Nitrobenzoylchlorid $C_7H_4ClNO_3 = C_7H_4(NO_2)O.Cl$. Oel (CAHOURS, *A. ch.* [3] 23, 339). Erstarrt bei niederer Temperatur und bildet dann Krystalle. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 275—278° (HUGH, *B.* 7, 1267). Schmelzp.: 33—34°; siedet nur im Vakuum unzersetzt bei 183—184° (bei 50—55 mm) (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943).

Cyanid $C_9H_4N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.CN$. *D.* Durch Destillation des Chlorids $C_7H_4(NO_2)O.Cl$ über Cyansilber (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943). Entsteht in kleiner Menge, neben viel Nitrobenzoësäure, beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoylcyanid ia Vitriolöl (THOMPSON, *B.* 14, 1186). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 230—231,5° bei 142—147 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich in koncentrirter Kalilauge unter Bildung von Nitrobenzoësäure und KCN. Löst sich in rauch. Salzsäure unter Bildung von Nitrobenzoylameisensäureamid $C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2$.

Anhydrid $C_{14}H_8N_2O_7 = [C_7H_4(NO_2)O]_2O$. *B.* Aus dem Natriumsalz der m-Nitrobenzoësäure und $POCl_3$ (GERHARDT, *A.* 87, 158). — Fest. In siedendem Alkohol oder Aether fast unlöslich.

Essignitrobenzoëanhydrid $C_9H_7NO_5 = C_2H_3O.O.C_7H_4(NO_2)O$. *B.* Aus m-nitrobenzoësaurem Natrium und Acetylchlorid (GREENE, *Am.* 11, 415; vgl. LIEBERMANN, *B.* 10, 863). — Nadeln. Schmelzp.: 45°.

Benzoënitrobenzoëanhydrid $C_{14}H_9NO_5 = C_7H_5O.O.C_7H_4(NO_2)O$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Natriumnitrobenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 158). — Krystallinisch.

m-Nitrobenzoylsuperoxyd $C_{14}H_8N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).CO]_2O_2$. *B.* Beim Lösen von Benzoylsuperoxyd in rauchender Salpetersäure (BRODIE, *J.* 1863, 317). — Hellgelbe Flocken (aus CS_2).

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Ammoniumnitrobenzoat (FIELD, *A.* 65, 54), wobei aber zuweilen Explosion erfolgt. Aus Nitrobenzoësäureäthylester und Ammoniak (CHANCEL, *J.* 1849, 327). — *D.* Aus Nitrobenzoylchlorid und Ammoniak (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 132, 141). — Nadeln. Schmelzp.: 140—142° (B., R.). Das Silbersalz liefert mit C_2H_5J m-Nitrobenziminoäthyläther $C_6H_4(NO_2).C(NH)OC_2H_5$. — $Ag.C_7H_5N_2O_3$. Schleimiger Niederschlag (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 1551).

m-Nitrobenzbromamid $C_7H_5BrN_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NHBr$. *B.* Wie Benzoylbromamid (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 8, 194). — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 175—177° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Benzol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. — $K.C_7H_4BrN_2O_3$. Verpufft bei 100°. — Ag.Ā. Gelatinöser Niederschlag.

β-Bromäthyl-m-Nitrobenzamid $C_9H_9BrN_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus CH_2Br, $CH_2.NH_2.HBr$, $C_7H_5O.Cl$ und Natronlauge (ELFELDT, *B.* 24, 3218). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 116—117°. Löst sich leicht, unter Zersetzung, in heifsem Wasser. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht wenig (μ)-m-Nitrophenyloxazolin $C_9H_8N_2O_3$.

Brompropyl-m-Nitrobenzamid $C_{10}H_{11}BrN_2O_3$. a. ***β-Brompropylderivat*** $C_6H_4(NO_2).CO.NH.CH_2.CHBr.CH_3$. Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 84—85° (ELFELDT, *B.* 24, 3220).

β-Methyl-(μ)-m-Nitrophenyloxazolin $C_{10}H_{10}N_2O_3 = \begin{matrix} CH(CH_3).O \\ \dot{C}H_2 \quad\quad N \end{matrix} \!\!>\!\! C.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Kochen von β-Brompropyl-m-Nitrobenzamid mit alkoholischem Kali (ELFELDT, *B.* 24, 3220). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 85—86°. — $(C_{10}H_{10}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, quadratische Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 195—196°. — **Pikrat** $C_{10}H_{10}N_2O_3.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 152—153°.

b. ***γ-Brompropylderivat*** $C_6H_4(NO_2).CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2Br$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 89—90° (ELFEELT, *B.* 24, 3220).

(μ-)m-Nitrophenyloxazolin $C_9H_8N_2O_3 = \begin{matrix} CH_2.O \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} \!\!>\!\! C.C_6H_4.NO_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von β-Bromäthyl-m-Nitrobenzamid in wenig warmem Alkohol mit (1 Mol.) alkoholischem Kali und kocht die Lösung auf (ELFELDT, *B.* 24, 3219). — Schmale, rechtwinklige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 118,5—119,5°. — $(C_9H_8N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 195°. — **Pikrat** $C_9H_8N_2O_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schmelzp.: 145—146°.

(μ-)m-Nitrophenylpentoxazolin $C_{10}H_{10}N_2O_3 = CH_2 \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_2.O \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\!\! C.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Brompropyl-m-Nitrobenzamid mit alkoholischem Kali (ELFELDT, *B.* 24, 3221). — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. — $(C_{10}H_{10}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbiger Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 196°. — **Pikrat** $C_{10}H_{10}N_2O_3 + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 123—124°.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von m-Nitrobenzoësäure mit Anilin auf 100—120° (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 35). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154° (SCHOTTEN, *B.* 21, 2245). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; sehr schwer in kaltem Wasser. Sublimirbar.

m-Nitranilid $C_{13}H_9N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_4.NO_2)$. *B.* Aus m-Nitrobenzoylchlorid und m-Nitranilin (in ätherischer Lösung) (HUGH, *B.* 7, 1268). — Nadeln (aus Amylalkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether. Löslich in heifsem Wasser (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 37).

2,4-Dinitranilid $C_{13}H_8N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Nitriren von Benzoë-p-Nitranilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(NO_2)$ oder von Benzoë-o-Nitranilid (SCHWARZ, *B.* 10, 1708). — Schmelzp.: 165°.

p-Toluid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_4(CH_3)$. *D.* Durch Eintröpfeln von geschmolzenem m-Nitrobenzoylchlorid in eine Benzollösung von p-Toluidin (HÜBNER, *A.* 210, 335). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Nitro-p-Toluid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *D.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von m-Nitrobenz-p-Toluid mit rauch. Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 210, 335). — Lange, seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig.

Mesidid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Monokline (WICKEL, *J.* 1884, 463) Prismen. Schmelzp.: 205° (SCHACK, *B.* 10, 1711).

Nitromesidid $C_{16}H_{15}N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H(NO_2)(CH_3)_3$. *B.* Entsteht, neben m-Nitrobenzoëdinitromesidid, beim Nitriren von Nitrobenzoëmesidid (SCHACK). — Krystalle. Schmelzp.: 207°.

Dinitromesidid $C_{16}H_{14}N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. *B.* Siehe m-Nitrobenzoënitromesidid (SCHACK). — Nadeln. Schmelzp.: 307°.

m-Nitrobenzimid $C_{14}H_9N_3O_6 = NH[CO.C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzamid und m-Nitrobenzoylchlorid bei 200° (SCHULZE, *A.* 251, 172). Beim Erhitzen von m-Nitrobenzamid im Salzsäurestrome auf 200° (SCHMIDT, *A.* 251, 173). — Perlmutterglanzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°.

m-Nitrobenzoylharnstoff $C_8H_7N_3O_4 = NH_2.CO.NH.C_7H_4(NO_2)O$. *B*, Aus Harnstoff und m-Nitrobenzoylchlorid (GRIESS, *B.* 8, 222). — Sehr schwer lösliche, rhombische Blättchen.

m-Nitrohippursäure $NH[C_6H_4(NO_2).CO].CH_2.CO_2H$ s. S. 1187.

m-Nitrobenzoyl-δ-Aminovaleriansäure $C_{12}H_{14}N_2O_5 = NH[C_7H_4(NO_2)O].CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von (20 g) m-Nitrobenzoylpiperidin mit (der Lösung von 25—30 g) $KMnO_4$ (SCHOTTEN, *B.* 22, 2247). — Rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in absol. Aether. Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid $C_{12}H_{12}N_2O_4$ umgewandelt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Tafeln.

Anhydrid $C_{12}H_{12}N_2O_4$. *B.* Beim Kochen von Nitrobenzoylaminovaleriansäure mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, *B.* 21, 2248). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 114°. Geht, durch Erhitzen mit verd. Natronlauge, in Nitrobenzoylaminovaleriansäure über.

m-Nitrobenzamid und Oenanthol. **Oenanthylidennitrobenzamid** $C_{21}H_{24}N_4O_6 = C_6H_{13}.CH[NH.C_7H_4(NO_2)O]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oenanthol mit m-Nitrobenzamid (MEDICUS, *A.* 157, 47). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kochendem Aether. Wird beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber durch Kochen mit Salzsäure leicht in Oenanthol und m-Nitrobenzamid.

m-Nitrobenzonitril $C_7H_4N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CN$. *B.* Beim Nitriren von Benzonitril (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 336; vgl. GERLAND, *Grh.* 3, 130). Beim Behandeln von m-Nitrobenzamid mit PCl_5 (B., K.) oder mit P_2O_5 (ENGLER, *A.* 149, 297). Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1494). — *D.* Man trägt (1 Mol.) Benzonitril in die abgekühlte Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) KNO_3 in Vitriolöl ein (SCHÖPFF, *B.* 18, 1063). — Nadeln. Schmelzp.: 115° (E.; FRICKE, *B.* 7, 1321); 117—118° (B., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Geht durch Zinn und Salzsäure sofort in Aminobenzoësäure über, wird aber durch Schwefelammonium oder Zink und Salzsäure zu Aminobenzonitril reducirt.

Dihydrojodid (**m-Nitrobenzamidjodid**) $C_7H_6J_2N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CN.2HJ = C_6H_4(NO_2).CJ_2.NH_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzonitril und konc. HJ (BILTZ, *B.* 25, 2541).

m-Nitrobenziminoäthyläther $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).C(NH)O.C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Silber-m-Nitrobenzamid mit überschüssigem C_2H_5J auf 50° (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 1551). Man leitet Salzsäuregas in ein Gemisch aus 1 Mol. m-Nitrobenzonitril, gelöst in möglichst wenig Benzol, und 1 Mol. Alkohol und lässt einige Tage stehen

(Lossen, Neubert, *A.* 265, 144). — Oel. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Wasser entsteht m-Nitrobenzoësäureäthylester. — $C_9H_{10}N_2O_3$.HCl. Undeutlich krystallinisch. — $(C_9H_{10}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelber Niederschlag (L., N.). — Bioxalat $C_9H_{10}N_2O_3.C_2H_2O_4$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 132° (T., E.).

m-Nitrobenzphenyliminoäthyläther $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.C_6H_5).OC_2H_5$. Gelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 55—56° (Lossen, Neubert, *A.* 265, 151). Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entstehen Anilin und m-Nitrobenzonitril.

m-Nitrobenzenylamidoxim $C_7H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OH).NH_2$. *B.* Bei fünfstündigem Digeriren von 3 g m-Nitrobenzonitril mit 1,75 g salzsaurem Hydroxylamin und 3 g Soda bei 100° (Schöpff, *B.* 18, 1063). Aus m-Nitrobenzaldoximsäurechlorid und NH_3, analog dem o-Nitroderivat (Werner, *B.* 27, 2849). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_7H_7N_3O_3$.HCl. Krystallinisch. — $(C_7H_7N_3O_3.HCl)_2$. $PtCl_4$ (bei 100°). Orangefarbene Prismen.

Aethyläther $C_9H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OC_2H_5).NH_2$. *B.* Aus Nitrobenzenylamidoximnatrium mit Aethyljodid und Alkohol (Schöpff, *B.* 18, 1064). — Prismen. Nicht destillirbar. — $C_9H_{11}N_3O_3$.HCl.

Benzyläther $C_{14}H_{13}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.O.CH_2.C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitrobenzenylaminooxims und Benzylchlorid (Schöpff, *B.* 18, 1065). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 58°. Löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

m-Nitrobenzenylamidoximcarbonsäureäthylester $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitrobenzenylamidoxim und Chlorameisensäureäthylester (Schöpff, *B.* 18, 1066). — Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

m-Nitrobenzenylazoximäthenyl $C_9H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C\langle{N.O \atop N}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus m-Nitrobenzenylaminooxim und Essigsäureanhydrid (Schöpff, *B.* 18, 1066). Man reinigt das Produkt durch Destillation mit Wasser. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 109°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether; etwas löslich in Wasser. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

m-Nitrobenzenylazoximbenzenyl $C_{14}H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Aus m-Nitrobenzenylamidoxim und Benzoylchlorid (Schöpff, *B.* 18, 1067). — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Sublimirbar. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Wasser und Ligroïn.

m-Nitrobenzenylazoxim-m-Nitrobenzenyl $C_6H_4(NO_2).C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_4(NO_2)$ siehe S. 1208.

m-Nitrobenzenylhydrazoximamino-m-Nitrobenzyliden $C_6H_4(NO_2).C\langle{N.O \atop NH}\rangle C(NH_2).C_6H_4(NO_2)$ siehe S. 1206.

3. ***p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure).*** *B.* Beim Oxydiren von p-Nitrotoluol mit starker Salpetersäure (Fischer, *A.* 127, 137; Beilstein, Wilbrand, *A.* 128, 257) oder mit Chromsäuregemisch (Beilstein, Geitner, *A.* 139, 335; Körner, *Z.* 1869, 636; Rosenstiehl, *Z.* 1869, 701). Bei der Oxydation von p-Nitrobenzylalkohol, p-Nitrozimmtsäure (Beilstein, Kuhlberg) u. s. w. Bildet sich in kleiner Menge, neben o- und m-Nitrobenzoësäure, beim Nitriren von Benzoësäure (Griess, *B.* 8, 528; Ladenburg, *B.* 8, 536). — *D.* Man oxydirt (1 Mol.) p-Nitrotoluol mit (2½ Mol.) Kaliumpermanganat (gelöst in der 40 fachen Menge Wasser) (Michael, Norton, *B.* 10, 580). Man verwendet 50 g Nitrotoluol, 250 g CrO_3, 110 g H_2SO_4 und 450 g H_2O (Schlosser, Skraup, *M.* 2, 519). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 238° (Widnmann, *A.* 193, 226). Elektr. Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 259. Neutralisationswärme (durch Natron) = 18,787 Cal. (Alexejew, Werner, *Ж.* 21, 483). Es lösen 10 ccm Wasser bei 20° 0,004 g, Holzgeist bei 10° 0,16 g, Alkohol bei 10° 0,009 g, Aether bei 11° 0,22 g Säure (Oechsner, *Bl.* [2] 11, 463). Sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht durch Nitriren in 2,4-Dinitrobenzoë-säure über. Liefert, beim Erhitzen mit Brom auf 270—290°, p-Brombenzoësäure, Tetrabrombenzol (Schmelzp.: 160°) und daneben wenig Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 228°) und p-Dibrombenzol (Halberstadt, *B.* 14, 907). Wird von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium zu p-Aminobenzoësäure reducirt; ein Gemenge von Zink und Salzsäure ist aber ohne Wirkung auf p-Nitrobenzoësäure (Beilstein, Wilbrand). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essig-

säure (WIDNMANN). Bei der Elektrolyse einer warmen Lösung in Vitriolöl entsteht p-Aminophenolsulfonsäure (NOYES, CLEMENT, *Am.* 16, 312).

Salze: WILBRAND, BEILSTEIN; SOKOLOW, *J.* 1864, 343. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Trikline Krystalle (BILFINGER, *A.* 135, 154). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser und in 0,5 Thln. Wasser bei 100° (SOKOLOW). — Das Magnesiumsalz krystallisirt triklin (MÜGGE, *J.* 1879, 678). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (WILBRAND, BEILSTEIN). Nadeln. Löslich in 32 Thln. kaltem Wasser und in 12 Thln. Wasser bei 100° (SOKOLOW). Hält $9H_2O$ (FISCHER). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbliche Säulen. Monokline Krystalle (BÜCKLING, HAUSHOFER, *A.* 193, 212). Löslich in 250 Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. Wasser von 100° (SOKOLOW). — $Ba(C_7H_4.NO_2.O_2)_2 + C_7H_5(NO_2)O_2$ (SALKOWSKI, *B.* 9, 25). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Löslich in 135 Thln. kaltem Wasser und in 80 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Pb.\bar{A}_2$ (GLÉNARD, BOUDAULT, *Gm.* 6, 396; FISCHER). — Doppelsalze mit benzoësauren Salzen: SALKOWSKI. — $C_7H_5O_2.Ca.C_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$ (*B.* 10, 1258). — $C_7H_5O_2Sr.C_7H_4(NO_2)O_2 + H_2O$. Kleine Drusen (*B.* 10, 1258). — $C_7H_5O_2.Ba.C_7H_4(NO_2)O_2$. Drusen (*B.* 9, 24).

Methylester $C_8H_7NO_4 = C_7H_4NO_4.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 96° (BEILSTEIN, WILBRAND).

Aethylester $C_9H_9NO_4 = C_7H_4NO_4.C_2H_5$. Trikline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 57° (B., W.).

Benzylester $C_{14}H_{11}NO_4 = C_7H_4NO_4.CH_2.C_6H_5$. Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84,5° (KOTHE, *A.* 266, 313).

Chlorid $C_7H_4NClO_3 = C_6H_4(NO_2).COCl$. *D.* Aus p-Nitrobenzoësäure und PCl_5 (GEVEKOHT, *A.* 221, 335). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°; Siedep.: 202—205° bei 105 mm.

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 197—198° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 143). In Wasser weniger löslich als m-Nitrobenzamid.

Bromamid $C_7H_5BrN_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NHBr$. *B.* Wie Benzoylbromamid (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 8, 197). — Kleine, monokline Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 194 bis 195° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und CS_2, wenig löslich in Benzol, etwas leichter in Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Natriummethylat, in NaBr und p-Nitrocarbanilidsäuremethylester $C_6H_4(NO_2).CO_2.CH_3$ (SENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 16, 370). — $K.C_7H_4BrN_2O_3$. Gelbe, krystallinische Masse. Explodirt bei 130°.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_5)$. Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzpunkt: 204° (LEO, *Kekulé Lehrb. d. organ. Chem.* 3, 552). Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in absolutem Alkohol und Aether.

p-Toluid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197° (GATTERMANN, NEUBERG, *B.* 25, 1082); 205° (LELLMANN, HAILER, *B.* 26, 2760). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Verliert mit PCl_5 das Chlorid $C_6H_4(NO_2).CCl_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (s. u.).

p-Tolyl-ω-Dichlor-p-Nitrobenzylamin $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CCl_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Nitrobenz-p-Toluid mit PCl_5 (GATTERMANN, NEUBERG, *B.* 25, 1083). — Grofse, goldgelbe, Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 119°. Zersetzt sich an feuchter Luft. Mit Anilin entsteht eine Base $C_6H_4(NO_2).C\langle{}^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_4.CH_3}$.

3-Nitro-p-Toluid ($CH_3 = 1$) $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Eintragen von p-Nitrobenzoësäure-p-Toluid in eiskalte HNO_3 (spec. Gew. = 1,45) (LELLMANN, HAILER, *B.* 26, 2760). — Golgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171 bis —172°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von salzsaurem $SnCl_2$ zu p-Aminobenzenyl-p-Toluylenamidin $C_{14}H_{13}N_3$ reducirt.

1,3-4-Xylidid $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166° (LELLMANN, HAILER, *B.* 26, 2763). Leicht löslich in Alkohol.

5-Nitro-m-Xylidid (1,3-4) $C_{15}H_{13}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei langsamem Einfliefsen einer Lösung von p-Nitrobenzoësäure-1,3-4-Xylidid in Eisessig in ein eiskaltes Gemisch aus (1 Vol.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,45) und (1 Vol.) Eisessig (LELLMANN, HAILER, *B.* 26, 2763). — Grofse Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol. Wird von salzsaurem $SnCl_2$ zu p-Aminobenzenyl m-Xylylenamidin $C_{16}H_{13}N_3$ reducirt.

p-Nitrohippursäure $NH[C_6H_4(NO_2).CO].CH_2.CO_2H$ s. S. 1188.

p-Nitrobenzoylaminoacetal $C_{13}H_{18}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Analog der isomeren o-Nitroverbindung (LÖB, *B.* 27, 3095). — Schmelzp.: 82°. Bei der Reduktion (mit Zn und HCl) entstehen p-Azoxy- und p-Azobenzoylaminoacetal.

p-Nitrohippuraldehyd $C_9H_8N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.CH_2.CHO$. *B.* Wie bei o-Nitrohippuraldehyd (Löb, *B.* 27, 3096). — Amorph.

Nitril $C_6H_4(NO_2).CN$. *B.* Aus m-Nitrobenzoësäure-Amid und P_2O_5 (Engler, *A.* 149, 298). Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und Kaliumkupfercyanür (Sandmeyer, *B.* 18, 1492). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147° (Fricke, *B.* 7, 1322). Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Dihydrojodid (p-Nitrobenzamidjodid) $C_7H_6J_2N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CN.2HJ = C_6H_4(NO_2).CJ_2.NH_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzonitril und konc. HJ (Biltz, *B.* 25, 2540). — Rothbraunes, amorphes Pulver.

p-Nitrobenzenylamidoxim, p-Nitrobenzhydroxamsäureamid $C_7H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OH)NH_2$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 90° von p-Nitrobenzonitril mit wässeriger Hydroxylaminlösung im verschlossenen Gefäfs (Weise, *B.* 22, 2418). — Gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 169°. Unzersetzt destillirbar. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwerer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich in Säuren und Alkalien. Mit Essigsäureanhydrid entsteht p-Nitrobenzenylazoximäthenyl. Mit Chlorkohlensäureäthylester entsteht p-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäthylester — $C_7H_7N_3O_3.HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

Aethyläther $C_9H_{11}N_3O_3 = C_7H_6N_3O_3.C_2H_5$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen, am Kühler, von p-Nitrobenzenylamidoxim mit Natriumäthylat und C_2H_5J (Weise, *B.* 22, 2420). Man filtrirt und dampft das Filtrat ein. In die ätherische des Rückstandes leitet man Salzsäuregas ein und reinigt das gefällte Hydrochlorid durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether. — Grofse, gelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 59—60°. Etwas löslich in heifsem Wasser, wenig in Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Nitrobenzenyloximäthyläther $C_9H_9N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CN.OC_2H_5$. Nitrit $C_9H_9N_2O_3.NO_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) p-Nitrobenzenylamidoximäthyläther in (2 Mol.) verd. Schwefelsäure mit (2 Mol.) $NaNO_2$ (Weise, *B.* 22, 2427). — Hellgelber, flockiger Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 55°. Unlöslich in Wasser. Aeufserst unbeständig. Explosiv.

p-Nitrobenzenylazoximäthenyl $C_9H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus p-Nitrobenzenylamidoxim und Essigsäureanhydrid (Weise, *B.* 22, 2420). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 144°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Carbonyldi-p-Nitrobenzenylamidoxim $C_{15}H_{12}N_6O_7 = C_6H_4(NO_2).C(NH_2)(NO.OC.ON)(NH_2)C.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus (4 Mol.) p-Nitrobenzenylamidoxim und (1 Mol.) $COCl_2$, gelöst in viel Benzol (Weise, *B.* 22, 2423). — Gelbliche Nädelchen. Schmelzp.: 232°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn und in kalten Alkalien. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht p-Nitrobenzenylamidoximcarbonyl.

p-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von (1 Mol.) Chlorameisensäureäthylester in $CHCl_3$ in eine Lösung von (2 Mol.) p-Nitrobenzenylamidoxim in $CHCl_3$ (Weise, *B.* 22, 2422). Man filtrirt und verdunstet das Filtrat, ohne zu erwärmen. — Kleine Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 169°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, in Alkohol und p-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl.

p-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl $C_8H_5N_3O_4 = C_6H_4(NO_2)\langle{N.O \atop NH}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von p-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäthylester (Weise, *B.* 22, 2423). Beim Erhitzen von p-Nitrobenzenylamidoxim mit Chlorameisensäureäthylester (W.). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp: 286°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löslich in Alkalien und Ammoniak. Wird weder von konc. Salpetersäure, noch von Vitriolöl verändert.

p-Nitrobenzenylazoximacetäthenyl $C_{11}H_9N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 3—4stündigem, gelindem Sieden von p-Nitrobenzenylamidoxim mit überschüssigem Acetessigester (Weise, *B.* 22, 2427). Man giefst in Wasser und zieht die sich ausscheidende Masse wiederholt mit viel heifsem Wasser aus. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich allmählich kleine Krystalle aus, die man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt. — Goldglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 140°.

Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol. Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen p-Nitrobenzenylazoximäthenyl und Essigsäure.

p-Nitrobenzenylazoximbenzenyl $C_{14}H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von p-Nitrobenzenylamidoxim mit (etwas mehr als 1 Mol.) Benzoylchlorid (WEISE, *B.* 22, 2421). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 198°. Sublimirt unzersetzt bei langsamem Erhitzen; verpufft bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in absol. Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Aethyliden-p-Nitrobenzenylamidoxim $C_9H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle CH.CH_3$. *B.* Aus p-Nitrobenzenylamidoxim und Acetaldehyd (WEISE, *B.* 22, 2424). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin. Wird von verd. Säuren und Alkalien, in der Kälte, nicht verändert. Koncentrirte Säuren bewirken Spaltung in p-Nitrobenzenylamidoxim und Acetaldehyd. Wird von Oxydationsmitteln in p-Nitrobenzenylazoximäthenyl umgewandelt.

Chloräthyliden-p-Nitrobenzenylamidoxim $C_9H_8ClN_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle CH.CH_2Cl$. *B.* Aus Monochloracetaldehyd und p-Nitrobenzenylamidoxim (WEISE, *B.* 22, 2426). Man erhitzt p-Nitrobenzenylamidoxim mit Wasser zum Kochen und lässt Dichloräther $C_2H_5.O.CHCl.CH_2Cl$ hinzufliefsen (W.). — Glasglänzende, gelbe Blättchen. Schmelzpunkt: 176°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Dinitrobenzoësäure $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$. Die Konstitution der Dinitrobenzoësäuren ergiebt sich: 1. aus ihrer Bildungsweise aus den Mononitrobenzoësäuren und 2. dadurch, dass man sie durch Reduktion in Diaminobenzoësäuren überführt und diese dann mit Baryt glüht. Die Diaminobenzoësäuren zerfallen hierbei in CO_2 und ein Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$, dessen Struktur bekannt ist. — Beim Nitriren von m-Nitrobenzoësäure entsteht nur eine Dinitrosäure, beim Nitriren von o-Nitrobenzoësäure aber entstehen drei Dinitrobenzoësäuren.

a. ***2,4-Dinitrobenzoësäure.*** *B.* Bei zweiwöchentlichem Digeriren von 2,4-Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 223). Entsteht, neben zwei isomeren Säuren, beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS, *B.* 7, 1225). Beim Erwärmen von p-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (HÜBNER, *A.* 222, 79). — Lange Nadeln oder grofse, rhombische Tafeln oder Prismen (beim langsamen Verdunsten aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Sublimirbar. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 1,849 Thle. Säure (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* 13, 816). 1 Thl. löst sich bei 30° in 140 Thln. Benzol (HÄUSSERMANN). Leicht löslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Schmilzt unter kochendem Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in CO_2 und m-Phenylendiamin. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$ (H.). Kleine, glänzende, leicht lösliche Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (?). Nadeln (H.); hält $2H_2O$ (CLAUS, HALBERSTADT). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische oder sechseckige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

b. ***2,5-Dinitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS) [s. 2,6-Dinitrobenzoësäure]. — Scheidet, sich aus der heifsen, wässerigen Lösung, ölig ab und erstarrt allmählich zu nadelförmigen Krystallen. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung entstehen Prismen. Schmelzp.: 177°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. Wird von Zinn und Salzsäure zu 2,5-Diaminobenzoësäure reducirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sechsseitige, längliche Blättchen. In heifsem Wasser schwer löslich, sehr schwer in kaltem.

c. ***2,6-Dinitrobenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben Styphninsäure und zwei isomeren Dinitrobenzoësäuren, beim Nitriren von o-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 7, 1225). Aus 2,6-Dinitrotoluol mit $KMnO_4$ (HÄUSSERMANN). — *D.* Man trägt in 10 Thle. einer gelinde erwärmten Mischung (gleicher Mengen) rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure allmählich 1 Thl. o-Nitrobenzoësäure ein, hält 15 Minuten lang in gelindem Sieden und fällt mit Wasser. Nach 3—4wöchentlichem Stehen filtrirt man die Säuren ab und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Baryumsalz der Styphninsäure, dann jenes der 2,5-Dinitrobenzoësäure, hierauf dasjenige der 2,4-Dinitrosäure und zuletzt das der 2,6-Dinitrobenzoësäure (GRIESS). — Nadeln. Schmelzp.: 202°. In kochendem Wasser reichlich löslich. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und m-Dinitrobenzol. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entstehen sofort CO_2 und m-Phenylendiamin. — $Ba.\bar{A}_2$

$+ 2H_2O$. Nadeln. Entwickelt oberhalb 130° m-Dinitrobenzol. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

d. ***3,4-Dinitrobenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben 2,4-Dinitrobenzoësäure, beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) im Rohr (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* 13, 815). Bei der Oxydation von 3,4 Dinitrotoluol mit CrO_3 (HÄUSSERMANN, GRELL, *B.* 27, 2209). — *D.* Man bindet das gebildete Säuregemenge an Baryt und scheidet das meiste 2,4-Salz durch Krystallisiren aus Alkohol aus. Aus dem Rest scheidet man die freien Säuren ab und krystallisirt diese aus Wasser um. Die 3,4-Säure ist in Wasser weniger löslich als die 2,4-Säure. — Kleine Krystallaggregate. Schmelzp.: 163—164°°. Sublimirbar. Schmeckt intensiv bitter. 100 Thle. Wasser von 25° lösen 0,673 Thle. Säure; leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

e. ***3,5-Dinitrobenzoësäure (gewöhnliche).*** *B.* Beim Behandeln von Benzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *J.* 1847/48, 533). Bei der Oxydation von 3,5-Dinitrotoluol mit Chromsäuregemisch (STÄDEL, *A.* 217, 194; HÜBNER, *A.* 222, 75). — *D.* Man kocht 4 Stunden lang 1 Thl. m-Nitrobenzoësäure mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) und 6 Thln. Vitriolöl (MURETOW, *Z.* 1870, 641). — Man kocht 2 Tage lang am Kühler Benzoësäure mit einem Gemenge von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Vitriolöl (MICHLER, *A.* 175, 152). HÜBNER (*A.* 222, 73) wendet auf 100 g m-Nitrobenzoësäure 500 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) und 600 g H_2SO_4 an und erhitzt das Gemisch 10–12 Stunden lang, so dass nur eine sehr geringe Gasentwickelung erfolgt. — Dünne, quadratische Tafeln (aus Wasser). Monokline Krystalle (HENNIGES, *J.* 1882, 902). Schmelzp.: 202° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 224); 204—205° (MURETOW). Elektr. Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 387. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 53 Thln. kochendem Wasser (M.). Sehr löslich in Alkohol und Eisessig; wenig in Aether, CS_2 und Benzol. In verdünnter Salpetersäure löslicher als in Wasser. Mit Schwefelammonium entsteht zunächst Nitroaminobenzoësäure, dann Diaminobenzoësäure. Mit Natriumamalgam entsteht Diazoxybenzoësäure $C_6H_3(N_2O).CO_2H$. Verhalten gegen Kalilauge: V. MEYER, *B.* 27, 3159.

Salze: HÜBNER. — $Na.\bar{A}$. Grofse, gelbe, hexagonal-rhomboëdrische (HENNIGES, *J.* 1882, 902) Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Grofse, leicht lösliche, monokline (BERTRAM, *J.* 1882, 368) Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, seideglänzende, leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Soll nach MURETOW $5H_2O$ enthalten. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Dicke, leicht lösliche Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. — Gallertartiger Niederschlag. Löst sich sehr schwer in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. In Wasser schwerer löslich als das Silbersalz der m-Nitrobenzoësäure (MURETOW).

Aethylester $C_9H_8N_2O_6 = C_7H_3(NO_2)_2.O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 91° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 223); 94° (HÜBNRR). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem (VOIT, *A.* 99, 105). 100 Thle. Alkohol (von 90 %) lösen bei 13° 0,592 Thle. Ester (B., K.).

Amid $C_7H_5N_3O_5 = C_7H_3(NO_2)_2O.NH_2$. Blättchen (aus Wasser), Schmelzp.: 183° (VOIT), 177° (MURETOW).

2,4,6-Trinitrobenzoësäure $C_7H_3N_3O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.CO_2H$. *B.* Bei 2wöchentlichem Erhitzen von 2,4,6-Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 100° (TIE-MANN, JUDSON, *B.* 3, 224). — Grofse, rhombische Krystalle (aus Wasser) (FRIEDLÄNDER, *J.* 1877, 742). Schmelzp.: 190°. Sublimirbar. — $Ag.\bar{A}$. Röthliche Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_2ClN_3O_7 = C_6H_2(NO_2)_3.COCl$. Nädelchen (aus Benzoyl + Ligroïn.) Schmilzt gegen 130° (V. MEYER, *B.* 27, 3154).

Chlornitrobenzoësäure $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Chlor-4-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Oxydiren von 2-Chlor-4-Nitrotoluol (WACHENDORFF, *A.* 185, 275) oder von 2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid oder 2-Chlor-4-Nitrobenzaldehyd mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* 24, 707). — Schmelzp.: 136—137°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ch. Ph.* 5, 392. Wird bei 200° weder von alkoholischem KOH, noch von alkoholischem NH_3 verändert (GROHMANN, *B.* 24, 3812). — $Ag.C_7H_3ClNO_4$.

Chlorid $C_7H_3Cl_2NO_3 = C_6H_3Cl(NO_2).COCl$. Gelbbraun. Schmelzp.: 150° (GROHMANN, *B.* 24, 3812).

Amid $C_7H_5ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH_2$. Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 172° (GROHMANN).

Anilid $C_{13}H_9ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH.C_6H_5$. Amorph. Schmelzp.: 168° (GROHMANN).

b. ***2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. o-Chlorbenzoësäure in 5 Thle. rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 222, 195). Aus Nitrosalicylsäure und PCl_5 (?) (HÜBNER, *Z.* 1866, 615). — Lange, monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1881, 770). Schmelzp.: 165°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 392. 1 Thl. löst sich bei 15° in 277,5 Thln. Wasser (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, durch Reduktion, in 2-Chlor-5-Aminobenzoësäure und zuletzt in m-Aminobenzoësäure über (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 263).

Salze: HÜBNER, *A.* 222, 196. — $NH_4.\bar{A}$. Grofse Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbe, hexagonale Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Grofse Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. Sehr löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Lange, gelbliche Nadeln (aus sehr verdünnter, wässeriger Lösung). Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_8ClNO_4 = C_7H_3Cl(NO_2)O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 28—29° (HÜBNER, *Z.* 1866, 615).

Nitril $C_7H_3ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).CN$. *B.* Durch Auflösen von o-Chlorbenzonitril in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 2, 493). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, unlöslich in Wasser.

c. ***2-Chlor-6-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Aus 2-Chlor-6-Nitrotoluol mit $KMnO_4$ (GREEN, LAWSON, *B.* 59, 1019). — Nadeln. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Wasser.

d. ***3-Chlor-2-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Nitriren von 3-Chlorbenzoësäure (s. 3-Chlor-6-Nitrobenzoësäure) (HÜBNER, *A.* 222, 96). — Lange, dünne Nadeln oder sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 235°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Silberglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser.

Anilid $C_{13}H_9ClN_2O_3 = C_7H_3Cl(NO_2)O.NH(C_6H_5)$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (HÜBNER).

Vielleicht ist mit dieser Säure diejenige Chlornitrobenzoësäure identisch, welche beim Erwärmen von 3,4-Dichlorbenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure entsteht (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 230). — Das Baryumsalz dieser Säure war $[C_7H_3Cl(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$.

e. ***3-Chlor-4-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus 3-Chlor-4-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] 37, 200). Man verseift das Nitril durch Kochen mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 185—186°. Sublimirt in kleinen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2; leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril $C_7H_3ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).CN$. *B.* Siehe die Säure (CLAUS, KURZ). — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

f. ***3-Chlor-5-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Aus 3,5-Dinitrobenzoësäure wird, durch partielle Reduktion, 3-Amino-5-Nitrobenzoësäure dargestellt und dann in Letzterer die NH_2-Gruppe gegen Chlor ausgetauscht (HÜBNER, *A.* 222, 89). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 147°. Schwer löslich in Wasser; leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

g. ***3-Chlor-6-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben 3-Chlor-2-Nitrobenzoësäure beim Behandeln von 3-Chlorbenzoësäure mit HNO_3 (HÜBNER, *A.* 222, 95). — *D.* Man trägt 3-Chlorbenzoësäure in rauchende Salpetersäure ein, so lange noch Lösung erfolgt, kocht dann 10 Minuten lang und fällt mit dem 10fachen Volumen Wasser. Hierbei fällt etwas 3,2-Chlornitrobenzoësäure aus. Die Lösung verdampft man zur Trockene und kocht den Rückstand so oft mit sehr wenig Wasser aus, bis der ungelöste Theil (3,2-Chlornitrobenzoësäure) nicht mehr unter Wasser schmilzt. Die in Lösung gegangene Säure wird in gleicher Weise gereinigt. — Schmelzp.: 137—138°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 393. — $K.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Grofse Tafeln und vierseitige Pyramiden. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus viel Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_7H_3Cl(NO_2)O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 282° (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 113).

Anilid $C_{13}H_9ClN_2O_3 = C_7H_3Cl(NO_2)O.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 164° (HÜBNER, *A.* 222, 98).

h. ***4-Chlor-2-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-Nitrotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), im Rohr, auf 185° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 30). S. das Nitril. 1,5 g p-Chlornitrotoluol werden mit 30 ccm HNO_3 (spec. Gew. 1,19) 10 Stunden lang auf 200° erhitzt (GROHMANN, *B.* 24, 3814). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 138 bis 139°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 393. Wird bei 200° von alkoholischem NH_3 nich verändert (GROHMANN).

Salze: CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] 37, 198. — $NH_4.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Blättchen. — $Na.\bar{A} + 6H_2O$. Flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellgrauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril $C_7H_3ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).CN$. *B.* Aus 4-Chlor-2-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] 37, 197). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

i. ***4-Chlor-3-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Durch Nitriren von 4-Chlorbenzoësäure oder beim Oxydiren von 4-Chlor-3-Nitrotoluol (HÜBNER, *Z.* 1866, 615). S. das Nitril. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 178—180°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 392. In kaltem Wasser wenig löslich, viel leichter in heifsem. Geht durch Reduktion in Chloraminobenzoësäure und dann in m-Aminobenzoësäure über (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 258).

Salze: HÜBNER, *A.* 222, 182. — $Na.\bar{A} + H_2O$ (?). Lange, glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (HÜBNER, *Z.* 1866, 615). — $Ca.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, verfilzte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_9H_8ClNO_4 = C_7H_3ClNO_4.C_2H_5$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50° (H.) Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Anilid $C_{13}H_9ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH(C_6H_5)$. Prismen. Schmelzp.: 131° (H., *A.* 222, 183). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Nitril $C_7H_3ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).CN$. *B.* Aus 4-Chlor-3-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] 37, 197). — Nadeln. Schmelzp.: 100—101°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

2-Chlor-3,5(?)-Dinitrobenzoësäure $C_7H_3ClN_2O_6 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.CO_2H$ (?). *B.* Beim Nitriren von 2-Chlorbenzoësäure (HÜBNER, *A.* 222, 201). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 238°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer in Benzol.

Dichlornitrobenzoësäuren $C_7H_3Cl_2NO_4 = C_6H_2Cl_2(NO_2).CO_2H$. a. ***2,3-Dichlorderivat.*** *B.* Man löst 2,3-Dichlorbenzoësäure in kochender, nicht rauchender Salpetersäure und giefst allmählich, unter fortwährendem Erwärmen, Vitriolöl (1 Thl. auf 3—4 Thle. HNO_3) nach (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1624). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 214—215°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser. Sublimirbar. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln.

b. ***3,4-Dichlorderivat.*** *B.* Durch Nitriren von 3,4-Dichlorbenzoësäure (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1624). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 160°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2,4,6-Trichlor-3-Nitrobenzoësäure $C_7H_2Cl_3NO_4 = C_6HCl_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2,4,6-Trichlorbenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 239). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220°. In kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kurze Nadeln. In kochendem Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem.

Tetrachlor-2-Nitrobenzoësäure $C_7HCl_4NO_4 = C_6Cl_4(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 2,3,4,5-Tetrachlorbenzoësäure mit einem Gemisch von 2 Thln. (abgeblasener) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 1 Thl. Vitriolöl (TUST, *B.* 20, 2441). — Silberglänzende Blättchen. Schmilzt unter heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Bromnitrobenzoësäure $C_7H_4BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Brom-4-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-4-Nitrotoluol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,5 und 2,5 Vol. H_2O) auf 130—140° (SCHEUFELEN,

A. 231, 172). — Lange, prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163—164°. Leicht löslich in Aether und in verdünntem Alkohol. Sublimirt von 150° an. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in CO_2 und 3-Bromanilin. — Ag.Ā. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nädelchen.

b. ***2-Brom-5-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Durch Auflösen von 2-Brombenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure (BURGHARDT, *B.* 8, 560). Durch Erhitzen von 2-Brom-5-Nitrotoluol mit verdünnter Salpetersäure auf 130° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 181). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170—180° (RAHLIS, *A.* 198, 109). Sublimirt unzersetzt. In kaltem Wasser etwas löslich. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° theils in p-Nitranilin, theils in 5-Nitro-2-Aminobenzoësäure umgewandelt (R.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $5^1/_2 H_2O$. Nadeln (R.).

Aethylester $C_9H_8BrNO_4 = C_7H_3BrNO_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 65—66° (R.).

Chlorid $C_7H_3ClBrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).COCl$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 63° (GROHMANN, *B.* 24, 3809). Unlöslich in Ligroïn.

Amid $C_7H_5BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).CO.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63° (GROHMANN). Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Anilid $C_{13}H_9BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 166° (GROHMANN).

Nitril $C_7H_3BrN_2O_2 = C_6H_3Br(NO_2).CN$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (20 g) 2-Brombenzonitril in eine Lösung von (11 g) Salpeter in Vitriolöl (SCHÖPFF, *B.* 23, 3439). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

c. ***3-Brom-2-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge neben der 3,6-Säure, beim Auflösen der 3-Brombenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 234). — *D.* Man trennt beide Säuren durch Umkrystallisiren aus Wasser; die 3,2-Säure ist darin bedeutend schwerer löslich; oder man bindet an Natron und erhält dann zunächst das Natriumsalz der 3,6-Säure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 132). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 250° (H., P.). In Wasser äufserst schwer löslich. Geht durch Reduktion schliefslich in m-Aminobenzoësäure über (H., P.). — Na.Ā + H_2O Tafeln; äufserst leicht löslich in Wasser (HÜBNER, *A.* 222, 102). — Mg.$\bar{A}_2$ + 6 H_2O. — Ba.$\bar{A}_2$ + 4 H_2O. Blättchen.

Aethylester $C_9H_8BrNO_4 = C_7H_3BrNO_4.C_2H_5$. Lange, monokline Säulen. Schmelzp.: 80° (H., O., Ph.).

d. ***3-Brom-4-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] 43, 202). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Na.C_7H_3BrN_2O_4$. Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā + 2 H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $1^1/_2 H_2O$. Dünne Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. Schwer löslich in Wasser. — Cu.$\bar{A}_2$. Kleine, hellgrüne Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag.

Nitril $C_7H_3BrN_2O_2 = C_6H_3Br(NO_2).CN$. *B.* Aus 3-Brom-4-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] 43, 202). — Nadeln. Schmelzpunkt: 104°. Leicht löslich in Benzol.

e. ***3-Brom-5-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Lösen von 5-Nitro-3-Aminobenzoësäure in Eisessig, Versetzen der Lösung mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49), Einleiten von N_2O_3 in die kalt gehaltene Lösung und Erhitzen des Gemisches (HÜBNER, *A.* 222, 166). — Lange Nadeln (aus Wasser), dünne, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Wasser. — K.Ā + $^1/_2 H_2O$. Lange, gelbliche Nadeln. — Mg.$\bar{A}_2$ + H_2O. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Sr.$\bar{A}_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $5^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Zn.$\bar{A}_2$ + $4^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Cd.$\bar{A}_2$ + $4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$. Niederschlag. — Ag.Ā. Niederschlag. Krystallisirt aus viel heifsem Wasser in langen Nadeln.

f. ***3-Brom-6-Nitrobenzoësäure.*** *B.* und *D.* Siehe 3 Brom-2-Nitrobenzoësäure. — Monokline Säulen. Schmelzp.: 139—140° (HÜBNER, PETERMANN). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 261. Geht durch Reduktion in 5-Brom-2-Aminobenzoësäure und dann in 2-Aminobenzoësäure über. Liefert, mit alkoholischem Schwefelammonium, 6-Amino-3-Thioxybenzoësäure $SH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$.

Salze: HÜBNER, PHILIPP, OHLY. — Na.Ā + $2^1/_2 H_2O$. Grofse, vierseitige Tafeln. Hält 3 H_2O (HÜBNER, *A.* 222, 102) und krystallisirt dann monoklin (LEWIN, *J.* 1882, 902). — K.Ā + 2 H_2O. Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — Mg.$\bar{A}_2$ + 4 H_2O. — Ca.$\bar{A}_2$ +

$2H_2O$. Warzen. Krystallisirt auch wasserfei in asbestartigen Nadeln. — Ba.Ā$_2$ + $4H_2O$. Krystalle. In kaltem und heifsem Wasser fast gleich löslich (HÜBNER, *A.* 222, 103). — Pb.Ā$_2$. — Cu.Ā$_2$. Kleine, grünliche Krystalle. — Ag.Ā.

Aethylsster $C_9H_8BrNO_4 = C_7H_3BrNO_4.C_2H_5$. Grofse, monokline Säulen. Schmelzp.: 55° (H., PH., O.).

g. ***4-Brom-2-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Bei ½stündigem Kochen des Nitrils (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] 43, 204). — Glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.C_6H_3BrN_2O_4$. Glänzende Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā. Glänzende Nädelchen. — Ca.Ā$_2$ + $2H_2O$. Glänzende Nadeln. — Ba.Ā$_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pb.Ā$_2$ + H_2O. Kleine, perlmutterglänzende Nadeln. — Cu.Ā$_2$ + $7H_2O$. Dunkelgrünblaue, undeutliche Krystalle. — Ag.Ā. Niederschlag.

Nitril. $C_7H_3BrN_2O_2 = C_6H_3Br(NO_2).CN$. *B.* Aus 4-Brombenzonitril mit Vitriolöl und Salpeter (SCHÖPFF, *B.* 23, 3439). — Aus 4-Brom-2-Nitranilin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] 43, 203). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 99° (CL., SCH.); 120° (SCHÖPFF). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

h. ***4-Brom-3-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Auflösen von 4-Brombenzoësäure in rauchender Salpetersäure; beim Oxydiren von 4-Brom-3-Nitrotoluol (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 248). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 199°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. Geht durch Reduktion in m-Aminobenzoësäure über (RAVEILL, *A.* 222, 180)

Salze: HOUGH, *B.* 25 [2] 284. — NH_4.Ā. 100 Thle. H_2O lösen bei 26° 12,22 Thle. — Na.Ā + H_2O. 100 Thle. H_2O lösen bei 28° 16,01 Thle. — K.Ā. 100 Thle. H_2O lösen bei 26° 33,44 Thle. — Mg.Ā$_2$ + $6H_2O$ (H., Ph., O.). — Ca.Ā$_2$ + $13H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei 26° 1,09 Thle. — Sr.Ā$_2$ + $3^1/_2H_2O$. 100 Thle. lösen bei 26° 0,88 Thle. — Ba.Ā$_2$ + $4H_2O$. Nadeln (H., Ph., O.). — Zn.Ā$_2$ + $3H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei 28° 0,7 Thle. — Hg.Ā$_2$. 100 Thle. H_2O lösen bei 26° 0,96 Thle. — Ni.Ā$_2$ + $2^1/_2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 1,47 Thle. — Co.Ā$_2$ + $3H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei 26° 1,05 Thle. — Ag.Ā (H., Ph., O.).

Aethylester $C_7H_3Br(NO_2)O_2.C_2H_5$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 74° (H., Ph., O.).

Chlorid $C_7H_3ClBrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).COCl$. Krystalle. Schmelzp.: 51—53° (GROHMANN, *B.* 23, 3445). Schwer löslich in Ligroïn.

Amid $C_7H_5BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).CO.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (GROHMANN, *B.* 23, 3448). Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol.

Anilid $C_{13}H_9BrN_2O_3 = C_6H_3Br.(NO_2).CO.NH.C_6H_5$. Orangegelbe, monokline (FOCK, *B.* 23, 3447) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (GROHMANN). Schwer löslich in Ligroïn.

Dibromnitrobenzoësäure $C_7H_3Br_2NO_4 = C_6H_2Br_2(NO_2).CO_2H$. a. ***3,5-Dibrom-2-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g 3,5-Dibrombenzoësäure in 50 ccm erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (HÜBNER, *A.* 222, 173). Man erwärmt 2 Stunden lang, kühlt dann ab und bindet die auskrystallisirte Säure an Baryt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 233—234°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Aether und in warmem Alkohol. Sublimirt unzersetzt. — K.Ā. Glänzende Blättchen oder derbe Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ca.Ā$_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.A$_2$ + $4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag.

b. ***3,4-Dibrom-2 (oder 6)-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Auflösen von 3,4-Dibrombenzoësäure in erwärmter, rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 222, 188). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Geht durch Reduktion schliefslich in o-Aminobenzoësäure über. — Na.Ā + $3H_2O$. Nadeln oder Tafeln. — K.Ā. Nadeln. — Mg.Ā$_2$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — Ca.Ā$_2$ + $3^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Pb.Ā$_2$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

c. ***3,5-Dibromnitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Auflösen von 3,5-Dibrombenzoësäure in rauchender Salpetersäure und Abdampfen der Lösung im Wasserbade. Zur Reinigung bindet man die Säure an Natron und krystallisirt das Natriumsalz um (ANGERSTEIN, *A.* 158, 13). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch Reduktion in Dibromaminobenzoësäure (Schmelzp.: 196°) und dann in 2-Aminobenzoësäure übergeführt. — Na.Ā + $3H_2O$. Krystallisirt aus koncentrirter Lösung in Blättchen, aus verdünnter, in langen, feinen Nadeln. — Ba.Ā$_2$ + $2H_2O$. Feine Nadeln.

Tetrabrom-5-Nitrobenzoësäure $C_7HBr_4NO_4 = C_6Br_4(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2,3,4,6-Tetrabrombenzoësäure in mäfsig erwärmte rauchende Salpetersäure (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 1584). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 225°.

Jodnitrobenzoësäure $C_7H_4JNO_4 = C_6H_3J(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Jodnitrobenzoësäure.*** *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 170° von o-Jodbenzoësäure mit einem Gemisch aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. Vitriolöl (GÜMBEL, *B.* 26. 2474). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***3-Jodnitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Erwärmen von 3-Jodbenzoësäure mit ebender Salpetersäure entstehen drei Jodnitrobenzoësäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Baryumsalze trennt. Die α- und β-Säure gehören der o-Reihe an. Die γ-Säure entsteht in kleinster Menge (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 324).

c. ***α-3-Jod-2-Nitrobenzoësäure*** (?). Schmelzp.: 235° (vgl. HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 111). Schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser. $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, gelbe Blätter. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.
Aethylester $C_9H_8JNO_4 = C_7H_3JNO_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 84° (GROTHE).

d. ***β-3-Jod-6-Nitrobenzoësäure*** (?). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln.
Aethylester $C_9H_8JNO_4 = C_7H_3JNO_4.C_2H_5$. Grofse, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 64° (GROTHE). Sehr wenig löslich in Alkohol.

e. ***γ-3-Jod-5-Nitrobenzoësäure*** (?). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen.

f. ***4-Jod-3-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Beim Nitriren von 4-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (GLASSNER, *B.* 8, 562). — Schmelzp.: 210°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Säulen. — $Ca.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Gelbe, leicht lösliche Nadeln.
Der Aethylester schmilzt bei 88—89,5° (ALLEN, *B.* 26, 1742).

4-Jodosonitrobenzoësäure $C_7H_4JNO_5 = C_6H_3(JO)(NO_2).CO_2H$. a. ***4-Jodoso-3-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Man kocht je 0,5 g 4-Jodbenzoësäure so lange mit 2 ccm rauchender HNO_3, bis die Lösung hellgelb wird, und giefst dann in 40 ccm Eiswasser (ALLEN, *B.* 26, 1739). Die gefällte Säure wird mit Alkohol ausgekocht und dann mit Aether gewaschen. — Goldgelb; amorph. Schmilzt bei 190—205° unter Zersetzung. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Scheidet aus KJ, schon in der Kälte, Jod aus und liefert Jodnitrobenzoësäure. Beim Kochen mit 3 Mol. Natron entstehen $NaJO_3$, Jodnitrobenzoësäure und 3-Nitrobenzoësäure. Angesäuerte Chamäleonlösung erzeugt Jodonitrobenzoësäure. Mit Alkohol (+ HCl) entsteht Jodnitrobenzoësäureester. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$. Feuriggelber Niederschlag. — Cu.OH. Grüner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure durch $CuSO_4$. — $Ag.\bar{A}$. Gelber Niederschlag.

b. ***2-Jodosonitrobenzoësäure.*** *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 140° von o-Jodbenzoësäure mit einem Gemenge aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. Vitriolöl (GÜMBEL, *B.* 26, 2474). Aus o-Jodnitrobenzoësäure und $KMnO_4$ (G.). — Feine Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 195°. Wird von KJ glatt in 2-Jodnitrobenzoësäure übergeführt.

Aminobenzoësäuren $C_7H_7NO_2 = NH_2.C_6H_4.CO_2H$. Die Aminosäuren der aromatischen Reihe können nicht wie jene der Fettreihe durch Behandeln der halogensubstituirten Säuren mit Ammoniak dargestellt werden. Chlor-, Brom- oder Jodbenzoësäure widerstehen der Einwirkung von Ammoniak. Dafür bietet die Reduktion der Nitrosäuren ein bequemes Mittel dar, um Aminosäuren zu bereiten. Diese sind fest, reichlich in Wasser löslich, verbinden sich mit Basen und Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure (Abscheidung der Aminosäuren aus Salzen). Sie sind im Allgemeinen viel reaktionsfähiger als die Aminosäuren der Fettreihe. Mit Bromwasser erzeugen sie sofort Bromsubstitutionsprodukte, die durch den Eintritt des Broms an basischen Eigenschaften eingebüfst haben. Beim Glühen mit Baryumoxyd zerfallen sie in CO_2 und Basen $C_nH_{2n-5}N$. Gegen salpetrige Säure verhalten sie sich wie das Anilin und dessen Homologe. Auch gegen andere Körper stimmt das Verhältniss der Aminosäuren mit jenem des Anilins überein. So erhält man aus 3-Aminobenzoësäure, Methyljodid und Kali das Jodid $CO_2H.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe in den Aminosäuren kann auch durch Säureradikale vertreten

werden. Beim Kochen von Aminobenzoësäure mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol wird ein Thioharnstoff $(CO_2H.C_6H_4.NH)_2.CS$ gebildet. Cyan addirt sich direct an Aminosäuren. Operirt man in wässerigen Lösungen, so lagert sich 1 Mol. Cyan $(CN)_2$ an 1 (Mol.) Aminobenzoësäure an. Verwendet man alkoholische Lösungen, so nehmen die Elemente des Alkohols an der Reaktion Theil. Löslichkeit, Reaktionen und Verhalten der Aminobenzoësäuren: OECHSNER, *Bl.* [3] 7, 388; 389; 9, 560; 11, 101; *Fr.* 32, 233.

a. ***2-Aminobenzoësäure (Anthranilsäure).*** *B.* Beim Kochen von Indigo mit Kalilauge (FRITZSCHE, *A.* 39, 83). Beim Reduciren von 3- oder 5-Brom-2-Aminobenzoësäure mit Natriumamalgam (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 133). Bei der Reduktion von 2-Nitrobenzoësäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 138). Beim Kochen von Phtalylhydroxylamin mit Alkohol und (1 Mol.) Kali (COHN, *A.* 205, 302). $N.C_8H_4O_2.HO + H_2O = CO_2 + C_7H_7NO_2$. Acetyl-2-Aminobenzoësäure entsteht bei der Oxydation von 2-Acettoluid $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$ mit $KMnO_4$ (BEDSON, *Soc.* 37, 752). Beim Schmelzen von 2-Toluidin-4-Sulfonsäure mit Kali (HAYDUCK, *A.* 172, 207). Anthranil (S. 1246) wandelt sich, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Anthranilsäure um. Beim Kochen von Isatosäure mit koncentrirter Salzsäure (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 124). $C_8H_5NO_3 + H_2O = C_7H_7NO_2 + CO_2$ (Darstellung von Anthranilsäure). Chinolinbasen, welche ein Alkoholradikal im Pyridinkern an der o-Stelle enthalten, werden von angesäuerter Chamäleonlösung in Säurederivate der Anthranilsäure umgewandelt (DÖBNER, MILLER, *B.* 19, 1195). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH \\ N:C.CH_3\end{matrix}\right.$ $+ O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H \\ NH.CO.CH_3\end{matrix}\right. + CO_2$. Beim Erwärmen von 1 Mol. Phtalimid mit (1 Mol.) KBrO und (3 Mol.) Kalilauge (von 10 %) (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 10, 6). — *D.* 1. Man reducirt 2-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, fällt aus der Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff, verdunstet die Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und säuert dann mit Essigsäure an. Die meiste Anthranilsäure krystallisirt dann aus. Den Rest gewinnt man durch Fällen der Lösung mit Kupferacetat und Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff. — 2. Aus Indigo. Man kocht 9—10 Stunden lang 400 g feingeriebenen Indigo mit 4000 g einer starken Kalilauge, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Zugabe kleiner Mengen pulverisirten Braunsteins (LIEBIG, *A.* 39, 91). Die Lösung neutralisirt man genau mit Schwefelsäure, entfernt das meiste Kaliumsulfat durch Krystallisation und verdunstet die Lösung zur Trockne. Durch Alkohol wird das anthranilsaure Kalium dem Rückstande entzogen, der Alkohol abdestillirt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat gefällt (HÜBNER, PETERMANN). — Blättchen. Beim langsamen Verdunsten entstehen trimetrische Krystalle (HAUSHOFER, *A.* 193, 233. Schmelzp.: 144—145°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 261. Neutralisationswärme (durch Natron) = 17,163 Cal. (ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 485). Sublimirbar. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Anilin. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung schillert blau und schmeckt süfs. Zerfällt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in NH_3 und Benzoësäure (HÜBNER, PETERMANN, A. 149, 148). Liefert, bei der Reduktion mit Natrium (und Fuselöl), Hexahydroanthranilsäure, Hexahydrobenzoësäure und Pimelinsäure. Koncentrirte HJ spaltet bei 220° in NH_3, CO_2, Anilin und Benzoësäure (KWISDA, *M.* 12, 427). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$. Verbindet sich mit Iminokohlensäurester $NH:C(OC_2H_5)_2$ zu dem Körper $CO_2H.C_6H_4.NH.C(OC_2H_5):N.C_6H_4.CO_2H$ (s. u.). Liefert, mit (1 Mol.) Chlorameisensäureäthylester, Carboxäthylanthranilsäure; mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester entsteht Isatosäure $C_8H_5NO_3$. Beim Erhitzen mit Benzophenon auf 120° entsteht 4-Oxy-2-Phenylchinolin $C_{15}H_{11}NO$. Beim Erhitzen mit Acetessigester entstehen die Verbindungen $C_{22}H_{16}N_2O_5$ und 4-Oxychinaldin-3-Carbonsäure. Beim Erhitzen mit Aethylacetessigester entsteht nur eine Verbindung $C_{26}H_{24}N_2O_5$. Beim Kochen mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure (+ Alkohol) entsteht 2-Phenylchinolin-4,8-Dicarbonsäure. — Reaktionen: OECHSNER, *Bl.* [3] 7, 681.

Salze: HÜBNER, PETERMANN. — Verbindungen mit Säuren: KUBEL, *A.* 102, 236. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Feine Nadeln (K.); Schmelzp.: 191° (H., P.). — $C_7H_7NO_2.HNO_3$. Grofse Prismen. — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 188° (H., P.). Krystallisirt aus Alkohol mit $1H_2O$ (H., P.). — Oxalat $(C_7H_7NO_2)_2.C_2H_2O_4$. Schuppen. — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$. Platte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_8H_9NO_2 = C_7H_6NO_2.CH_3$. Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 374).

Aethylester $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_2H_5$. *B.* Die salzsaure Verbindung des Aethylesters entsteht beim Behandeln von Anthranilcarbonsäure mit Alkohol und Salzsäuregas (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 474). — Flüssig. Siedep.: 260°. — $C_9H_{11}NO_2H.Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 170°. Sublimirt nicht ganz unzersetzt. Unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

Phenylester $C_{13}H_{11}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Anthranilcarbonsäure (S. 1251) mit 1½ Thl. Phenol auf 180° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 377). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Oxyphenylester $C_{13}H_{11}NO_3 = C_7H_6NO_2.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Anthranilcarbonsäure mit Brenzkatechin auf 120—140° (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 22). $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N.CO_2H} + C_6H_4(OH)_2 = C_{13}H_{11}NO_3 + CO_2$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Reducirt Silberlösung.

Anhydrid (Anthranil) $C_7H_5NO = C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}$ *B.* Beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 15, 2105). Man neutralisirt die Lösung mit Soda und destillirt mit Wasser. Beim Kochen von o-Nitrophenyl-Oxyakrylsäure $C_9H_7(NO_2)O_3$ mit Wasser (SCHILLINGER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2222). — Oel; bleibt bei —18° flüssig. Beginnt bei 210—215°, unter starker Zersetzung, zu sieden. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwerer in heifsem Wasser. Riecht nach Pflanzenbasen und Bittermandelöl. Verharzt allmählich an der Luft. Leicht löslich in kalten koncentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, beim Erwärmen dabei in Anthranilsäure übergehend. Die gleiche Reaktion gelingt mit NH_3 erst bei 120°, während Wasser selbst bei 130° ohne Einwirkung ist. Wird von Eisenvitriol und NH_2 zu 2-Aminobenzaldehyd reducirt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanthranilsäure. Reducirt, in der Wärme, Gold- und Silberlösungen. Sehr schwache Base; das Platinsalz ist sehr leicht zersetzlich. Liefert mit $CaCl_2$ und $ZnCl_2$ in Wasser leicht lösliche Additionsprodukte. — $C_7H_5NO + HgCl_2$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Wird durch heifse Chlorkaliumlösung in die Komponenten gespalten.

Verbindung $C_{35}H_{27}N_5O_6$. *B.* Bei längerem Kochen von Anthranilcarbonsäure mit Eisessig (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 380). — Flocken. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus, durch Wasser, unverändert gefällt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 190° entsteht Anthranilsäure.

Amid $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Anthranilcarbonsäure mit Ammoniak (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 475). — Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 108°; destillirt unter schwacher Zersetzung gegen 300°. Reichlich löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in Aether, kaum löslich in Benzol. Wird von Natronlauge langsam, sehr leicht von Salzsäure verseift. Mit HNO_2 entsteht die Verbindung $C_7H_5N_3O$ (s. o-Diazobenzoësäure). Liefert, mit Ameisensäure, Formylaminobenzamid und Formyldiaminobenzamid. Verbindet sich direkt mit Oxaläther. SO_2Cl_2 erzeugt Dichlor-2-Aminobenzamid.

Verbindung mit Oxalsäuredimethylester $2C_7H_8N_2O + C_2O_4(CH_3)_2$. Feine, kurze Nädelchen. Schmelzp.: 80—90° (KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 231). Leicht löslich.

Verbindung mit Oxalsäurediäthylester $2C_7H_8N_2O + C_2O_4(C_2H_5)_2$. Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87—90° (KNAPE). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in Ligroïn. Unbeständig.

Methylamid $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH(CH_3)$. *B.* Aus Anthranilcarbonsäure und der alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 150). — Lange, dicke Prismen oder lange, dünne, perlmutterglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Benzol.

Aethylamid $C_9H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_2H_5$. Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 104—105° (FINGER, *J. pr.* [2] 37, 437).

Anilid $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Anthranilcarbonsäure mit Anilin auf 60° (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 476). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 126°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Aether, $CHCl_3$ und Aceton; schwer in Benzol.

Aethylenamid $C_{16}H_{18}N_4O_2 = C_2H_4(NH.CO.C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Aus Isatosäure mit wässerigem Aethylendiamin (FINGER, *J. pr.* [2] 48, 92). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol + Fuselöl). Schmelzp.: 245°.

Diazoderivat $C_{16}H_{12}N_6O_2 = C_2H_4(N\langle{}^{CO}_{N_2}\rangle C_6H_4)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 216° (FINGER).

Verbindung $C_8H_6N_2SO = C_6H_4\langle{}^{CO.NH}_{NH.CS}$. *B.* Aus Aminobenzamid und Thioharnstoff bei 180—200° (STEWART, *J. pr.* [2] 44, 416). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 280—281°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Verbindung $C_{11}H_{10}N_2SO = C_6H_4\langle{}^{CO.N.C_3H_5}_{NH.CS}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von o-Aminobenzamid und Allylsenföl, gelöst in Benzol (STEWART, *J. pr.* [2] 44, 415). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung, bei 198—199°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in Benzol fluorescirt blau.

o-Aminobenzoylaminoacetal $C_{13}H_{20}N_2O_3 = C_6H_4(NH_2).CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Nitrobenzoylaminoacetal, mit Zinkstaub uod Essigsäure (LÖB, *B.* 27, 3094). — Nadeln (aus Ligroïn + wenig Aether). Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Liefert, mit konc. HCl, o-Aminohippuraldehydanhydrid.

o-Aminohippuraldehydanhydrid $C_9H_8N_2O$. *B.* Man löst o-Aminobenzoylacetal in (6 Thle.) gekühlter Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), verdünnt bis zur Entfärbung mit Wasser, und erhitzt langsam bis zum Kochen (LÖB, *B.* 27, 3095). Man übersättigt mit NH_3. — Amorph. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 300°. Löslich in konc. HCl und Anilin, unlöslich in Alkohol u. s. w.

Anthraniloxyamid (2-Aminobenzhydroxamsäure) $C_7H_8N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.OH$. *B.* Aus Anthranilcarbonsäure und Hydroxylamin (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 20). $C_8H_5NO_3 + NH_3O = C_7H_8N_2O_2 + CO_2$. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

o-Aminobenzhydrazid $C_7H_9N_3O = NH_2.C_6H_4.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus Anthranilcarbonsäure mit Hydrazinsulfat (und Kalilauge) (FINGER, *J. pr.* [2] 48, 93). — Große, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°.

2-Aminobenzonitril $C_7H_6N_2 = NH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Aus dem Nitril der o-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist (BAERTHLEIN, *B.* 10, 1714). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Methylaminobenzoësäure $C_8H_9NO_2 = NH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben o-Nitrosomethylaminobenzamid, beim Erhitzen von o-Nitrosomethylaminobenzoësäureäthylester mit wässerigem NH_3 auf 140—150° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 449). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 179° (FORTMANN, *J. pr.* [2] 47, 400). — Das Acetylderivat schmilzt bei 192° (F.).

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(CH_3).C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Anthranilsäureäthylester mit (1 Mol.) CH_3J (und wenig Alkohol) auf 120° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 447). — Oel. Siedet gegen 270°.

2-Methylaminobenzamid $C_8H_{10}N_2O = NH(CH_3).C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus 1 Mol. 2-Aminobenzamid, 1 Mol. CH_3J und Alkohol, bei 100° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 152). Man zerlegt das gebildete Hydrojodid durch NH_3. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol; die verdünnten Lösungen fluoresciren blau.

Nitrosomethylaminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3 = CH_3.N(NO).C_6H_4.CO_2H$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 128° (FORTMANN, *J. pr.* [2] 47, 400).

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. Oel (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 448). Wässeriges NH_3 erzeugt bei 150° 2-Methylaminobenzoësäure und 2-Nitrosomethylaminobenzamid.

Nitrosomethylaminobenzamid $C_8H_9N_3O_2 = N(NO)(CH_3).C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus 2-Methylaminobenzamid mit HCl und $NaNO_2$ (FINGER, *J. pr.* [2] 37, 441). Entsteht, neben 2-Methylaminobenzoësäure, beim Erhitzen von o-Nitrosomethylaminobenzoësäureäthylester mit wässerigem NH_3 auf 140—150° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 449). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Uebergiesst man das Nitrosoderivat mit absol. Alkohol und leitet HCl, unter Abkühlen, hindurch, so erfolgt Spaltung in Methylaminobenzamid und HNO_2.

Dimethylaminobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei $^3/_4$stündigem Kochen von 10 g 2-Aminobenzoësäure mit 7 ccm Natronlauge (von 36°), 24 g CH_3J und 30 ccm Alkohol (von 95°) (LAUTH, *Bl.* [3] 9, 970). — Lange, prismatische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 175°. Sublimirt leicht, aber nicht unzersetzt. Löslich in

500 Thln. kaltem und in 250 Thln. kochendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen fluoresciren blau. Beim Erhitzen mit (1,5—2 Thln.) Chloranil auf 110° entsteht ein bronzegrüner Körper $C_{27}H_{29}N_3O_7$ (?).

Dimethylaminobenzamid $C_9H_{12}N_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus o-Aminobenzamid mit CH_3J bei 70° (Knape, *J. pr.* [2] 43, 225). — Nadeln. Schmelzp.: 139 bis 140°. — $(C_9H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Lanzettförmige Nadeln.

Trimethylaminobenzoësäurejodid $C_{10}H_{14}NO_2J = JN(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Wie bei Dimethylaminobenzoësäure (Lauth). — Lange Krystalle. Schmelzp.: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in Aether und Benzol. — $Na.C_{10}H_{13}NO_2J$. Löslich in 2,8 Thln. kochendem absol. Alkohol. — Die freie Trimethylaminobenzoësäure $OH.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H$ bildet kleine Prismen; löst sich sehr leicht in Alkohol und Wasser. Zieht CO_2 an. Zerfällt bei etwa 200° in CO_2, Dimethylanilin mit Holzgeist. — $Ag.C_{10}H_{14}NO_3$. Sehr unbeständige Krystalle.

o-Aethylaminobenzamid $C_9H_{12}N_2O = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO.NH_2$. Schmelzp.: 128 bis 129° (Finger, *J. pr.* [2] 37, 441).

Nitrosoderivat $C_9H_{11}N_3O_2 = N(NO)(C_2H_5).C_6H_4.CO.NH_2$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 110° (Finger).

Phenylanthranilsäure $C_{13}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man versetzt eine 20—25° warme Lösung von 10 g 3-Amino-6-Anilinobenzoësäurehydrochlorid in 100 ccm Alkohol (von 50%) und 10 ccm roher HCl mit 32 ccm einer 10procentigen $NaNO_2$-Lösung und giefst die erhaltene Diazolösung in eine Lösung von 40 g $SnCl_2$ in 60 ccm roher HCl (Graebe, Lagodzinski, *A.* 276, 43). — Dicke Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 181° (kor.). Zerfällt oberhalb ihres Schmelzpunktes in CO_2 und Diphenylamin. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Akridon $C_{13}H_9NO$.

Anilinobenzoësäure (?) $C_{13}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Phenylakridinmethylchlorid $C_{19}H_{13}N.CH_3Cl$ mit $KMnO_4$ (Claus, Nicolaysen, *B.* 18, 2709). Man fällt die filtrirte Lösung mit HCl. — Kleine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Blättchen, schwer löslich in Wasser.

2,4-Dinitrophenylaminobenzoësäure (**Dinitrodiphenylamin-o-Carbonsäure**) $C_{13}H_9N_3O_6 = C_6H_3(NO_2)_2[2,4].NH[1]C_6H_4.CO_2H[2]$. *B.* Beim Erwärmen von Anthranilsäure mit Chlor-2,4-Dinitrobenzol, Alkohol und überschüssigem NH_3 (Jourdan, *B.* 18, 1448). — Feine, orangegelbe, verfilzte Nädelchen (aus essigsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 262 bis 264°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroïn; kaum löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Wird von Sn + HCl zu Diaminohydroakridinketon $C_{13}H_{11}NO$ (s. Basen $C_nH_{2n-15}N$) reducirt. — Die Salze sind meist schwer oder unlöslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Dunkelzinnoberrother, krystallinischer Niederschlag.

4-Chlor-2,6-Dinitrophenylaminobenzoësäure $C_{13}H_8ClN_3O_6 = C_6H_2Cl[4](NO_2)_2[2,6].NH[1].C_6H_4.CO_2H[2]$. *B.* Aus Anthranilsäure, 1,4-Dichlor-2,6-Dinitrobenzol, Alkohol und so viel NH_3, als zur Neutralisation erforderlich (Jourdan, *B.* 18, 1454). — Kleine, dicke, rubinrothe Prismen mit grünlichem Flächenschimmer (aus Eisessig). Schmelzp.: 254—256°. Unlöslich in Wasser; mäfsig löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Chlordiaminophenylaminobenzoësäure $C_{13}H_{12}ClN_3O_2 = C_6H_2Cl[4](NH_2)_2[2,6].NH[1].C_6H_4.CO_2H[2]$. *B.* Beim Behandeln von Chlordinitrophenylaminobenzoësäure mit Sn und HCl (Jourdan, *B.* 18, 1455). — Kleine Nadeln. Erweicht gegen 235° und schmilzt bei 245° unter starker Gasentwickelung. Schwer löslich in heifsem Wasser, Aether und in heifsem Alkohol; kaum löslich in Benzol und Ligroïn. Wird, in salzsaurer Lösung, durch Eisenchlorid braunviolett gefärbt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entweicht CO_2.

Tolylanthranilsäuren $C_{14}H_{13}NO_2 = NH.(C_6H_4.CH_3).C_6H_4.CO_2H$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Man versetzt bei 20° 1 g 5-Amino-o-Tolylanthranilsäurehydrochlorid, gelöst in 10 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser und 0,5 ccm konc. HCl mit der konc. Lösung von 0,26 g $NaNO_2$ und trägt die Lösung in 100 g $SnCl_2$, gelöst in 150 ccm roher Salzsäure ein (Locher, *A.* 279, 277). — Schmelzp.: 197°. Ziemlich löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht 4-Methylakridon $C_7H_{11}NO$. — $Ag.C_{14}H_{12}NO_2$. Weifse Fällung.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Aus Amino-p-Tolylanthranilsäure, durch Austausch von NH_2 gegen H (Kahn, *A.* 279, 272). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191,5° (kor.). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht 2-Methylakridon $C_{14}H_{12}NO$. — $Ba(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. Schwer löslich in Wasser.

1¹,3¹-4¹-Xylylanthranilsäure $C_{15}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-1,3-4-Xylylanthranilsäure durch Austausch von NH_2 gegen H (Kaufmann, *A.*

279, 284). — Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht 2,4-Dimethylakridon. — Ag. $C_{15}H_{14}NO_2$.

Benzylaminobenzoësäure $C_{14}H_{13}NO_2 = NH(CH_2.C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Benzoësäure und Benzylformylaminobenzoësäure, beim Erwärmen einer verdünnten, wässerigen Lösung von Chinolinbenzylchlorid $C_9H_7N.C_7H_7Cl$ mit Chamäleonlösung (CLAUS, GLYCKHERR, *B.* 16, 1285). — Feine, lange Nadeln oder dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. — Das salzsaure Salz krystallisirt in grofsen Tafeln. Schmelzp.: 104 bis 106°. — $(C_{14}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallisirt (aus Alkohol) in orangegelben Täfelchen. Schmelzp.: 158°.

Methylsulfon-o-Aminobenzamid $C_8H_{10}N_2SO_3 = NH(SO_2.CH_3).C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus o-Aminobenzamid und $CH_3.SO_2Cl$ (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 430). — Sehr dünne Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 156—157°.

Formylanthranilsäure $C_{16}H_{16}N_2O_7 = [NH(CHO).C_6H_4.CO_2H]_2 + H_2O$ (?). *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{31}H_{20}N_4O_6$, bei mehrstündigem Kochen gleicher Gewichtstheile Anthranilcarbonsäure $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N.CO_2H}$ und Ameisensäure (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 23). Man verjagt die überschüssige Ameisensäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit Aether aus. Hierbei geht Formylanthranilsäure in Lösung, während die Verbindung $C_{31}H_{20}N_4O_6$ ungelöst bleibt. Entsteht auch beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Ameisensäure (M., B.). — Haarfeine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 168°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol. Löst sich leicht in HCl; beim Verdunsten der Lösung entstehen Ameisensäure und salzsaure Anthranilsäure. Aehnlich, aber viel langsamer, wirkt kochendes Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° erfolgt Spaltung in Ameisensäure, CO_2 und Anilin. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes entsteht Phen-α-Oxymiazin $C_8H_6N_2O$.

Verbindung $C_{31}H_{20}N_4O_6$. *B.* Siehe Formylanthranilsäure (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 25). Den in Aether unlöslichen Antheil des Einwirkungsproduktes von Ameisensäure auf Anthranilcarbonsäure löst man in wenig koncentrirter warmer Salzsäure, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3330 Thln. Wasser und bei 19° in 920 Thln. absol. Alkohol. Kaum löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bildet mit HCl eine Verbindung, die schon durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° entstehen CO_2, Ameisensäure, Anthranilsäure und Anilin. PCl_5 erzeugt ein nicht flüchtiges **Chlorid**, aus welchem (durch Methylalkohol) das **Derivat** $C_{16}H_{16}N_2O_5$ entsteht. Dasselbe krystallisirt (aus Holzgeist) in kleinen Nadeln und schmilzt bei 210°. Ebenso liefert das Chlorid (mit Aethylalkohol) das in Nadeln krystallisirende **Derivat** $C_{17}H_{16}N_2O_5$ vom Schmelzp.: 170°. Aus diesem Derivate werden, durch HCl bei 120°, C_2H_5Cl und Anthranilsäure abgespalten (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 28). Beim Schütteln von Anthranilcarbonsäure mit Chlorkalk und $CHCl_3$ entsteht **Isoanthranilcarbonsäure** (M., B.). Dieselbe bildet kleine Nadeln, schmilzt bei 240° und löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Benzol. Sie ist unlöslich in Ligroïn. Mit NH_3 liefert sie kein Anthranilamid.

Formylaminobenzamid $C_8H_8N_2O_2 = NH(CHO).C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Vermischen von (1 Mol.) o-Aminobenzamid mit ($1^1/_2$ Mol.) Ameisensäure (von 95%) (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 31, 125; KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 213). — Glänzende, rhomboëdrische Krystalle oder Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr leicht in Aceton, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht, beim Erhitzen (über 170°) oder beim Kochen mit Wasser oder Natron, in 4-Oxychinazolin über.

Formylaminobenzmethylamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(CHO).C_6H_4.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus $o-NH_2.C_6H_4.CO.NH.CH_3$ und Ameisensäure (KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 222). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 111—112°. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in warmem Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht bei 190—200° allmählich in γ-Methyl-δ-Oxychinazolin über.

Formylmethylaminobenzamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.C_6H_4.N(CH_3).CHO$. *B.* Aus $NH(CH_3).C_6H_4.CO.NH_2$ und Ameisensäure bei 100° (KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 226). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

Formyldi-o-Aminobenzamid $C_{15}H_{16}N_4O_3 = (NH_2.CO.C_6H_4.NH)_2.CH.OH$. *B.* Aus (1 Mol.) o-Aminobenzamid mit (1 Mol.) Ameisensäure (von 95%) (KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 217). — Dünne, quadratische Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, schwer in kaltem $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Natron entsteht δ-Oxychinazolin. Mit CH_3J, KOH und Holzgeist entstehen o-Aminobenzamid und γ-Methyl-δ-Oxychinazolin.

Benzylformylaminobenzoësäure $C_{15}H_{13}NO_3 = N(CH_2.C_6H_5).(CHO).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Benzoësäure und Benzylaminobenzoësäure, bei der Oxydation von Chinolinbenzylchlorid mit $KMnO_4$ (CLAUS, GLYCKHERR, *B.* 16, 1285). — Feine Nadeln (aus Wasser); grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, reichlich in kochendem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali leicht zerlegt in Ameisensäure und Benzylaminobenzoësäure.

Acetyl-o-Aminobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$ *B.* Bei der Oxydation von o-Acettoluid (BEDSON, *Soc.* 37, 752), Methylketol $C_9H_8N_2$ (JACKSON, *B.* 14, 885) oder Chinaldin $C_{10}H_9N$ (DÖBNER, MILLER, *B.* 15, 3077) mit $KMnO_4$. Aus o-Aminobenzoësäure und Essigsäureanhydrid (JACKSON). Bei der Oxydation von Acetylpseudoisatin mit CrO_3 und Eisessig (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 31). — *D.* Man oxydirt o-Acettoluid mit einer Lösung von (2 Mol.) $KMnO_4$ (10 g im Liter haltend), unter Zusatz von etwas Essigsäure. Die filtrirte Lösung wird mit HCl gefällt (BEDSON) — Lange, flache, rhombische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 185° (D., M.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 263. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Benzol, Aether, in heifsem Alkohol und Eisessig. Wird von Salzsäure leicht gespalten. Mit PCl_5 entstehen die Chloride der Mono- und Dichloracetylaminobenzoësäure. Liefert kein Platindoppelsalz. — Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 101. — $Pb(C_9H_8NO_3)_2$. Flockiger Niederschlag. — Ag.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus o-Aminobenzoësäureäthylester und Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 145). — Perlmutterglänzende Nadeln oder durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61—62°. Wird von alkoholischem NH_3 bei 150° nicht verändert, mit wässerigem NH_3 entsteht aber 2-Methyl-4-Oxychinazolin $C_9H_8N_2O$.

Amid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus 1 Mol. Essigsäureanhydrid und 2 Mol. o-Aminobenzamid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 31, 124; 36, 142). — Dicke, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in kochendem Wasser. Geht, durch langes Kochen mit Wasser oder durch Lösen in warmen Alkalien, in 2-Methyl-4-Oxychinazolin über, ebenso bei längerem Schmelzen.

Methylamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_3O)C_6H_4.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus o-Aminobenzmethylamid $NH_2.C_6H_4.CO.NH(CH_3)$ und Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 151). — Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Anilid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus o-Aminobenzanilid und Essigsäureanhydrid (KÖRNER, *J. pr.* [2] 36, 163). — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 167—168°. Unlöslich in Wasser und Aether. 1 Thl. löst sich in 45 Thln. siedenden Alkohols.

Methylacetaminobenzamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = N(CH_3, C_2H_3O).C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus o-Methylaminobenzamid $NH(CH_3).C_6H_4.CO.NH_2$ und (½ Mol.) Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 153). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Aether.

Diacetyl-o-Aminobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_4 = N(C_2H_3O)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Aminobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (BEDSON). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 220°. — $Ag.C_{11}H_{10}NO_4$. Käsiger Niederschlag.

Chloracetyl-o-Aminobenzoësäure $C_9H_8ClNO_3 = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Acetyl-o-Aminobenzoësäure und PCl_5 (JACKSON, *B.* 14, 888). — Warzen.

Dichloracetyl-o-Aminobenzoësäure $C_9H_7Cl_2NO_3 = CHCl_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Acetyl-o-Aminobenzoësäure und (2 Mol.) PCl_5 und Behandeln des Produktes mit Wasser (JACKSON). — Gelbliche Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt gegen 173°. Salzsäure spaltet erst bei 160° o-Aminobenzoësäure ab. — $Ag.C_9H_6Cl_2NO_3$. Käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Propionylaminobenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_3H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Propion-o-Toluid $C_7H_7.NH.C_3H_5O$ mit $KMnO_4$ (PICTET, DUPARC, *B.* 20, 3421). Bei der Oxydation von Py2-Aethylchinolin mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (MILLER, HENLE, *B.* 24, 1910). — Ag.Ā. Kleine Nadeln. — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 117°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Anthranilcarbonsäure (Isatosäure) $C_8H_5NO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop N.CO_2H}$ oder $C_6H_4\langle{CO.O \atop NH.CO}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Anthranil mit überschüssigem Chlorameisensäureester auf 140° (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2227). Bei der Oxydation von Isatin

durch Chromsäure (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 499). Aus (1 Thl.) Anthranilsäure oder o-Carboxäthylanthranilsäure $CO_2H.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$ und (3 Thln.) Chlorameisensäureäthylester, in der Siedehitze (NIEMENTOWSKI, ROZAŃSKI, *B.* 22, 1673). — *D.* Man giefst in sechs Portionen die Lösung von 200 g CrO_3 in 600 g Eisessig in ein Gemisch aus 100 g Isatin und 600 g Eisessig, unter stetem Kühlen. Das Gemenge bleibt 12 Stunden lang in kaltem Wasser stehen und wird dann einige Stunden lang bei 40—50° und dann ebenso lange bei 60° gehalten. Nun giefst man das Ganze in 500 ccm stark verdünnte Schwefelsäure und krystallisirt den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag aus Aceton um (KOLBE). Die erhaltene Säure ist gelb; durch Behandeln mit Eisessig und CrO_3 (oder $KMnO_4$ oder Zinkstaub) wird sie farblos (E. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 485; SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 385). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 230°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln,. Löst sich in 23 Thln. heifsem Aceton (KOLBE). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in CO_2 und Anthranilsäure. Rascher erfolgt diese Spaltung durch Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure. Beim Behandeln mit Alkohol und HCl entsteht sofort Anthranilsäureäthylester. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° entstehen Anthranilsäureester und Carboxylanthranilsäureester $C_8H_6NO_4.C_2H_5$ (s. u.). Bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht die Verbindung $C_{35}H_{27}N_5O_6$ (S. 1246); mit Essigsäureanhydrid wird Acetylanthranilsäure erhalten. Ammoniak erzeugt Anthranilsäureamid; Anilin erzeugt Anilinanthranilsäureanilid. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Nitroanthranilcarbonsäure. Mit salpetriger Säure entsteht 5-Nitrosalicylsäure. Mit PCl_5 entstehen: $COCl_2$, CO_2 u. s. w. (E. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 486). Löst sich in kalter, einprocentiger Natronlauge mit blauer Fluorescenz; die Fluorescenz verschwindet bald, und die Lösung hält dann Anthranilsäure. Mit alkoholischem Kali (und $CHCl_3$) entsteht Anthranilsäureäthylester. Hydroxylamin bewirkt Spaltung in CO_2 und o-Aminobenzhydroxamsäure. Mit Phenol entsteht Anthranilsäurephenylester. Beim Erwärmen mit Ameisensäure werden die Körper $C_{16}H_{16}N_2O_7$ und $C_{31}H_{20}N_4O_6$ (s. S. 1249). gebildet. Mit Phenylhydrazin entstehen CO_2 und o-Aminobenzoylphenylhydrazin.

Carboxylanthranilsäure $C_8H_7NO_4$. **Methylester** $C_9H_9NO_4 = CO_2H.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3 = CH_3O.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Anthranilsäuremethylester, beim Erhitzen von 1 Thl. Anthranilcarbonsäure mit 3 Thln. Holzgeist auf 130° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 374). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung von Anthranilsäureester).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = CO_2H.NH.C_6H_4CO_2.C_2H_5$ (?). *B.* Aus Anthranilcarbonsäure und Aethylalkohol bei 140° (SCHMIDT). Entsteht auch durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Anthranilsäure und Chlorameisensäureester (NIEMENTOWSKI, ROZAŃSKI, *B.* 22, 1674). — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Löst sich leicht in verd. NH_3 und wird daraus durch Säuren gefällt. Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt in CO_2, C_2H_5Cl und Anthranilsäure. Liefert, mit Chlorameisensäureester, Isatosäure. — $Ag.C_{10}H_{10}NO_4$. Lange Prismen (aus heifsem Wasser).

Carboxäthyl-o-Aminobenzamid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH_2.CO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von o-Aminobenzamid mit Chlorameisensäureester (ABT, *J. pr.* [2] 39, 142). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152 bis 153°. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Benzoylenharnstoff $C_8H_6N_2O_2$ und Alkohol.

o-Phenylureïdobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von o-aminobenzoësaurem Natron mit Phenylcarbonimid (PAAL, *B.* 27, 978). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 181°. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Behandeln mit HCl und Alkohol oder beim Abdampfen mit NH_3 entsteht 3-Phenyl-2,4-Diketotetrahydrochinazolin $C_{14}H_{10}N_2O_2$. — $Ag.C_{14}H_{11}N_2O_3$. Niederschlag.

o-Aminobenzoyldiphenylharnstoff $C_{20}H_{17}N_3O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5) = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).C_7H_6O$ (?). *B.* Beim Vermischen von Anthranilsäure mit Phenylcarbonimid (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 292). $NH_2.C_6H_4.CO_2H + 2C_6H_5.N.CO = C_{20}H_{17}N_3O_2 + CO_2$. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°.

o-Uraminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer o-Aminobenzoësäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 371). Entsteht nicht wie die p- oder m-Säure beim Schmelzen von o-Aminobenzoësäure mit Harnstoff (s. Benzoylenharnstoff). — Giebt, beim Nitriren, nur eine dünne Dinitrouraminobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1730). Dieselbe zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, NH_3 und 5-Nitro-2-Aminobenzoësäure.

Aethoxylmethenyldianthranilsäure $C_{17}H_{16}N_2O_5 = \begin{matrix} CO_2H.C_6H_4.NH \\ CO_2H.C_6H_4.N \end{matrix} \!\!> C.OC_2H_5$. *B.*

Beim Vermischen von 6 g salzsaurer 2-Aminobenzoësäure mit 4 g Iminokohlensäurediäthylester (SANDMEYER, *B.* 19, 2656). $2NH_2.C_6H_4.CO_2H.HCl + NH:C(OC_2H_5)_2 = C_{17}H_{16}N_2O_5 + NH_4Cl + C_2H_5.OH + HCl$. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 223°. Kaum löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Eisessig und in heifsem Alkohol. Unlöslich in HCl, leicht löslich in NH_3. — $Ag.C_{17}H_{15}N_2O_5$ (bei 120°).

Phenylglycin-o-Carbonsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von (25 g) Anthranilsäure mit (20,6 g) Chloressigsäure, (32,8 g) Na_2CO_3 und (1 l) Wasser (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 728). Man säuert die Lösung mit HCl an. — Sandiges Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 207°. Löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und Eisessig. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Schmelzen mit Kali und Behandeln des Produktes mit Wasser bei Luftzutritt entsteht Indigo. — $K.C_9H_8NO_4$. Mikroskopische Blättchen (aus verdünntem Weingeist). — $Ca.C_9H_7NO_4$ (bei 100°. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln.

Monoäthylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8NO_4.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Phenylglycincarbonsäure (MAUTHNER, SUIDA). — Krystallinisch, leicht löslich in $CHCl_3$ und daraus durch Ligroïn fällbar.

Anilinoessigsäurecarbonsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Siehe Anilinoessigsäureaniliddicarbonsäure (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* 27, 3254). Aus Anthranilsäure und Monochloressigsäure (H., R.). — Prismen. Schmelzp.: 207°.

Anilinoessigsäureanilid-Dicarbonsäure $C_{16}H_{14}N_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Anilinoessigsäurecarbonsäure, aus (1 Mol.) Glyoxalnatriumbisulfit und (1½ Mol.) Anthranilsäure (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* 27, 3253). Man trennt die Säuren durch heifses Wasser. — Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°. Unlöslich in Wasser.

o-Aminobenzoësäure und Brenztraubensäure (BÖTTINGER, *A.* 188, 340). Beim Zusammenschmelzen beider Körper tritt eine sehr heftige Reaktion ein unter Entwickelung von CO_2. Man erhält eine gelbe pulverige Säure $C_{10}H_9NO_4$ (?), die sich nicht in Wasser oder Aether löst. Bei 135° verliert sie Kohlensäure. — Das Baryumsalz entspricht der Formel $Ba.C_{10}H_7NO_4$.

Acetylacetaminobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_4 = CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Anthranilsäure mit (1 Mol.) Acetessigsäureäthylester (PELLIZZARI, *G.* 21, 345). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Nadeln. Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Aether.

Verbindung $C_{22}H_{16}N_2O_5$. *B.* Bei 40 stündigem Erhitzen auf etwa 130° von 5 Thln. Anthranilsäure mit 7 Thln. Acetessigester (NIEMENTOWSKI, *B.* 27, 1399). — Feine Nadeln (aus Amylalkohol). Schmilzt bei 335° unter Schwärzung. Unlöslich. Wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert. — $Na_2.C_{22}H_{14}N_2O_5 + 9H_2O$.

Verbindung $C_{26}H_{24}N_2O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Aethylacetessigester (NIEMENTOWSKI, *B.* 27, 1402). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 286°. Löslich in Alkalien, Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Wasser.

Oxalylaminobenzoësäure (**Oxalylanthranilsäure**, **Kynursäure**) $C_9H_7NO_5 + H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CO_2H + H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(OH)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Isatin, bei der Oxydation von Carbostyril mit alkalischer Chamäleonlösung (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 332). Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung von Acetyltetrahydrochinolin (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 734), von Kynurin oder von Kynurensäure (KRETSCHY, *M.* 4, 157). Beim Erhitzen von 1 Thl. trockener Oxalsäure mit 1 Thl. o-Aminobenzoësäure auf 115—135° und zuletzt vorübergehend auf 145—150° (KRETSCHY, *M.* 5, 30). Bei der Oxydation von Py 4-Bromchinolin durch $KMnO_4$ (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* 19, 2767). — *D.* Man erhitzt gleiche Theile entwässerter Oxalsäure und Anthranilsäure auf 115—130° und zuletzt vorübergehend auf 150°. Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, löst es dann in NH_3 und fällt mit HCl. Die gefällte Säure wird in Aether gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und dann theilweise abdestillirt. Die rückständige Lösung giefst man in wenig laues Wasser, wäscht die gefällte Säure mit kaltem Wasser, presst sie ab, trocknet sie an der Luft und reinigt sie nochmals durch Lösen in Aether und Fällen mit Wasser (KRETSCHY, *M.* 5, 21). — Nadeln (aus Aether). Ist bei 100° wasserfrei und schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter völliger Zersetzung bei 188—189° (K.). Ist bei 100° beständig. 1 Thl. löst sich bei 10° in 890 Thln. Wasser. Beträchtlich löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Aether. Eisenchlorid färbt die verdünnte, wässerige Lösung karmin-

roth und bewirkt in der gesättigten Lösung einen Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, zum Theil auch schon beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Anthranilsäure. Beim Glühen mit Kalk entweicht Anilin.

Salze: KRETSCHY, *M.* 5, 22. — $(NH_4)_2.C_9H_5NO_5$. Mikroskopische Nadeln. — $K.C_9H_6NO_5 + {}^1/_2 H_2O$. Amorph. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_9H_5NO_5 + 2{}^1/_2 H_2O$ (charakteristisch). Scheidet sich, beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$, in glänzenden Körnern ab. — $Ba(C_9H_6NO_5)_2 + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Wird erhalten durch Fällen des sauren Kaliumsalzes mit $BaCl_2$. — $Ba.C_9H_5NO + H_2O_5$. Pulveriger Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Wird durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ bereitet. — $2Cu.C_9H_5NO_3 + CuO + 4H_2O$. Blass blaugrüner, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Vermischen des neutralen Ammoniaksalzes mit Kupferacetat, in der Kälte. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $Ag_2.C_9H_5NO_5$. Dicker, gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (K., *M.* 4, 157). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Monoäthylester $C_{11}H_{11}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Indoxylsäureester $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(OH).CO_2.C_2H_5$ mit Chromsäuregemisch (BAEYER, *B.* 15, 778). Entsteht, neben Oxaniliddiorthocarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_6$, beim Erhitzen von (2 Mol.) Anthranilsäure mit (1 Mol.) Diäthyloxalat auf 140—150° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9. 743). — *D.* Eine Lösung von 1 Thl. Indoxylsäureester in 30 Thln. sehr verdünnter Natronlauge wird in eine auf 85° erwärmte und mit einem Ueberschuss von verdünnter H_2SO_4 versetzte Lösung von $2{}^1/_2$ Thln. $K_2Cr_2O_4$ in 20 Thln. Wasser gegossen. Sowie die Abscheidung farbloser Nadeln beginnt, wird abgekühlt. Die ausgeschiedenen Nadeln krystallisirt man aus Alkohol um (B.). — Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Alkohol, Oxalsäure und Anthranilsäure.

Aethyloxalyl-o-Aminobenzamid $C_{11}H_{12}N_2O_3 = NH_2.CO.C_6H_4.NH.C_2O_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{55}H_{58}NO_2$ (s. u.), aus o-Aminobenzamid und Oxaläther bei 170° (KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 228). Man löst die Schmelze in heifsem Alkohol und trennt die beim Erkalten herausfallenden Krystalle mechanisch von einander. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°.

Körper $C_{55}H_{58}NO_2$. *B.* Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Aethyloxalyl-o-Aminobenzamids (KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 228). — Nadeln. Schmelzpunkt: 140—141°.

Oxaniliddiorthocarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_6 = CO_2H.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Oxal-o-Toluid durch $KMnO_4$ (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 741). Entsteht, neben Aethyloxalylanthranilsäure, beim Erhitzen auf 140 bis 150° von (2 Mol.) Anthranilsäure mit (1 Mol.) Diäthyloxalat oder Oxalsäure (M., S.). Man entfernt die Aethyloxalylanthranilsäure durch Wasser. — Amorph. — $Cu.C_{16}H_{10}N_2O_6 + CuO$. Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Benzolsulfon-o-Aminobenzoësäure $C_{13}H_{11}NSO_4 = NH.(SO_2.C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$.

Aethylester $C_{15}H_{15}NSO_4 = NH(SO_2.C_6H_5).C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus o-Aminobenzoësäureäthylester und $C_6H_5.SO_2Cl$, gelöst in Aether (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 419). Man verdampft den Aether und erhitzt den Rückstand auf 130°. — Quadratische Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 92,5°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

Amid $C_{13}H_{12}N_2SO_3 = NH_2.CO.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus o-Aminobenzamid und $C_6H_5.SO_2Cl$ (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 417). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 166—167°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser und in Benzol, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. — $Ag.C_{13}H_{11}N_2SO_3$. Niederschlag.

Methylamid $C_{14}H_{14}N_2SO_3 = NH(SO_2.C_6H_5).C_6H_4.CO.NH.CH_3$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114° (FRANKE). Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in heifsem Benzol, Alkohol und Aether.

Anilid $C_{19}H_{16}N_2SO_3 = NH(SO_2.C_6H_5).C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 144—144,5° (FRANKE).

Anhydrobenzolsulfon-o-Aminobenzamid $C_{13}H_{10}N_2SO_2$. *B.* Aus Benzolsulfon-o-Aminobenzamid, beim Erhitzen für sich auf 210° oder mit PCl_5 auf 175° oder beim Fällen seiner Lösung in Kali mit HCl (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 421). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwerer in Wasser, Aether und $CHCl_3$. — $Ag.C_{13}H_9N_2SO_2$. Käsiger Niederschlag.

Benzolsulfon-o-Methylaminobenzamid $C_{14}H_{14}N_2SO_3 = NH_2.CO.C_6H_4.N(CH_3).SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus o-Methylaminobenzamid und $C_6H_5.SO_2Cl$ (FRANKE). — Rhombische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol.

Benzoyl-o-Aminobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminobenzoësäure und Benzoylchlorid; durch Oxydation von Benzoyl-o-Toluid mit einer schwach alkalischen Chamäleonlösung (BRÜCKNER, *A.* 205, 130). Beim Behandeln von Py-2-Phenylchinolin mit $KMnO_4$, in saurer Lösung (DÖBNER, MILLER, *B.* 19, 1196). Bei der Oxydation einer siedenden Lösung von N-Benzoyltetrahydrochinaldin mit $KMnO_4$ (WALTER, *B.* 25, 1263). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (WALTER; BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* 26, 1304). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_{14}H_{10}NO_3 + 4H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln; schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ und $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ ähneln dem Magnesiumsalz. — $Ag.\bar{A}$. Fast unlöslich in Wasser (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2229).

Benzoylanthranil $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop N(C_7H_5O)}\rangle$. *B.* Aus Anthranil und Benzoylchlorid (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2229). Aus Anthranilcarbonsäure und Benzoylchlorid bei 210° (E. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 486; 33, 19). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 122—123°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge; löst sich beim Erwärmen darin unter Bildung von Benzoylanthranilsäure.

o-Benzoylaminobenzamid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Man übergiefst o-Aminobenzamid mit wasserfreiem Aether und giefst allmählich (1 Mol.) Benzoylchlorid, gelöst in absol. Aether, hinzu (KÖRNER, *J. pr.* [2] 36, 155). Man verjagt den Aether, kocht den Rückstand mit (8—10 Thln.) Wasser, digerirt das Ungelöste mit einer stark verd. Sodalösung und krystallisirt es aus absol. Alkohol um. — Lange, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 218—219°. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 50%) lösen bei Siedehitze 1 Thl. Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt, unter Abspaltung von Benzoësäure. Löst sich in kochender Kalilauge, dabei in das Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O$ übergehend.

Anhydrid, β-Phenyl-δ-Oxychinazolin $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{CO.N \atop NH.\ddot{C}.C_6H_5}\rangle$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von Benzoylaminobenzamid auf 250—260° (KÖRNER). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 233—234°. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei Siedehitze 2 Thle. Löslich in Alkalien; schwer löslich in konc. HCl. — $(C_{14}H_{10}.N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, ziegelrothe Nadeln.

Benzoylaminobenzmethylamid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO.NH(CH_3)$. *B.* Aus o-Aminobenzmethylamid und Benzoylchlorid, in Gegenwart von absol. Aether (KÖRNER, *J. pr.* [2] 36, 159). — Grofse, durchsichtige Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelzpunkt: 181°. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei Siedehitze 10 Thle.

n-Methylphenyloxychinazolin $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_4\langle{CO.N(CH_3) \atop N:\dot{C}.C_6H_5}\rangle$. *B.* Beim Erhitzen des Methylamids $C_{15}H_{14}N_2O_2$ auf 230—250° (KÖRNER). Beim Erhitzen des Anhydrids $C_{14}H_{10}N_2O$ (s. o.) erst mit alkoholischem Kali auf 110° und dann mit CH_3J auf 120°; aus o-Benzoylaminobenzamid, alkoholischem Kali und CH_3J bei 110° (K.). — Schmelzp.: 130—131°. Grofse, dünne Lamellen (aus Wasser).

Formylphenacylanthranilsäure $C_{16}H_{13}NO_4 = CO_2H.C_6H_4.N(CHO).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben viel Benzoësäure und Chinolin, beim allmählichen Eintragen von 16 g $KMnO_4$ (gelöst in 600 g H_2O) in eine Lösung von 10 g Chinolinphenacylbromid $C_9H_7N(CH_2.CO.C_6H_5)Br$ in 1200 g Wasser (BAMBERGER, *B.* 20, 3342). Nach 12 Stunden filtrirt man, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser und verdampft Filtrat und Waschwasser auf 1/2 l. — Silberweifse, atlasglänzende Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 184°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wird Ameisensäure abgespalten.

o-Aminobenzoësäure und Cyan. Beim Einleiten von Cyangas in eine wässerige Lösung von o-Aminobenzoësäure entsteht Dicyanaminobenzol. $C_7H_7NO_2 + 2CN = C_9H_5N_3O + H_2O$. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung der Aminosäure erhält man Aethoxylcyanaminobenzoyl. $C_7H_7NO_2 + 2CN + C_2H_5(OH) = C_{10}H_{10}N_2O_2 + CNH + H_2O$.

Dicyanaminobenzoyl $C_9H_5N_3O = C_6H_4\langle{NH.C.CN \atop CO.\ddot{N}}\rangle$. *B.* Man leitet Cyan in eine kalte, koncentrirte, wässerige Lösung von o-Aminobenzoësäure und krystallisirt den nach einiger Zeit entstehenden Niederschlag aus Alkohol um (GRIESS, *B.* 11, 1986). — Kleine, gelbliche Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem und in heifsem Wasser. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung. Reagirt sauer, verbindet sich

mit Basen. Wird von Mineralsäuren nicht verändert. Wandelt sich, beim Erhitzen mit koncentrirtem Ammoniak, im Rohr, in Carboxamidocyanaminobenzoyl $C_9H_7N_3O_2$ um. Liefert ebenso mit $(NH_4)_2S$ die Verbindung $C_9H_7N_3SO$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, in NH_3 und Carboxylcyanaminobenzoyl $C_9H_6N_2O_3$. Verbindet sich direkt mit Methylamin zu Methylaminocarbimidcyanaminobenzoyl $C_{10}H_{10}N_4O$. Verbindet sich mit (1 Mol.) p-Phenylendiamin und mit m-Aminobenzoësäure, unter Ausscheidung von CNH.

Carboxamidocyanaminobenzoyl $C_9H_7N_3O_2 = C_6H_4\langle{NH.C.CO.NH_2 \atop CO.\dot{N}}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dicyanaminobenzoyl mit koncentrirtem Ammoniak, im Rohr (Griess, *B.* 18, 2417). $C_9H_5N_3O + H_2O = C_9H_7N_3O_2$. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Reagirt stark sauer.

Carbothiamidocyanaminobenzoyl $C_9H_7N_3SO = C_6H_4\langle{NH.C.CS.NH_2 \atop CO.\dot{N}}$. *B.* Bei viertägigem Stehen von Dicyanaminobenzoyl mit wässerigem Schwefelammonium (Griess, *B.* 18, 2418). — Kanariengelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter NH_3, in Carboxaminocyanaminobenzoyl und H_2S.

Carboxylcyanamidobenzoyl $C_9H_6N_2O_3 + {}^1/_2H_2O = C_6H_4\langle{NH.C.CO_2H \atop CO.\dot{N}}$. *B.* Beim Erhitzen von Dicyanaminobenzoyl mit Barytwasser (Griess, *B.* 18, 2418). $C_9H_5N_3O + 2H_2O = C_9H_6N_2O_3 + NH_3$. — Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 115°. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren oder Wasser und ebenso bei der trockenen Destillation, in CO_2 und Anhydroformyl-o-Aminobenzamid $C_8H_6N_2O$. — Zweibasische Säure. — $Ba.C_9H_4N_2O_3 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird erst bei 205° wasserfrei.

Methylamidocarbimidcyanaminobenzoyl $C_{10}H_{10}N_4O = C_6H_4\langle{NH.C.C(NH).NH(CH_3) \atop CO.\dot{N}}$. *B.* Bei 12stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Dicyanaminobenzoyl mit 3 Thln. wässeriger Methylaminlösung (von 33 %) (Griess, *B.* 18, 2420). $C_9H_5N_3O + NH_2.CH_3 = C_{10}H_{10}N_4O$. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in Carboxamidocyanaminobenzoyl und Methylamin. — $C_{10}H_{10}N_4O.HCl$. Sechsseitige Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Carboxylphenylbenzglykocyamidin $C_{15}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4\langle{NH.C.NH.C_6H_4.CO_2H \atop CO.\dot{N}}$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Dicyanaminobenzoyl mit 2 Thln. m-Aminobenzoësäure und viel Wasser (Griess, *B.* 18, 2420). $C_9H_5N_3O + NH_2.C_6H_4.CO_2H = C_{15}H_{11}N_3O_3 + CNH$. — Sehr kleine Nadeln oder Blättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien. — $Ba(C_{15}H_{10}N_3O_3)_2 + 10H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Aethoxylcyanaminobenzoyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{NH.C.OC_2H_5 \atop CO.\dot{N}}$. *B.* Eine mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung von o-Aminobenzoësäure bleibt 8 Tage lang stehen und wird dann bei gelinder Wärme verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit verdünntem Ammoniakcarbonat und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um (Griess, *B.* 2, 415). — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Alkohol und Benzoylenharnstoff $C_7H_6N_2O_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak', im Rohr auf 100°, tritt Spaltung in Alkohol und o-Benzkreatinin $C_8H_7N_3O$ ein.

o-Benzglykocyamidin (**Benzoylenguanidin**) $C_8H_7N_3O = C_6H_4\langle{NH.C:NH \atop CO.\dot{N}H}$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Aethoxylcyanaminobenzoyl mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (Griess). Durch Zusammenbringen von Anthranilsäure mit Cyanamid (Griess, *B.* 13, 977). — Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Einsäurige Base. — Das charakteristische salpetersaure Salz krystallisirt in schmalen Blättchen und löst sich nicht in Wasser oder Alkohol. $(C_8H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$.

α-**Methyl-o-Benzglykocyamidin** (*α*-**o-Benzkreatinin**) $C_9H_9N_3O = C_6H_4\langle{N(CH_3).C:NH \atop CO \quad \dot{N}H}$. *B.* Durch mehrtägiges Zusammenstehen einer stark alka-

lischen Lösung von o-Benzglykocyamidin mit Methyljodid und Holzgeist (GRIESS, *B.* 13, 978). — Nadeln. Reagirt neutral. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, sehr schwer in Aether, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien nicht angegriffen. — $C_9H_9N_3O.HCl + H_2O$. Schmale Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_6H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallisirt aus kochendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in hellgelben Nadeln oder kleinen Prismen.

β-Methyl-o-Benzglykocyamidin (β-o-Benzkreatinin) $C_9H_9N_3O + H_2O = C_6H_4\langle{NH.C:N(CH_3) \atop CO.NH} + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Aethoxylcyanaminobenzoyl (s. o.) mit wässerigem Methylamin auf 100° (GRIESS, *B.* 13, 979). — Nadeln. Gleicht im Allgemeinen dem α-Methyl-o-Benzglykocyamidin, löst sich aber sehr leicht in Barytwasser und kalter Kalilauge (das α-Derivat ist in diesen Flüssigkeiten unlöslich). — $C_9H_9N_3O.HCl$. Kleine Tafeln oder Prismen. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Wird durch reines Wasser zersetzt (Unterschied vom salzsauren Salz des α-Benzkreatinins. — $(C_9H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen oder Warzen. Schwer löslich in kochendem Wasser.

b. ***m-Amidobenzoësäure (Benzaminsäure).*** *B.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (ZININ, *Berzelius, Jahresb.* 26, 450), mit Essigsäure und Eisen (SCHIFF, *A.* 101, 94) oder mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 265). Aus 3-Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure (FAUST, *A.* 160, 61). — *D.* Man löst m-Nitrobenzoësäure in überschüssigem Ammoniak, sättigt die Lösung, in der Wärme, mit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom gefällten Schwefel ab und verdampft das Filtrat im Wasserbade. Den Rückstand säuert man mit Essigsäure an (GERLAND, *A.* 91, 188). — Röthliche Krystallwarzen. Schmelzp.: 174° (WIDNMANN, *A.* 193, 231). Spec. Gew. = 1,5105 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 262. Löslichkeit: OECHSNER, *Bl.* [3] 9, 560. Lösungs- und Neutralisationswärme: LUGININ, *A. ch.* [5] 17, 259. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schmeckt süfs, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und noch leichter in Alkohol und Aether. Die wässerigen Lösungen der Säure und ihrer Salze bräunen sich rasch an der Luft. Zerfällt, beim Glühen mit Aetzkali, in CO_2, NH_3 und etwas Anilin (GERLAND, *A.* 86, 155). Beim Kochen mit Wasser und Braunstein, beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung oder beim Behandeln mit Chamäleonlösung wird Benzoësäure gebildet (GERLAND). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (ERLENMEYER, *J.* 1861. 404). Brom erzeugt Tribromaminobenzoësäure. Rauchende Salpetersäure bildet Trinitrooxybenzoësäure. Wird von Natriumamalgam in NH_3 und Benzoësäure zerlegt (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 148). Konc. HJ spaltet bei 180° glatt in NH_3 und Benzoësäure (KWISDA, *M.* 12, 428). Beim Kochen von m-Aminobenzoësäure mit Anilin wird Aminobenzanilid $NH_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$ gebildet, während aus beiden Körpern bei 200° Aminobenzoïd $(C_7H_5NO)_2$ entsteht. Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht eine Säure $C_7H_5NO_2$. Albuminartiger Körper, gebildet durch Einwirkung von PCl_5 auf Aminobenzoësäure und Behandeln des erhaltenen Produktes mit NH_3: GRIMAUX, *Bl.* 42, 75. Beim Kochen mit $SOCl_2$ (und Benzol) (MICHAELIS, *A.* 274, 248) oder beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 200° entsteht ein Anhydrid (?) $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (HARBORDT, *A.* 123, 290). Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, p-Anilinsulfonsäure (CHANCEL, *J.* 1849, 360); mit rauchender Schwefelsäure entstehen zwei isomere Aminosulfobenzoësäuren. Liefert, beim Erhitzen mit $CSCl_2$ auf 100°, Thioharnstoffbenzoësäure und bei 140° Senfölbenzoësäure. Beim Einleiten von Cyanchlorid in eine alkoholische Aminobenzoësäurelösung entsteht Cyanaminobenzoësäure $NH(CN)C_6H_4.CO_2H$, während beim Einleiten von CNCl in geschmolzene Aminobenzoësäure Harnstoffbenzoësäure gebildet wird. Aminobenzoësäure und Cyan: s. S. 1266. Beim Kochen mit Benzaldehyd und Traubensäure (+ Alkohol) entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_5$ (s. Säuren $C_{10}H_8O_3$). Reaktionen der m-Aminobenzoësäure: OECHSNER, *Bl.* [3] 7, 681. — m-Aminobenzoësäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn theilweise unverändert über, theilweise als Aminohippursäure und als Uraminobenzoësäure (E. SALKOWSKI, *H.* 7, 113).

Salze: CAHOURS, *A. ch.* [3] 53, 322; VOIT, *A.* 99, 102. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Prismen, wenig löslich in Salzsäure, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (C.). — $(C_7H_7NO_2.HCl).SnCl_2$. Krystallblätter (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* 128, 265). — $C_7H_7NO_2.HBr$ (C.). — $C_7H_7NO_2.HNO_3$. Blättchen (GERLAND, *A.* 86, 152). — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Schmilzt bei 225° und wasserfrei bei 230° (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 147, 263). — $C_7H_7NO_2.H_3PO_4$. *B.* Man erwärmt m-Aminobenzoësäure mit PCl_5 und kocht das Produkt mit Wasser aus. Hierbei geht das Phosphat in Lösung, und eine unlös-

liche Säure $C_7H_5NO_2$ (?) bleibt zurück (HARBORDT, *A.* 123, 190). — Lange Nadeln, sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

$Na.C_7H_6NO_2$ (bei 100°) (V.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (V.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser äufserst leicht löslich (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 147, 269). — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (V.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in starkem Alkohol (H., P.). Hält $3H_2O$ (COHN, *H.* 17, 290). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Körniger Niederschlag (FOSTER, *A.* 117, 166). — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer lösliche Nadeln (H., P.). — $Cu.\bar{A}_2$. Grünes, sehr schwer lösliches Pulver (H., P.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Nadeln (COHN; vgl. CHANCEL, *J.* 1849, 360).

Methylester $C_8H_9NO_2 = C_7H_6NO_2.CH_3$. *B.* Aus m-Nitrobenzoësäuremethylester mit Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1850, 419). — Oel, schwerer als Wasser. Verbindet sich mit Säuren (CAHOURS).

Aethylester $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_2H_5$. *D.* Aus m-Nitrobenzoësäureäthylester mit alkoholischem Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1850, 418). Durch Behandeln von m-Aminobenzoësäure mit Alkohol und HCl wird weniger Aethylester erhalten (H. SCHIFF, *A.* 201, 366; vgl. G. MÜLLER, *B.* 19, 1494). — Schweres Oel. Siedep.: 294° (MÜLLER). Ziemlich löslich in Wasser. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$ (CAHOURS). Schmelzp.: 185° (MÜLLER). — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{11}NO_2.HNO_3$. Dünne Prismen (C.).

m-Aminobenzoësäureanhydrid (?) $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von m-Aminobenzoësäure im trockenen Salzsäurestrome auf 200° (HARBORDT, *A.* 123, 289). — Graues Pulver, unlöslich in Wasser, Kalilauge, koncentrirter Salzsäure. Löslich in koncentrirter Schwefelsäure, daraus durch Wasser fällbar.

m-Aminobenzoïd $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Entsteht, neben Polyaminobenzoïd, beim Erhitzen von m-Aminobenzoësäure mit Anilin auf 200° (PIUTTI, *B.* 16, 1321). Beim Auskochen des Produktes mit Alkohol geht Aminobenzoïd in Lösung, während Polyaminobenzoïd ungelöst bleibt. — Warzen. Schmilzt gegen 225°. Wird von NH_3 oder Anilin, auch bei hoher Temperatur, nicht angegriffen. Spaltet, beim Erwärmen mit starker Kalilauge, Aminobenzoësäure ab.

Polyaminobenzoïd $(C_{14}H_{10}N_2O_2)_x$. *B.* Siehe Aminobenzoïd (PIUTTI). — Amorphes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Verhält sich gegen Anilin und Salzsäure wie Aminobenzoïd.

m-Aminobobenzoësäureamid $C_7H_8N_2O + H_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *B.* Man versetzt eine siedend heifse wässerige Lösung von m-Nitrobenzamid mit wässerigem Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1849, 358). — Grofse, gelbe, monokline (SCHULZE, *A.* 251, 158) Krystalle. Schmelzp.: 75° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 142); 78—79° (SCH.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, in NH_3 und das Anhydrimid $C_{14}H_{13}N_3O_2$. Mit salpetriger Säure (und Alkohol) entsteht das Diazoaminoderivat $C_{14}H_{13}N_5O_2$. Einsäurige Base.

Salze: CHANCEL. — $C_7H_8N_2O.HCl$. — $(C_7H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_8N_2O.HNO_3$ Krystallkrusten, wenig löslich in Wasser. — $C_7H_8O_2O.AgNO_3$. Nadeln.

Anhydrimid $C_{14}H_{13}N_3O_2 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über entwässertes Aminobenzamid, zuletzt bei 290° (SCHULZE, *A.* 251, 160). $2C_7H_8N_2O = C_{14}H_{13}N_3O_2 + NH_3$. — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich nur in koncentrirten Mineralsäuren. Wird von HCl bei 200° in NH_3 und m-Aminobenzoësäure zerlegt.

m-Aminobenzanilid $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus m-Nitrobenzanilid mit Zinn und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 35). Beim Kochen von m-Aminobenzoësäure mit Anilin (SCHIFF, PIUTTI, *G.* 13, 337). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140° (E., V.); 129° (SCH., P.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Einsäurige Base. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich.

m-Aminohippursäure $NH_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ s. S. 1188.

m-Aminobenzenylamidoxim $C_7H_9N_3O = NH_2.C_6H_4.C(NH_2):N.OH$. *B.* Beim Schütteln von 10 g m-Nitrobenzenylamidoxim mit der Lösung von 37 g krystallisirtem Zinnchlorür in 250 ccm koncentrirter Salzsäure (SCHÖPFF, *B.* 18, 2472). — Langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Löslich in Wasser und Aether. — $C_7H_9N_3O.2HCl$. Prismen. Wird aus, der alkoholischen Lösung, durch Aether gefällt.

m-Aminobenzenylazoximbenzenyl $C_{14}H_{11}N_3O = NH_2.C_6H_4.C\left\langle\begin{matrix}N.O\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von m-Nitrobenzenylazoximbenzenyl (S. 1238) mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr auf 100° (SCHÖPFF, *B.* 18, 2473). — Lange

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{14}H_{11}N_3O.HCl$. Aeufserst schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{14}H_{11}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{21}H_{15}N_3O_2 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Aus Aminobenzenylazoximbenzenyl und Benzoylchlorid (Schöpff, *B.* 18, 2474). — Nadeln. Schmelzpunkt: 213°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn, Alkalien und Säuren; löslich in siedendem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

m-Aminobenzonitril $C_7H_6N_2 = NH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzonitril mit Salzsäure und Zink (Hofmann, *B.* 1, 196) oder mit Zinn und Essigsäure (Fricke, *B.* 7, 1321). Bei der Destillation von m-Aminobenzoësäurecyanid $C_7H_7NO_2.(CN)_2$ (Griess, *B.* 1, 191). Beim Erhitzen von m-Uraminobenzoësäure mit (1/4 Thle.) P_2O_5 (Griess, *B.* 8, 861). $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_6N_2 + CO_2 + H_2O$ (Darstellung von Aminobenzonitril). — Lange Nadeln (aus schwachem Alkohol. Schmelzp.: 53—54°. (Gr.). Destillirt unzersetzt bei 288—290° (H.). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird, durch Essigsäure und Eisen, in NH_3 und Benzonitril zerlegt. Liefert mit $(NH_4)_2S$ Aminothiobenzamid. Einsäurige Base. — $C_7H_6N_2$. HCl. Sehr lösliche Prismen. — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_7H_6N_2.AgNO_3$. Blättchen (Griess, *B.* 1, 192).

Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_6H_4(NH_2).CN.H_2S = C_6H_4(NH_2).CS.NH_2$ s. Aminothiobenzamid.

Alkylderivate der m-Aminobenzoësäure.

Methylaminobenzoësäure $C_8H_9NO_2 = NH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Benzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2$ mit koncentrirtem Barytwasser (Griess, *B.* 8, 325). $C_9H_{11}N_3O_2 + H_2O = C_8H_9NO_2 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff). — Warzenförmig vereinigte Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Sechsseitige Blättchen.

Dimethylaminobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Dimethylaminobenzoësäuremethylester entsteht beim Erhitzen des isomeren Trimethylenbenzbetaïns bis zum Schmelzen (Griess, *B.* 6, 587). $C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_3}_{CO}\rangle O = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Die freie Dimethylaminobenzoësäure erhält man durch Kochen des Methylesters mit starken Säuren oder mit alkoholischem Kali. — Sie krystallisirt in mattglänzenden, triklinen (Zingel, *J.* 1885, 1454), selbst in heifsem Wasser nur wenig löslichen Nadeln. Schmelzp.: 151°.

Methylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_9H_{10}NO_2.CH_3$. Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 270° (Griess). Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löslich in Säuren. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{10}H_{13}NO_2.H_2SO_4$. Sehr kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und schwer in verdünnter Schwefelsäure.

Trimethylaminobenzoësäure $C_{10}H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H$ existirt nicht im freien Zustande. Man kennt nur das Anhydrid derselben: Benzbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_3}_{CO\ —}\rangle O$. — Das Jodid $C_{10}H_{14}NO_2.J$ entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von m-Aminobenzoësäure mit Holzgeist (3 Mol.) Kalilauge und (3 Mol.) Methyljodid (Griess, *B.* 6, 586). Man destillirt den Holzgeist ab, übersättigt den Rückstand mit Jodwasserstoff und zerlegt das sich ausscheidende Jodid mit Bleioxydhydrat. — Benzbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O$ krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 105° das Krystallwasser verlieren. Es schmeckt bitter, reagirt neutral und zerfliefst an der Luft. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Geht, beim Schmelzen, über in den isomeren Dimethylaminobenzoësäuremethylester. — $C_{10}H_{13}NO_2.HJ + H_2O = J.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. Kleine, kurze Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $(C_{10}H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

Aethylaminobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Diäthylaminobenzoësäure, bei 2stündigem Kochen von m-Aminobenzoësäure mit Alkohol, Aetzkali und Aethyljodid. Man bindet das Produkt an Salzsäure und erhält, durch Krystallisation aus verdünnter Salzsäure, zunächst salzsaure Monoäthylaminobenzoësäure (Griess, *B.* 5, 1038). — Aethylaminobenzoësäure krystallisirt in kleinen Säulen oder Prismen. Schmelzp.: 112°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Reagirt sauer. Fast geschmacklos. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). — $Ba(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Nitrosoäthylaminobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_3 = N(NO,C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *D.* Man versetzt eine mäfsig koncentrirte, wässerige Lösung von salzsaurer Aethylaminobenzoësäure mit Kaliumnitrit (GRIESS). — Gelblichweifse, lange, schmale Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Reagirt stark sauer. — $Ag.C_9H_9N_2O_3$. Weifsgelbe, sechsseitige Blättchen, sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

Diäthylaminobenzoësäure $C_{11}H_{15}NO_2 + 2H_2O = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Siehe Aethylaminobenzoësäure (GRIESS). — Säulen oder Prismen. Schmelzp.: 90°. Destillirt unzersetzt. — $C_{11}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$. Glasglänzende Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. — $Ba(C_{11}H_{14}NO_2)_2 + 10H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Diallyaminobenzoësäure $C_{13}H_{15}NO_2 = N(C_3H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Aminobenzoäsäure mit Allyljodid und Kali entsteht nur Diallylaminobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 1041). — Blättchen. Schmelzp.: 90°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$. Grofse Prismen, sehr schwer löslich in kalter, verdünnter Salzsäure.

Aethylendibenzamsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_2H_4(NH.C_6H_4\,CO_2H)_2$. *B.* Bei eintägigem Kochen von m-Aminobenzoësäure mit Aethylenbromid und Alkohol (SCHIFF, PARENTI, *A.* 226, 244). Man verdunstet das Rohprodukt, wäscht den Rückstand mit warmem Wasser und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst ein bei 300° nicht schmelzendes Kondensationsprodukt aus. — Krystallpulver. Schmelzp.: 222—225°. Kaum löslich in Wasser, leicht in kochendem Weingeist, sehr leicht in Alkalien. — $Cu.C_{16}H_{14}N_2O_4 + H_2O$ (über H_2SO_4). Grünblaues Pulver. Etwas löslich in heifsem Wasser.

Teträthylderivat $C_{24}H_{32}N_2O_4 = C_2H_4[N(C_2H_5).C_6H_4.CO_2.C_2H_5]_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Aethylendibenzamsäure mit (4 Mol.) KOH, (6 Mol.) C_2H_5J und Alkohol, im Rohr, auf 100° (SCHIFF, PARENTI, *A.* 226, 247). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—100°. Unlöslich in Wasser.

o-Nitrobenzyl-m-Aminobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 7stündigem Kochen einer konc. alkoholischen Lösung von m-Aminobenzoësäure mit (1 Mol.) o-Nitrobenzylchlorid (PAAL, FRITZWEILER, *B.* 25, 3592). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, leicht in heifsem Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Liefert mit Sn + HCl Indazylbenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_2$. — $K.C_{14}H_{11}N_2O_4$. Gelbe Krystallkrusten. Schmilzt gegen 160° unter Schäumen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Aethylester $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. Bernsteingelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (PAAL, FRITZWEILER). Leicht löslich in warmem Alkohol oder Essigäther.

Säurederivate der m-Aminobenzoësäure.

Thionylaminobenzoësäuremethylester $C_8H_7NSO_3 = SO:N.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Wie bei dem Aethylester (MICHAELIS, *A.* 274, 250). — Krystallmasse. Schmelzp.: 57°. Siedep.: 212° bei 90—100°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Thionylaminobenzoësäureäthylester $C_9H_9NSO_3 = SO.N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 20stündigem Kochen von 8,4 g m-Aminobenzoësäureäthylester mit 7 g $SOCl_2$ und 85 g trocknem Benzol (MICHAELIS, *A.* 274, 249). — Gelbes Oel. Siedep.: 195° bei 105 mm. Mischbar mit Aether, Benzol und Ligroïn.

o-Nitrobenzylformyl-m-Aminobenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(CHO).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Nitrobenzyl-m-Aminobenzoësäure mit Ameisensäure (PAAL, FRITZWEILER, *B.* 25, 3594). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich.

Acetaminobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von m-Aminobenzoësäure mit Essigsäure auf 160° oder von aminobenzoësaurem Zink mit Acetylchlorid auf 100° (FOSTER, *A.* 117, 165). Findet sich im Harn von Kaninchen, denen m-Acettoluid (JAFFÉ, HILBERT, *H.* 12, 315) oder m-Nitrobenzaldehyd (COHN, *H.* 17, 287) eingegeben wurde. — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmilzt bei 248°, unter Gasentwickelung (COHN; vgl. ASCHAN, *B.* 17, 429). Sublimirbar. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 263. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Wird, beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, nicht zerlegt. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr, in Essigsäure und Aminobenzoësäure; ebenso beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure. Mit salpetriger Säure entstehen Nitroderivate. — $Na.C_9H_8NO_3$.

(bei 120°). — Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$ (F.). Krystallisirt nach JAFFÉ, HILBERT (*H.* 12, 317) in Nadeln und dünnen Prismen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Feine Nadeln, sehr löslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Nadeln (aus heifsem Wasser).

o-Nitrobenzylacetaminobenzoësäure $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 239° (PAAL, FRITZWEILER, *B.* 25, 3594). Schwer löslich.

m-Aminobenzoylharnstoff $C_8H_9N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Kochen von m-Nitrobenzoylharnstoff mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 8, 222). — Nadeln (aus Wasser). Verwandelt sich bei 200°, unter Ammoniakentwickelung, in eine neutrale, unlösliche Substanz. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, fast gar nicht in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, zunächst in NH_3 und Uraminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$ und dann in CO_2, NH_3 und Aminobenzoësäure. Wird von heifser Salzsäure in Aminobenzoësäure und Harnstoff zerlegt. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Giebt mit Quecksilberchlorid eine weifse Fällung. — $C_8H_9N_3O_2.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. — $(C_8H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

m-Carbodibenzamsäure (Harnstoffbenzoësäure, Carboxaminobenzoësäure, Carbonylaminobenzoësäure) $C_{15}H_{12}N_2O_5 = CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Uraminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$ auf 200° oder bei wiederholtem Eindampfen der wässerigen Lösung ihres Baryumsalzes (GRIESS, *Z.* 1868, 650). $2C_8H_8N_2O_3 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + CO(NH_2)_2$. Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von m-Uraminobenzoësäure und m-Aminobenzoësäure auf 175° (TRAUBE, *B.* 15, 2128). $C_8H_8N_2O_3 + C_7H_7NO_2 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + NH_3$. Beim Digeriren von m-Thioharnstoffbenzoësäure $CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Wasser und Quecksilberoxyd (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 103). Nach GRIESS (*A.* 172, 169) erfolgt die Entschwefelung durch HgO nur bei Gegenwart von Kali oder Soda. Beim Erhitzen von Urethanbenzoësäure über den Schmelzpunkt (WACHENDORFF, *B.* 11, 701). $3C_{10}H_{11}NO_4 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_{12}H_{15}NO_4$ (Urethanbenzoëester) + $C_2H_5(OH) + CO_2$. Beim Einleiten von $COCl_2$ durch, in Benzol suspendirte, m-Aminobenzoësäure (SARAUW, *B.* 15, 43). Beim Einleiten von CNCl in geschmolzene m-Aminobenzoësäure (TRAUBE, *B.* 15, 2117). — *D.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Mol. Harnstoff und 2 Mol. m-Aminobenzoësäure einige Stunden lang auf 130°. Das Produkt wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, dann in NH_3 gelöst und durch $BaCl_2$ das Baryumsalz der Harnstoffbenzoësäure gefällt (TRAUBE, *B.* 15, 2128). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether (GRIESS, *Z.* 1868, 390) und Benzol. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2O_5 + 3H_2O$. Wird aus der kochenden ammoniakalischen Lösung der Säure, auf Zusatz von $BaCl_2$, in Blättchen gefällt (GRIESS, *A.* 172, 170; MENSCHUTKIN, *A.* 153, 94). — $Pb.C_{15}H_{10}N_2O_5$. Niederschlag. (SARAUW). — Das Silbersalz ist ein fast unlöslicher, flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{20}N_2O_5 = C_{15}H_{10}N_2O_5.(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Destilliren oder längerem Schmelzen von Uraminobenzoësäureester (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 294). $2C_8H_7N_2O_3.C_2H_5 = C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2 + CO(NH_2)_2$. — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 160,5° (WACHENDORFF); 162° (GRIESS). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

Carbodibenzamdiamid $C_{15}H_{14}N_4O_3 = CO(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit einem geringen Ueberschuss von m-Aminobenzamid auf 140° (H. SCHIFF, *A.* 232, 140). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 270°. Sehr wenig löslich in kochendem Weingeist.

Urethanbenzoësäure (Oxäthylcarboxaminobenzoësäure) $C_{10}H_{11}NO_4 = NH.(CO_2.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure (s. S. 1268) in verdünnter Salzsäure (GRIESS, *B.* 9, 796). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_{10}H_{11}NO_4$. Aus m-Aminobenzoësäure und Chlorameisensäureester (GRIESS). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in heifsem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt wenige Grade über dem Schmelzpunkt in CO_2, Alkohol, Urethanbenzoësäureester und Harnstoffbenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2O_5$ (WACHENDORFF, *B.* 11, 701). Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°, in m-Aminobenzoësäure und Harnstoff, und beim Kochen mit Baryt in Aminobenzoësäure, CO_2 und NH_3. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen oder Warzen (G.). — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{10}H_{10}NO_4.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Urethanbenzoësäure oder beim Behandeln dieser Säure mit Alkohol und Salzsäure (WACHENDORFF). — Dünne Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Siedet unter geringer Zersetzung (Abspaltung von CO_2 und Alkohol). Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak, in Harnstoff und m-Aminobenzoësäureester, ebenso mit Anilin in Aminobenzoësäureester und Diphenylharnstoff.

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_{10}NO_3.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester $C_{10}H_{10}NO_4.C_2H_5$ (s. o.) und wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) bei 100° (WACHENDORFF). — Platte Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158°. In kaltem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer selbst in heifsem Benzol. Besitzt schwach basische Eigenschaften: Lässt sich in Ammoniak und Urethanbenzoësäure spalten.

m-Uraminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3 + H_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer kochendheifsen, wässerigen Lösung von schwefelsaurer m-Aminobenzoësäure mit Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 84). Beim Behandeln von Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure mit Salzsäure (GRIESS, *Z.* 1866, 35; 1867, 535; 1868, 389). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_8H_8N_2O_3 + C_2H_5(OH)$. Beim Eintragen von m-Aminobenzoësäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 47). $C_7H_7NO_2 + CO(NH_2)_2 = C_8H_8N_2O_3 + NH_3$. Beim Kochen von m-Benzglykocyamin (s. S. 1268) mit Baryt (GRIESS). Beim Kochen von m-Cyanaminobenzoësäure $NH(CN).C_6H_4.CO_2H$ mit verdünnter HCl (TRAUBE, *B.* 15, 2117). m-Aminobenzoësäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn zum Theil als Uraminobenzoësäure über (E. SALKOWSKI, *H.* 7, 113). Beim Versetzen von Cyancarboxaminobenzoësäure mit verdünntem, wässerigem Ammoniak (GRIESS, *B.* 18, 2415). $CN.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3 = C_8H_8N_2O_3 + CNH$. Ebenso entstehen die Alkylderivate. $CN.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_2(CH_3) = C_8H_7N_2(CH_3)O_2 + HCN$. — *D.* Man versetzt eine kalte, wässerige Lösung von salzsaurer m-Aminobenzoësäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat und behandelt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Thierkohle (MENSCHUTKIN). — Sehr kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 265° (COHN, *H.* 17, 292). Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, aber bei 100°. 1 Thl. löst sich in 98,5 Thln. Wasser von 100° (M.). 1 Thl. wasserfreier Säure löst sich, bei gewöhnlicher Temperatur, in 139 Thln. Alkohol (von 96%) und in 786 Thln. Aether (TRAUBE). Zersetzt sich bei 200° in Harnstoff und Harnstoffbenzoësäure (GRIESS, *Z.* 1868, 650). $2C_8H_8N_2O_3 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + CO(NH_2)_2$. Zerfällt, bei der Destillation mit P_2O_5, in CO_2 und Aminobenzonitril. $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.CN + CO_2 + H_2O$. Spaltet sich, beim Kochen mit Kalilauge, in Aminobenzoësäure, CO_2 und NH_3.

Salze: MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_8H_7N_2O_3 + H_2O$. — $K.\bar{A}$ (über Schwefelsäure getrocknet). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. *D.* Aus der freien Säure und $CaCO_3$. — Nadeln, zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag, löslich in siedendem Wasser. Schmilzt in kochendem Wasser (charakteristisch). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, wird unter Wasser krystallinisch.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von m-Aminobenzoësäureester mit Harnstoff oder bequemer beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Aminobenzoësäureester mit Kaliumcyanat. Bei vorsichtigem Schmelzen von Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 293). $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. — Blättchen. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in siedendem Wasser. Zerfällt bei längerem Schmelzen, oder rascher bei der trockenen Destillation, in Harnstoff und Harnstoffbenzoësäureester.

Amid $C_8H_9N_3O_2 = C_8H_7N_2O_2.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem m-Aminobenzamid und Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN). — Schuppen und Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung. In kaltem Wasser oder Weingeist schwer löslich, viel leichter in kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure oder Baryt, in NH_3 und Uraminobenzoësäure.

Methyluraminobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_3 = NH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Cyancarboxaminobenzoësäure und wässeriger Methylaminlösung (GRIESS, *B.* 18, 2415). — Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol.

Aethyluraminobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man versetzt eine kaltgesättigte alkoholische Lösung von Aminobenzoësäure mit Aethylcarbonimid (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 454). — Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. Reagirt stark sauer. Wird von kochender, koncentrirter Salzsäure nicht verändert, zersetzt sich aber bei längerem Kochen mit koncentrirter Kalilauge. — $Ba(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln, in kaltem Wasser leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$. Schmale Blättchen.

Aminoäthyluraminobenzoësäure $C_{10}H_{13}N_3O_3 = NH_2.C_2H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Cyancarboxaminobenzoësäure und Aethylendiamin (GRIESS, *B.* 18, 2416). — Glänzende Säulen und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Soda, aber leicht in Ammoniak. — $C_{10}H_{13}N_3O_3.HCl + 2^1/_2H_2O$.

Phenyluraminobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminobenzoësäure und Phenylcarbonimid bei 100° (KÜHN, *B.* 17, 2882). Man behandelt das Produkt mit Natronlauge, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von m-aminobenzoësaurem

Natron mit Phenylcarbonimid (PAAL, *B.* 27, 979). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 270° (K.), 264° (P.), unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien, wenig löslich in Aether.

Nitrouraminobenzoësäure $C_8H_7N_3O_5 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Kochen der drei isomeren Dinitro-m-Uraminobenzoësäuren mit verdünntem Ammoniak entstehen drei isomere Nitrouraminobenzoësäuren (GRIESS, *B.* 5, 193). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + H_2O = C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + HNO_3$. Man versetzt die heifse Lösung mit $BaCl_2$ und erhält zunächst das Baryumsalz der β-Säure. Das Filtrat davon liefert beim Koncentriren das α-Salz, in den letzten Laugen ist das γ-Salz enthalten.

a. ***6-(α)-Nitro-3-Uraminobenzoësäure.*** Hellgelbe Nadeln oder schmale Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Die Salze sind meist schwer löslich. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Aminouraminobenzoësäure über.

b. ***4-(β)-Nitro-3-Uraminobenzoësäure.*** Sehr feine, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure in β-Aminouraminobenzoësäure übergeführt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in CO_2 und β-Aziminobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2$. — Das Baryumsalz bildet gelbe, nadelförmige Krystalle.

c. ***2-(γ)-Nitro-3-Uraminobenzoësäure.*** Kleine, gelbe, sehr schwer lösliche Blättchen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in CO_2, NH_3 und Nitroaminobenzoësäure. $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2$. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in γ-Aminocarboxaminobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3$ über.

d. ***5-Nitro-3-Uraminobenzoësäure*** $C_8H_7N_3O_5 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Diuraminonitrobenzoësäure, beim Eintragen von 5-Nitro-3-Aminobenzoësäure in eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von cyansaurem Kalium (GRIESS, *B.* 17, 2184). Man erwärmt einige Stunden lang auf 50—60°, übersättigt dann mit Essigsäure und giebt, nach mehreren Stunden, sehr viel verdünnte HCl hinzu. Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, wobei Diuraminonitrobenzoësäure ungelöst bleibt. Oder man bindet das Säuregemenge an Baryt; das Salz der Nitrouraminobenzoësäure ist viel leichter löslich als jenes der Diuraminosäure. — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Sehr mäfsig löslich in Aether, löst sich in Alkohol leichter als in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbe Warzen. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem.

Dinitrouraminobenzoësäure $C_8H_6N_4O_7 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Uraminobenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure, welche durch Aufkochen von salpetriger Säure befreit ist, entstehen drei Dinitrouraminobenzoësäuren, deren Trennung nicht gelingt. Rein erhält man diese Säuren durch Auflösen der drei Mononitrouraminobenzoësäuren in rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, *B.* 5, 197). — Die drei Dinitrouraminobenzoësäuren zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, N_2O und Nitroaminobenzoësäuren. $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2 + CO_2 + N_2O$. Beim Kochen mit ammoniakalischem Wasser zerfallen sie in Salpetersäure und (drei) Nitrouraminobenzoësäuren.

a. ***α-Dinitrouraminobenzoësäure.*** Gelblichweifse Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Selbst eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit $BaCl_2$ einen hellgelben Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

b. ***β-Dinitrouraminobenzoësäure.*** Gleicht sehr der α-Säure; scheint in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich zu sein. — Das Baryumsalz ist ein gelbgrüner, amorpher Niederschlag.

c. ***γ-Dinitrouraminobenzoësäure.*** Gelblichweifse Blättchen oder Nadeln. — Das Baryumsalz ist etwas leichter löslich als jene der α- oder β-Säure und scheidet sich in langen, feinen, gelben Nadeln aus.

Aminouraminobenzoësäuren $C_8H_9N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$.

a. ***(α-)6-Amino-3-Uraminobenzoësäure.*** *B.* Aus α-Nitrouraminobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 195). — Weifsgraue Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser und noch weniger in kochendem Alkohol. — $C_8H_9N_3O_3.HCl$. Blättchen, sehr schwer löslich, selbst in sehr verdünnter Salzsäure. — $Ag.C_8H_8N_3O_3$. Unlöslicher Niederschlag.

b. ***(β-)4-Amino-3-Uraminobenzoësäure.*** *B.* Aus β-Nitrouraminobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. — Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser, in NH_3 und Aminocarboxaminobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3$. Liefert, mit salpetriger Säure, Aziminouraminobenzoësäure $C_8H_6N_4O_3$.

Aminocarboxaminobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3 = CO_2H.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CO$ (?).

a. (β-)***3,4-Säure.*** *B.* Siehe β-Aminouraminobenzoësäure (GRIESS). — Krystallisirt in kleinen, körnigen Krystallen. Ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. — Das charakteristische Ammoniaksalz bildet schwer lösliche, lange Nadeln. — Aus seiner mit $BaCl_2$ versetzten Lösung krystallisirt das Baryumsalz $Ba(C_8H_5N_2O_3)_2 + 4H_2O$ in Nadeln.

b. γ-***2,3-Säure.*** *B.* γ-Nitrouraminobenzoësäure geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, sofort in eine Säure $C_8H_6N_2O_3$ über (GRIESS). $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + 6H = C_8H_6N_2O_3 + NH_3 + 2H_2O$. — Die Säure bildet mikroskopische Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether fast vollkommen unlöslich sind.

3-Diuramino-5-Nitrobenzoësäure $C_9H_8N_4O_6 + 2H_2O = (NH_2.CO)_2.N.C_6H_3(NO_2).CO_2H + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben m-Nitrouraminobenzoësäure, aus 5-Nitro-3-Aminobenzoësäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *B.* 17, 2186). — *D.* Siehe 5-Nitro-3-Uraminobenzoësäure. — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln oder Blättchen bestehend (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, kochendem Alkohol oder Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Kügelchen oder Nädelchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

β-**3,4-Azimino-Uraminobenzoësäure** $C_8H_6N_4O_3 = CO_2H.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle N.CO.NH_2$. *B.* Beim Versetzen der salzsauren Lösung von 4-Amino-3-Uraminobenzoësäure oder 3-Amino-4-Uraminobenzoësäure mit Kaliumnitrit (GRIESS, *B.* 15, 1881). $C_8H_9N_3O_3 + HNO_2 = C_8H_6N_4O_3 + 2H_2O$. — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, NH_3 und β-Aziminobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2$.

m-Thiouraminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Versetzt man eine wässerige Lösung von schmefelsaurer m-Aminobenzoësäure mit Rhodankalium, so scheidet sich K_2SO_4 aus, und in Lösung geht die leicht in Wasser und Alkohol lösliche Rhodanaminobenzoësäure $C_7H_7NO_2.SCNH$. Durch wiederholtes Lösen und Abdampfen geht letztere in die isomere Thiouraminobenzoësäure über (ARZRUNI, *B.* 4, 407). Bei eintägigem Stehen von m-Cyanaminobenzoësäure mit Schwefelammonium (TRAUBE, *B.* 15, 2118). $NH(CN).C_6H_4.CO_2H + H_2S = C_8H_8N_2O_2S$. — Nadeln. Schmilzt bei 187°, dabei NH_3 und H_2S entwickelnd. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Fast unlöslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion (Unterschied von Rhodanaminobenzoësäure). Wird nicht entschwefelt durch HgO oder Ag_2O; beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht aber Cyanaminobenzoësäure. Die heifse, wässerige Lösung giebt Niederschläge mit $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $AgNO_3$.

m-Aethylthiouraminobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_2H_5).CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von m-Aminobenzoësäure mit Alkohol und Aethylsenföl (ASCHAN, *B.* 17, 430). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 194—195°.

m-Allylthiouraminobenzoësäure $C_{11}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_3H_5).CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminobenzoësäure, Allylsenföl und Alkohol (ASCHAN, *B.* 17, 431. — Fettglänzende Krystallblätter (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 189°.

m-Phenylthiouraminobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben ab-Diphenylthiocarbamid, bei einstündigem Erhitzen von 10 g m-Aminobenzoësäure mit 10 g Phenylsenföl, im Rohr, auf 100° (ASCHAN, *B.* 17, 428). Man behandelt das Produkt mit verdünntem Ammoniak, welches Diphenylthiocarbamid ungelöst lässt. — Feine Nadeln. Schmilzt unter stürmischer Gasentwickelung bei 260 bis 262°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Wird von kochendem Wasser langsam zersetzt. Aus der Lösung der Alkalisalze wird durch $AgNO_3$ sofort Ag_2S gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, unter Bildung von Phenylsenföl, Acetaminobenzoësäure und einem bei 159—160° schmelzenden Acetylderivat $C_{14}H_{11}N_2SO_2(C_2H_3O)$ (?), das (aus Benzol) in silberglänzenden Aggregaten krystallisirt.

Phenyloxybenzoylthioharnstoff (**Phenylthiouraminobenzoësäure**) $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).C(NH).S.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Phenylsenföl und m-Aminobenzoësäure (MERZ, WEITH, *B.* 3, 244). Aus Senfölbenzoësäure und Anilin (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 106). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191° (R., S.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Schwefelsilber.

Thioharnstoffbenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2SO_4 = CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von m-Aminobenzoësäure mit CS_2 und Alkohol (MERZ, WEITH, *B.* 3, 812). $2C_7H_7NO_2 + CS_2 = C_{15}H_{12}N_2SO_4 + H_2S$. Entsteht, neben Senfölbenzoësäure, beim Erwärmen von Aminobenzoësäure mit $CSCl_3$ auf 100° (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 101). Aus Thioharnstoff und Aminobenzoësäure bei 130° (R., SCH.). — Feine Nadeln (aus heifsem, verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich unter H_2S-Entwickelung oberhalb 300°. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Senfölbenzoësäure und Aminobenzoësäure. Geht, beim Erhitzen mit $CSCl_2$ auf 140°, in Senfölbenzoësäure über. Geht, beim Digeriren mit Kali und Quecksilberoxyd, über in Harnstoffbenzoësäure; mit HgO und Ammoniak entsteht Carbimidaminobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2SO_4$ (getrocknet). Körnige Masse (M., W.).

Senfölbenzoësäure $C_8H_5NSO_2 = CS.N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminobenzoësäure und $CSCl_2$ bei 140° (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 103). Beim Kochen von Thioharnstoffbenzoësäure mit Salzsäure (R., SCH.). $CS(HN.C_7H_5O_2)_2 = C_8H_5NSO_2 + NH_2.C_6H_4.CO_2H$. — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Zersetzt sich oberhalb 310°. Geht, beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd, über in das Cyanat: $CO.N.C_6H_4(CO_2H)$ (?). Alkalische Bleilösung scheidet sofort Schwefelblei aus. Verbindet sich mit Anilin zu Phenyloxybenzoylthioharnstoff.

Acetylacetaminobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_4 = CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. m-Aminobenzoësäure mit 1 Mol. Acetessigester (PELLIZZARI, *G.* 21, 343). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 172—173°. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl, beim Erwärmen damit erfolgt Zerfall in die Komponenten. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

Crotonaminobenzoësäureäthylester $C_{13}H_{15}NO_4 = CO_2H.C_6H_4.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 10 g m-Aminobenzoësäure mit 10 g Acetessigester und 20 g Alkohol (von 96 %) (PELLIZZARI, *G.* 21, 341). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in seine Komponenten.

Oxalbenzamsäure (**Oxalaminobenzoësäure, Benzamoxalsäure**) $C_9H_7NO_5 = OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen gleicher Moleküle wasserfreier Oxalsäure und m-Aminobenzoësäure auf 180° (GRIESS, *B.* 18, 2412). Entsteht auch beim Kochen des Baryumsalzes der Cyancarbimidaminobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 18, 2412). $CN.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + 3H_2O = C_9H_7NO_5 + 2NH_3$. — *D.* Man erhitzt 7 Thle. m-Aminobenzoësäure mit 6 Thln. entwässerter Oxalsäure $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang auf 150—155°, wäscht das Produkt mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um (H. SCHIFF, *A.* 232, 142). — Schmale Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, fast gar nicht in Alkohol. Wandelt sich bei 210° in Oxalyldibenzamsäure um. Hält $1H_2O$ (?) (SCH.). Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, erst Anilbenzamoxalsäure, dann Aniloxalbenzamanilid und schliefslich Oxanilid und Aminobenzanilid. Mit Alkohol und HCl entstehen die Ester der Oxalsäure und m-Aminobenzoësäure. — $Ba.C_9H_5NO_5 + 2H_2O$.

Aethoxalbenzamsäure $C_{11}H_{11}NO_5 = C_2H_5O.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oxaläther mit m-Aminobenzoësäure und Alkohol (H. SCHIFF, *A.* 232, 131). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 225° dabei in Oxaläther und Oxaldibenzamsäure zerfallend.

Aethoxalbenzamid $C_{11}H_{12}N_2O_4 = C_2H_5O.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Oxaläther und m-Aminobenzamid (SCHIFF, *A.* 232, 136). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191,5°. Zerfällt beim Erhitzen in Oxaläther und Oxaldibenzamdiamid $C_2O_2(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$.

Aethoxalbenzamanilid $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_2H_5O.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Erhitzen bis nahe zum Sieden von m-Aminobenzanilid mit etwas über 1 Mol. Oxaläther (H. SCHIFF, *A.* 232, 137). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Amidoxalbenzamsäure (**Oxalamidobenzoësäure**) $C_9H_8N_2O_4 = NH_2.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Carboxaminocarbimidaminobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 18, 2411). $C_9H_9N_3O_3 + H_2O = C_9H_8N_2O_4 + NH_3$. Durch Erhitzen von Oxamethan mit m-Aminobenzoësäure (H. SCHIFF, *A.* 232, 133). Das Ammoniaksalz scheidet sich aus bei 12 stündigem Stehen von Aethoxalbenzamsäure mit alkoholischem Ammoniak (SCHIFF). — Kleine Schuppen (aus sehr viel Alkohol). Wenig oder gar nicht

löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt bei 160—170° in Oxamid und Oxaldibenzamsäure $C_{16}H_{12}N_2O_6$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (GR.). — Ag.Ā. Niederschlag (SCH.).

Aniloxalbenzamsäure (**Benzamoxalanilid**) $C_{15}H_{12}N_2O_4 = NH(C_6H_5).C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Oxalbenzamsäure oder Aethoxalbenzamsäure in kochendem Anilin (H. SCHIFF, *A.* 232, 135). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 300—305° unter theilweiser Zersetzung.

Amidoxalbenzamanilid $C_{15}H_{13}N_3O_3 = NH_2.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Aethoxalbenzamanilid und alkoholischem NH_3 (SCHIFF, *A.* 232, 137). — Kleine Krystalle.

Aniloxalbenzamanilid $C_{21}H_{17}N_3O_3 = NH(C_6H_5).C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Aethoxalbenzamsäure, Oxalbenzamsäure oder Aethoxalbenzamanilid mit Anilin (SCHIFF). — Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 290—295°.

Oxaldibenzamsäure $C_{16}H_{12}N_2O_6 = C_2O_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Aethoxalbenzamsäure (SCHIFF, *A.* 232, 137). $2C_2H_5O.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H = C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_{16}H_{12}N_2O_6$. Beim Erhitzen von Benzamoxalsäure auf 210° (GRIESS, *B.* 18, 2412). Beim Erhitzen von Aethoxalbenzamsäure mit m-Aminobenzoësäure; bei längerem Kochen von m-Aminobenzoësäure mit Oxaläther (SCHIFF). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Oxalsäure und m-Aminobenzoësäure zerlegt.

Oxaldibenzamamidsäure $C_{16}H_{13}N_3O_5 = CO_2H.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Aethoxalbenzamsäure mit m-Aminobenzamid auf 105—110° (H. SCHIFF, *A.* 232, 138). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Kaum löslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Weingeist. Löslich in Alkalien.

Oxaldibenzamdiamid $C_{16}H_{14}N_4O_4 = C_2O_2(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Aethoxalbenzamamid über den Schmelzpunkt oder Erhitzen desselben mit m-Aminobenzamid (SCHIFF, *A.* 232, 139). — Kaum krystallinisches, nicht schmelzbares Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Aethoxylmalonbenzamsäure $C_{12}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Malondibenzamsäure, beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit m-Aminobenzoësäure und etwas Alkohol (H. SCHIFF, *A.* 232, 144). Die Malonyldibenzamsäure fällt hierbei unlöslich aus. — Lange, silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 172—173°, dabei in Malonsäureester und Malondibenzamsäure zerfallend.

Malondibenzamsäure $C_{17}H_{14}N_2O_6 = C_3H_2O_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Siehe Aethoxylmalonbenzamsäure (SCHIFF). — Nicht schmelzbares Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Weingeist.

Oxysuccinaminobenzoësäure (**Benzamsuccinsäure**) $C_{11}H_{11}NO_5 = NH(CO.C_2H_4.CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Succinaminobenzoësäure mit Wasser oder schneller mit Baryt oder Ammoniak (MURETOW, *Ж.* 4, 298). — Blättchen. Schmelzp.: 230° (M.); 222—223° PELLIZZARI, *G.* 15, 550). Geht beim Schmelzen in Succinaminobenzoësäure über. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_9NO_5 + 1^1/_2H_2O$. Warzen, schwer löslich in kochendem Wasser. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt und hält dann nur $^1/_2H_2O$.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_5 = C_{11}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Bernsteinsäurediäthylester mit m-Aminobenzoësäure und Alkohol (vgl. Succindiaminobenzoësäure) (PELLIZZARI, *G.* 15, 548). — Glänzende Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 174°.

Amid $C_{11}H_{12}N_2O_4 = NH_2.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (PELLIZZARI, *G.* 15, 548). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 218—219°. Verbindet sich mit Basen.

Anilid $C_{17}H_{16}N_2O_4 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus dem Aethylester mit Anilin (PELLIZZARI, *G.* 15, 549). — Sehr kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 252°.

Anhydrid (**Succinaminobenzoësäure**) $C_{11}H_9NO_4 = C_2H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N.C_6H_4.CO_2H$. B. Entsteht, neben Succindiaminobenzoësäure, beim Zusammenschmelzen von m-Aminobenzoësäure mit Bernsteinsäure bei 200°. Durch kochenden Alkohol (von 45 %) wird die Succinaminobenzoësäure dem Gemenge entzogen (MURETOW, *Ж.* 4, 295). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Einleiten von Salzsäuregas, in die absolutalkoholische Lösung, in Bernsteinsäureester und Aminobenzoësäure. Leitet man aber HCl in eine Lösung der Säure in gewöhnlichem Alkohol, so tritt Spaltung in Bernsteinsäure und Succindiaminobenzoësäure ein. — $Ba(C_{11}H_8NO_4)_2 + 2H_2O$. — Ag.Ā.

Succindiaminobenzoësäure (Succinyldibenzamsäure) $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_4H_4O_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Aminobenzoësäure mit Bernsteinsäure auf 200° entstehen Succinamino- und Succindiamiobenzoësäure, beim Erhitzen von Succinaminobenzoësäure mit Aminobenzoësäure auf 200° aber nur Succindiaminobenzoësäure (MURETOW, *Ж.* 4, 300). Man löst die Säure in Barytwasser, in der Kälte, fällt mit CO_2 und versetzt die kochendheiſse Lösung mit Salzsäure. Entsteht auch aus Succinaminobenzoësäure beim Behandeln mit gewöhnlichem Alkohol und Salzsäuregas (MURETOW). $2C_{11}H_9NO_4 + 2H_2O = C_{18}H_{16}N_2O_6 + C_4H_6O_4$. Entsteht, neben Benzamsuccinsäureäthylester bei 2tägigem Kochen von 10 g m-Aminobenzoësäure mit 20 ccm Bernsteinsäurediäthylester und 10 ccm Alkohol (PELLIZZARI, *G.* 15, 547). Kochender Alkohol nimmt aus dem Gemische den Benzamsuccinester auf. — Krystallpulver. Fällt aus kalter Lösung amorph nieder. Schmilz tunter Zersetzung gegen 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in Bernsteinsäure und Aminobenzoësäure. Alkoholische Salzsäure ist ohne Wirkung. — $Ca.C_{18}H_{14}N_2O_6 + 7H_2O$. Warzen. 1 Thl. Salz löst sich in 492 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzamsebacylsäure $C_{17}H_{23}NO_5 = CO_2H.C_8H_{16}.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Monäthylester dieser Säure entsteht, neben Sebacyldibenzamsäure, bei 2tägigem Kochen von 10 g m-Aminobenzoësäure mit 30 ccm Sebacylsäurediäthylester und 10 ccm Alkohol (PELLIZZARI, *G.* 15, 550). Beim Erkalten krystallisirt die Sebacyldibenzamsäure aus, während der Benzamsebacylester gelöst bleibt. Entsteht auch aus Sebacylsäure und m-Aminobenzoësäure bei 170° (P.). — Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 192—193°.

Aethylester $C_{19}H_{27}NO_5 = C_2H_5O.CO.C_8H_{16}.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (PELLIZZARI, *G.* 15, 551). NH_3, sowie Anilin, wirken erst bei hoher Temperatur ein und liefern dann Sebamid, resp. Sebanilid. — $Ba(C_{19}H_{26}NO_5)_2 + 2H_2O$. Silberglänzende Blättchen.

Sebacyldibenzamsäure $C_{24}H_{28}N_2O_6 = C_8H_{16}(CO.NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Benzamsebacylsäure, beim Schmelzen von m-Aminobenzoësäure mit Sebacylsäure; man trennt beide Säuren durch Alkohol (PELLIZZARI, *G.* 15, 550). Vgl. auch Benzamsebacylsäure. — Pulver. Schmelzp.: 275°. Wenig löslich in Lösungsmitteln. — $Ba.C_{24}H_{26}N_2O_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Citrakonanilcarboxylsäure $C_{12}H_9NO_4 = C_5H_4O_2.N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Citrakonsäure, gelöst in 5 Thln. Wasser, mit 1 Mol. m-Aminobenzoësäure (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 201). — Feine, prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in verd. HCl; schwer löslich in kaltem Wasser.

Malyldibenzamsäure $C_{18}H_{16}N_2O_7 = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4 Thln. m-Aminobenzoësäure mit 3 Thln. krystallisirter Apfelsäure auf 140—150° (H. SCHIFF, *A.* 232, 166). Man wäscht das Produkt mit heiſsem Wasser, dann mit Alkohol, löst es hierauf in NH_3 und fällt durch HCl. — Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Acetaminobenzoësäure. — $Cu_3(C_{18}H_{13}N_2O_7)_2$ (bei 120°). Hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser.

Weinsäurederivate der m-Aminobenzoësäure. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—160° von 1 Mol. m-Aminobenzoësäure mit etwas über 1 Mol. Weinsäure entstehen Tartrylbenzamsäure, Tartranbenzamsäure, Tartryldibenzamsäure und Tartrandibenzamsäure. Durch Digeriren mit Wasser werden die ersten zwei Verbindungen ausgezogen. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt, beim Verdunsten, erst Tartrylbenzamsäure und dann Tartranbenzamsäure (H. SCHIFF, *A.* 232, 157).

Tartrylbenzamsäure $C_{11}H_{11}NO_7 = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. Krusten (aus Alkohol) oder fettglänzende Schuppen. Geht bei 170° in Tartranbenzamsäure über. Liefert, beim Erhitzen mit m-Aminobenzoësäure, Tartryldibenzamsäure.

Tartranbenzamsäure $C_{11}H_9NO_6 = {CO \atop CO_2H.CH(OH).\dot{C}H} \rangle N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Siehe oben. Entsteht auch durch Erhitzen von Tartrylbenzamsäure auf 160—170° (SCHIFF, *A.* 232, 162). — Krusten oder blumenkohlartige Aggregate. Geht, beim Kochen mit Wasser, allmählich in Tartrylbenzamsäure über. Zerfällt bei 200° in H_2O und Benzamtartridsänre. — $Ba.C_{11}H_7NO_6$ (bei 140°). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.C_{11}H_7NO_6$ (bei 115°). Grüner, pulveriger Niederschlag.

Tartranilbenzamsäure $C_{17}H_{14}N_2O_5 = {CO \atop NH(C_6H_5).CO.CH(OH).\dot{C}H} \rangle N.C_6H_4.CO_2H$

B. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Tartranbenzamsäure mit Anilin

(SCHIFF, *A.* 232, 163). — Seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmilzt unter Zersetzung bei 245—246°. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkalien. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 197—200° schmelzendes Acetylderivat.

Benzamtartridsäure $C_{11}H_7NO_5$ = $\begin{matrix} -O- & CO \\ CO.CH.CH \end{matrix} > N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Tartrylbenzamsäure oder Tartranbenzamsäure auf 200—210° (SCHIFF, *A.* 232, 164). — Pulver. Löslich in Alkalien. — $C_{11}H_6NO_5.Cu.OH$. Grüner Niederschlag.

Tartryldibenzamsäure $C_{18}H_{16}N_2O_8$ = $[-CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H]_2$. *B.* Siehe oben. Den in Wasser nicht löslichen Antheil des Einwirkungsproduktes von Weinsäure auf m-Aminobenzoësäure kocht man mit Weingeist aus, worbei sich Tartrylbenzamsäure löst, und Tartrandibenzamsäure ungelöst bleibt (SCH., *A.* 232, 159). — Krystallpulver. Leicht löslich in Natronlauge. — $C_{18}H_{14}N_2O_8(Cu.OH)_2$. Blaue Krystallflocken.

Tartrandibenzamsäure $C_{18}H_{14}N_2O_7$ = $\begin{matrix} & CO \\ CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH \end{matrix} > N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Siehe Tartrylbenzamsäure. Entsteht auch beim Erhitzen von Tartryldibenzamsäure auf 180—200° (SCHIFF). — Pulver. — $Cu_3(C_{18}H_{11}N_2O_7)_2$ (bei 190°). Blaugrüner Niederschlag.

Tartryldibenzamamidsäure $C_{18}H_{17}N_3O_7$ = $NH_2.CO.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Tartrylbenzamsäure mit 2 g wasserfreiem m-Aminobenzamid auf 140° (SCHIFF, *A.* 232, 165). Man behandelt das Produkt mit verdünnter NH_3 und fällt die Lösung durch HCl. — Pulver. Unlösilch in Wasser, wenig löslich in kochendem Weingeist, leicht in Alkalien. — $Cu.C_{18}H_{15}N_3O_7 + H_2O$. Hellblauer Niederschlag.

Tartrandibenzamimid $C_{18}H_{13}N_3O_5$ = $\begin{matrix} OH.CH.CO.NH.C_6H_4.CO \\ \dot{C}H \\ \dot{C}O \end{matrix} \begin{matrix} \\ > N.C_6H_4.CO \end{matrix} > NH$. *B.* Beim Erhitzen von Tartrylbenzamamidsäure auf 150—160° (SCHIFF, *A.* 232, 165). — Schuppen (aus Eisessig). Unlöslich in verdünntem NH_3 und in kochendem Weingeist.

Benzoylaminobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-aminobenzoësaurem Silber und Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 103, 90). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, etwas löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und kochendem Wasser (FOSTER, *A.* 117, 172).

m-Nitrobenzoylaminobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ = $NH[C_7H_4(NO_2)O].C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) und Natronlauge (SCHULZE, *A.* 251, 169). — Krystallpulver. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Phenol.

Amid $C_{14}H_{11}N_3O_4$ = $NH[C_7H_4(NO_2)O].C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus m-Aminobenzamid und m-Nitrobenzoylchlorid in Gegenwart von Xylol (SCHULZE, *A.* 251, 167). — Krystallpulver. Schmelzp.: 223—224°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in heißem Wasser und in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Phenol. Geht bei 270° über in die Verbindung $C_{14}H_9N_3O_3$.

Verbindung $C_{14}H_9N_3O_3$ = $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO.N \\ NH.\ddot{C}.C_6H_4(NO_2) \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen des Amids $C_{14}H_{11}N_3O_4$ auf 270° (SCHULZE, *A.* 251, 168). — Schmelzp.: 206—207°. Geht, beim Erwärmen mit Wasser, wieder in das Amid $C_{14}H_{11}N_3O_4$ über.

m-Aminobenzoyl-m-Aminobenzamid $C_{14}H_{13}N_3O_2 + H_2O$ = $NH[C_7H_4(NH_2)O].C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzoylaminobenzamid mit salzsaurem Zinnchlorür (SCHULZE, *A.* 251, 169). — Dünne, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 176°. 1 Thl. des wasserfreien Amids löst sich bei 12° in 2777 Thln. Wasser. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Giebt, mit salpetriger Säure, das Diazoaminoderivat $C_{28}H_{23}N_7O_4$. — $(C_{14}H_{13}N_3O_2)_2.HCl + 7H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{13}N_3O_2)_2.H_2SO_4$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in Alkohol.

m-Aminobenzoësäure und Cyan. Beim Einleiten von Cyan in eine wässerige Lösung von m-Aminobenzoësäure werden Aminobenzoësäurecyanid und Cyancarboniminoaminobenzoësäure gefällt. Leitet man Cyan in eine alkoholische Lösung von Aminobenzoësäure, so entstehen drei Körper: Aminobenzoësäurecyanid, Carbimidaminobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$ und Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3$. — Die Derivate der m-Aminobenzoësäure: das Percyanid $C_7H_7NO_2(CN)_2$ und die Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure unterscheiden sich von den analogen Derivaten der o-Aminobenzoesäure: Dicyanaminobenzoyl $C_9H_5N_3O$ und Aethoxylcyanaminobenzoyl $C_{10}H_{10}N_2O_2$ nur durch

1 Mol. Wasser. Bei der Bildung der Derivate der o-Aminobenzoësäure ist, wie häufig in der Orthoreihe, Kondensation und Abscheidung von Wasser eingetreten.

Aminobenzoësäurecyanid $C_{16}H_{14}N_4O_4 = \frac{C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H}{C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H}$. *D.* Das Produkt der Einwirkung von Cyan auf eine wässerige Lösung von m-Aminobenzoësäure wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann mit kalter, verdünnter Salzsäure behandelt, welche nur die Cyancarbimidaminobenzoësäure auszieht (GRIESS, *B.* 11, 1985). — Gelb, krystallinisch, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Wasser, CO_2, NH_3, $NH_4.CN$ und m-Aminobenzonitril (GRIESS, *B.* 1, 191; HOFMANN, *B.* 1, 194). Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf 130°, in NH_3, Aminobenzoësäure und Oxalaminobenzoësäure (GRIESS, *B.* 16, 336). $C_{16}H_{14}N_4O_4 + 3H_2O = 2NH_3 + C_7H_7NO_2 + OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, Benzglykocyamin $C_8H_9N_3O_2$ (GRIESS, *B.* 1, 192; *B.* 3, 703), daneben werden etwas Oxalsäure und Aminobenzoësäure gebildet. Eine gleiche Zerlegung, wie durch Kalilauge, erleidet das Cyanid auch durch Salzsäure (GRIESS, *B.* 1, 194; *Z.* 1866, 35; *Z.* 1867, 535). Verbindet sich mit Basen (GRIESS, LIEBIUS, *A.* 113, 332).

Cyancarbimidaminobenzoësäure $C_9H_7N_3O_2 + {}^1/_3H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH)CN$. *D.* Siehe Aminobenzoësäurecyanid. Die salzsaure Lösung wird mit NH_3 übersättigt und dann durch Essigsäure gefällt. — Elliptische Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird von kochendem zersetzt. Leicht und unzersetzt löslich in kochendem Alkohol. Reagirt sauer. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Phenylbenzglykocyamin und HCN. Wird von kalten, verdünnten Säuren langsam in Carboxaminocarbimidaminobenzoësäure $C_9H_9N_3O_3$ übergeführt. Das Baryumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in NH_3 und oxalaminobenzoësaures Baryum; daneben entsteht auch die Säure $C_9H_9N_3O_3$. Verbindet sich direkt mit Dimethylamin. Salpetrige Säure erzeugt Cyancarboxaminobenzoësäure.

Dimethylaminodicarbimidaminobenzoësäure $C_{11}H_{14}N_4O_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).C(NH).N(CH_3)_2$. *B.* Bei 4—6tägigem Stehen von 1 Thl. Cyancarbimidaminobenzoësäure mit 8 Thln. Dimethylaminlösung (von 10%) (GRIESS, *B.* 18, 2413). $C_9H_7N_3O_2 + NH(CH_3)_2 = C_{11}H_{14}N_4O_2$. — Glänzende, sechsseitige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, nach der Gleichung: $C_{11}H_{14}N_4O_2 + 2H_2O = NH_2.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3 + NH(CH_3)_2$. — $C_{11}H_{14}N_4O_2.HCl$.

Carboxaminocarbimidaminobenzoësäure $C_9H_9N_3O_3 + H_2O = NH_2.CO.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei einmonatlichem Stehen von Cyancarbimidaminobenzoësäure mit verdünnter Salzsäure (gleiche Theile Salzsäure und Wasser) (GRIESS, *B.* 18, 2411). $C_9H_7N_3O_2 + H_2O = C_9H_9N_3O_3$. — Kleine Säulen oder Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in NH_3 und Oxalaminobenzoësäure. — $C_9H_9N_3O_3.HCl.AuCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Glänzende Nadeln.

Cyancarboxaminobenzoësäure $C_9H_6N_2O_3 = CN.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte Lösung von Cyancarbimidaminobenzoësäure in verdünnter Salzsäure (GRIESS, *B.* 18, 2415). $CN.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + HNO_2 = C_9H_6N_2O_3 + N_2 + H_2O$. — Glänzende Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch kochendes Wasser zerlegt in CO_2, HCN und Carboxaminobenzoësäure. Wässeriges Ammoniak bewirkt sofort Spaltung in Uraminobenzoësäure und Blausäure.

Oxim $C_9H_9N_3O_4 = OH.NH.C(NH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Cyancarboxaminobenzoësäure in (1 Mol.) wässerigem Hydroxylamin (GRIESS, *B.* 18, 2416). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_9H_8N_3O_4)_2 + 4H_2O$.

Carbimidaminobenzoësäure (**Guanidodibenzoësäure**) $C_{15}H_{13}N_3O_4 = NH.C(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von m-Aminobenzoësäure scheidet sich das gelbe Aminobenzoësäurecyanid sofort aus. Bleibt das Filtrat einige Wochen stehen, so entsteht ein neuer farbloser Niederschlag, den man mit Wasser auskocht. Hierbei geht Carbimidaminobenzoësäure in Lösung, während Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure zurück bleibt. Man reinigt erstere Säure durch Lösen in heißer, verdünnter Salzsäure, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure (GRIESS, *Z.* 1867, 534). Entsteht auch beim Behandeln von Thioharnstoffbenzoësäure mit Quecksilberoxyd und Ammoniak (GRIESS, *A.* 172, 172). $C_{15}H_{12}N_2O_4S + NH_3 = C_{15}H_{13}N_3O_4 + H_2S$.

Wird aus alkalischer Lösung, durch Essigsäure, amorph gefällt. Der Niederschlag wandelt sich bald in Nadeln um. Leicht löslich in heißer, verdünnter Salzsäure. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $Ba(C_{15}H_{12}N_3O_4)_2$. Nadeln. Schwer löslich in

kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Salzsäure. — $(C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 + 1^1/_2H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).OC_2H_5 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Siehe Carbimidaminobenzoësäure (GRIESS). $C_7H_7NO_2 + C_2H_6O + 2CN = C_{10}H_{12}N_2O_3 + HCN$. — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol und Aether, Hält $1^1/_2H_2O$, die beim Trocknen, im Vakuum über Schwefelsäure, entweichen (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 296). Geht, beim vorsichtigen Schmelzen, über in den isomeren Uraminobenzoësäureester; bei längerem Schmelzen entsteht Carboxaminobenzoësäureester $C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2$. Löst sich leicht in kalten, verdünnten Säuren oder Alkalien, zerfällt aber, beim Erwärmen damit, in Alkohol und Uraminobenzoësäure. Mit salpetriger Säure entsteht Urethanbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_4$.

Benzylglykocyamin $C_8H_9N_3O_2 + H_2O = NH_2.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Cyancarbimidaminobenzoësäure mit mäfsig starker Kalilauge (GRIESS, *B.* 1, 192; *B.* 3, 703). $C_9H_7N_3O_2 + H_2O = CO + C_8H_9N_3O_2$. Bildet sich bei längerem Stehen einer, mit Cyanamid und etwas Ammoniak versetzten, alkoholischen Lösung von m-Aminobenzoësäure (GRIESS, *B.* 7, 575). $C_7H_7NO_2 + CN.NH_2 = C_8H_9N_3O_2$. Bei mehrwöchentlichem Stehen eines Gemenges von Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure mit koncentrirtem Ammoniak (GRIESS, *B.* 8, 323). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + NH_3 = C_8H_9N_3O_2 + C_2H_5.OH$. — Dünne, vierseitige Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol. Löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Uraminobenzoësäure, Aminobenzoësäure, Harnstoff und Ammoniak. $C_8H_9N_3O_2 + H_2O = C_7H_7NO_2 + CO(NH_2)_2$. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure. — $C_8H_9N_3O_2.HCl$. Rechtwinkelige Täfelchen, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. — $(C_8H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

β-**Naphtylbenzglykocyamin** $C_{18}H_{15}N_3O_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).NH(C_{10}H_7)$. *B.* Beim Erhitzen von Cyancarbimidaminobenzoësäure mit viel überschüssigem *β*-Naphtylamin (GRIESS, *B.* 16, 338). $CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).CN + C_{10}H_7.NH_2 = C_{18}H_{15}N_3O_2 + HCN$. — Kleine, krystallinische Kügelchen. Unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, sehr wenig löslich in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol. — $C_{18}H_{15}N_3O_2.HCl$. Sechsseitige, dünne Blättchen. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

α-**Benzglykocyaminbenzkreatin** $C_9H_{11}N_3O_2 + 1^1/_2H_2O = NH_2.C(NH).N(CH_3).C_6H_4.CO_2H + 1^1/_2H_2O$. *B.* Ein Gemenge von Benzglykocyamin, sehr koncentrirter Kalilauge, Methyljodid und Holzgeist bleibt einige Tage in der Kälte stehen (GRIESS, *B.* 8, 324). — Kleine, nadelförmige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem, schwer in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Methylaminobenzoësäure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3). — $C_9H_{11}N_3O_2.HCl + H_2O$. Rhombische Blättchen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$.

β-**Benzkreatin** $NH(CH_3).C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Aethoxylcarbimidaminobenzoësäure und koncentrirter, wässeriger Methylaminlösung, in der Kälte (GRIESS, *B.* 8, 325). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Aminobenzoësäure, CO_2 und Methylamin. — $C_9H_{11}N_3O_2.HCl$. Säulen oder Prismen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$.

Phenylbenzkreatin $C_{14}H_{13}N_3O_2 = NH(C_6H_5).C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei längerem Erwärmen von m-Cyanaminobenzoësäure mit Anilin (TRAUBE, *B.* 15, 2120). $NH(CN).C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.NH_2 = C_{14}H_{13}N_3O_2$. — Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol und Aether, leicht löslich in siedendem Wasser. Verbindet sich mit Säuren und Alkalien. Entwickelt, beim Kochen mit Natronlauge, Anilin.

Offenbar entsteht dasselbe Phenylbenzkreatin (Phenylbenzglykocyamin) beim Kochen von Cyancarbimidaminobenzoësäure mit 3—4 Thln. Anilin (GRIESS, *B.* 16, 336). $CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).CN + C_6H_5.NH_2 = C_{14}H_{13}N_3O_2 + CNH$. Man fällt das Produkt mit Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Undeutliche Nadeln und Blättchen. Hält $1H_2O$. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Kalilauge und verdünnten Mineralsäuren. Wird aus der alkalischen Lösung, durch Essigsäure, gefällt. — $C_{14}H_{13}N_3O_2.HCl + H_2O$. Warzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Cyanaminobenzoësäure $C_8H_6N_2O_2 + {}^1/_2H_2O = NH(CN).C_6H_4.CO_2H + {}^1/_2H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Cyanchlorid in eine kalte, alkoholische Lösung von m-Aminobenzoësäure (TRAUBE, *B.* 15, 2113). Man fällt die Lösung schliefslich mit Wasser aus. Beim Kochen von m-Thiouraminobenzoësäure mit ammoniakalischer Silberlösung (T.). $C_8H_8N_2O_2S$

$= C_8H_6N_2O_2 + H_2S$. — Perlmutterglänzende, flache Nadeln. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $^1/_2H_2O$, das bei 100—115° entweicht. Zersetzt sich oberhalb 140°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und in Aether, leicht in kochendem Alkohol, weniger in heifsem Chloroform, fast unlöslich in Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Erden und daraus durch Säuren fällbar. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, wohl aber bei mehrstündigem Kochen mit koncentrirter Natronlauge oder beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140°. Es entstehen hierbei CO_2, NH_3 und Aminobenzoësäure. Kocht man aber eine wässerige Lösung von cyanaminobenzoësaurem Baryum einige Tage lang, so entweicht NH_3, und es entsteht eine krystallisirte Säure $C_{24}H_{17}N_5O_7$ (?), die sich leicht in Alkohol und Aether und ziemlich leicht in Wasser löst. Beim Erhitzen für sich auf 210—220° entweicht Cyansäure, und es entsteht ein amorphes, unlösliches Kondensationsprodukt. Wandelt sich, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in m-Uraminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$ um. Bei eintägigem Stehen einer Lösung von Cyanaminobenzoësäure in Schwefelammonium entsteht Thiouraminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_2S$. Cyanaminobenzoësäure verbindet sich mit Anilin zu Phenylbenzkreatin $C_{14}H_{13}N_3O_2$ und mit Acetamid zu einem amorphen Körper $C_{30}H_{29}N_5O_6$ (?). — Beim Fällen von cyanaminobenzoësaurem Natrium mit $CuSO_4$ entsteht ein brauner Niederschlag, bestehend aus den Salzen $Cu(C_8H_5N_2O_2)_2$ und $Cu.C_8H_4N_2O_2$. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in NH_3. — $Ag.C_8H_5N_2O_2$. Weifser, gelatinöser Niederschlag.

Carboxylphenylbenzglykocyamidin $C_{15}H_{11}N_3O_3$ s. S. 1255.

m-Aminobenzoësäure und Aldehyde.

m-Aminobenzoësäure verbindet sich leicht mit Aldehyden, meist unter Wasseraustritt, indem beide Wasserstoffatome der Aminogruppe durch den zweiwerthigen Rest C_nH_{2n} der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ vertreten werden. Die Verbindungen zerfallen, bei höherer Temperatur, in CO_2 und Verbindungen von Anilin mit Aldehyden. $C_2H_4.N.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + C_2H_4.N.C_6H_5$. Die Verbindungen der Aminobenzoësäure mit den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ sind dadurch ausgezeichnet, dass wenn man eine Spur derselben in koncentrirter Salpetersäure löst, die vorher mit wenig $K_2Cr_2O_7$ sattgelb gefärbt wurde, eine alsbald verschwindende, intensiv rothviolette Färbung eintritt (SCHIFF, *A.* 210, 121).

Aethylidenaminobenzoësäure $C_9H_9NO_2 = CH_3.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der verdünnten, wässerigen Lösungen von Aminobenzoësäure und Aldehyd (SCHIFF, *A.* 210, 117). — Käsige Masse. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, sehr langsam in CO_2 und Aethylidenanilin; dabei scheidet sich eine rothe Masse ab, die zum Theil aus einer Verbindung von Aethylidenanilin und Aethylidenaminobenzoësäure besteht.

Amid $C_{16}H_{18}N_4O_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Aminobenzamid mit einer wässerigen Acetaldehydlösung (SCHIFF, *A.* 218, 186). — Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol. Indifferent. Regenerirt, beim Kochen mit Anilin, Aminobenzamid.

Aminobenzoësäure und Chloral: SCHIFF, *A.* 210, 122.

Isobutylidenaminobenzoësäure $C_{11}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Aminobenzoësäure und Isobutyraldehyd, in verdünnter, wässeriger Lösung (SCHIFF). — Aus feinen Nadeln bestehende Flocken. Schmilzt unter Rothfärbung bei 145—150°. Verbindet sich mit Basen. Wird von verdünnten Alkalien, in der Kälte, nicht zersetzt.

Isoamylidenaminobenzoësäure $C_{12}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Aminobenzoësäure (SCHIFF). — Krystallflocken. Schmilzt gegen 130°. Zerfällt oberhalb 130° leicht in CO_2 und Diamylidendiphenamin.

Oenanthylidenaminobenzoësäure $C_{14}H_{19}NO_2 = C_7H_{14}.N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Aminobenzoësäure mit Oenanthol (SCHIFF). — Zähflüssiges Oel. Aus der Lösung des Ammoniaksalzes wird, durch Bleisalze, ein Niederschlag $Pb(C_{14}H_{18}NO_2)_2.C_{14}H_{19}NO_2$ erhalten.

Oenantholaminobenzoësäuredisulfit $C_7H_{14}O.C_7H_7NO.H_2SO_3$. *B.* Beim Schütteln einer mit SO_2 gesättigten, wässerigen Lösung von Aminobenzoësäure mit Oenanthol (SCHIFF, *A.* 210, 125). — Unbeständige Krystalle. Scheidet, in der Wärme, Oenanthylidenaminobenzoësäure ab. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird von Säuren oder Alkalien in die Komponenten zerlegt.

3. ***p-Aminobenzoësäure.*** *B.* Bei der Reduktion von p-Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (FISCHER, *A.* 127, 142) oder besser mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 264). — *D.* Man kocht Oxysuccinyl-p-Aminobenzoësäure $OH.C_4H_4O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$ mit schwach rauchender Salzsäure (MICHAEL, *B.* 10, 578). Man kocht

p-Acetaminobenzoësäure mit koncentrirter Salzsäure (KAISER, *B.* 18, 2943). — Röthliche oder gelbe Krystallbüschel. Schmelzp.: 186—187° (B., W.; WIDNMANN, *A.* 193, 234). Löslichkeit: OECHSNER, *Bl.* [3] 9, 560. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 262. Neutralisationswärme des Natriumsalzes: 16,181 Cal. (ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 486). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Bromwasser Dibrom-p-Aminobenzoësäure, während m-Aminobenzoësäure, unter diesen Umständen, ein Tribromderivat liefert. Liefert, mit HCl und $KClO_3$, mehr Chloranil als m- und besonders als o-Aminobenzoësäure (WIDNMANN). Wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen und in Pikrinsäure umgewandelt (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 13). Wird von mäfsig starker Salzsäure bei 180° vollständig in CO_2 und Anilin zerlegt (WEITH, *B.* 12, 105). Beim Erhitzen mit konc. HJ auf 200° entstehen NH_3, CO_2 und Benzoësäure (KWISDA, *M.* 12, 428). Beim Kochen mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_5$ (s. Säuren $C_{10}H_8O_3$). Bei Reduktion mit Natrium (+ Fuselöl) entstehen Hexahydrobenzoësäure neben Hexahydro-p-Aminobenzoësäure und wenig Valeriansäure. — Reaktionen der p-Aminobenzoësäure: OECHSNER, *Bl.* [3] 7, 681. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Längliche Blätter oder Säulen (B., W.). — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4$. Krystallbüschel, wenig löslich in kaltem Wasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 16). — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$. Kleine Blättchen, in Wasser leicht löslich. — $C_7H_6NO_2.Pb.C_2H_3O_2$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer wässerigen Lösung von p-Aminobenzoësäure mit Bleiacetat ausfällt. (Charakteristische Reaktion auf p-Aminobenzoësäure: LADENBURG, *B.* 6, 130.) – Das Kupfersalz ist ein dunkelgrüner, körniger Niederschlag (B., G.).

Alkylderivate der p-Aminobenzoësäure. **Dimethyl-p-Aminobenzoësäure** $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Aminobenzoësäure mit (3 Mol.) Aetzkali, (2 Mol.) Methyljodid und Holzgeist (MICHLER, *B.* 9, 401). Siehe das Nitril (s. u.). Beim Erhitzen von 1 Thl. Tetramethyldiaminobenzophenon mit 2—3 Thln. Natronkalk, so lange noch Dimethylanilin überdestillirt (BISCHOFF, *B.* 22, 341). $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + H_2O = C_9H_{11}NO_2 + C_6H_5.N(CH_3)_2$. — Breite, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Löslich in Kali und Salzsäure, unlöslich in Essigsäure. Liefert ein Nitrosoderivat und ein Acetylderivat. Bei der Reduktion mit Natrium und Fuselöl entsteht Hexahydrobenzoësäure, neben Hexahydrodimethyl-p-Aminobenzoësäure und wenig Valeriansäure. — Ag.Ā (A.).

Methylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_9H_{10}NO_2.CH_3$. *B.* Bei 6—7stündigem Erhitzen auf 100° der Säure mit Holzgeist und Vitriolöl (E. BISCHOFF, *B.* 22, 343). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Chlorid $C_9H_{10}NOCl = N(CH_3)_2.C_6H_4.COCl$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Chlorkohlenoxyd auf 50° (MICHLER). — Zerfällt mit Wasser in HCl und Dimethylaminobenzoësäure.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}NO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. p-Dimethylaminobenzoësäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 26, 1365). — Nadeln. Schmelzp.: 109°.

Trimethylaminobenzoësäure $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O = N(CH_3)_3.C_6H_4.CO + H_2O$ (N und CO durch O verbunden). *B.* Aus p-Aminobenzoësäure, CH_3J, KOH und Holzgeist, in der Kälte (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 195). — Tafeln (aus Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 255°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, rothe Prismen. — $C_{10}H_{13}NO_2.HJ$. Kleine, viereckige Tafeln. Schmelzp.: 233°.

Aethoxyl-p-Aminobenzoësäure $C_9H_{11}NO_3 = OH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminobenzoësäure und Aethylenoxyd bei 50° (LADENBURG, *B.* 6, 130). $C_7H_7NO_2 + C_2H_4O = C_9H_{11}NO_3$. — Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zerfällt bei 210° in CO_2 und Oxäthenanilin $C_8H_{11}NO$. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich. — $C_9H_{11}NO_3.HNO_3$. Tafeln und Prismen.

Diäthyl-p-Aminobenzoësäure $C_{11}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminobenzoësäure mit Aetzkali, Aethyljodid und Alkohol; das Chlorid der Säure $C_{11}H_{14}NO.Cl$ entsteht beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1912). — Kleine, gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Essigsäure. — $(C_{11}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $Ag.C_{11}H_{14}NO_2$.

Aethylester $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{11}H_{14}NO_2.C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von p-Aminobenzoësäure mit KOH, Aethylalkohol und C_2H_5J, in der Kälte (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 197). — Flüssig. Krystallisirt im Kältegemisch. Siedep.: 312—314°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit Säuren.

Diallylaminobenzoësäure $C_{13}H_{15}NO_2 = N(C_3H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminobenzoësäure, Allyljodid, KOH und Alkohol, in der Kälte (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 198).

— Kleine, gelbe Prismen. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol.

Methylphenylaminobenzoësäure $C_{14}H_{13}NO_2 = N(CH_3,C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, wenn man eine mit $CO.Cl_2$ gesättigte Lösung von Methyldiphenylamin in Benzol auf 100° erhitzt (MICHLER, SARAUW, *B.* 14, 2180). — Die Säure krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 184°. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 200°, in CO_2, $CH_3.Cl$ und Diphenylamin. — $Ba.\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Säurederivate der p-Aminobenzoësäure. **Formyl-p-Aminobenzoësäure** $C_8H_7NO_3 = CO_2H.C_6H_4.NH(CHO)$. Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter heftiger Zersetzung, bei 268° (ZEHRA, *B.* 23, 3633). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

Acet-p-Aminobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Acettoluid $CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ mit Kaliumpermanganat (HOFMANN, *B.* 9, 1302). — *D.* Man trägt allmählich 200 g $KMnO_4$ in ein Gemisch aus 50 g p-Acettoluid und 2 l siedenden Wassers ein, filtrirt und fällt das Filtrat durch HCl (KAISER, *B.* 18, 2942). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 263. Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Essigsäure und p-Aminobenzoësäure. — Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser. — $Ag.C_9H_8NO_3$. Lange Nadeln, ziemlich löslich in Wasser.

p-Nitrobenzoësäureacet-p-Aminobenzoësäure $C_{16}H_{14}N_2O_7 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H + C_6H_4(NO_2).CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen, denen p-Nitrobenzaldehyd eingegeben wurde (COHN, *H.* 27, 296). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 252—254°. Kaum löslich in Wasser. — $Ca.C_{16}H_{12}N_2O_7 + xH_2O$. Feine Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Lange, schmale Blättchen (aus heifsem Wasser).

Phenylglycin-p-Carbonsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 25 g p-Aminobenzoësäure mit 20,6 g Chloressigsäure, 32,8 g Na_2CO_3 und 1 l Wasser (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 11, 380). — Krystallmehl. Schmilzt bei 219—221°, unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelgrüner, amorpher Niederschlag.

p-Carbodibenzamsäure $C_{15}H_{12}N_2O_5 = CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben p-Uraminobenzoësäure, beim Schmelzen von p-Aminobenzoësäure mit Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 370). — Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2O_5$. Körner.

p-Uraminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben p-Harnstoffbenzoësäure, beim Zusammenschmelzen von p-Aminobenzoësäure mit Harnstoff oder aus salzsaurer p-Aminobenzoësäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 369). — Längliche Blättchen, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, viel leichter in heifsem Alkohol. — $Ba(C_8H_7N_2O_3)_2$. Blättchen, in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Dinitro-p-Uraminobenzoësäure $C_8H_6N_4O_7 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von p-Uraminobenzoësäure in rauchender Salpetersäure entsteht nur eine Dinitrouraminobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 855). — Kleine, weifsgelbe, undeutliche Blättchen oder Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Stickoxydul und Nitro-p-Aminobenzoësäure.

Methyluraminobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_3 = NH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben p-Carbodibenzamsäure und p-Uraminobenzoësäure, bei (12stündigem) Erhitzen von 12,3 g p-Aminobenzoësäure mit 7,4 g Methylharnstoff (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Lange Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in (heifsem) Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Phenyluraminobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 120—130° von 10 g p-Aminobenzoësäure mit 10 g Phenylharnstoff (GUARESCHI). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $NH_4.\bar{A}$. Seideglänzende Blättchen. — $Mg.\bar{A}_2$. Tafeln oder Nadeln; schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 120°). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Parabanbenzoësäure $C_{17}H_{10}N_2O_7 = CO[N(C_6H_4.CO_2H)]_2.C_2O_2$. *B.* Beim Digeriren von p-Ditolylparabansäure mit Chamäleonlösung bei 50—60° (LANDGREBE, *B.* 11, 978). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein. — Ihr Baryumsalz bildet in Wasser

sehr schwer lösliche Blättchen. — $K_2.C_{17}H_8N_2O_7$. Blättchen, schwer löslich in Alkohol. — $Ag_2.C_{17}H_8N_2O_7$. Krystallinischer Niederschlag.

Oxysuccinyl-p-Aminobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_5 = OH.C_4H_4O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylsuccinimid $CH_3.C_6H_4.N(C_4H_4O_2)$ mit 6 Mol. Kaliumpermanganat, in verdünnter, wässeriger Lösung (MICHAEL, *B.* 10, 577). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 225—226°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Bernsteinsäure und p-Aminobenzoësäure. — $Ag.C_{11}H_{10}NO_5$. Flockiger Niederschlag.

Benzoyl-p-Aminobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *D.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung von Benzoyl-p-Toluid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(CH_3)$ (BRÜCKNER, *A.* 205, 127). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 278°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. — Die Salze: $Ca(C_{14}H_{10}NO_3)_2$ und $Ba.\bar{A}_2$ sind unlösliche Niederschläge. — Das schwer lösliche Silbersalz krystallisirt (aus heifsem Wasser) in perlmutterglänzenden Blättchen.

p-Aminobenzamid $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + \frac{1}{4}H_2O$. *B.* Aus p-Nitrobenzamid und Schwefelammonium (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 144). — Grofse, hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 178—179°. In Wasser viel weniger löslich als m-Aminobenzamid.

p-Aminobenzonitril $C_7H_6N_2 = NH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Aus p-Nitrobenzonitril mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (ENGLER, *A.* 149—302) oder mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, *B.* 7, 1322). Bei der Destillation von p-Uraminobenzoësäure mit P_2O_5 (GRIESS, *B.* 8, 861). — Nadeln. Schmelzp.: 74° (ENGLER), 86° (GRIESS), 110° (FRICKE). Destillirt nicht ganz unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser. — $C_7H_6N_2.HCl$. Blätterige Krystalle (E.) — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln (E.).

Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_7H_6N_2.H_2S = NH_2.C_6H_4.CS.NH_2$ siehe Aminothiobenzamid.

Dimethylaminobenzonitril (p-Cyandimethylanilin) $C_9H_{10}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CN$. *B.* Aus p-Aminodimethylanilin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$ durch Austausch von NH_2 gegen CN (AHRENS, *B.* 20, 2958). — Flüssig. Nicht destillirbar. Wird durch alkoholisches Kali in NH_3 und Dimethylaminobenzoësäure zerlegt.

p-Aminobenzenylamidoxim $C_7H_9N_3O = NH_2.C_6H_4.C.(N.OH)NH_2$. *B.* Aus (10 g) p-Nitrobenzenylamidoxim, gelöst in (250 g) konc. Salzsäure, mit (37 g) $SnCl_2$ (WEISE, *B.* 22, 2428). — Gelbe Blätter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heifsem Wasser, in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird von $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — $C_7H_9N_3O.HCl$. Prismen.

Diaminobenzoësäure $C_7H_8N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. Die Diaminobenzoësäuren entstehen durch Reduktion der Nitroaminobenzoësäuren oder der Dinitrobenzoësäuren. Sie sind meist in Wasser leicht löslich, verbinden sich mit Säuren und mit Basen. Beim Glühen mit Baryt zerfallen sie in CO_2 und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$.

a. ***2,3-Diaminobenzoësäuren.*** *B.* Aus 2-Nitro-3-Aminobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 199). — Lange Nadeln. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2 und o-Phenylendiamin. Giebt mit salpetriger Säure Diazoiminobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2$. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Säulen, sehr schwer löslich in Wasser. Eisenchlorid bewirkt in der wässerigen Lösung des Salzes einen braunrothen Niederschlag. Verbindet sich mit Kohlehydraten.

Arabinodiaminobenzoësäure $C_{12}H_{14}N_2O_6 + 2H_2O = CO_2H.C_6H_3(NH)_2.C_5H_8O_4 + 2H_2O$. *B.* Aus Arabinose und 2,3-Diaminobenzoësäure (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 3114). — Nadeln oder sehr kleine, schiefe Prismen. Verliert bei 100° ein Mol. H_2O, den Rest bei 120° und schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Basen oder Säuren. — $Ba.(C_{12}H_{13}N_2O_6)_2$ (bei 105°). Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. — $C_{12}H_{14}N_2O_6.HCl$. Kleine Nadeln. Wasser entzieht der Verbindung alle Salzsäure.

Galaktodiaminobenzoësäure $C_{13}H_{16}O_7N_2 + H_2O = CO_2H.C_6H_3(NH)_2.C_6.H_{10}O_5 + H_2O$. *B.* Aus Galaktose und Diaminobenzoësäure (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 3117). — Kleine Wärzchen oder Nadeln.

Glykodiaminobenzoësäure $C_{13}H_{16}N_2O_7 = CO_2H.C_6H_3(NH)_2 + C_6H_{10}O_5$. *B.* Man vermischt die kochenden, koncentrirten, wässerigen Lösungen von 1 Mol. 2,3-Diamino-

benzoësäure und 2 Mol. Traubenzucker, erhält einige Stunden lang bei 90° und verdunstet dann zur Krystallisation (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 2210). Man versetzt das Gemisch mit Alkohol und krystallisirt die ausgeschiedene Verbindung aus Wasser um. — Kleine, längliche, silberglänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit HCl oder Barytwassor nicht verändert. Stark rechtsdrehend. — $Ba(C_{13}H_{15}N_2O_7)_2$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. — $C_{13}H_{16}N_2O_7.HCl$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Maltodiaminobenzoësäure $C_{19}H_{26}N_2O_{12} = CO_2H.C_6H_3(NH)_2.C_{12}H_{20}O_{10}$. *B.* Aus Maltose und 2,3-Diaminobenzoësäure (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 2212). — Mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — $Ba(C_{19}H_{25}N_2O_{12})_2$. Gummiartig. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aminouraminobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ s. S. 1262.

b. ***2,4-Diaminobenzoësäure.*** Beim Behandeln von 2,4-Dinitrobenzoësäure (Schmelzp.: 179°) mit Zinn und Salzsäure entsteht keine 2,4-Diaminobenzoësäure, weil dieselbe im Momente der Bildung sofort zerlegt wird in CO_2 und m-Phenylendiamin (WURSTER, *B.* 7, 149).

Toluylenroth und **Toluylenviolett** (s. m-Toluylendiamin) sind als Ammoniakderivate der 2,4-Diaminobenzoësäure zu betrachten.

c. ***2,5-(p-)Diaminobenzoësäure.*** *B.* Aus 2-Nitro-5-Aminobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 190). — Sehr kleine Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und p-Phenylendiamin. Giebt) beim Behandeln mit salpetriger Säure, Aminodiazobenzoësäure. In Gegenwart freier Salzsäure entsteht dieser Körper nicht; man erhält dann eine braune, amorphe Säure. — $C_7H_8N_2O_2.2HCl$. Kleine Säulen (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 480). — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Sehr schwer lösliche Nadeln.

2-Anilino-5-Aminobenzoësäure $C_{13}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Das Zinndoppelsalz entsteht beim Kochen von 10 g 2-Anilino-5-Nitrobenzoësäure mit 55 bis 60 ccm Alkohol (von 95 %), 66 ccm roher HCl und 12 g Zinn (GRAEBE, LAGODZINSKI, *A.* 276, 41). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 233—234°. — $C_{13}H_{12}N_2O_2.HCl$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5-Amino 2-Tolylaminobenzoësäure, 5-Aminotolylanthranilsäure $C_{14}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_4.CH_3).C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. ***o-Tolylderivat.*** *B.* Aus 5-Nitro-o-Tolylanthranilsäure mit Sn + HCl (LOCHER, *A.* 279, 276). — Zersetzt sich oberhalb 200°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{14}N_2O_2.HCl$. Blättchen.

b. ***p-Tolylderivat.*** Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220° (kor.) (KAHN, *A.* 279, 271). — $C_{14}H_{14}N_2O_2HCl$.

5-Amino-1¹,3¹-4¹-Xylylanthranilsäure $C_{15}H_{16}N_2O_2 = NH_2.C_6H_3(CO_2H).NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *D.* Man löst (durch Kochen) 15 g 5-Nitro-1¹,3¹-4¹-Xylylanthranilsäure in 1 l Wasser und 100 ccm NH_3, fügt noch 150 ccm NH_3 und 100 g Eisenvitriol hinzu und kocht 20 Minuten lang (KAUFMANN, *A.* 279, 282). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{15}H_{16}N_2O_2.HCl$. Gelbe Nadeln Schwer löslich in kaltem Wasser.

5-Benzoylamino-1¹,3¹-4¹-Xylylanthranilsäure $C_{22}H_{20}N_2O_3 = C_6H_3[NH.C_6H_3(CH_3)_2].(NH.COC_6H_5)CO_2H$. *B.* Aus Aminoxylylanthranilsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KAUFMANN, *A.* 279, 283). — Gelb. Schmelzp.: 264—265°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Aminouraminobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ s. S. 1262.

d. ***3,4-Diaminobenzoësäure.*** *B.* Beim Reduciren von 4-Nitro-3-Aminobenbenzoësäure (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 199), von 3-Nitro-4-Aminobenzoësäure (SALKOWSKI, *A.* 173, 57; GRIESS, *B.* 5, 856). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—211°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und o-Phenylendiamin Giebt, mit salpetriger Säure, Diazoiminobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2$. — $C_7H_8N_2O_2.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (S.). — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

3-Amino-4-Anilidobenzoësäure $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 120° von 3-Nitro-4-Anilidobenzoësäure mit alkoholischem Schwefelammonium (SCHÖPFF, *B.* 22, 3286). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton, schwerer

in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, o-Aminodiphenylamin $C_6H_5NH.C_6H_4.NH_2$. HNO_2 erzeugt Phenylaziminobenzoësäure $C_{13}H_9N_3O_2$. — $C_{13}H_{12}N_2O_2.HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Aethylester $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_{13}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-p-Anilidobenzoësäureäthylester mit alkoholischem Schwefelammonium (SCHÖPFF, *B.* 22, 3288). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 76—77°.

3-Amido-4-Toluidobenzoësäure $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. ***o-Toluidinderivat.*** *B.* Aus der entsprechenden Nitrosäure und alkoholischem $(NH_4)_2S$ bei 120° (HEIDENSLEBEN, *B.* 23, 3452). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 167°.

Aethylester $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_{14}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 115° (HEIDENSLEBEN). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. ***p-Toluidinderivat.*** *B.* Aus dem entsprechenden Nitroderivat und alkohoholischem $(NH_4)_2S$ bei 120° (HEIDENSLEBEN). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 185,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Aethylester $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_{14}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 145° (HEIDENSLEBEN). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Benzol.

3-Amino-4-(α-)Naphtylaminobenzoësäure $C_{17}H_{14}N_2O_2 = C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von 3-Nitro-4-(α-)Naphtylaminobenzoësäure mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ auf 120° (HEIDENSLEBEN, *B.* 23, 3458). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylen-m-Carbonsäuremethenylamidin $C_8H_6N_2O_2 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle CH$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitroformyl-4-Aminobenzoësäure, gelöst in Eisessig, mit Sn (ZEHRA, *B.* 23, 3634). — Nädelchen. Zersetzt sich bei 325°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. — $C_8H_6N_2O_2.HCl$. Seideglänzende Nädelchen.

Diacetyl-3,4-Diaminobenzoësäure $C_{11}H_{12}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 218° (ZEHRA, *B.* 23, 3632). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Anhydracetdiaminobenzoësäure $C_9H_8N_2O_2 + H_2O = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3 + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Zinn in eine heifse Eisessiglösung von 1 Thl. 3-Nitro-4-Acetaminobenzoësäure oder von 4-Nitro-3-Acetaminobenzoësäure (KAISER, *B.* 18, 2944, 2948). — Derbe Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt bei 301—302° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in siedendem Eisessig, weniger in heifsem Alkohol. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verseift. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, glatt in CO_2 und das Amidin $C_6H_4.N_2H.C_2H_3$. — K.Ā. Mikroskopische Nadeln. Sehr zerfliefslich. — $C_9H_8N_2O_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Aeufserst löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_8N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylencarbonsäure-3,4-Dicarbaminsäure $C_9H_8N_2O_6 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{NH.CO_2H}_{NH.CO_2H}$.

Dimethylester $C_{11}H_{12}N_2O_6 = C_9H_6N_2O_6(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3,4-Diaminobenzoësäure in warmem Eisessig mit Chlorameisensäuremethylester (ZEHRA, *B.* 23, 3630). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 340—350° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

m-Phenylencarbonsäurecarbamid $C_8H_6N_2O_3 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von 3,4-Diaminobenzoësäure in Eisessig mit einer konc. Lösung von Phosgen in Benzol (ZEHRA, *B.* 23, 3631). — Mikroskopische Nadeln oder Täfelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Cumol. Löst sich in 500 Thln. siedenden Eisessigs.

Methyloxychinoxalin-m-Carbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{N:C.CH_3}_{N:C.OH}$. *B.* Aus 3,4-Diaminobenzoësäure, gelöst in heifsem Wasser, und Brenztraubensäure (ZEHRA, *B.* 23, 3629). — Nädelchen. Schwärzt sich, ohne zu schmelzen, bei 330°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. — $Ba(C_{10}H_7N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Dibenzylidenaminobenzoësäure $CO_2H.C_6H_3(N.CH.C_6H_5)_2$ siehe Tolubenzaldehydin $C_{21}H_{18}N_2$.

Dimethylchinoxalin-m-Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_2 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{N:C.CH_3}_{N:C.CH_3}$. *B.* Aus 3,4-Diaminobenzoësäure, gelöst in siedendem Wasser und Biacetyl (ZEHRA, *B.* 23,

3629). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 257—260°. Sehr schwer löslich in Aether und Benzol. — $Ag.C_{11}H_9N_2O_2$ (bei 110°). Nädelchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

4,3-Aminouraminobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ s. S. 1262.

e. ***3,5-Diaminobenzoësäure*** $C_7H_8N_2O_2 + H_2O$. *B.* Aus 3,5-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (Voit, *A.* 99, 106) oder mit Zinn und Salzsäure (Gerdemann, *Z.* 1865, 51). — *D.* Dinitrobenzoësäure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit H_2S gesättigt und dann eingedampft, bis der Geruch nach $(NH_4)_2S$ verschwunden ist. Man filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Essigsäure (Griess, *A.* 154, 326). — Lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 110°. Schmilzt bei langsamem Erwärmen bei 228°, bei raschem Erhitzen bei 236° (Hübner, *A.* 222, 85). Elektrisches Leitungsvermögen: Bethmann, *Ph. Ch.* 5, 388. Nicht unzersetzt flüchtig. 1000 Thle. Wasser von 8° lösen 11 Thle. Säure. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol oder Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und m-Phenylendiamin (Wurster, Ambühl, *B.* 7, 213). Eine sehr verdünnte, wässerige Lösung von Diaminobenzoësäure färbt sich, auf Zusatz von salpetriger Säure, gelb. (Sehr empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure; kolorimetrische Bestimmung derselben: Griess.) In koncentrirten Lösungen entsteht ein braunrother, amorpher Niederschlag von Triaminoazobenzoësäure $C_{14}H_{13}N_5O_4$.

Salze: Griess. — $Ba(C_7H_7N_2O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Säulen oder Spiefse. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $C_7H_8N_2O_2.2HCl$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (Voit). — $(C_7H_8N_2O_2.2HCl)_2.PtCl_4$ (?) (Voit). — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Nadeln oder Prismen. 1 Thl. löst sich in 95 Thln. Wasser von 11°, noch schwerer löslich in Alkohol (G.).

Amid $C_7H_9N_3O = (NH_2)_2.C_6H_3.CO.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer kochenden, wässerigen Lösung von 3,5-Dinitrobenzamid mit Schwefelammonium (Muretow, *Z.* 1870, 642). — Grofse, vierseitige, bräunlichgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_7H_9N_3O.2HCl$. Seideglänzende Nadeln. — Das Pikrat ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich in 735 Thln. kalten Wassers löst.

Diacetyldiaminobenzamid $C_{11}H_{13}N_3O_3 + 2H_2O = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_3.CO.NH_2$. *B.* Aus Diaminobenzamid und Essigsäureanhydrid (Muretow). — Lange, dünne Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt weit über 265°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Hexamethyldiaminobenzoësäure $[N(CH_3)_3.OH]_2C_6H_3.CO_2H$ (?). *B.* Das Jodid $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.J_2$ bildet sich, wenn ein Gemenge von (1 Thl.) 3,5-Diaminobenzoësäure, (10 Thln.) Holzgeist, (1 Mol.) Aetzkali und (6 Mol.) Methyljodid 24 Stunden lang sich selbst überlassen bleibt. Die freiwerdende Säure ist durch fortwährendes Neutralisiren mit Kalilauge abzustumpfen. Man filtrirt, destillirt den Holzgeist ab und versetzt den Rückstand mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. Das auskrystallisirte Jodid reinigt man durch Auskochen mit Alkohol (Griess, *B.* 7, 39). — Die freie Hexamethyldiaminobenzoësäure wird aus dem Jodid mit Silberoxyd erhalten. Sie krystallisirt in sehr hygroskopischen Blättchen und ist so stark alkalisch wie Aetzkalk. Sie fällt Metalloxyde, zieht begierig Kohlensäure an und macht die Haut schlüpfrig. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.Cl_2 + 4H_2O$. Kleine sechsseitige Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem Alkohol. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.Cl_2.PtCl_4 + H_2O$ — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.J_2 + H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser oder in kochendem Alkohol, leicht in heifsem Wasser. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.CO_3 + 3H_2O$. Alkalisch reagirende Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser.

Diureïdbenzoësäure $C_9H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 3,5-Diaminobenzoësäure mit Harnstoff (Griess, *B.* 2, 47). $C_7H_8N_2O_2 + 2CH_4N_2O = C_9H_{10}N_4O_4 + 2NH_3$. — Kleine, körnige Krystalle. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_9N_4O_4)_2$ (bei 130°). Warzen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

Aminooxalaminobenzoësäure $C_9H_8N_2O_5 = OH.C_2O_2.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen einer stark salzsauren Lösung von 3,5-Diaminobenzoësäure (1 Thl.) mit (2 Thln.) Oxalsäure (Griess, *B.* 21, 1562). — Körner. Fast unlöslich in Wasser.

Aminodiäthylaminobenzoësäure $C_{11}H_{16}N_2O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Man nitrirt m-Diäthylaminobenzoësäure $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$ und behandelt das Produkt mit Zinn und Salzsäure. Benzolazo-m-Diäthylaminobenzoësäure zerfällt, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium, in Anilin und Aminodiäthylaminobenzoësäure (Griess, *B.* 10, 527). $C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(C_2H_5)_2].CO_2H + H_4 = C_6H_5.NH_2$

$+ C_{11}H_{16}N_2O_2$. — Graugefärbte Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol.

Es ist noch unentschieden, von welcher Diaminobenzoësäure der Körper sich ableitet.

Triaminobenzoësäure $(NH_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. a. ***3,4,5-Triaminobenzoësäure*** $C_7H_9N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Dinitro-4-Aminobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *A.* 163, 12). — Feine Nadeln. Das Krystallwasser ($\frac{1}{2}H_2O$) entweicht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, fast unlöslich selbst in siedendem Alkohol. Reagirt sauer. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Triaminobenzol. Verbindet sich mit Basen und mit (2 Mol.) Säuren. Setzt man zu der Lösung der Säure in koncentrirter Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure, so entsteht eine schmutzig-blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht. — $Ca(C_7H_8N_3O_2)_2$. Braune krystallinische Krusten. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellbraune Krystallaggregate. — $C_7H_9N_{32}O.2HCl$. Silbergraue Krystallnadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Krystallisirt, aus der wässerigen Lösung, mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $C_7H_9N_3O_2.2HCl.2SnCl_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9N_3O_2.2HNO_3$. Braune Schuppen. — $C_7H_9N_3O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Dünne, hellbräunliche Tafeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem, unlöslich in Alkohol.

b. ***2,3,5-Triaminobenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben p-Anilinsulfonsäure, beim Behandeln von p-Benzolsulfonazo-2,4-Diaminobenzoësäure mit Sn und HCl (GRIESS, *B.* 15, 2199). $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H + H_4 = NH_2.C_6H_4.SO_3H + (NH_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. — Warzen (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Entwickelt bei der trockenen Destillation Ammoniak. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid einen braunen, amorphen Niederschlag. — $C_7H_9N_3O_2 + H_2SO_4$. Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Chloraminobenzoësäuren $C_7H_6ClNO_2 = NH_2.C_6H_3Cl.CO_2H$. a. ***5-Chlor-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Aus 3-Chlor-6-Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 111) oder mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). — Lange, sehr schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 148°.

Salze: HÜBNER, CUNZE. — $K.C_7H_5ClNO_2 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{4}H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Dinitrophenylaminochlorbenzoësäure $C_{13}H_8ClN_3O_6 = C_6H_3(NO_2)_2[2,4].NH[1].C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Chloraminobenzoësäure mit Chlor-2,4-Dinitrobenzol, Alkohol und überschüssigem NH_3 (JOURDAN, *B.* 18, 1450). — Feine, rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280—282°. Schwer löslich. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Chlordiaminohydroakridinketon $C_{13}H_{10}ClNO$ reducirt. — $Ca.\bar{A}_2$. Niederschlag.

b. ***3- oder 6-Chlor-2-Aminobenzoësäure.*** **Methylaminochlorbenzoësäure** $C_8H_8ClNO_2 = NH(CH_3).C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Methylformylchloraminobenzoësäure (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 18, 431). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Methylformylchloraminobenzoësäure $C_9H_8ClNO_3 = N(CH_3)(CHO).C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Entsteht, nebst dem zugehörigen Anhydrid, beim Versetzen einer Lösung von m-Chlorchinolinmethylchlorid $C_9H_6ClO.CH_3Cl$ (die aus 10 g des entsprechenden Jodids $C_9H_6ClN.CH_3J$ dargestellte Menge, gelöst in 1 l Wasser) mit der kalten, wässerigen Lösung von 18 g $KMnO_4$ (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 18, 429). Man übersättigt die filtrirte Lösung mit HCl, filtrirt nach 12 Stunden ab und behandelt den Niederschlag mit Soda. Hierbei bleibt das Anhydrid ungelöst; die wässerige Lösung wird durch Schütteln mit $CHCl_3$ von dem Rest an Anhydrid befreit und dann mit HCl gefällt. — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 201—202° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether oder CHCl, sehr schwer in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit wenig stark verdünnter Salzsäure, in Ameisensäure und Chlormethylaminobenzoësäure; beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure erfolgt Spaltung in CO_2 und Chlormethylanilin.

Anhydrid (Methylpseudochlorisatin) $C_9H_6ClNO_2 = C_6H_3Cl\langle{CO \atop N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Siehe Methylformylchloraminobenzoësäure. Man reinigt das Produkt durch Lösen in $CHCl_3$ und Umkrystallisiren aus Wasser (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 18, 431). — Lange, feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 191°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Liefert, mit rohem Benzol und Vitriolöl, eine kornblumblaue Lösung. Schwer löslich in verdünntem Ammoniak und Soda, leicht in Natronlauge. Wird aus der Lösung in Baryt durch CO_2 gefällt.

c. ***m-Chlor-(?)2-Aminobenzoësäure,*** *B.* Beim Erhitzen von Chloranthranilcarbonsäure $C_8H_4ClNO_3$ (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 50). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in Aether und Benzol, weniger leicht in $CHCl_3$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid $C_7H_7ClNO = NH_2.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. *B.* Beim Auflösen von Chloranthranilcarbonsäure in heifsem NH_3 (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 50). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Chloranthranilcarbonsäure $C_8H_4ClNO_3 = C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{N}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Oxydation von 10 g Chlorisatin mit 20 g CrO_3 und 120 g Eisessig (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 49). — Perlmutterglänzende, rektanguläre Blättchen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 265—268°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Wird, durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in CO_2 und Chlor-2-Aminobenzoësäure zerlegt. Mit NH_3 entstehen CO_2 und Chlorbenzamid.

d. ***2-Chlor-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben 4-Chlor-3-Aminobenzoësäure, beim Kochen von m-Diazobenzoësäureimid mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 19, 316). Man verdunstet die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in H_2O, neutralisirt die filtrirte Lösung mit NH_3 und giebt Essigsäure hinzu, wodurch nur die 4-Chloraminobenzoësäure ausfällt. — Sechsseitige Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 185°. Wandelt sich, bei längerem Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes, in eine indigoblaue Masse um.

e. ***4-Chlor-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Aus 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 258). Entsteht, neben 2-Chloraminobenzoësäure, beim Kochen von m-Diazobenzoësäureimid $C_7H_5N_3O_2$ mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 19, 315). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212°. In heifsem Wasser ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2$. Lange Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Sehr kleine, grüne Krystalle, in Wasser schwer löslich. — $C_7H_6ClNO_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HÜBNER, *A.* 222, 184).

f. ***5-Chlor-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Aus 5-Chlor-3-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 222, 90). — Nadeln. Schmelzp.: 216°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht lösliche, lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Krystallisirt aus viel kochendem Wasser in Nadeln.

g. ***6-Chlor-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Aus 6-Chlor-3-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 264; HÜBNER, *A.* 222, 198). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salze: HÜBNER. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Bräunliche Nadeln. Wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_7H_5ClNO_2)_2.CuO$. Dunkelgrüner Niederschlag. — $C_7H_6ClNO_2.HCl$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_6ClNO_2.HNO_3$. Leicht lösliche Nadeln. — $C_7H_6ClNO_2.H_2SO_4$. Grofse Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

h. ***2-Chlor-4-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von (1 Mol.) 2-Chlor-4-Nitrobenzoësäure in (13 Mol.) NH_3 mit ($6^1/_2$ Mol.) Eisenvitriol (TIEMANN, *B.* 24, 708). — Schmelzp.: 214,5°. Giebt mit Aethylnitrit o-Chlorbenzoësäure.

Dichlor-2-Aminobenzoësäure $C_7H_5Cl_2NO_2 = NH_2.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Dichloranthranilcarbonsäure (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 52). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 222—224°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, aufser in Wasser.

Amid $C_7H_6Cl_2N_2O = NH_2.C_6H_2Cl_2.CO.NH_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Dichloranthranilcarbonsäure mit NH_3 auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 52). Aus 2-Aminobenzamid und SO_2Cl_2 (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 432). — Kurze, breite Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 284° (D.), bei 175—176° (Fr.). Sehr schwer löslich.

Dichloranthranilcarbonsäure $C_8H_3Cl_2NO_3 = C_6H_2Cl_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{N}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Oxydation von 10 g Dichlorisatin mit 15 g CrO_3 und 60 g Eisessig (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 51). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 254 bis 256°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, weniger leicht in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Aether und Benzol.

Trichloraminobenzoësäure $C_7H_4Cl_3NO_2 = NH_2.C_6HCl_3.CO_2H$. *B.* Aus Trichlornitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 240). — Feine, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210°. In kochendem Wasser schwer löslich.

Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. — $Ba(C_7H_3Cl_3NO_2)_2 + 3H_2O$. Kurze, flache Säulen, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Tetrachlor-2-Aminobenzoësäure (Tetrachloranthranilsäure) $C_7H_3Cl_4NO_2 = NH_2.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 2-Nitrotetrachlorbenzoësäure in ein zum Sieden erhitztes Gemisch aus Sn und rauch. HCl (TUST, *B.* 20, 2441). — Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 125°). Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Bromaminobenzoësäure $C_7H_6BrNO_2 = NH_2.C_6H_3Br.CO_2H$. a. ***3-Brom-2-Aminobenzoësäure*** CO_2H. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-2-Nitrobenzoësäure mit Zink und Schwefelsäure (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 244) oder besser (kurze Zeit) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 134). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172° (H., P.). — $Ba(C_7H_5BrNO_2)_2 + H_2O$. Warzenförmig vereinigte, leicht lösliche Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Blassblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

b. ***4-Brom-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Aus 4-Brom-2-Nitrobenzoësäure, gelöst in Eisessig, und $SnCl_2$ bei Siedehitze (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] 43, 206). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ca.(C_7H_5BrNO_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende breite Nadeln oder Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende flache Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

c. ***5-Brom-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* 5-Brom-2-Aminobenzoësäure wird von Schwefelammonium in Aminothioxybenzoësäure $C_7H_4(NH_2)(SH)O_2$ übergeführt, mit Zinn und Salzsäure entsteht aber 5-Brom-2-Aminobenzoësäure (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 241). Bei der Oxydation von 5-Brom-2-Acettoluid durch Chamäleonlösung (ALT, *B.* 22, 1645). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 211,5—212° (ALT; vgl. (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 133). Unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aceton (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 35). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr lösliche kleine Nadeln. Verliert bei 100° $3H_2O$. — Das Kupfersalz ist ein apfelgrüner Niederschlag.

Amid $C_7H_7BrN_2O = NH_2.C_6H_3Br.CO.NH_2$. *B.* Beim Verdampfen von Bromanthranilcarbonsäure (s. u.) mit wässerigem Ammoniak (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 35). — Schmelzpunkt: 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Wasser und Benzol, unlöslich in Aether.

Acetylbromaminobenzoësäure $C_9H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Aus Acetyl-2-Aminobenzoësäure und Bromwasser (JACKSON, *B.* 14, 886). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 214—215°. Unlöslich in CS_2 und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether (ALT, *B.* 22, 1647).

m-Bromanthranilcarbonsäure (m-Bromisatosäure) $C_8H_4BrNO_3$ =
$C_6H_3Br\langle{}^{CO}_{N.CO_2H}$. *B.* Beim Behandeln von 1 Thl., in Eisessig suspendirter Anthranilcarbonsäure mit 2 Thln. Brom auf 80—100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 33). Bei der Oxydation von (10 g) Bromisatin, vertheilt in 90 g Eisessig, bei 0°, durch 15 g CrO_3 (DORSCH). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 270 bis 275°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in Aceton. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in CO_2 und 5-Brom-2-Aminobenzoësäure. Heifses Ammoniak bewirkt Spaltung in CO_2 und 5-Brom-2-Aminobenzamid. Beim Erwärmen mit Eisessig und Brom auf 100° entsteht Dibrom-2-Aminobenzoësäure.

d. ***4-Brom-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-3-Nitrobenzoësäure (HÜBNER, *A.* 222, 179). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225°. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. — $C_7H_6BrNO_2.HCl$. Lange Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

e. ***5-Brom-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-3-Nitrobenzoësäure mit (3 At.) Zinn und koncentrirter Salzsäure (HÜBNER, *A.* 222, 169). — Derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $C_7H_6BrNO_2.HCl$. Kurze, derbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_7H_6BrNO_2)_2.H_2SO_4$. Krystallisirt unzersetzt nur aus verdünnter Schwefelsäure.

f. ***6-Brom-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Aus 2-Brom-5-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Eisessig (BURGHARD, *B.* 8, 560). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 180° (SMITH, *B.* 10, 1706).

Dibromaminobenzoësäure $C_7H_5Br_2NO_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CO_2H$. a. ***Dibrom-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln von Dibromnitrobenzoësäure (Schmelz-

punkt: 162°) (aus zweifach gebromter Benzoësäure) mit Zinn und Salzsäure (ANGERSTEIN, *A.* 158, 16). — Flocken (aus Wasser), Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Geht durch Natriumamalgam in 2-Aminobenzoësäure über.

b. ***3,4-Dibrom 2- oder 6-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln von 3,4-Dibromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 222, 189). Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 170° erhitztes, o-Nitroluol (WACHENDORFF, *A.* 185, 281; GREIFF, *B.* 13, 288). Beim Erhitzen von Anthranilcarbonsäure mit Brom und Eisessig auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 36). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—226°. Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Aether und Benzol. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in 2-Aminobenzoësäure über (G.).

Salze: HÜBNER, *A.* 222, 190. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser.

Amid $C_7H_6Br_2N_2O = NH_2.C_6H_2Br_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dibromanthranilcarbonsäure (s. u.) mit NH_3 auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 48). — Perlmutterglänzende, langgestreckte, monokline Tafeln (aus Aceton + Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in Wasser u. s. w.

Dibromanthranilcarbonsäure $C_8H_3Br_2NO_3 = C_6H_2Br_2\langle{}^{CO}_{\dot{N}.CO_2H}$. *B.* Bei der Oxydation von 10 g Dibromisatin mit 10 g CrO_3 und 60 g Eisessig (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 46). — Fleischrothe Prismen (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 255°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, schwer in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich löslich in Eisessig und Aceton. Zerfällt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in CO_2 und Dibrom-2-Aminobenzoësäure.

c. ***3,5-Dibrom-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln von 3,5-Dibrom-2-Nitrobenzoësäure mit Sn + HCl (HÜBNER, *A.* 222, 175). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Eisessig. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag.

d. ***3,5-Dibrom-4-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Eingießen von Bromwasser in eine angesäuerte wässerige Lösung von 4-Aminobenzoësäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 1). Man reinigt das Produkt durch Auflösen in Ammoniak (hierbei bleibt beigemengtes Tribromanilin ungelöst) und Fällen mit Salzsäure. — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $NH_4.C_7H_4Br_2NO_2 + 2H_2O$. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, haarfärmige Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem.

Tribromaminobenzoësäure $C_7H_4Br_3NO_2 = NH_2.C_6HBr_3.CO_2H$. a. ***o-Aminosäure.*** *B.* Durch Erwärmen von Anthranilcarbonsäure mit Eisessig und Brom auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 37). — Nadeln. Schmelzp.: 119°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, weniger leicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig.

b. ***2,4,6-Tribrom-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Versetzen einer angesäuerten, wässerigen Lösung von 3 Aminobenzoësäure mit Bromwasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 6). — Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 169° (B., G.), 170,5° (VOLLBRECHT, *B.* 10, 1708). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation gröfstentheils in CO_2 und Tribromanilin. — $Na.C_7H_3Br_3NO_2 + 4H_2O$ (B., G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser (B., G.).

2,4,6-Tribromdiaminobenzoësäure $C_7H_5Br_3N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6HBr_3.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 3,5-Diaminobenzoësäure mit Bromwasser (GRIESS, *A.* 154, 332). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in heißem Wasser. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Ag.C_7H_4Br_3N_2O_2$.

Tetrabrom-2-Aminobenzoësäure $C_7H_3Br_4NO_2 = NH_2.C_6Br_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Anthranilcarbonsäure mit Brom und Eisessig auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 38). — Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 115°. Sublimirt schon bei 100° in zolllangen, feinen Nadeln. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol.

Jodaminobenzoësäure $C_7H_6JNO_2 = NH_2.C_6H_3J.CO_2H$. a. ($\alpha$-)***m-Jod-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Bei der Reduktion von α-Nitro-m-Jodbenzoësäure in essigsaurer

Lösung (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 326). — Dunkelbraune Krystalle. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser. — $C_7H_6JNO_2.HCl$. — $(C_7H_6JNO_2)_2Ba + H_2O$.

b. (β-)***m-Jod-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Bei der Reduktion von β-Nitro-m-Jodbenzoësäure (GROTHE). — Nadeln. Schmilzt unter starker Zersetzung bei 209°. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen.

Dijodaminobenzoësäure $C_7H_5J_2NO_2 = NH_2.C_6H_2J_2.CO_2H$. a. ***Dijod-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben Dijodazobenzoësäure, beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von m-Aminobenzoësäure (BENEDIKT, *B.* 8, 384). Man destillirt den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit Salzsäure. Den Niederschlag löst man in Alkohol und fällt durch Bleizucker zunächst die Azosäure aus. — Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_7H_4J_2NO_2$. Nadeln.

b. ***Dijod-4-Aminobenzoësäure.*** *D.* Durch Einleiten der Dämpfe von (2 Mol.) Chlorjod ClJ in eine Lösung von p-Aminobenzoësäure in stark überschüssiger, verdünnter Salzsäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* 1, 264). — Tafeln. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer löslich in Essigäther, leichter in Nitrobenzol. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Lange Nadeln. Ganz unlöslich in kaltem Wasser, mäſsig löslich in heiſsem. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Nitroso-p-Dimethylaminobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO).CO_2H$. *B.* Aus p-Dimethylaminobenzoësäure, in salzsaurer Lösung, und $NaNO_2$ (E. BISCHOFF, *B.* 22, 342). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol, in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, schwerer in Aether. Wird durch $SnCl_2$ und Salzsäure zu p-Dimethylaminobenzoësäure reducirt. — $C_9H_{10}N_2O_3.HCl$. Feine Prismen. — Das Oxalat schmilzt bei 178—181°. — Pikrat $C_9H_{10}N_2O_3.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 168°.

Methylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 + 6^1/_2H_2O = C_9H_9N_2O_3.CH_3 + 6^1/_2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von p-Dimethylaminobenzoësäuremethylester mit $NaNO_2$ und Salzsäure (E. BISCHOFF, *B.* 22, 344). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in warmem verd. Alkohol und in Aether. Liefert mit $SnCl_2$ und Salzsäure p-Dimethylaminobenzoësäure. — $C_{10}H_{12}N_2O_3.HCl$. Kurze Nadeln. — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2O_3.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

Nitroaminobenzoësäure $C_7H_6N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. ***3-Nitro-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Aus 3-Nitrosalicylsäureester und Ammoniak bei 130—160° (HÜBNER, *A.* 195, 37). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Benzol und Chloroform. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. — $Na.\bar{A} + xH_2O$. — $K.\bar{A}$. Ziegelrothe Krystalle, unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellbraune Säulen, in kaltem Wasser wenig löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, purpurrothe Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. — $C_7H_5N_2O_4.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelber, unlöslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Braungelber Niederschlag. — $C_7H_6N_2O_4.HCl$. Nadeln.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_7H_5N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 3-Nitrosalicylsäureester (HÜBNER) oder 3-Nitro-o-Oxybenzoëäthyläthersäureäthylester (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 435) mit alkoholischem Ammoniak auf 130—160°. — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 109°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.

3-Nitro-2-Acetaminobenzoësäureäthylester $C_{11}H_{12}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 1—2stündigem Kochen von 3-Nitro-2-Aminobenzoësäureäthylester mit Acetylchlorid entstehen zwei isomere Acetylderivate (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 438). Man trennt die beiden Isomeren zuerst durch Behandeln mit siedendem Wasser, dann durch fraktionnirte Krystallisation aus Alkohol.

a. ***α-Derivat.*** Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht beim Sublimiren oder beim Erhitzen, im Rohr, auf 140° z. Th. in das β-Derivat über. Alkoholisches NH_3 spaltet bei 170° in o-Nitro-Py 2-Methyloxychinazolin $C_9H_7(NO_2)N_2O$, Alkohol und H_2O.

b. ***β-Derivat.*** Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 85—94°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verhält sich gegen NH_3 wie das α-Derivat.

Bz-o-Nitro-Py 2-Methyloxychinazolin $C_9H_7N_3O_3 = C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix} N = C.CH_3 \\ CO.NH \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von α- oder β-3-Nitro-2-Acetaminobenzoësäureäthylester mit alkoholischem

NH_3 auf 170° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 441). — Kleine Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 264°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol u. s. w. Leicht löslich in Natron und in Salzsäure. — Ag. $C_9H_6N_3O_3$. Niederschlag.

Bz-o-Nitro-Py2,3-Dimethyloxychinazolin $C_{10}H_9N_3O_3 = C_6H_3(NO_2)\langle{N \quad C.CH_3 \atop CO.N.CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von o-Nitro-Py_2-Methyloxychinazolin mit CH_3J und KOH auf 120° oder von 3-Nitro-2-Acetaminobenzoësäureäthylester mit alkoholischem Methylamin auf 160° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 442). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°.

3-Nitro-2-Benzoylaminobenzoësäureäthylester $C_{16}H_{14}N_2O_5 = NH(C_7H_5O).C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85,5° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 444). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 160° o-Nitrophenyloxychinazolin $C_{14}H_9N_3O_3$ (s. u.).

Bz-o-Nitro-Py2-Phenyloxychinazolin $C_{14}H_9N_3O_3 = C_6H_3(NO_2)\langle{N{-}C.C_6H_5 \atop CO.NH}$. *B.* Aus 3-Nitro-2-Benzoylaminobenzoësäureäthylester mit alkoholischem NH_3 bei 160° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 444). — Feine Nadeln (aus alkoholischem NH_3). Schmilzt nicht bei 250°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol u. s. w.

Bz-o-Nitro-Py3-Methyl-2-Phenyloxychinazolin $C_{15}H_{11}N_3O_3 = C_6H_3(NO_2)\langle{N{-}C.C_6H_5 \atop CO.N.CH_3}$. *B.* Aus 3-Nitro-2-Benzoylaminobenzoësäureäthylester mit alkoholischem Methylamin bei 160° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 445). — Sehr feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°.

b. ***5-Nitro-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Man erhitzt 5-Nitrosalicylsäurediäthylat mit alkoholischem Ammoniak auf 130—160° und kocht das gebildete Nitroaminobenzoësäureamid mit Barytlösung (HÜBNER, *A.* 195, 21). $C_7H_3(OC_2H_5)(NO_2)O_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_7H_3(NH_2)(NO_2)O.NH_2 + 2C_2H_6O$. Dinitro-o-Uraminobenzoësäure zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von 5-Nitro-2-Aminobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1730). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + NH_3 + HNO_3$. Beim Erhitzen von 6-Brom-3-Nitrobenzoësäure mit koncentrirtem Ammoniak auf 140—150° (RAHLIS, *A.* 198, 112). — Lange, hellgelbe, feine Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 263° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in NH_3 und 5-Nitrosalicylsäure.

Salze: HÜBNER. — $K.C_7H_5N_2O_4 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbbraune Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. Wird bei 100° unter Wasserverlust roth. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). In Wasser sehr schwer löslich. — $C_7H_6N_2O_4.HCl$. Lange Nadeln. Giebt an Wasser Salzsäure ab.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 130—140° von 5-Nitro-2-Oxybenzoëäthyläthersäureäthylester mit alkoholischem NH_3 auf 130—140° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 470). Aus 2-Brom-5-Nitrobenzoësäureäthylester und alkoholischem NH_3 bei 160° (GROHMANN, *B.* 24, 3810). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145° (TH.); 148° (GR.). — Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn.

Amid $C_7H_7N_3O_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Nitroanthranilcarbonsäure (s. u.) mit Ammoniak (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 479). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 200—210° (K.); Schmelzp.: 230° (GROHMANN, *B.* 24, 3811). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und in siedendem Alkohol, leicht in Aceton.

5-Nitro-2-Methylaminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_4 = NH(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—125° von 5-Nitro-2-Oxybenzoëäthyläthersäureäthylester mit einer 33procentigen alkoholischen Methylaminlösung (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 471). — Perlmutterglänzende, hellgelbe, rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 259°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_4 = NH(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (THIEME). — Grünlichgelbe, dünne Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 103°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heifsem Wasser, Eisessig und Salzsäure.

Methylamid $C_9H_{11}N_3O_3 = NH(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO.NH(CH_3)$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 180° von 5-Nitro-2-Oxybenzoëäthyläthersäureäthylester mit einer 33procen-

tigen alkoholischen Lösung von Methylamin (THIEME). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 204°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser und in Aether, leichter in Alkohol und konc. Salzsäure.

5-Nitro-2-Anilinobenzoësäure (**m-Nitrodiphenylamin-o-Carbonsäure**) $C_{13}H_{10}N_2O_4 = C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Aus (4 g) 6-Brom-3-Nitrobenzoësäure und (5 g) Anilin (SCHÖPFF, *B.* 23, 3441). — Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 247—248°. Sublimirt in Nadeln. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln.

Aethylester $C_{15}H_{14}N_2O_4 = C_{13}H_9N_2O_4.C_2H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (SCHÖPFF, *B.* 23, 3442); 118° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3810).

Anilid $C_{19}H_{15}N_3O_3 = NH(C_6H_5).C_6H_3(NO_2).CO.NH.C_6H_5$. Gelbe, feine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 159° (GROHMANN, *B.* 24, 3810).

Nitril $C_{13}H_9N_3O_2 = C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Aus 6-Brom-3-Nitrobenzonitril und Anilin (SCHÖPFF, *B.* 23, 3444). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 170°.

5-Nitro-2-Tolylanthranilsäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = NH(C_6H_4.CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. o-Tolylderivat. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 180° von 10 Thln. 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure mit 15 Thln. o-Toluidin (LOCHER, *A.* 279, 275). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 253—254°. — $Na.C_{14}H_{11}N_2O_4 + 3H_2O$. Orangeroth. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $K.C_{14}H_{11}N_2O_4 + 2H_2O$. Orangeroth. — $Ag.C_{14}H_{11}N_2O_4$. Braunrother Niederschlag.

b. p-Tolylderivat. *B.* Bei allmählichem Erwärmen auf 170° während 15 Minuten von 1 Thl. 6-Chlor-3-Nitrobenzoësäure mit 1,5 Thl. p-Toluidin (KAHN, *A.* 279, 270). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 262,5° (kor.). Sehr schwer löslich in Aether. — $K.C_{14}H_{11}N_2O_4 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{11}N_2O_4)_2 + 7H_2O$. Zinnoberroth.

2-Nitro-1¹,3¹-4¹-Xylylanthranilsäure $C_{15}H_{14}N_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 150° von 1 Thl. 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure mit 2 Thln. 1,3-4-Xylidin (KAUFMANN, *A.* 279, 281). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 241° unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in Aether. — $K.C_{15}H_{13}N_2O_4 + H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{13}N_2O_4)_2 + 5H_2O$. Orangeroth.

5-Nitro-2-Acetaminobenzoësäureäthylester $C_{11}H_{12}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 473). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 170° p-Nitro-Py2-Methyl-4-Oxychinazolin $C_9H_7(NO_2)N_2O$ und Nitroaminobenzoësäureäthylester.

5-Nitro-2-Methylacetaminobenzoësäureäthylester $C_{12}H_{14}N_2O_5 = N(CH_3,C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-2-Methylaminobenzoësäureäthylester und $CH_3.COCl$ (THIEME, *J. pr.* 43, 478). — Säulen oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 66°.

p-Nitro-Py2-Methyl-4-Oxychinazolin $C_9H_7N_3O_3 = C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}N:C.CH_3\\CO.NH\end{matrix}\right.$ (N:CO:NH_2 = 1:2:4). *B.* Entsteht, neben 5-Nitro-2-Aminobenzoësäureäthylester, beim Erhitzen von 5-Nitro-2-Acetaminobenzoësäureäthylester mit alkoholischem NH_3 auf 170° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 473). Man löst das Produkt in viel heifsem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt zuerst das Nitromethyloxychinazolin heraus. Entsteht auch beim Abdampfen von Py2-Methyl-4-Oxychinazolin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (DEHOFF, *J. pr.* [2] 42, 347). — Nadeln (aus heifsem Wasser); Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 280°. Kaum löslich in kaltem Wasser und in Aether, unlöslich in Benzol. — $Ag.C_9H_6N_3O_3$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

p-Nitro-Py-2,3-Dimethyl-4-Oxychinazolin $C_{10}H_9N_3O_3 = C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}N=C.CH_3\\CO.N.CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° von 5-Nitro-2-Acetaminobenzoësäureäthylester mit alkoholischem Methylamin (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 477). Aus dem Silbersalz des p-Nitro-Py_2-Methyl-4-Oxychinazolins und CH_3J bei 100° (TH.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser.

Nitroanthranilcarbonsäure (**Nitroisatosäure**) $C_8H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}CO\\N.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Anthranilcarbonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 477). — Perlmutterglänzende Blätter (aus absol. Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser langsam, rascher durch HCl in CO_2 und 5-Nitro-2-Aminobenzoësäure. Beim Erwärmen mit NH_3 entsteht Nitroaminobenzamid (s. o.). Wird von Sn + HCl zu 2,5-Diaminobenzoësäure reducirt. Mit Brom entstehen Bromnitroanthranilsäuren.

c. ***2-Nitro-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Kochen von γ-Dinitro-3-Uramino benzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435). Beim Kochen der entsprechenden Nitroacetaminobenzoësäure mit Baryt (KAISER, *B.* 18, 2915). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° von 2-Nitro-3-Methoxybenzoësäure $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ mit wässerigem Ammoniak (RIECHE, *B.* 22, 2352). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156—157° (K.). Zersetzt sich gegen 195° (R.). Unlöslich in Ligroïn. Zerfliefst in Aceton. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Wird von Zinn und Salzsäure in 2,3-Diaminobenzoësäure übergeführt (GRIESS, *B.* 5, 198). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und 2-Nitro-3-Oxybenzoësäure. Liefert, mit Aethylnitrit, o-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1734). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Tiefrothe Tafeln (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_9H_8N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* und *D.* Siehe p-Nitro-m-Acetaminobenzoësäure (KAISER, *B.* 18, 2950). — Nadeln oder Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 240—241°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Aceton. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, dünne Tafeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nädelchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Nitrouraminobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ s. S. 1262.

d. ***4-Nitro-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Kochen von β-Dinitro-m-Uraminobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435). Beim Kochen der entsprechenden Nitroacetaminobenzoësäure mit Baryt (KAISER, *B.* 18, 2947). Beim Erhitzen von 4-Nitro-3-Oxybenzoëäthyläthersäureäthylester mit wässerigem NH_3 auf 180° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 464). — Rothe, schmale Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 298° (K.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu 3,4-Diaminobenzoësäure reducirt (GRIESS, *B.* 8, 198). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und 4-Nitro-3-Oxybenzoësäure. Liefert, beim Behandeln mit Aethylnitrit, p-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1734). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, gelbrothe Säulen oder Prismen. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem (G.).

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_7H_5N_2O_4.C_2H_5$. Lange, rothe Nadeln. Schmelzp.: 139° (KAISER, *B.* 18, 2948). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

Amid $C_7H_7N_3O_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Aethylester und alkoholischem NH_3 bei 160—170° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 465). — Röthlichgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 231—232°.

4-Nitro-3-Methylaminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_4 = NH(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Das Methylamid entsteht bei 8stündigem Erhitzen auf 120—130° von (1 Mol.) 4-Nitro-m-Oxybenzoëäthyläthersäureäthylester mit einer 33procentigen alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Methylamin (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 466). — Glänzende, rothe, rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich vollständig bei 268°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methylamid $C_9H_{11}N_3O_3 = NH(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO.NH.CH_3$. *B.* Siehe die Säure (THIEME). — Lange, dünne Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig.

Acetylaminonitrobenzoësäure $C_9H_8N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben 2-Nitro-3-Acetaminobenzoësäure, beim Eintragen von 25 g m-Acetaminobenzoësäure in 70 g eiskalte Salpetersäure (KAISER. *B.* 18, 2946). Man lässt $^1/_2$ Stunde stehen, fällt dann mit Eis und kocht die Säure mit Wasser und $BaCO_3$. Zunächst krystallisirt die p-Nitrosäure aus. — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 205—206°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton. Giebt mit Zinn und Salsäure dasselbe Anhydroderivat $C_9H_8N_2O_2$, wie 3-Nitro-4-Acetaminobenzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Haarfeine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser.

Nitrouraminobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ s. S. 1262.

e. ***5-Nitro-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Aus 3,5-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (HÜBNER, *A.* 222, 81). — Kleine, goldgelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 208°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 388. Leicht löslich in kochendem Alkohol, schwerer in Aether, CS_2 und Benzol, sehr leicht in kochendem Eisessig. — $NH_4.\bar{A} + 3H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Alizarinrothe, lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. — Hellbraungelbe, grofse Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Goldgelbe, langgestreckte Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Orangerothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Kurze, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_7H_5N_2O_4.C_2H_5$. *D.* Aus 3,5-Dinitrobenzoësäureäthylester mit Schwefelammonium (HÜBNER, *A.* 222, 84). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Nitroäthylaminobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_4 = NH(C_2H_5).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-5-Aminobenzoësäure und Aethylbromid (ROLLWAGE, *B.* 10, 1704). — Sehr kleine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellrothe Nadeln.

f. ***6-Nitro-3-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Kochen von α-Dinitro-3-Uraminobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 198). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + N_2O$. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, 6-Nitro-3-Oxybenzoësäure und, beim Behandeln mit Aethylnitrit, o-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1734). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothgelbe Nadeln. In kaltem Wasser leicht löslich.

Nitrouraminobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ s. S. 1262.

g. ***3-Nitro-4-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Kochen von Dinitro-p-Uraminobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 855). Beim Erhitzen von Nitroanissäure mit Ammoniak auf 140—170° (SALKOWSKI, *A.* 173, 53). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 284° (S.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge, in NH_3 und Nitro-p-Oxybenzoësäure. Liefert, mit Aethylnitrit, m-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1734). — $K.\bar{A} + H_2O$ (S.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 150° von (5 g) 4-Brom-3-Nitrobenzoësäureäthylester mit (10 ccm) alkoholischem NH_3 (GROHMANN, *B.* 23, 3449). Bei 8stündigem Erhitzen auf 130—140° von 3-Nitro-4-Oxybenzoëäthyläthersäure-Aethylester mit alkoholischem NH_3 (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 455). — Gelbe dünne Nadeln. Schmelzp.: 145° (GR.); 136° (TH.).

Amid $C_7H_7N_3O_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Aethylester und NH_3 (THIEME). Bei 3stündigem Erhitzen von 4-Brom-3-Nitrobenzamid mit alkoholischem NH_3 auf 180° (GROHMANN, *B.* 23, 3449). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 226—227°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Aceton, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

3-Nitro-4-Methylaminobenzoësäure $C_8H_8N_2O_4 = NH(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei 4stündigem Erhitzen auf 130—140° von (1 Mol.) 3-Nitro-4-Oxybenzoëäthyläthersäure-Athylester mit einer 33procentigen alkoholischen Lösung von (2 Mol.) $NH_2.CH_3$ (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 458). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 295°. — $Ag.C_8H_7N_2O_4$. Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_8H_7N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (THIEME). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3-Nitro-4-Anilinobenzoësäure (m-Nitrodiphenylamin-p-Carbonsäure) $C_{13}H_{10}N_2O_4 = C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von (20 g) 4-Brom-3-Nitrobenzoësäure mit (30—40 g) Anilin (SCHÖPFF, *B.* 22, 3282). — Granatrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 254°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Fuselöl und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Na.C_{13}H_9N_2O_4$. Rothe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Krystallisirt (aus Wasser) mit 1 Mol. H_2O in orangegelben Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangegelbe, kleine Nadeln.

Aethylester $C_{15}H_{14}N_2O_4 = C_{13}H_9N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-3-Nitrobenzoësäureäthylester und Anilin bei 130° (GROHMANN, *B.* 23, 3450). — Rhomboëdrische (FOCK, *B.* 22, 3285) Krystalle. Schmelzp.: 123° (SCHÖPFF). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, wenig in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Amid $C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CO,NH_2$. *B.* Entsteht, neben dem Anilid (s. u.), beim Kochen von 4-Brom-3-Nitrobenzonitril mit Anilin (SCHÖPFF, *B.* 23, 3443). Man trennt die beiden Körper durch Behandeln mit heifsem Alkohol, worin nur das Amid leicht löslich ist. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 187°.

Anilid $C_{19}H_{15}N_3O_3 = C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-3-Nitrobenzoylchlorid mit (4 Mol.) Anilin (GROHMANN, *B.* 23, 3448). Entsteht, neben dem Amid, beim Kochen von 4-Brom-3-Nitrobenzonitril mit Anilin (SCHÖPFF, *B.* 23, 3445). — Scharlachrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215—216°.

Nitril $C_{13}H_9N_3O_2 = C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 4-Brom-3-Nitrobenzonitril und Anilin (SCHÖPFF, *B.* 23, 3442). — Ziegelrothe, breite Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn.

3-Nitro-4-o-Oxyanilinobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_5$ = $OH.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei 7stündigem Erhitzen auf 120° gleicher Theile o-Aminophenol und 4-Brom-3-Nitrobenzoësäure (SCHÖPFF, *B.* 22, 3288). — Kleine, braune Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 260—261°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwerer in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

3-Nitro-4-Toluidobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ = $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$.

a. ***o-Toluidinderivat.*** *B.* Beim Kochen eines Gemisches aus gleichen Theilen 4-Brom-3-Nitrobenzoësäure, o-Toluidin und Glycerin (HEIDENSLEBEN, *B.* 23, 3451). — Hellbraune Nadeln. Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.C_{14}H_{11}N_2O_4 + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln.

Aethylester $C_{16}H_{16}N_2O_4$ = $C_{14}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 106° (HEIDENSLEBEN). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***p-Toluidinderivat.*** Rothe Krystallmasse. Schmelzp.: 257° (SCHÖPFF, *B.* 22, 3288). — $Na.C_{14}H_{11}N_2O_4$. Dunkelrothe Nadeln (HEIDENSLEBEN).

Aethylester $C_{16}H_{16}N_2O_4$ = $C_{14}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. Dunkelgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 115° (HEIDENSLEBEN, *B.* 23, 3453). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

4-Nitro-3-Naphtylaminobenzoësäure $C_{17}H_{12}N_2O_4$ = $C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$.

a. ***α-Naphtylaminderivat.*** *B.* Beim Kochen von 4-Brom-3-Nitrobenzoësäure mit α-Naphtylamin und Glycerin (HEIDENSLEBEN, *B.* 23, 3457). — Rothbraunes, amorphes Pulver. Leicht löslich in verd. Alkohol u. s. w. — $Na.C_{17}H_{11}N_2O_4$. Dunkelroth; amorph.

Aethylester $C_{19}H_{16}N_2O_4$ = $C_{17}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. Rothbraune Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 109° (HEIDENSLEBEN).

b. ***β-Naphtylaminderivat.*** Ziegelroth (HEIDENSLEBEN, *B.* 23, 3456). Wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.C_{17}H_{11}N_2O_4$. Roth; amorph.

Aethylester $C_{19}H_{16}N_2O_4$ = $C_{17}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127,5° (HEIDENSLEBEN).

Formylaminonitrobenzoësäure $C_8H_6N_2O_5$ = $NH(CHO).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen kleiner Portionen von Formyl-4-Aminobenzoësäure in die 4fache Menge rauch. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (ZEHRA, *B.* 23, 3634). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 221°. Zerfällt, in feuchtem Zustande, schon bei 100° in Ameisensäure und 3-Nitro-4-Aminobenzoësäure. Wird von Sn + Eisessig zu Phenylen-m-Carbonsäuremethenylamidin reducirt.

Acetaminonitrobenzoësäure $C_9H_8N_2O_5$ = $NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 70 g 4-Acetaminobenzoësäure in 280 g gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). Man lässt eine Stunde stehen, giefst dann auf Eis, krystallisirt die gefällte Säure aus Alkohol um, kocht sie dann mit Wasser und $BaCO_3$ und zerlegt das umkrystallisirte Baryumsalz durch HCl (KAISER, *B.* 18, 2943). — Derbe, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 220—221°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Mit Essigsäure und Zinn entsteht das Anhydroderivat $C_9H_8N_2O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6^1/_2 H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_5$ = $NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96° (THIEME). Sublimirt unzersetzt.

Dinitroaminobenzoësäure $C_7H_5N_3O_6$ = $NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. a. ***3,5-Dinitro-2-Aminobenzoësäure.*** *B.* Beim Erhitzen von Aethyläther-Dinitrosalicylsäuremethylester mit Ammoniak (SALKOWSKI, *A.* 173, 45). — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3 und Dinitrosalicylsäure. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Gelbe, lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

Methylester $C_8H_7N_3O_6$ = $C_7H_4N_3O_6.CH_3$. Schmale, gelbe Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 165° (SALKOWSKI). Schwer löslich in siedendem Alkohol (S.).

Aethylester $C_9H_9N_3O_6$ = $C_7H_4N_3O_6.C_2H_5$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kochendem Alkohol (S.).

b. ***3,5-Dinitro-4-Aminobenzoësäure (Chrysanissäure).*** *B.* Beim Kochen von Dinitroanissäure mit Ammoniak (CAHOURS, *A. ch.* [3] 27, 439; BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 168; SALKOWSKI, *A.* 163, 1). Bei der Oxydation von Dinitro-p-Toluidin mit Chromsäuregemisch (FRIEDERICI, *B.* 11, 1976). Beim Uebergiefsen von Aethyläther-3,5-Dinitro-4-Oxybenzoësäureäthylester mit alkoholischem NH_3 (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 461). — *D.* Man kocht 1 Thl. trockene Nitroanissäure mit $2^1/_2$—3 Thln. rauchender Salpetersäure $^3/_4$ Stunden lang und giefst dann in das 15—20fache Volumen Wasser. Man erhält einen Niederschlag, bestehend aus Dinitroanissäure und Di- und Trinitroanisol, dem man

erstere durch Ammoniak entzieht. Die ammoniakalische Lösung dampft man ein, krystallisirt das ausgeschiedene Ammoniaksalz aus Wasser um und zerlegt es durch Salzsäure (C.; B., K.). — Goldgelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol), haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 259° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu Triaminobenzoësäure reducirt (S.). Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210°, in 3,4,5-Trichlorbenzoësäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Dinitro-p-Oxybenzoësäure. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Alkoholisches Schwefelammonium reducirt zu Nitrodiaminobenzoësäure. — $NH_4.C_7H_4N_3O_6$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hellbraune, glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (B., K.). — Ag.Ā. Voluminöser, gelber Niederschlag.

Methylester $C_8H_7N_3O_6 = C_7H_4N_3O_6.CH_3$. Goldglänzende, schmale Blättchen. Schmelzpunkt: 144° (S.).

Aethylester $C_9H_9N_3O_6 = C_7H_4N_3O_6.C_2H_5$. Goldglänzende, grofse Blätter. Schmelzpunkt: 114° (S.).

Acetylchrysanissäure $C_9H_7N_3O_7 = (NH.C_2H_3O).C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Chrysanissäure mit Essigsäureanhydrid (Salkowski, *B.* 10, 1696). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270°. Wenig löslich in Alkohol oder Eisessig.

Dinitrouraminobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ s. S. 1262.

5-Nitro-3,4-Diaminobenzoësäure (**Aminochrysanissäure**) $C_7H_7N_3O_4 = (NH_2)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Aus 3,5-Dinitro-4-Aminobenzoësäure und alkoholischem Schwefelammonium (Beilstein, Kellner, *A.* 128, 173). — Rothe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit ein Azoderivat $C_7H_4N_4O_4$. — $NH_4.C_7H_6N_3O_4 + H_2O$. Granatrothe, monokline Prismen.

Bromnitro-2-Aminobenzoësäure $C_7H_5BrN_2O_4 = NH_2.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Nitroanthranilcarbonsäure mit Eisessig und Brom auf 100° (Dorsch, *J. pr.* [2] 33, 40). $C_6H_3(NO_2)\langle{CO \atop N.CO_2H}\rangle + H_2O + Br_2 = C_7H_5BrN_2O_4 + CO_2 + HBr$. — Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 276°. Löslich in heifsem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Aether.

Dibromnitro-2-Aminobenzoësäure $C_7H_4Br_2N_2O_4 = NH_2.C_6HBr_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Nitroanthranilcarbonsäure mit Eisessig und Brom (Dorsch, *J. pr.* [2] 33, 41). — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 203°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Tribromnitro-2-Aminobenzoësäure $C_7H_3Br_3N_2O_4 = NH_2.C_6Br_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Nitroanthranilcarbonsäure mit Eisessig und Brom (Dorsch, *J. pr.* [2] 33, 42). — Nadeln. Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. In Aceton sehr leicht löslich (Unterschied von Dibromnitro-2-Aminobenzoësäure).

Hydrazinbenzoësäure $C_7H_8N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. a. ***o-Hydrazinbenzoësäure.*** *B.* Vgl. m-Hydrazinbenzoësäure. — *D.* Zu der Lösung von 1 Thl. salzsaurer Anthranilsäure in 3 Thln. Wasser und 1 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) giebt man, unter Abkühlen, die theoretische Menge Natriumnitrit und dann sofort eine koncentrirte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit. Die hellgelb gewordene Lösung säuert man mit Essigsäure an und trägt Zinkstaub bis zur Entfärbung ein. Hierauf sättigt man die Lösung, unter Abkühlen, mit Salzsäuregas, krystallisirt das gefällte Hydrochlorid aus wenig warmem Wasser um (wobei etwas o-Diazobenzoësäureimid $C_7H_5N_3O_2$ zurückbleibt) und zerlegt es durch Natriumacetat (E. Fischer, *B.* 13, 680). — Krystallinischer Niederschlag; löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Reducirt Fehling'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze, schon in der Kälte. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge, geht aber beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure in das Anhydrid über. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Feine Nadeln. Löst sich leicht in heifsem Wasser und wird daraus durch HCl fast vollständig ausgefällt. Schwer löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_7H_6N_2O = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle NH$. *D.* Man erhitzt o-Hydrazinbenzoësäure im Kohlensäurestrome möglichst rasch auf 220—250° und unterbricht die Destillation, sobald die Masse völlig geschmolzen ist, und kein Wasser mehr entweicht (Fischer, *A.* 212, 333). — Sechsseitige, monokline Platten (aus Alkohol). Beginnt bei 220° zusammenzubacken

und schmilzt bei 242°, unter Zersetzung, zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und Quecksilbersalze, scheidet aber aus ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Silberspiegel ab. Verhält sich wie eine Säure; zerlegt, beim Kochen, langsam Sodalösung. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Aethyljodid auf 100° entstehen zwei äthylirte Basen (Mono- und Diäthylanhydrid?), von denen eine (Aethylanhydrid?) löslich ist. — $Na.C_7H_5N_2O + xH_2O$. Fällt aus der Lösung des Anhydrids in koncentrirter Natronlauge, auf Alkoholzusatz, in silberglänzenden Blättchen nieder (FISCHER). — $C_7H_6N_2O.HCl$. Wird durch Auflösen des Anhydrids in koncentrirter Salzsäure in feinen Nadeln krystallisirt erhalten. — $C_7H_6N_2O.HgCl_2$. Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Benzoësäurethionylhydrazon $C_7H_6N_2SO_3 = CO_2H.C_6H_4.NH.N{:}SO$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurer o-Hydrazinbenzoësäure, gelöst in Wasser und wenig Alkohol, mit Thionylanilin (KLIEEISEN, *B.* 27, 2555). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 152°; zerfällt bei ca. 155° explosionsartig in SO_2 und o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid.

Diacetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_7H_4N_2O.(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen des Anhydrids mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (F.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren.

b. ***m-Hydrazinbenzoësäure.*** *B.* Man stellt zunächst m-Diazobenzoësulfonsäuresalz $SO_3K.N_2.C_6H_4.CO_2H$ dar, indem man in eine kalte, koncentrirte Lösung von 2 Thln. Kaliumsulfit allmählich 1 Thl., mit Wasser angerührtes, m-Diazobenzoësäurenitrat einträgt, einige Minuten lang gelinde erwärmt und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz $C_7H_5O_2.N_2.SO_3K$ in hellgelben, langen, schmalen Blättchen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure zerfällt es unter Bildung von Hydrazinbenzoësäure. Lässt man aber Zink und Essigsäure darauf einwirken, so geht es zunächst in Hydrazinbenzoësulfonsäuresalz $SO_3K.N_2H_2.C_6H_4.CO_2H$ über. Dieses wird aus der Lösung, nach dem Ausfällen des Zinks durch Schwefelwasserstoff, in kleinen Warzen erhalten, die sich in heifsem Wasser ziemlich leicht lösen. Es zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Benzoësäure, Stickstoff und schweflige Säure. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Schwefelsäure und Hydrazinbenzoësäure (GRIESS, *B.* 9, 1657). — *D.* Man vertheilt 100 g m-Aminobenzoësäure in 400 g Wasser und 190 g ($2^1/_2$ Mol.) koncentrirte Salzsäure und giefst, unter Abkühlen, (1 Mol.) $NaNO_2$ hinzu; die erhaltene Lösung giefst man sofort in eine möglichst kaltgehaltene Lösung von (1 Mol.) Na_2SO_3 und übersättigt, sobald das Gemisch schwach gelb geworden ist, mit konc. HCl. Hierbei fällt salzsaure Hydrazinbenzoësäure aus (RODER, *A.* 236, 164). Dieses Salz zerlegt man durch NH_3 und übersättigt hierauf mit Essigsäure. — Schwach gelblich gefärbte Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt stark sauer. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Geht, beim Kochen mit salpetriger Säure, in Diazobenzoësäureimid $C_7H_5N_3O_2$ über. Beim Behandeln von Hydrazinbenzoësäure mit Diazobenzolnitrat entstehen Diazobenzoësäureimid, Diazobenzolimid, Anilin und Aminobenzoësäure. $C_6H_5N_2.NO_3 + C_7H_8N_2O_2 = C_7H_5N_3O_2 + C_6H_5.NH_2.HNO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_4(NH_2).CO_2H.HNO_3$. Dieselben Produkte werden auch bei der Reaktion von m-Diazobenzoësäurenitrat auf Phenylhydrazin erhalten (vgl. FISCHER, *B.* 10, 1335). — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Nadeln oder lange, schmale Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $Ba(C_7H_7N_2O_2)_2 + 4H_2O$. Kleine Warzen, in Wasser sehr leicht löslich.

Amid $C_7H_9N_3O = N_2H_3.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Auflösen von m-Diazoaminobenzamid $NH_2.CO.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.CO.NH_2$ in salzsaurem Zinnchlorür (SCHULZE, *A.* 251, 166). — $C_7H_9N_3O.HCl$. Krystallpulver. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser, verd. Säuren und Alkalien.

Benzoësäurethionylhydrazon $C_7H_6N_2SO_3 = SO{:}N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Analog dem o-Derivat (KLIEEISEN, *B.* 27, 2554). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 231°. Fast unlöslich in Benzol, Aether, Ligroïn und in kaltem Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. Beim Stehen mit Brom entsteht m-Diazobenzoësäureperbromid. Thionylchlorid erzeugt Diazobenzoësäurechlorid.

Phenylsenfölhydrazinbenzoësäure $C_{14}H_{13}N_3SO_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von m-Hydrazinbenzoësäure mit (1 Mol.) Phenylsenföl (RODER, *A.* 236, 173). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204—205° unter Gasentwickelung.

Hydrazinbenzoëbrenztraubensäure $C_{10}H_{10}N_2O_4 + H_2O = CH_3.C(CO_2H){:}N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der schwachsalzsauren Lösungen von m-Hydrazinbenzoë-

säure und Brenztraubensäure (RODER, *A.* 236, 167). — Wetzsteinartige Krystalle (aus Eisessig). Wird bei 210° wasserfrei und schmilzt dann bei 206—208°, unter Entwickelung von CO_2. Fast unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Diäthylester $C_{14}H_{18}N_2O_4 = C_{10}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. Säure mit 9 Thln. absolutem Alkohol und 1 Thl. Vitriolöl (RODER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Geht, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, in Indoldicarbonsäureester über.

Acetonhydrazinbenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_2.C:N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man löst salzsaure Hydrazinbenzoësäure in acetonhaltigem, heifsem Wasser und setzt Natriumacetat oder (1 Mol.) KOH hinzu (RODER, *A.* 236, 165). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Aether und Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung. Wird, beim Erwärmen mit Mineralsäuren und auch bei längerem Kochen mit Wasser, in Hydrazinbenzoësäure und Aceton zerlegt.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Acetonhydrazinbenzoësäure mit 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. Vitriolöl (RODER). — Schmelzp.: 90—91°. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, viel schwerer in Benzol und Ligroïn.

Phenylglykosazoncarbonsäure $C_{20}H_{22}N_4O_8$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. salzsaurer Hydrazinbenzoësäure mit 10 Thln. H_2O, 1 Thl. Traubenzucker und $1^1/_2$ Thln. Natriumacetat (RODER, *A.* 236, 172). $2NH_2.NH.C_6H_4.CO_2H + C_6H_{12}O_6 = C_{20}H_{22}N_4O_8 + 2H_2O + H_2$. — Schmilzt bei 206—208° unter Gasentwickelung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig und in Alkalien.

Benzylidenhydrazinbenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, eisessigsauren Lösung von m-Hydrazinbenzoësäure mit Benzaldehyd (RODER, *A.* 236, 171). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 171 bis 172°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

c. ***p-Hydrazinbenzoësäure.*** *D.* Man übergiefst 7 Thle. fein zerriebene salzsaure p-Aminobenzoësäure mit 5 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) und 30 Thln. Wasser und setzt dem gut gekühlten Gemisch allmählich (1 Mol.) $NaNO_2$ hinzu. Die Flüssigkeit wird sofort in eine kalte, gesättigte Lösung von (etwas mehr als 2 Mol.) Na_2SO_3 eingetragen, die hellgelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und dann mit Zinkstaub versetzt. Man erwärmt gelinde, bis die Lösung farblos geworden ist, und leitet dann in das gut gekühlte Filtrat Salzsäuregas. Die gefällte salzsaure Hydrazinbenzoësäure wird mit kaltem Wasser gewaschen, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, dann mit Natronlauge übersättigt und mit Essigsäure versetzt (FISCHER, *A.* 212, 337). — Feine Nadeln oder Platten (aus Wasser). Schmilzt unter lebhaftem Aufschäumen bei 220—225°, dabei zum Theil in CO_2 und Phenylhydrazin zerfallend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$ (bei 100°). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Benzoësäurethionylhydrazon $C_7H_6N_2SO_3 = SO:N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Analog dem o-Derivat. — Kleine gelbliche Krusten (aus Alkohol). Schmelzp.: 258° (KLIEEISEN, *B.* 27, 2555). Verhält sich gegen Brom und Thionylchlorid wie das m-Derivat.

Schwefelhaltige Derivate der Benzoësäure. Der Sauerstoff in der Benzoësäure kann theilweise oder ganz durch Schwefel vertreten werden:

$C_6H_5.CO.OH$	$C_6H_5.CO.SH$	$C_6H_5.CS.OH$	$C_6H_5.CS.SH$
Benzoësäure	(α-)Thiolbenzoësäure	(β-)Thionbenzoësäure	Dithiobenzoësäure.

In der Fettsäurereihe sind bisher nur die der Thiolbenzoësäure entsprechenden Derivate bekannt. Sie zeigen in Bildungsweise und Verhalten eine vollkommene Uebereinstimmung mit der Thiolbenzoësäure.

Ganz wie die Thiolsäuren sich durch die Einwirkung von Säurechloriden auf KSH darstellen lassen, gewinnt man die Dithiosäure $C_7H_6S_2$ durch Behandeln des Trichlorids $C_6H_5.CCl_3$ mit Schwefelkalium: $C_6H_5.CCl_3 + 2K_2S = C_6H_5.CS_2K + 3KCl$. Die Thionbenzoësäure ist bisher nur durch Oxydation ihres Aldehyds $C_6H_5.CHS$ erhalten worden.

Sehr leicht entsteht das Thionbenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ durch direktes Anlagern von H_2S (vermittelst ammoniakalischen Schwefelammoniums) an Benzonitril. Die Alkylderivate des Thionbenzamids (z. B. $C_6H_5.CS.NH.C_6H_5$) werden bei vielen Reaktionen gebildet (vgl. Thiacetanilid). Von Zinkstaub werden die Thionamide gröfstentheils in

primäre Basen umgewandelt. $C_6H_5.CS.NH_2 + H_4 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S$. Doch resultiren daneben auch kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen $2C_6H_5.CS.NH_2 + H_{10} = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2H_2S + 2NH_3$ und $2C_6H_5.CS.NH_2 + H_8 = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + 2H_2S + 2NH_3$.

Der Sauerstoff der Thiolbenzoësäure kann durch den zweiwerthigen Imidrest NH ersetzt werden. Die so gebildeten Thioimidsäuren [z. B. $C_6H_5.C(NH).SH$] sind im freien Zustande nicht existenzfähig. Man kennt nur ihre Ester, welche durch direkte Addition von Alkyljodiden u. s. w. an Thionamide gebildet werden:

$$C_6H_5.CS.NH_2 + C_2H_5J = C_6H_5.C(NH).SC_2H_5.HJ$$

oder durch Behandeln eines Gemenges von Säurenitril und Merkaptan mit Salzsäuregas:

$$C_6H_5.CN + C_2H_5.SH + HCl = C_6H_5.C(NH).SC_2H_5.HCl.$$

In beiden Fällen entstehen Salze der (basischen) Thioimidsäureester. Die freien Thioimidsäureester sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Säurenitril und Merkaptane.

Die Benzoësäure vermag sich (wie die gesättigten Fettsäuren) mit 1 und 2 Mol. SO_3 zu verbinden. Es entstehen sehr beständige Sulfonsäuren:

$$CO_2H.C_6H_4.SO_3H \qquad CO_2H.C_6H_3(SO_3H)_2.$$

Dieselben Säuren können auch durch Oxydation von Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe dargestellt werden:

$$CH_3.C_6H_4.SO_3H + O_3 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + H_2O$$

oder durch Behandeln der Diazoderivate der Aminobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger Säure:

$$CO_2H.C_6H_4.N_2(OH) + SO_2 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + N_2.$$

Von der Sulfobenzoësäure existiren natürlich drei isomere Formen. Das direkte Produkt der Einwirkung von SO_3 auf Benzoësäure ist jedenfalls ein m-Derivat.

Thiobenzoësäuren C_7H_6OS. a. ***(α-)Thiolbenzoësäure*** $C_6H_5.CO.SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium; beim Kochen von Phenylbenzoat oder von Benzoësäureanhydrid mit alkoholischem KHS (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* 1868, 353). — Schweflig riechendes Oel; erstarrt im Schnee und schmilzt dann gegen 24°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in Wasser; in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Diese Lösungen scheiden, beim Stehen an der Luft, Krystalle von Benzoyldisulfid aus. Derselbe Körper bildet sich (neben Benzoësäure) bei der Oxydation von Thiobenzoësäure mit Salpetersäure; ebenso bei der Einwirkung von Jod auf das Kaliumsalz oder beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes mit Eisenchlorid. Eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kupfervitriol einen grünlichgelben Niederschlag, der nach einiger Zeit Benzoyldisulfid enthält. — $K.C_7H_5OS$. Gelbliche Tafeln und Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem, absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 220°). Blättchen, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Weifser Niederschlag, schwärzt sich beim Erwärmen. — $Ag.\bar{A}$. Geblich weifser Niederschlag.

Methylester $C_8H_8OS = C_7H_5O.S.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 231—232° (OBERMEYER, *B.* 20, 2922).

Aethylester $C_9H_{10}SO = C_7H_5OS.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf, mit Aether übergossenes, Bleimerkaptid $Pb(C_2H_5S)_2$ (TÜTSCHEW, *J.* 1863, 483). Aus Phenylbenzoat und Natriummerkaptid (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 471). — Gelbes, schweres, nach Merkaptan riechendes Oel. Siedep.: 242—243°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Merkaptan und Benzoësäure, und durch alkoholisches KHS in Merkaptan und Thiolbenzoësäure. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehen Benzoësäure und Aethansulfonsäure (E., L., M.); wie die Salpetersäure wirkt auch Uebermangansäure (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 463).

Isoamylester $C_{12}H_{16}SO = C_7H_5O.S.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 271° (E., L., M.).

Phenylester $C_{13}H_{10}SO = C_7H_5OS.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thiophenol mit Benzoylchlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1635). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt, beim Verseifen mit Kali, in Thiophenol und Benzoësäure. Trockenes Chlor erzeugt C_7H_5OCl, p-$C_6H_4Cl_2$ und Chlorschwefel; mit feuchtem Chlor erhält man Benzoësäure und Benzolsulfonsäurechlorid.

α-**Dinitrophenylester** $C_{13}H_8N_2SO_5 = C_6H_5.CO.S.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2,4-Dinitrophenol (oder Chlor-2,4-Dinitrobenzol), alkoholischem Kaliumsulfhydrat und Benzoylchlorid

(WILLGERODT, *B.* 18, 328). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Schwer löslich in kochendem Eisessig und siedendem Ligroïn, leichter in heifsem Alkohol, leicht in Aether, Aceton, CS_2 und Benzol. Wird durch alkoholisches Kali leicht in Benzoësäure und 2,4-Dinitrophenol zerlegt.

Benzylester $C_{14}H_{12}SO = C_7H_5O.S.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylmerkaptan und Benzoylchlorid (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1285). — Asymmetrische (GRÜNLING, *B.* 13, 1285) Krystalle. Schmelzp.: 30,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heifsem Eisessig. Wird von alkoholischem Kali leicht in Benzylmerkaptan und Benzoësäure gespalten. Mit $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Benzolsulfonsäure.

p-Tolylester $C_{14}H_{12}SO = C_7H_5O.S.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Thiokresol und Benzoylchlorid (SCHILLER, OTTO). — Grofse Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Reichlich löslich in Benzol, Aether und CS_2.

Naphtylester s. S. 1149.

Aethylenester $C_{16}H_{14}S_2O_2 = (C_6H_5.CO.S)_2C_2H_4$. *B.* Beim Kochen von Imidothiobenzoësäureäthylesterhydrobromid mit Wasser oder aus Aethandithiol, Benzoylchlorid und Kalilauge (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 784). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°.

Benzoat der Diäthyldithiophosphinsäure $C_{11}H_{15}PS_2O = C_6H_5.CO.S.SP(C_2H_5)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 54° (A. W. HOFMANN, MAHLA, *B.* 25, 2442).

Thiobiazoldithiolbenzoat $C_9H_6N_2S_3O = SH.\overset{N\quad N}{\ddot{C}.S.\ddot{C}}.S.C_7H_5O$. Schmilzt gegen 220° unter Zersetzung (BUSCH, *B.* 27, 2518). Schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol.

Thiobiazoldithioldibenzoat $C_{16}H_{10}N_2S_3O_2 = C_7H_5O.S.\overset{N-N}{\ddot{C}.S.\ddot{C}}.S.C_7H_5O$. Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 184—185° (BUSCH, *B.* 27, 2518). Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Wird schon beim Kochen mit Alkohol zersetzt.

Anhydrid (Benzoylsulfid) $C_{14}H_{10}SO_2 = (C_7H_5O)_2S$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf thiolbenzoësaures Kalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* 1868, 357). — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 48°. Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien, leicht löslich in Aether. Zersetzt sich bei der Destillation. Löst sich leicht, beim Erwärmen, in Ammoniak, unter Bildung von Benzamid und Thiolbenzoësäure. Mit alkoholischem Aetzkali entstehen Benzoësäure und Thiolbenzoësäure, mit alkoholischem KHS nur Thiolbenzoësäure.

Benzoyldisulfid $C_{14}H_{10}S_2O_2 = (C_7H_5O)_2S_2$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von Thiolbenzoësäure an der Luft (CLOËZ, *A.* 115, 27); beim Versetzen einer Lösung von thiolbenzoësaurem Kalium mit Jod, Eisenchlorid oder Kupfervitriol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelblei; wendet man, statt des trockenen, mit Aether vermischtes Schwefelblei an, so wird daneben noch Thiolbenzoësäureanhydrid gebildet (E., L., M.). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkoholische Lösung von KHS (?) (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 4, 59). Beim Erhitzen von Benzoësäureanhydrid in einem Strome trockenen Schwefelwasserstoffes auf 130° (MOSLING, *A.* 118, 304). — Grofse Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus CS_2). Schmilzt bei 138° und nimmt einige Grade höher eine violettrothe Farbe an (E., L., M.). Unlöslich in Wasser und in wässerigem Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. Salpetersäure und wässerige Kalilauge sind ohne Wirkung. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzoësäure und Thiolbenzoësäure, mit alkoholischem KHS nur Thiolbenzoësäure.

Benzoësäuresulfon $C_{14}H_{10}SO_6 = SO_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von ω-Dibrombenzylsulfon $SO_2(C_6H_4.CH_2Br)_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (GENVRESSE, *Bl.* [3] 9, 709). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ag_2.C_{14}H_8SO_6$. Niederschlag.

Thiobenzoylarsen $C_{21}H_{15}S_3O_3As = As(S.CO.C_6H_5)_3$. *B.* Bei sehr langsamem Erwärmen von As_2S_3 mit Benzoylchlorid (RAYMANN, *Bl.* 47, 896). Man zieht das Produkt mit Alkohol oder CS_2 aus. — Rosenrothe Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Löst sich unzersetzt in kaltem NH_3; in dieser Lösung bewirkt $HgCl_2$ einen Niederschlag von $Hg(S.CO.C_6H_5)_2$. Bei längerem Stehen der ammoniakalischen Lösung entsteht As_2S_3. Beim Erwärmen mit Anilin erfolgt Zerlegung nach der Gleichung: $2C_{21}H_{15}S_3O_3As + 6C_6H_5.NH_2 = As_2S_3 + 3H_2S + 6C_7H_5O.NH.C_6H_5$.

b. ***(β-)Thionbenzoësäure*** $C_6H_5.CS.OH + {}^1/_2H_2O$. *B.* Bei längerem Kochen von γ-Benzylidensulfid $C_6H_5.CHS$ (Produkt der Einwirkung von Benzylidenchlorid auf KHS — siehe Bittermandelöl) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Daneben werden Schwefelsäure und viel Benzoësäure erzeugt (FLEISCHER, *A.* 140, 236). Man neutralisirt das Reaktionsprodukt mit Soda, dampft ein und versetzt die koncentrirte Lösung mit

Salzsäure, so lange noch ein gelblicher Niederschlag entsteht. Derselbe wird anhaltend im Kohlensäurestrome auf 100° erhitzt und wiederholt mit wenig Wasser auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet. Schliefslich krystallisirt man aus Wasser um. — Setzt sich aus der heifsen, wässerigen Lösung als gelbliches, krystallinisches Pulver ab. Krystallisirt, aus Weingeist oder Benzol, in Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 110°. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol. Ist in heifsem Wasser leichter löslich als Benzoësäure. — $Ba(C_7H_5SO)_2 + 4H_2O$. Kleine Warzen, leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar.

Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$, — **Thiobenzanilid** u. s. w. — s. Dithiobenzoësäure.

Dithiobenzoësäure $C_7H_6S_2 = C_6H_5.CS.SH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit trockenem Schwefelblei. Leichter gewinnt man die Säure durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium mit etwas weniger als der theoretischen Menge Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1868, 456; vgl. Fleischer, *A.* 140, 240). Das Schwefelkalium muss mit sehr viel Alkohol verdünnt sein, damit kein zu starkes Erwärmen eintritt. Man filtrirt vom KCl ab, versetzt die Lösung mit Wasser, filtrirt abermals und fällt nun mit Bleizucker zunächst Schwefelblei und dann rothes dithiobenzoësaures Blei. Letzteres wird aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Entsteht auch bei der Einwirkung (von mindestens 7 Mol.) KHS, in koncentrirter, alkoholischer Lösung auf Benzylidenchlorid (Klinger, *B.* 15, 862). $3C_6H_5.CHCl_2 + 3KHS = K.C_7H_5S_2 + (C_6H_5.CH_2)_2S_2 + 2KCl + H_2S$. — Die freie Säure gewinnt man aus dem Bleisalze mit Salzsäure. Sie ist ein schweres, dunkelviolettrothes, leicht zersetzbares Oel. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die verdünnte, ätherische Lösung ist carminroth. — Die freie Säure wandelt sich an der Luft in ein Harz um, von der Formel $C_{14}H_{10}S_3$ bis $C_{14}H_{10}S_4$. Dieses Harz ist unlöslich in verdünnten Alkalien, Alkohol und Aether. Es löst sich leicht in CS_2. Beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali werden K_2S und Kaliumbenzoat gebildet. Salpetersäure oxydirt das Harz zu Schwefelsäure und Benzoësäure. — $Hg(C_7H_5S_2)_2$. Bräunlichgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Krystallisirt aus Alkohol in röthlichgoldgelben Blättchen. — $Pb(C_7H_7S_2)_2$. Mennigrother Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Xylol in feinen, rothen Nadeln. Beim Behandeln mit Schwefelammonium u. s. w. erhält man das Ammoniaksalz u. s. w. — $Ag.C_7H_5S_2$. Rothbrauner Niederschlag.

Tribenzylsulfonphenylmethan $C_{28}H_{26}S_3O_6 = C_6H_5.C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_3$. *B.* Entsteht, neben Dibenzylsulfonphenylmethan, bei der Oxydation des Reaktionsproduktes von Benzotrichlorid und Natriumbenzylmerkaptan mit $KMnO_4$ (und H_2SO_4) (Laves, *B.* 25, 360). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 207°.

Thionbenzamid $C_7H_7NS = C_6H_5.CS.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine, mit etwas Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung von Benzonitril (Cahours, *J.* 1847/48, 595). Bei mehrstündigem Erhitzen von (1 Mol.) Benzylamin mit (1 Mol.) Schwefel auf 180° (Wallach, *A.* 259, 304). — *D.* Man sättigt eine Mischung aus (20 g) Benzonitril, (60 ccm) alkoholischem NH_3 und (60 ccm) Alkohol mit H_2S und erhitzt dann eine Stunde im Wasserbade (Gabriel, Heymann, *B.* 23, 158). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 115—116° (Bernthsen, *B.* 10, 1241). Zerfällt durch Quecksilberoxyd in Benzonitril, HgS und Wasser. Alkoholisches Jod erzeugt Dibenzenylazosufim $C_{14}H_{10}N_2S$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische, durch Essigsäure neutral gehaltene, Lösung von Thiobenzamid entstehen: amorphes und krystallisirtes β-Benzylidensulfid C_7H_6S (Schmelzp.: 225°), NH_3, H_2S, Benzylamin, wenig Benzonitril und Bittermandelöl und andere Körper (Klinger, *A.* 192, 48). Durch Zink und Salzsäure wird Thiobenzamid, in alkoholischer Lösung, zu Benzylamin reducirt. Daneben entsteht Stilben und Benzonitril. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 130°, Trimethylsulfinjodid und Benzoësäuremethylester (Wollner, *J. pr.* [2] 29, 131). Verbindet sich mit Chloral. Aethylenbromid erzeugt α-Phenylthiazolin C_9H_9NS. Beim Erhitzen mit Hydroxylamin entsteht Benzenylamidoxim $C_6H_5.C(N.OH).NH_2$.

Chloralthiobenzamid $C_9H_8Cl_3NSO = C_7H_7NS.C_2HCl_3O = CCl_3.CH(OH).NH.CS.C_6H_5$ (?). *B.* Bei ¼stündigem Erwärmen eines äquivalenten Gemisches von Chloral und Thiobenzamid (Spica, *G.* 16, 182). — Seideglänzende Blättchen. Schmilzt bei 104° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Riecht knoblauchartig. Wenig löslich in Wasser, reichlich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol.

α-Phenylthiazolin $C_9H_9NS = \begin{matrix} CH_2.S \diagdown \\ CH_2.N \diagup \end{matrix} C.C_6H_5$. *B.* Bei 1½stündigem Erhitzen am Kühler von (20 g) Thionbenzamid mit (200 g) Aethylenbromid (Gabriel, Heymann, *B.* 23, 158). Man verjagt das überschüssige Aethylenbromid durch einen Dampfstrom, übersättigt den filtrirten Rückstand mit Natron und destillirt im Dampfstrom. Das Destillat

schüttelt man mit Aether. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von (6 Thln.) Dibenzamidoäthyldisulfid $(C_7H_5O.NH.C_2H_4.S)_2$ mit 7 g PCl_5 auf 100° (COBLENTZ, GABRIEL, *B.* 24, 1123). — Flüssig. Siedep.: 275—277°. Bromwasser oxydirt zu Benzoyltaurin $NH(C_7H_5O).C_2H_4.SO_3H$. — $2C_9H_9NS.3HCl$. — $(C_9H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_9H_9NS.C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe, schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 171—172° (C., G.).

Bromid $C_9H_9NS.Br_2$. *B.* Aus Phenylthiazolin und Brom, beide gelöst in Alkohol (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 784). — Gelbe Nadeln.

Methyl-μ-Phenylthiazolin $C_{10}H_{11}NS = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\! C.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Thionbenzamid mit Propylenbromid (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 785). Durch Erhitzen von Benzoësäure-2-Brompropylamid mit (1 Mol.) P_2S_5 auf 150° (SALOMON, *B.* 26, 1328). — Oel. Salzsäure erzeugt bei 160° β-Methyltaurin. — $(C_{10}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 179°. — Pikrat $C_{10}H_{11}NS.C_6H_3N_3O_7$. Krystallinisch. Schmelzp.: 154—157°.

μ-Phenylpenthiazolin $C_{10}H_{11}NS = C_6H_5.C\!\!<\!\begin{matrix} S.CH_2 \\ N.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 2—3stündigem Kochen von 10 g Thionbenzamid mit 100 g Trimethylenchlorobromid (PINKUS, *B.* 26, 1077). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 44—45°. Nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Bromwasser erzeugt 1-Benzoylaminopropan-3-Sulfonsäure und 1-Aminopropan-3-Sulfonsäure. Nimmt direkt 1 Mol. CH_3J auf. — $C_{10}H_{11}NS.HCl.HgCl_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 140—142°. — $(C_{10}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich.

Jodmethylat $C_{10}H_{11}NS.CH_3J$. Krystallmasse. Schmelzp.: 184° (PINKUS). Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung entsteht 1-Methylaminopropan-3-Sulfonsäure. Konc. Kalilauge erzeugt ein Oel $C_{22}H_{28}N_2S_2O_2 = [C_6H_5.CO.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.S-]_2$ (?). — $(C_{10}H_{11}NS.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbrothe Krystalle. Schmilzt, unter Bräunung, bei 191°.

Thionbenzanilid $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Entsteht, neben Thionbenzamid, NH_3 und Anilin, beim Ueberleiten von H_2S bei 130° über Benzenylphenylamidin $C_6H_5.C(NH).NH.C_6H_5$; ebenso aus Benzenyldiphenylamidin $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$ und H_2S bei 100°; beim Erhitzen von Benzenylphenylamidin mit CS_2 auf 100—120°. $C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + CNSH$. Aus Benzenyldiphenylamidin und CS_2 bei 130—140° (BERNTHSEN, *A.* 192, 31). $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + C_6H_5.N.CS$. Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Benzanilidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (LEO, *B.* 10, 2133). Aus Benzanilid und P_2S_5 (BERNTHSEN, *B.* 11, 503). Beim Erhitzen von (1 Mol.) Benzylanilin mit (1 Mol.) Schwefel auf 220°, so lange noch H_2S entwickelt wird (WALLACH, *A.* 259, 301). Entsteht, neben Phenylsenfölsulfid $(C_6H_5NCS)_2S$, beim Erwärmen von 5 g Phenylsenföl mit 10 g Benzol und 10 g $AlCl_3$ (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3525). — *D.* Man erwärmt vorsichtig 1 Thl. Benzanilid mit ½ Thle. P_2S_5, zieht die Masse mit warmem Alkohol aus, giebt Natronlauge zur Lösung, giefst in Wasser aus und fällt mit HCl (BERNTHSEN). — Gelbe, dünne Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97,5—98,5° (B.). Fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in verdünnter Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar; sehr leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Geht, beim Erhitzen mit trockenem Bleioxyd oder mit alkoholischem Kali auf 150°, in Benzanilid über. Giebt, beim Schmelzen mit salzsaurem Anilin, Benzenyldiphenylamidin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in H_2S und Benzoësäure. Jod ist ohne Wirkung auf Thiobenzanilid Bei der trockenen Destillation von Thiobenzanilid entweicht H_2S, und es destillirt Benzenylaminothiophenol $C_{13}H_9NS$ über. Dieser Körper entsteht auch beim Behandeln von Thiobenzanilid mit einer alkoholischen Lösung von rothem Blutlaugensalz. Beim Kochen von Thiobenzanilid mit Hydroxylamin wird Benzenylanilidoxim $C_6H_5.C(N.OH).NH.C_6H_5$ gebidet.

Diphenylthionbenzamid $C_{19}H_{15}NS = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Thionbenzamid, NH_3 und Diphenylamin, beim Erhitzen von Benzenylisodiphenylamidin im Schwefelwasserstoffstrome auf 130—135°: $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2 + H_2S = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2 + NH_3$; aus Benzenylisodiphenylamidin und CS_2 bei 130—140°. $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2 + CS_2 = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2 + CNSH$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 37). — Dunkelgelbe, trikline Krystalle (aus einem Gemische von Alkohol und Benzol). Schmelzp.: 150—151°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird von Jod oder Quecksilberoxyd nicht angegriffen. Sie giebt mit $HgCl_2$ einen weifsen, mit $PtCl_4$, nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

Thionbenztoluid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Beim Schmelzen von Benzo-o-Toluid mit P_2S_5 (STIEGLITZ, *B.* 22, 3159). — Schwefelgelbe, sechsseitige Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 85—86°.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung des Chlorids von Benz-p-Toluid (aus Benztoluid und PCl_5) (LEO, *B.* 10, 2134). Aus CS_2 und Benzenyltolylamidin $C_6H_5.C(NH).NH(C_7H_7)$ (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). Bei gelindem Erhitzen eines innigen Gemisches von Benz-p-Toluid mit P_2S_5 (MÜLLER, *B.* 22, 2405). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 128—129°.

Thionbenz-1,3-4-Xylid $C_{15}H_{15}NS = C_6H_5.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benz-1,3-4-Xylid mit P_2S_5 (GUDEMAN, *B.* 21, 2552). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

Benzenyl-4-Amino-1,3-Xylylmerkaptan $C_{15}H_{13}NS = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (80 g) Ferridcyankalium (in 250 g Wasser) mit einer Lösung von (10 g) Thiobenz-1,3-4-Xylid in (500 ccm) Wasser und (75 ccm) Natronlauge (von 33 %) (GUDEMAN, *B.* 21, 2552). — Oel. — $C_{15}H_{13}NS.HCl$. — $(C_{15}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$.

α-**Thionbenzoylnaphtalid** $C_{17}H_{13}NS = C_6H_5.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Benzenylnaphtylamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). Durch Schmelzen von 2 g *α*-Benzoylnaphtalid mit 1 g P_2S_5 (JACOBSON, *B.* 20, 1897). — Kleine, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 147,5°. Giebt, bei der Reduktion, Benzylnaphtylamin.

Imidothiobenzäthyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5.C(NH).S.C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Benzonitril, Merkaptan und HCl; das jodwasserstoffsaure Salz aus Thiobenzamid und C_2H_5J (BERNTHSEN, *A.* 197, 348). — Der freie Aether, aus den Salzen mit Natron abgeschieden, ist ölig. Zerfällt leicht in Benzonitril und Merkaptan. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen ($CuSO_4$, $HgCl_2$...) Niederschläge. — $C_9H_{11}NS.HCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemenge von $C_6H_5.CN$ und $C_2H_5.SH$. — Kurze, dicke Prismen. Zersetzt sich schon unter dem Schmelzpunkte (188°). Sehr leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $(C_9H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_9H_{11}NS.HJ$. *B.* Aus Thiobenzamid und C_2H_5J bei 100°. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 142°.

Isoamyläther $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}$. *B.* Leitet man Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Aequivalente Benzonitril und Isoamylmerkaptan, so scheiden sich sehr bald Blättchen der Verbindung $C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}.HCl$ ab. Natronlauge fällt daraus die freie Base als eine leicht bewegliche Flüssigkeit (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1825).

Benzyläther $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.C(NH).S.CH_2.C_6H_5$. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{13}NS.HCl$ entsteht aus Thiobenzamid und Benzylchlorid oder aus Benzonitril, Benzylmerkaptan und HCl (BERNTHSEN, *A.* 197, 350). — Tafeln. Schmelzp.: 181°. Der freie Aether ist weniger beständig als der Aethyläther.

Imidothiobenzoësäure-Aethylenesterdihydrobromid $C_{16}H_{18}N_2S_2Br_2 = [C_6H_5.C(NH).S]_2.C_2H_4.2HBr$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (10 g) Thiobenzamid mit (100 g) Aethylenbromid (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 783). — Körnige Masse. Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in NH_4Br und Thiolbenzoësäureäthylester.

p-Chlordithiobenzoësäure $C_7H_5ClS_2 = C_6H_4Cl.CS_2H$. *B.* Aus p-Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$ und alkoholischem Schwefelkalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 459). — Die freie Säure wird als ein violettrothes Oel gefällt. — $Hg(C_7H_4ClS_2)_2$. Bräunlichgelber Niederschlag. Krystallisirt, aus kochendem Alkohol, in kleinen, grünlich goldglänzenden Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Mennigrother Niederschlag. Krystallisirt, aus Benzol oder CS_2, in feinen, rothen Nadeln.

Aminothiobenzamid $C_7H_8N_2S = NH_2.C_6H_4.CS.NH_2$. a. ***m-Aminothiobenzamid.*** *B.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzonitril mit Schwefelammonium (HOFMANN, *J.* 1860, 353). Aus m-Aminobenzonitril und $(NH_4)_2S$ (HOFMANN, *B.* 1, 197). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren. Zerfällt wenige Grade über 100° in H_2S und Aminobenzonitril.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Aminothiobenzamid mit alkoholischer Jodlösung, so entsteht die **Verbindung** $C_{14}H_{12}N_2S = \begin{matrix} C_6H_4(NH_2).C=N \\ >S \mid \\ C_6H_4(NH_2).C=N \end{matrix}$ (WANSTRAT, *B.* 6, 333). $2C_7H_8N_2S + 4J = C_{14}H_{12}N_2S + 4HJ + S$. — Der Körper krystallisirt (aus heifsem Wasser) in feinen Nadeln. Schmelzp.: 128—129°. Er löst sich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Schwache Base. — $C_{14}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$.

b. ***p-Aminothiobenzamid.*** *B.* Aus p-Nitrobenzonitril und koncentrirtem Schwefelammonium (ENGLER, *A.* 149, 299). — Krystalle. Schmelzp.: 170°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Sulfobenzoësäure $C_7H_6SO_5 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H$. a. ***o-Sulfobenzoësäure*** $C_7H_6SO_5 + 4(?)H_2O$. *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid der Sulfamidbenzoësäure, bei der Oxydation

von o-Toluolsulfonsäureamid $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ mit Chamäleonlösung bei gleichzeitigem Einleiten von CO_2 oder Zusatz von HCl (FAHLBERG, LIST, *B.* 21, 244). Aus dem Anhydrid der Sulfamidbenzoësäure gewinnt man die Säure durch Erhitzen desselben mit koncentrirter HCl, im Rohr, auf 150° (FAHLBERG, REMSEN, *B.* 12, 473). Beim Kochen der Diazo-o-Aminobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger Säure (WIESINGER, *B.* 12, 1349). Man kocht das Anhydrid $C_7H_5NSO_3$ (s. S. 1296) mit Natronlauge, verdampft zur Trockne und zerlegt den Rückstand durch HCl (FAHLBERG, LIST, *B.* 21, 245; vgl. BRACKETT, HAYES, *Am.* 9, 405; REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 332). — Grofse, trimetrische (*Am.* 9, 406; 11, 332) Krystalle. Hält $3H_2O$ (F., B.); hält $4H_2O$ (R., D.). Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 68—69°; sie verlieren bei 100° $3H_2O$, den Rest oberhalb 120° und schmelzen dann bei 130° (R., D.). Schmilzt oberhalb 250° (Br., H.). Löslich in 2 Thln. kalten Wassers, sehr schwer in absol. Alkohol, gar nicht in Aether. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, glatt in Salicylsäure über. Das Kaliumsalz liefert mit PCl_5 ein Chlorid, aus welchem NH_3 Sulfamidbenzoësäure erzeugt. Beim Behandeln des Chlorids mit KHS oder Zinkgranalien und salzsäurehaltigem Wasser entsteht ein Körper $C_7H_6SO_3$, der bei 287 bis 289°, unter Zersetzung, schmilzt, in Wasser unlöslich ist und von konc. HNO_3 zu o-Sulfobenzoësäure oxydirt wird (JONES, *Am.* 16, 367). Beim Erhitzen der Säure mit Resorcin entsteht Sulfonfluoreïn.

Salze: REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 335. — $(NH_4)_2.C_7H_4SO_5$. Orthorhombische (*Am.* 11. 238) Tafeln. — $NH_4.C_7H_5SO_5$ (FAHLBERG, BARGE, *B.* 22, 755; REMSEN, LINN, *Am.* 11, 74). — $K.C_7H_5SO_5$. Grofse, monokline Tafeln — $K_2.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche, kleine Nadeln. — $Ca(C_7H_5SO_5)_2 + 6H_2O$. Kleine, monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_4SO_5 + 5H_2O$. Grofse, monokline Tafeln. — $Ba.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$. Orthorhombische Prismen. — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als das neutrale Salz (F., R.). Hält $2H_2O$ (W.). Hält $4^1/_2 H_2O$ (R., D.). — $Cu.C_7H_4SO_5 + 3^1/_2 H_2O$. Dunkelblaue, feine Nadeln. — $Ag_2.C_7H_4SO_5$. Kurze, monokline Prismen. — — $C_7H_4SO_5.Ag(NH_4)$. Monokline (*Am.* 11, 339) Prismen.

Methylester $C_8H_8SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 342). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Scheidet sich meist gallertartig aus.

Aethylester $C_9H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. — $Ba.A_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Methyläthylester $C_{10}H_{12}SO_5$. a. ***c-Methylester*** $(SO_3.C_2H_5).C_3H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Methylesters und C_2H_5J (REMSEN, DOHME). — Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol entsteht der Methylester.

b. ***c-Aethylester*** $(SO_3.CH_3).C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalze des Aethylesters und CH_3J (R., D.). — Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol ensteht der Aethylester.

Dichlorid $C_7H_4SO_3Cl_2 = SO_2Cl.C_6H_4.COCl$. *B.* Aus dem Ammoniaksalz und PCl_5 (REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 340). — Orthorhombische (*Am.* 11, 341) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 73°.

Anhydrid $C_7H_4SO_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle O$. *B.* Aus der Säure mit Acetylchlorid oder beim Erhitzen von (3 Mol.) trocknem sulfobenzoësaurem Kalium (1 Mol.) PCl_5 auf 180° (FAHLBERG, BARGE, *B.* 22, 757). Beim Erhitzen der Säure mit P_2O_5 auf 130° (REMSEN, GRAHAM, *Am.* 11, 334). — Grofse, monokline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 118—119° (F., B.); 128° (R., D.). Unlöslich in Wasser. Beim Einleiten von Ammoniak in die Benzollösung entsteht o-sulfobenzamidsaures Ammoniak.

o-Sulfamidbenzoësäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von je 3 g o-Toluolsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$ mit 75 g rothem Blutlaugensalz, 300 g H_2O und 30 g KOH (NOYES, *Am.* 8, 178). Man scheidet, durch Abdampfen, einen Theil des gebildeten gelben Blutlaugensalzes aus, fügt dann so viel verdünnte H_2SO_4 hinzu, das alles Kali in $KHCO_3$ umgewandelt wird, filtrirt, säuert das Filtrat stark mit H_2SO_4 an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und bindet den Rückstand an Baryt. Das Baryumsalz wird mit Alkohol gewaschen, aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt. Hierbei scheidet sich aber auch zuweilen das in Wasser schwerer lösliche Anhydrid der o-Sulfamidbenzoësäure aus. Lässt sich bequemer darstellen durch Behandeln von o-Toluolsulfamid mit alkalischer Chamäleonlösung (FAHLBERG, LIST, *B.* 21, 243). — Feine Nadeln oder (bei langsamem Ausscheiden) grofse, durchsichtige Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 165—187° und bei langsamem Erhitzen bei 153—155°, dabei theilweise in das Anhydrid übergehend; bei 180° ist diese Umwandlung eine vollständige. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt nicht süfs.

o-Sulfamidbenzoësaure Salze: FAHLBERG, REMSEN. — $Mg.(C_7H_6NSO_4)_2 + 6^1/_2H_2O$. Lange, derbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht in Aether. Hält $9H_2O$ (NOYES). Dicke Nadeln. Verliert über Chlorcalcium $7H_2O$, den Rest bei 120°. Schmeckt nicht süſs. Krystallisirt, aus sehr koncentrirten, heiſsen Lösungen, mit $2H_2O$ in dicken Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_6NSO_4$. Feine Nadeln. In H_2O viel leichter löslich als das Disilbersalz. — $Ag_2.C_7H_5NSO_4$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_2$ und NH_3. Krystallisirt aus heiſsem Wasser in Blättchen.

Methylester $C_8H_9NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester (REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 343; vgl. BRACKETT, *Am.* 9, 408). — Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung des Anhydrides $C_7H_5NSO_3$ (s. u.) (FAHLBERG, LIST, *B.* 20, 1601). Entsteht auch aus o-Sulfamidbenzoësäure, $C_2H_5.ONa$ und C_2H_5J (F., L.). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 83°, dabei in Alkohol und das Anhydrid zerfallend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird schon durch kalte Kalilauge zerlegt.

Anhydrid, Saccharin, o-Benzoësäuresulfinid $C_7H_5NSO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop SO_2}\rangle NH$. *B.* Entsteht, neben o-Sulfobenzoësäure, bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ mit $KMnO_4$ (FAHLBERG, REMSEN, *B.* 12, 469). — *D.* Man digerirt je 10 g o-Toluolsulfamid mit 40 g $KMnO_4$, gelöst in 1 l Wasser, 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade, zerstört das freie Chamäleon durch Alkohol, dampft die neutralisirte Lösung auf je 200 ccm ein und säuert mit HCl schwach an. Man lässt erkalten, filtrirt und fällt das Filtrat durch koncentrirte HCl (BRACKETT, HAYES, *Am.* 9, 405). — Nachweis des Saccharins: BÖRNSTEIN, *B.* 21, 3396; GANTTER, *Fr.* 32, 309. — Krystalle. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 220°. Sublimirbar. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 0,4305 Thle. (MOSSO, *J.* 1887, 2585). Viel leichter löslich in heiſsem Wasser und sehr leicht in Alkohol oder Aether. 1000 Thle. Wasser lösen 3,3 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 90 %) lösen 31,2 Thle. (FAHLBERG, LIST, *Fr.* 27, 398). Schmeckt sehr süſs. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkalien oder mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, leicht in NH_3 und o-Sulfobenzoësäure. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit verd. HCl, schlieſslich in saures o-sulfobenzoësaures Ammoniak um (REMSEN, BURTON, *Am.* 11, 404). PCl_5 erzeugt bei 75°, im Rohr, o-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid, bei 180° Pseudosaccharinchlorid, oberhalb 230° o-Chlorbenzonitril. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Salicylsäure gebildet. Die wässerige Lösung liefert, beim Neutralisiren mit Carbonaten, Salze der Sulfamidbenzoësäure. Mineralsäuren scheiden aus den Salzen sofort wieder das Anhydrid aus. — $Na.C_7H_4NSO_3 + 2H_2O$. Groſse Tafeln. Aeuſserst löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (FAHLBERG, LIST, *B.* 20, 1597). — $K.C_7H_4NSO_3 + H_2O$. Kleine Prismen. Aeuſserst löslich in Wasser. Wird bei 120° wasserfrei (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 224). — $Ba(C_7H_4NSO_3)_2 + 4H_2O$ (NOYES, *Am.* 8, 180). Wird bei 125° wasserfrei. Hält $3H_2O$ (REMSEN, PALMER). Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_4NSO_3$. Feine Nadeln (aus heiſsem Wasser) (NOYES, *Am.* 8, 183). Schwer löslich in kochendem Wasser (R., P.).

Anilid $C_{13}H_{12}N_2SO_3 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Anhydrids $C_7H_5NO_3$ oder des Methylesters $C_7H_6NSO_4.CH_3$ mit Anilin (REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 346). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in heiſsem Wasser.

Toluide $C_{14}H_{14}N_2SO_3 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Toluid. Nadeln. Schmelzp.: 193° (R., D.).

b. p-Toluid. Kurze Nadeln. Schmelzp.: 202° (REMSEN, DOHME). Leicht löslich in Alkohol.

Methylderivat $C_8H_7NSO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop SO_2}\rangle N.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Anhydrides und CH_3J (BRACKETT, *Am.* 9, 406). — Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131—132°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absol. Alkohol und in absol. Aether.

Aethylderivat $C_9H_9NSO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop SO_2}\rangle N.C_2H_5$. *B.* Aus dem entwässerten Natriumsalz $C_7H_4NSO_3.Na$ und C_2H_5J bei 230° (FAHLBERG, LIST, *B.* 20, 1598). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 93—94°. Geschmacklos. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt in o-Sulfobenzoësäure und Aethylamin. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Aethylsulfamidbenzoësäure $NH(C_2H_5).SO_2.C_6H_4.CO_2H$.

o-Aethylsulfamidbenzoësäure $C_9H_{11}NSO_4 = NH(C_2H_5).SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Aethylderivates $C_6H_4\langle{CO \atop SO_2}\rangle N.C_2H_5$ (s. o.) mit alkoholischem Kali (FAHL-

BERG, LIST, *B.* 20, 1599). — Nadeln. Erweicht bei 120° und ist bei 116° völlig geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Na_2.C_9H_9NSO_4$. Nadeln. — $K_2.C_9H_9NSO_4$. Perlmutterglänzende Blättchen. Aeufserst löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_{10}NSO_4)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_9H_{10}NSO_4$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Anilsaccharinphenyläther $C_{19}H_{14}N_2SO_2 = C_6H_4\langle{C(:N.C_6H_5) \atop SO_2}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Pseudosaccharinanilid, beim Erhitzen von o-Cyanbenzosulfonchlorid mit überschüssigem Anilin, im Rohr, auf 150° (JESURUN, *B.* 26, 2292). Beim Behandeln des getrockneten Reaktionsprodukts mit Benzol löst sich nur der Anilsaccharinphenyläther. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—189°.

o-Sulfobenzoësäureamid $C_7H_7NSO_4 + H_2O = SO_3H.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *B.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Einleiten von NH_3 in eine heifse Lösung von o-Sulfobenzoësäureanhydrid in Benzol (FAHLBERG, BARGE, *B.* 22, 760). Bei anhaltendem Kochen von o-Cyanbenzosulfonsäurechlorid mit Wasser (JESURUN, *B.* 26, 2289). — Derbe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 185—186° (JES.). — $NH_4.\bar{A}$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 255—256°. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Monokline, glänzende Tafeln.

o-Cyanbenzolsulfonsäure $C_7H_5NSO_3 = CN.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Bei kurzem Kochen von o-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid (s. u.) mit Wasser (JESURUN, *B.* 26, 2288). — $Na.C_7H_4NSO_3 + H_2O$. Prismen.

o-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid $C_7H_4ClNSO_2 = CN.C_6H_4.SO_2Cl$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf 75° von 1 Mol. o-Benzoësäuresulfinid mit 2 Mol. PCl_5 (JESURUN, *B.* 26, 2288). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 69—70°. Bei kurzem Kochen mit Wasser entsteht o-Cyanbenzolsulfonsäure, bei anhaltendem Kochen o-Sulfobenzsäureamid. Beim Erhitzen mit Alkohol entstehen o-Sulfobenzsäureamid, $(C_2H_5)_2O$ und C_2H_5Cl. Mit 2 Mol. NH_3 entsteht o-Cyanbenzolsulfamid, während überschüssiges NH_3 Pseudosaccharinamid erzeugt.

o-Cyanbenzolsulfamid $C_7H_6N_2SO_2 = CN.C_6H_4.SO_2.NH_2$. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) o-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid, gelöst in Benzol, mit einer Lösung von 2 Mol. trockenem NH_3 in Benzol (JESURUN). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt nicht bei 260°. Fast unlöslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol. Wässeriges NH_3 erzeugt Pseudosaccharinamid. Beim Erhitzen mit Anilin, im Rohr, auf 150° entstehen Pseudosaccharinanilid $C_{13}H_{10}N_2SO_2$, und Anilsaccharinsäurephenyläther $C_{19}H_{14}N_2SO_2$.

o-Cyanbenzolsulfonanilid $C_{13}H_{10}N_2SO_2 = CN.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid und 2 Mol. Anilin (JESURUN). — Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 150—152°. 1 Thl. löst sich bei 17,3° in 3333 Thln. Wasser und in 55 Thln. absol. Alkohol und bei Siedhitze in 2700 Thln. Wasser und in 7 Thln. absol. Alkohol. Leicht löslich in Benzol.

Pseudosaccharinmethyläther $C_8H_7NSO_3 = C_6H_4\langle{C(OCH_3) \atop SO_2}\rangle N$. *B.* Beim Kochen von Pseudosaccharinchlorid (s. u.) mit Holzgeist (JESURUN, *B.* 26, 2296). — Säulen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 182—183°.

Pseudosaccharinäthyläther $C_9H_9NSO_3 = C_6H_4\langle{C(OC_2H_5) \atop SO_2}\rangle N$. *B.* Wie bei dem Methyläther (JESURUN). — Flache Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. Löst sich in 68 Thln. siedenden Alkohols und bei 17,5° in 625 Thln. Alkohol. Wird von Wasser bei 150° in Alkohol und Benzoësäuresulfinid, resp. o-Sulfobenzoësäureamid gespalten.

Pseudosaccharinchlorid $C_7H_4ClNSO_2 = C_6H_4\langle{CCl \atop SO_2}\rangle N$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im offenen Kölbchen auf 180° von (1 Mol.) o-Benzoësäuresulfinid mit (2 Mol.) PCl_5 (JESURUN, *B.* 26, 2293). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 143—145°. Sehr unbeständig. Wasser spaltet sofort in HCl und Benzoësäuresulfinid. Alkohol erzeugt den Aether $C_7H_4NSO_3.C_2H_5$.

Pseudosaccharinamid $C_7H_6N_2SO_2 = C_6H_4\langle{C(NH_2) \atop SO_2}\rangle N$. *B.* Aus Pseudosaccharinchlorid, gelöst in Benzol, und 2 Mol. NH_3; beim Erhitzen von o-Cyanbenzosulfonsäureamid mit wässerigem NH_3 (JESURUN, *B.* 26, 2296). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 300°. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 1560 Thln. Wasser und in 190 Thln. Alkohol und bei Siedehitze in 75 Thln. Wasser und in 125 Thln. Alkohol.

Pseudosaccharinanilid $C_{13}H_{10}N_2SO_2 = C_6H_4\langle{C(NH.C_6H_5) \atop SO_2}\rangle N$. *B.* Aus 1 Mol. Pseudosaccharinchlorid und 2 Mol. Anilin bei 170—180°; entsteht, neben Anilsaccharinphenyläther $C_{19}H_{14}N_2SO_2$, beim Erhitzen von o-Cyanbenzolsulfonchlorid mit überschüssigem Anilin, im Rohr, auf 150° (JESURUN). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 20000 Thln. Wasser und in 1000 Thln. absol. Alkohol. Unlöslich in Benzol.

b. ***m-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Aus Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid (MITSCHERLICH, *P.* 32, 227), neben etwas p-Säure (REMSEN). Aus Silbersulfat und Benzoylchlorid bei 140—150° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 155; ADOR, OPPENHEIM, *B.* 3, 738; KÄMMERER, *B.* 4, 219). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). Beim Behandeln von m-Diazobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von SO_2 (WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* 10, 1715). — *D.* Man erhitzt 500 g Benzoësäure mit 1 kg rauchender Schwefelsäure (mit 20 % SO_3) 5 Stunden lang auf 210°, gießt dann in 2 l kaltes Wasser (oder Eis) und gießt die (filtrirte) Lösung in 5 l kochende konc. Kochsalzlösung, unter Zusatz von 150 g NaCl. Beim Erkalten krystallisirt das saure Natriumsalz der Sulfobenzoësäure. Man krystallisirt es aus konc. NaCl um (GRÄBE, *A.* 280, 6; vgl. BARTH, *A.* 148, 33). — OPPENHEIM empfiehlt, koncentrirte Schwefelsäure in überschüssiges Benzoylchlorid zu gießen, zu erwärmen und dann das freie Benzoylchlorid im CO_2-Strome abzudestilliren. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. — Zerfließliche Krystalle. Wird von koncentrirter Salpetersäure nicht angegriffen; mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrosulfobenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Isophtalsäure gebildet. Liefert mit 1 Mol. PCl_5 das Chlorid $C_7H_5SO_4.Cl$ und mit 2 Mol. PCl_5 das Chlorid $C_7H_4SO_3Cl_2$.

Salze: FEHLING, *A.* 27, 322. — Die sauren Salze sind meist weniger löslich in Wasser als die neutralen. — $Na.C_7H_5SO_5 + 2H_2O$ (WIESINGER, VOLLBRECHT). — Trikline Krystalle (WICKEL, *J.* 1885, 1597). — $K.C_7H_5SO_5 + 2^1/_2H_2O$ und $+ 5H_2O$ (OTTO, *A.* 122, 155). — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Monokline Säulen oder Tafeln. Löslich in 20 Thln. Wasser von 20° (MITSCHERLICH); leichter löslich in Alkohol (OTTO). — $Ba.C_7H_4SO_5 + 3H_2O$ (KÄMMERER, CARIUS; OPPENHEIM). Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Pb.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$. Eine kochend gesättigte, wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten (F.). — $Ag.C_7H_5SO_5$ (über H_2SO_4 getrocknet) Kleine Warzen (LIMPRICHT, USLAR, A. 106, 50). — $Ag.C_7H_4SO_5 + H_2O$. Kleine, gelbliche Krystalle (F.).

Verbindungen von Sulfobenzoësäuresalzen mit Schwefelsäureestern (STENGEL, *A.* 218, 257). Analog der Sulfoessigsäure und Isäthionsäure bildet auch die m-Sulfobenzoësäure Additionsprodukte mit Schwefelsäureestern. Man erhält die entsprechenden Baryumsalze (der α-Reihe), wenn man neutrales sulfobenzoësaures Natrium mit 2 Mol. H_2SO_4 versetzt, die Lösung im Wasserbade verdunstet und den Rückstand mit absolutem Alkohol einige Tage lang schüttelt. Man filtrirt dann vom Natriumsulfat ab, destillirt das alkoholische Filtrat ab, verdünnt den Rückstand mit dem doppelten Volumen Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. — Beim Erhitzen mit Wasser, im zugeschmolzenen Rohr, zerfallen die Baryumsalze in $BaSO_4$, Alkohole und Sulfobenzoësäure. $[C_7H_4SO_5.Ba + (C_2H_5)_2SO_4] + 2H_2O = BaSO_4 + 2C_2H_6O + C_7H_6SO_5$.

Wie es scheint, existiren die obigen Doppelverbindungen in zwei isomeren Modifikationen; die (Baryum-) Salze der isomeren β-Reihe finden sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung der Verbindungen der α-Reihe.

Verbindungen mit Dimethylsulfat. α-Reihe $C_7H_4SO_5.Na_2 + (CH_3)_2SO_4$. — $Ba.C_7H_4SO_5 + (CH_3)_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Monokline Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über H_2SO_4. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 34,1 Thl. Salz. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 107°, wohl aber bei 150°. — $Pb.C_7H_4SO_5 + (CH_3)_2SO_4$. Sehr leicht zersetzbar. — $Cu.C_7H_4SO_5 + (CH_3)_2SO_4 + H_2O$. Leicht löslich.

β-Reihe. $Ba.C_7H_4SO_4 + (CH_3)_2SO_4$. Unterscheidet sich dadurch von dem isomeren Salz der α-Reihe, dass es, auch beim Umkrystallisiren aus Wasser, ohne Krystallwasser krystallisirt (STENGEL).

Verbindungen mit Diäthylsulfat. Alle Salze, außer dem Baryumsalz, sind in Wasser sehr leicht löslich. — $Na_2.C_7H_4SO_5 + (C_2H_5)_2SO_4$. — $Ba.C_7H_4SO_5 + (C_2H_5)_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Drusenförmig vereinigte, lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 20 Thle. und bei 21° 31 Thle. Salz. — $Pb.C_7H_4SO_5 + (C_2H_5)_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, seideglänzende Nadeln. Leicht zersetzbar. — $Cu.C_7H_4SO_5 + (C_2H_5)_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Hellblaue Blättchen.

Verbindung mit Dipropylsulfat $Ba.C_7H_4SO_5 + (C_3H_7)_2SO_4 + 7H_2O$. Glänzende Nadeln, die kein Wasser über H_2SO_4 verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 10,8 Thle. Salz (ST.).

Monoäthylester $C_9H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ oder $= (SO_3.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. Man erhält das Ammoniaksalz beim Behandeln des Diäthylesters mit alkoholischem Ammoniak oder direkt aus Sulfobenzoësäureanhydrid und alkoholischem Ammoniak (Limpricht, Uslar). Zur Darstellung der freien Säure (und ihrer Salze) fällt man das Ammoniaksalz mit Platinchlorid und befreit das Filtrat durch H_2S vom Platin. — Der Monoäthylester scheint zu krystallisiren. Alle Salze sind leicht löslich. Erwärmt man das Ammoniaksalz mit Kalkmilch oder Barytlösung, so tritt Spaltung in Alkohol und Sulfobenzoësäure ein. — $NH_4.C_7H_4SO_5(C_2H_5)$. Grofse, trikline (Keferstein, *A.* 106, 385) Tafeln Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Bei der Destillation treten H_2O, SO_2, Benzonitril und Benzoësäure auf. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$ (?). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, rhombische Tafeln.

Diäthylester $C_{11}H_{14}SO_5 = (C_7H_4SO_5.(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ und absolutem Alkohol (Limpricht, Uslar, *A.* 102, 252). — Syrup. Nicht destillirbar. In Wasser in jedem Verhältniss löslich. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Alkohol und Sulfobenzoësäure.

m-Sulfobenzoësäurechlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2 = SO_2Cl.C_6H_4.COCl$. *D.* 1 Thl. bei 100° getrocknete Sulfobenzoësäure wird mit 2 Thln. PCl_5 erwärmt und das gebildete $POCl_3$ abdestillirt (Limpricht, Uslar, A. 102, 250). — Gelblichbraunes, dickflüssiges Oel. Zerfällt bei der Destillation in SO_2 und m-Chlorbenzoylchlorid. Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam angegriffen. Zerfällt dabei zunächst in HCl und Sulfobenzoësäuresemichlorid. Alkoholisches Ammoniak erzeugt äthylsulfobenzoësaures Ammoniak; mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak entsteht Sulfobenzoësäureamid. Mit absolutem Alkohol erhält man Sulfobenzoësäureester. Beim Erhitzen mit PCl_5, auf 140—150° im Rohr, wird m-Chlorbenzoylchlorid gebildet (Kämmerer, Carius, *A.* 131, 159). $C_7H_4SO_3.Cl_2 + PCl_5 = C_7H_4ClO.Cl + SOCl_2 + POCl_3$.

Sulfobenzoësäuresemichlorid $C_7H_5SO_4.Cl = SO_3H.C_6H_4.COCl = SO_2Cl.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Aus 1 Mol. Sulfobenzoësäure und 1 Mol. PCl_5 oder bei längerem Stehen des Chlorids $C_7H_4SO_3.Cl_2$ mit Wasser (Limpricht, Uslar, *A.* 106, 30). — Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Aether und daraus in Warzen krystallisirend. Unlöslich in kaltem Wasser.

Benzoësulfobenzoësäureanhydrid $C_{14}H_{10}SO_6 = C_7H_5O.O.C_7H_4O(SO_3H)$ (?). *B.* Ist das unmittelbare Produkt der Einwirkung von (2 Mol.) Benzoylchlorid auf Silbersulfat (Kämmerer, Carius, *A.* 131, 162). — Amorphe, leicht schmelzbare Masse. Löslich in Aether. Wird von Wasser in Benzoësäure und Sulfobenzoësäure zerlegt. Setzt sich mit Benzoylchlorid um in Benzoësäureanhydrid und Sulfobenzoësäurechlorid.

m-Sulfamidbenzoësäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Sulfobenzamid oder Sulfobenzoësäuremonoäthylesterammoniak mit koncentrirter Kalilauge auf 100° (Limpricht, Uslar, *A.* 106, 36). Bei der Einwirkung von SO_3 auf Benzonitril und Behandeln des Produktes mit Wasser (Engelhardt, *A.* 108, 343). Bei der Oxydation von m-Toluolsulfamid $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ mit $KMnO_4$, mit Chromsäuregemisch (Palmer, *Am.* 4, 143) oder mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge (Noyes, Walker, *Am.* 8, 188). — Schuppen (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 246—247° (Noyes, Walker). Erhält man die Säure einige Zeit im Schmelzen und löst dann die Masse im Wasser, so hält die Lösung NH_3 und m-Sulfobenzoësäure. Kaum löslich in kaltem Wasser, mehr in Aether, leicht in Alkohol. — $Ca(C_7H_6NSO_4)_2$ (bei 123°) (E.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (L., U.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (L., U.). — $Ag_2.C_7H_5NSO_4$ (N., W.). Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_7H_6NSO_4.C_2H_5$. *B.* Entsteht aus dem Silbersalz und Aethyljodid oder beim Behandeln der Sulfamidbenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure. Löst man Sulfobenzoësäurechlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ in absolutem Alkohol, dampft im Wasserbade ein und löst den Rückstand in alkoholischem Ammoniak, so krystallisirt aus der Lösung zunächst Salmiak, dann Sulfamidbenzoësäureester und zuletzt äthylsulfobenzoësaures Ammoniak (Limpricht, Uslar). — Monokline Krystalle (Keferstein, *A.* 106, 387). Leicht löslich in warmem Weingeist und Aether, weniger in kochendem Wasser.

Chlorid $NH_2.SO_2.C_6H_4.COCl$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Sulfamidbenzoësäure mit (1½ Mol.) PCl_5, zuletzt auf 150—200° (L., U.). — Bernsteingelbes Oel. Zerfällt bei der Destillation in m-Chlorbenzonitril, SO_2 u. s. w. Wird von Wasser in HCl und Sulfamidbenzoësäure zerlegt. Mit Ammoniak entsteht Sulfobenzamid.

Amid $C_7H_8N_2SO_3 + H_2O = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *D.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (Limpricht, Uslar, *A.* 102, 253). — Krystallisirt (aus absolutem Alkohol) in wasserfreien, kleinen Krystallen. Das wasserhaltige Amid bildet kleine Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°; das wasserfreie Amid schmilzt bei 170°. Leicht löslich in heifsem Wein-

geist, wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. PCl_5 (1 Mol.) wirkt beim Erwärmen auf das Amid ein und erzeugt das Imidchlorid $C_6H_4\langle{}^{CCl:NH}_{SO_2.NH_2}$. Das Imidchlorid zerfällt bei der Destillation unter Bildung von m-Chlorbenzonitril. $C_7H_7ClN_2SO_2 = C_6H_4Cl.CN + SO_2 + NH_3$. Bei der Destillation des Imidchlorids mit PCl_5 entsteht ebenfalls m-Chlorbenzonitril und daneben $POCl_3$ und Chlorschwefel. Wasser und Ammoniak entziehen dem Imidchlorid Salzsäure und erzeugen Sulfamidbenzonitril.

Sulfobenzanilid $C_{19}H_{16}N_2SO_3 = NH(C_6H_5).SO_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *D.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3Cl_2$ und Anilin (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 258). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in heifsem Weingeist und Aether.

Sulfamidbenzonitril $C_7H_6N_2SO_2 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CN$. *B.* Siehe das Amid $NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. — Dasselbe krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 151—152° (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 428). Es löst sich in Kali und wird beim Kochen damit in NH_3 und Sulfamidbenzoësäure gespalten (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 32).

Isomere Sulfamidbenzoësäuren. Erwärmt man Sulfamidbenzoësäure mit 1 Mol. PCl_5 und destillirt das gebildete Phosphoroxychlorid ab, so hinterbleibt ein Rückstand, aus dem Aether Sulfobenzoësäuresemichlorid auszieht und eine isomere, amorphe Sulfamidbenzoësäure hinterlässt (LIMPRICHT, USLAR).

Die amorphe Sulfamidbenzoësäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie zerlegt Carbonate, bildet aber nur amorphe Salze. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° geht sie wieder in gewöhnliche Sulfamidbenzoësäure über. Ihr Baryumsalz $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und bildet eine glasglänzende, spröde Masse.

Unterwirft man ein Gemenge von (1 Mol.) Sulfamidbenzoësäure und ($1^1/_2$ Mol.) PCl_5 der Destillation, so geht, neben m-Chlorbenzonitril und Chlorbenzoylchlorid, eine kleine Menge eines Sulfamidbenzoësäurechlorids über. Man kocht das Destillat mit Kalilauge, fällt mit Salzsäure, verdunstet das Filtrat zur Trockene und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Die so erhaltene isomere (?) Sulfamidbenzoësäure bildet eine warzig-krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Ihr Baryumsalz $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen, kleinen Nadeln. — Das Silbersalz $Ag.C_7H_6NSO_4$ bildet braune Krystallkrusten.

c. ***p-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von SO_3 auf Benzoësäure (REMSEN, *A.* 178, 279). Bei der Oxydation von p-Sulfozimmtsäure (RUDNEW, *A.* 173, 16) oder von p-Toluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (REMSEN). Beim Behandeln von p-Diazoaminobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von SO_2 (WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* 10, 1715). — *D.* Man löst 25 g Toluol in 200 g rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, hebt etwas ungelöstes Toluol ab und fügt 100 g grobgepulvertes $K_2Cr_2O_7$ hinzu. Man erwärmt das Gemisch gelinde im Wasserbade, bis die Gasentwickelung aufhört. Dann neutralisirt man mit Kreide, entfernt aus der Lösung Chromsäure durch Baryt und giebt zum Filtrat genügend (aber nicht überschüssige) Schwefelsäure, um alle Basen zu binden, und dann starken Alkohol. Es fällt jetzt K_2SO_4 nieder. Das Filtrat verdunstet man zur Trockene und wandelt die freie Sulfobenzoësäure in das saure Baryumsalz um (REMSEN). Die Lösung von 100 g Toluol in der möglichst kleinen Menge rauchender Schwefelsäure wird mit $CaCO_3$ neutralisirt und die Lösung des Calciumsalzes stark eingedampft. Dann fügt man eine Lösung von 350 g $KMnO_4$ hinzu, füllt das Ganze mit Wasser bis zu 5 l auf und erwärmt die Lösung, bis sie farblos geworden ist. Dann wird filtrirt, die Lösung mit HCl übersättigt und mit $BaCl_2$ versetzt. Das ausgeschiedene saure Baryumsalz wird aus Wasser umkrystallisirt (HART, *Am.* 1, 342). — Nicht zerfliefsliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in p-Oxybenzoësäure über. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephtalsäure gebildet. — $Na.C_7H_5SO_5 + 2^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Lange Prismen (R.). Hält $1H_2O$ (WIESINGER, VOLLBRECHT). — Das Calciumsalz ist ein amorphes Pulver, das in kaltem Wasser etwas leichter löslich ist als in heifsem. — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Lange, platte, nadelförmige Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Ist auch in heifsem Wasser schwerer löslich als das entsprechende m-Salz. — $Ba.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

p-Sulfamidbenzoësäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *D.* Man trägt 7 Thle. p-Toluolsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$ in ein Gemisch von 20 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 30 Thln. H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) ein (REMSEN). — Flache Prismen (aus Wasser). Zerzetzt sich bei 280°, ohne zu schmelzen (PALMER, *Am.* 4, 164). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Wird von SO_3

oder rauchender Salpetersäure in p-Sulfobenzoësäure übergeführt. — $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + 5H_2O$. Kugelige Aggregate (NOYES, *Am.* 7, 145). Krystallisirt aus heifsen Lösungen mit $2H_2O$ in Tafeln. Leicht löslich in kaltem und in heifsem Wasser. — $Ag.C_7H_6NSO_4$ (WALKER, *Am.* 8, 182). — $Ag_2.C_7H_4NSO_4$. Wird durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten (WALKER).

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_7H_6NSO_4.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (REMSEN). — Lange Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110—111°.

Disulfobenzoësäure $C_7H_6S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_6H_3.CO_2H$. a. ***3,5-Disulfobenzoësäure (α-Säure).*** *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von je (10 g) Benzoësäure mit (20 g) Vitriolöl, (15 g) P_2O_5 und (15—20 g) krystallisirter, rauchender Schwefelsäure auf 250° (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 217). — Die freie Säure ist eine äufserst hygroskopische Krystallmasse. Sie hält bei 130° noch $1H_2O$. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie zunächst in Sulfooxybenzoësäure, dann in 3,5-Dioxybenzoësäure über. Ihr Kaliumsalz giebt, beim Schmelzen mit Kaliumformiat, Isophtalsäure. — $K_2.C_7H_4S_2O_8 + 3H_2O$. Prismen (HOPFGARTNER, *M.* 14, 689). — $K_3.C_7H_3S_2O_8 + 1^1/_2 H_2O$. Feine, weiche Nadeln. — Das saure Salz $Ba.C_7H_4S_2O_8$ wird durch Zusatz von Salzsäure zum neutralen Salz erhalten. Es fällt in mikroskopischen Nadeln nieder und eignet sich, seiner Schwerlöslöslichkeit wegen, zur Reindarstellung der Disulfobenzoësäure. — $Ba_3(C_7H_3S_2O_8)_2 + 7H_2O$. Kleine Prismen. — $Cu_3(C_7H_3S_2O_8)_2 + 8^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Dichlorid $C_7H_4Cl_2S_2O_6$. *B.* Aus dem Trichlorid $C_7H_3Cl_3S_2O_5$ (s. u.), bei $^1/_2$stündigem Kochen mit feuchtem Aether oder bei 8—10tägigem Stehen mit Wasser (HOPFGARTNER, *M.* 14, 690). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 183°.

Trichlorid $C_7H_3Cl_3S_2O_5 = COCl.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 130° von 1 Mol. disulfobenzoësaurem Kalium mit (etwas mehr als 3 Mol.) PCl_5 (HOPFGARTNER). — Schmelzp.: 86,5—87°. Krystallisirt aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6, in dicken Prismen. Leicht löslich in heifsem Benzol. Unlöslich in Ligroïn. Beim Stehen mit Wasser entsteht das Dichlorid $C_7H_4Cl_2S_2O_6$ (s. o.).

Amid $C_7H_9N_3S_2O_5 = (CO.NH_2).C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung des Trichlorids $C_7H_3Cl_3S_2O_5$ in Benzol (HOPFGARTNER). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich schon bei 230° und schmilzt gegen 290°. Mäfsig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Benzol.

Anilid $C_{25}H_{21}N_3S_2O_5 = (CO.NH.C_6H_5).C_6H_3(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Krystallpulver (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 222° (HOPFGARTNER). Unlöslich in CS_2, Ligroïn und Benzol.

b. ***2,4-Disulfobenzoësäure (β-Säure).*** *B.* Bei der Oxydation von 2,4-Toluoldisulfonsäure mit Chromsäuregemisch (BLOMSTRAND, *B.* 5, 1088; FAHLBERG, *Am.* 2, 188). — *D.* Man giefst 24 ccm Vitriolöl in eine Lösung von 8 Thln. toluoldisulfonsaurem Baryum und 16 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 44 Thln. Wasser, behandelt die Lösung nacheinander mit $CaCO_3$, Barythydrat und CO_2 und dampft das letzte Filtrat, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, zur Trockne ab. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, nimmt das Ungelöste in Wasser auf, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag mit H_2S und stellt aus der freien Säure das Dikaliumsalz dar (BRUNNER, *J.* 1879, 759). — Grofse Krystalle (aus koncentrirter Salzsäure). Schmilzt oberhalb 285° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in 2,4-Dioxybenzoësäure und bei höherer Temperatur (über 250°) in Resorcin über.

Salze: BRUNNER. — $K_3.C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$. Grofse, spröde Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung fällt Salzsäure das schwer lösliche und sehr gut krystallisirende saure Salz $K_2.C_7H_4S_2O_8 + H_2O$. Dieses bildet grofse, rhombische Krystalle; löst sich in kaltem Wasser schwerer als in heifsem; unlöslich in Alkohol (F.). — Das neutrale (?) Calciumsalz bildet feine, leicht lösliche Nadeln (BR.). — Das neutrale Baryumsalz bildet undeutlich krystallinische, krümliche Massen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (BL.). — Das leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende neutrale Baryumsalz hält $7H_2O$; das Kupfersalz bildet mikroskopische Krystalle und hält $7H_2O$ (BRUNNER).

Disulfamidbenzoësäure $C_7H_8N_2S_2O_6 = (NH_2.SO_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von 1 Thl. 2,4-Toluoldisulfonsäureamid mit der Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$ in 100 Thln. Wasser (FAHLBERG, *Am.* 2, 185; FAHLBERG, LIST, *B.* 21, 246). — Atlasglänzende, mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 182—183°, wird dann, unter Bräunung, wieder fest und zersetzt sich bei 250—260°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Salze: FAHLBERG, LIST. — $Ca(C_7H_7N_2S_2O_6)_2$ (bei 120°). Syrup. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Grofse, monokline Prismen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellblaue, seideglänzende Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Aethylester $C_9H_{12}N_2S_2O_6 = C_7H_7N_2S_2O_6.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln des Anhydrids oder der Säure mit absolutem Alkohol und HCl (F.). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198—200°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali in Alkohol und das Anhydrid $C_7H_6N_2S_2O_5$ zerlegt.

Das **Anhydrid (Sulfinid)** $C_7H_6N_2S_2O_5$ krystallisirt aus verdünnten, wässerigen Lösungen in kleinen rhombischen Tafeln; aus koncentrirten Lösungen scheidet es sich als Krystallpulver ab. Schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kalter Salzsäure; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure, in NH_3 und Sulfamidsulfobenzoësäure und beim Erhitzen mit HCl auf 150—170° glatt in NH_4Cl und Disulfobenzoësäure (Darstellung dieser Säure). — Die Salze sind amorph. — $K_2.C_7H_4NS_2O_5$. *B.* Aus dem Aethylester $C_7H_7N_2S_2O_6.C_2H_5$ und alkoholischem Kali (Fahlberg, List, *B.* 20, 1602). — Zerfliefslich. — $Ba(C_7H_5N_2S_2O_5)_2 + 3^1/_2H_2O$. Warzen (Fahlberg, List, *B.* 21, 248). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blaue, mikroskopische Nadeln (F., L.). — $Ag.\bar{A}$. Undeutliche Krystalle.

Sulfamidsulfobenzoësäure $C_7H_7NS_2O_7 = NH_2.SO_2.C_6H_3(HSO_3).CO_2H$. *B.* Man kocht 4—5 Stunden lang Sulfamidbenzoësäureanhydrid mit verdünnter Salzsäure (Fahlberg, *Am.* 2, 193). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 165°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Salzsäure; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $K.C_7H_6NS_2O_7$. Rhombische Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser.

o-Sulfamid-4-Fluorbenzoësäureanhydrid $C_7H_4FlNSO_3 = C_6H_3Fl\langle{CO \atop SO_2}\rangle NH$. *B.* Man trägt die konc. Lösung von 35 g $KMnO_4$ in eine heifse Lösung von 20 g 4-Fluortoluol-o-Sulfamid in 8 g KOH und 2 l Wasser ein, erhitzt 6—8 Stunden lang, giebt dann etwas Alkohol hinzu und verdunstet die abfiltrirte Lösung auf 75 ccm. Man fällt mit HCl und kocht den gebildeten Niederschlag mit Wasser und $CaCO_3$. Aus der Lösung krystallisirt erst unverändertes Fluortoluolsulfamid und dann das Calciumsalz des Anhydrides $C_7H_4FlNSO_3$ (Roode, *Am.* 13, 227). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 200—202°. Schmeckt süfs. — $Ca.\bar{A}_2 + 7^1/_2H_2O$. Lange Nadeln.

Chlorsulfobenzoësäure $C_7H_5ClSO_5 = SO_3H.C_6H_3Cl.CO_2H$. a. ***2-Chlorsulfobenzoësäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 2-Chlortoluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (Hübner, Majert, *B.* 6, 792). — $K.C_7H_4ClSO_5 + H_2O$. Lange, feine Nadeln. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Warzen. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Undeutliche Warzen.

b. ***3-Chlor-5-Sulfobenzoësäure*** (?). *D.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf 3-Chlorbenzoësäure, giebt zu der entstandenen dickflüssigen Masse etwas Vitriolöl hinzu und erwärmt einige Zeit gelinde. Dann giefst man das Produkt in Wasser und sättigt die, von der gefällten Chlorbenzoësäure, abfiltrirte Lösung mit $PbCO_3$. Das Bleisalz wird aus Wasser umkrystallisirt (Otto, *A.* 123, 216). — Die freie Säure krystallisirt in langen, wasserhaltigen Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Destillation mit 2 Mol. PCl_5 liefert sie Dichlorbenzoylchlorid. — $K.C_7H_4ClSO_5 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das neutrale Salz. — $K_2.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_7H_4ClSO_5)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_7H_4ClSO_5)_2 + 4H_2O$. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Undeutliche Krystallrinden. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Feine Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich.

Amid $C_7H_7ClN_2SO_3 = NH_2.SO_2.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. Kleine Krystallkörner (Otto). Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol.

c. ***4-Chlor-2-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen des entsprechenden Sulfinids $C_7H_4ClNSO_3$ (s. u.) mit HCl (Roode, *Am.* 13, 251). — $NH_4.C_7H_4ClSO_5$. Krystalle.

Sulfinid $C_7H_4ClNSO_3 = C_6H_3Cl\langle{CO \atop SO_2}\rangle NH$. *B.* Wie o-Sulfamin-4-Fluorbenzoësäureanhydrid (Roode). — Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 218°.

d. ***4-Chlor-3-Sulfobenzoësäure.*** *D.* Man erhitzt 8 Stunden lang 4-Chlorbenzoësäure mit einer Lösung von krystallisirter Pyroschwefelsäure in wenig rauchender Schwefelsäure auf 120—130° (Cöllen, *A.* 191, 29; Ullmann, *Am.* 16, 535). — Die freie Säure krystallisirt (aus Wasser) in langen Nadeln. Sie hält $3H_2O$. In Alkohol und Aether ist sie wenig löslich. Geht, beim Schmelzen mit Kali, nicht in eine Dioxybenzoësäure über. Das Kaliumsalz liefert, beim Schmelzen mit Natriumformiat, Benzoësäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure (Cöllen, Böttinger, *B.* 9, 1248). — $Na.C_7H_4ClSO_5$ +

$2H_2O$. — $Mg.C_7H_3ClSO_5 + 6H_2O$. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Grofse, in Wasser schwer lösliche Tafeln. — $Zn.C_7H_3ClSO_5 + 4H_2O$. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 4H_2O$. Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Hält $5H_2O$ (U.). — $Cu.C_7H_3ClSO_5 + 6H_2O$. — $Ag_2.C_7H_3ClSO_5 + H_2O$.

Dichlorid $C_7H_3Cl_3SO_3 = C_6H_3Cl(SO_2Cl).COCl$. *B.* Entsteht, neben keinen Mengen des Chlorids $C_7H_4Cl_2SO_4$, aus chlorsulfobenzoësaurem Natrium und (2 Mol.) PCl_5 (Ullmann, *Am.* 16, 541). Man trennt die Chloride durch kaltes Ligroïn. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 42—43°.

Monochlorid $C_7H_4Cl_2SO_4 = C_6H_3Cl(SO_3H).COCl$. *B.* Siehe das Chlorid $C_7H_3Cl_3SO_3$ (Ullmann, *Am.* 16, 441). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 163—167°. Unlöslich in kaltem Ligroïn.

Diamid $C_7H_7ClN_2SO_3 = C_6H_3Cl(SO_2.NH_2).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid $C_7H_3Cl_3SO_3$ und NH_3 (Ullmann, *Am.* 16, 542). Man verjagt das überschüssige NH_3 und säuert den Rückstand mit HCl an. — Nadeln. Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in heifsem Wasser, löslich in NH_3.

Das **Dianilid** schmilzt bei 219—220° (U.).

Bromsulfobenzoësäure $C_7H_5BrSO_5 = SO_3H.C_6H_3Br.CO_2H$. a. ***2-Brombenzoë-5-Sulfonsäure.*** *D.* 2-Brom-5-Toluolsulfonsäure wird mit Chromsäuregemisch (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 4 Thle. H_2O) 12 Tage lang gekocht, bis Grünfärbung der Lösung eintritt. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad stark ein und neutralisirt dann mit $BaCO_3$. Es krystallisirt nun zunächst bromtoluolsulfonsaures Baryum aus, später folgt das Kaliumsalz der Bromsulfobenzoësäure (Retschy, *A.* 169, 45). Aus (1 Thl.) 2-Brombenzoësäure mit (3 Thln.) rauchender Schwefelsäure und (3 Thln.) Vitriolöl (Fischer, *B.* 24, 3803). — $K.C_7H_4BrSO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse Blätter. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln.

b. ***3-Brom-5-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Aus 3-Brombenzoësäure und SO_3 (Hübner, Upmann, *Z.* 1870, 295). — *D.* Man leitet SO_3 in, mit etwas rauchender Schwefelsäure angerührte, m-Brombenzoësäure und erhitzt das flüssige Produkt einige Tage lang auf 180° (Böttinger, *B.* 7, 1779). — Zerfliefsliche kleine Nadeln (Roeters, *Z.* 1871, 67). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 3,5-Dioxybenzoësäure. Durch Natriumamalgam wird leicht das Brom entzogen (B.). Verhalten gegen Kaliumformiat: Böttinger, *B.* 9, 178; vgl. *B.* 7, 1781; *B.* 8, 375.

Salze: Roeters, *Z.* 1871, 67. — $Na.C_7H_4BrSO_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. — $Ca.C_7H_3BrSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba(C_7H_4BrSO_5)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + xH_2O$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu.C_7H_3BrSO_5$. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_3BrSO_5$. Nadeln.

Chlorid $C_7H_3BrSO_3.Cl_2$. Flüssig (Roeters). Wird von Zinn und Salzsäure zu Bromthiooxybenzoësäure $C_7H_5BrO_2S$ reducirt.

c. ***4-Brombenzoë-2-Sulfonsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-2-Toluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (Weiss, *A.* 169, 26). — Die freie Säure bildet eine sehr lösliche Krystallmasse. — $K.C_7H_4BrSO_5$. Perlmutterglänzende Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Remsen, Bayley, *Am.* 8, 230). — $Ca.C_7H_3BrSO_5$. Aeufserst lösliche, mikroskopische Blättchen. — $Ba.C_7H_3BrSO_5$. Sehr lösliche, kleine Nadeln.

Sulfamidbrombenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_3Br.CO_2H$. **Anhydrid** $C_7H_4BrNSO_3 = NH.SO_2.C_6H_3Br.CO$. *B.* Beim Erhitzen von 20 g 4-Bromtoluol-2-Sulfamid $CH_3.C_6H_3Br.SO_2.NH_2$ mit der Lösung von 60 g $KMnO_4$ (Remsen, Bayley, *Am.* 8, 229). Aus dem Chlorid der 4-Brombenzoë-2-Sulfonsäure und NH_3 (R., B.). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 217°. Sublimirt schon bei 200°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, unlöslich in Salzsäure. Schmeckt anfangs sehr süfs und dann sehr bitter. — $Ca(C_7H_3BrSO_3)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Sternförmige Aggregate. — $Ba.\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Nicht leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Löst sich schwer in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in sehr kleinen, feinen Nadeln.

Aethylderivat $C_9H_8BrNSO_3 = C_7H_3BrNSO_3.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt das Anhydrid $C_7H_4BrNSO_3$ mit PCl_5 und zerlegt das Produkt durch Alkohol (Remsen, Bayley). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—199,5°. Unlöslich in HCl und in K_2CO_3. Beim Behandeln mit Kali wird das Anhydrid $C_7H_4BrNSO_3$ regenerirt.

Eine isomere Verbindung $C_7H_3BrNSO_3.C_2H_5$ entsteht aus dem Silbersalz des Anhydrids $C_7H_4BrNSO_3$ und C_2H_5J (Remsen, Bayley).

d. ***4-Brombenzoë-3-Sulfonsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 4-Bromtoluol-3-Sulfonsäure mit Chromsäuregemisch (HÄSSELBARTH, *A.* 169, 12). — $K.C_7H_4BrSO_5 + H_2O$. Lange, feine Nadeln. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne Blättchen. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Nadeln.

Anilinsalz $C_6H_5.NH_2 + CO_2H.C_6H_3Br.SO_3H$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200° (FISCHER, *B.* 24, 3802).

e. ***Säure aus 4-Brombenzoësäure und SO_3*** (BÖTTINGER, *A.* 191, 13). Diese Säure mufs mit einer der obigen 4-Bromsulfobenzoësäuren identisch sein. — *D.* Wie bei 4-Chlorsulfobenzoësäure. — Die freie Säure krystallisirt. Sie löst sich leicht in Wasser. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird nicht nur das Brom eliminirt, sondern auch die Sulfogruppe reducirt. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint dieselbe 3,5(?)-Dioxybenzoësäure zu entstehen. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat werden kleine Mengen Benzoësäure, Iso- und Terephtalsäure gebildet. — $Na.C_7H_4BrSO_5 + 2H_2O$. — $Ba(C_7H_4BrSO_5)_2 + 4H_2O$. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$. Grofse Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 7H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Krystalle. — $Cu.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$. — $Ag_2.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$.

Chloride $C_7H_4BrSO_4Cl$ (?). *D.* Man mengt (1 Mol.) des Natriumsalzes mit (4 Mol.) PCl_5, giefst, nach beendeter Reaktion, das Produkt in Wasser und wäscht das niederfallende Oel mit Wasser, wobei es bald erstarrt. Zerreibt man jetzt die Masse mit trockenem Aether, so bleibt ein Theil (α-Chlorid) ungelöst. Das ätherische Filtrat hinterlässt, beim Verdunsten, eine gelbweifse, leicht schmelzende Masse (β-Chlorid).

Das α-Chlorid $C_7H_4BrSO_4.Cl$ krystallisirt in Nadeln, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen (BÖTTINGER, *A.* 191, 16). Beim Lösen des Chlorids in Alkohol erhält man den

Monoäthylester $C_2H_5O.C_7H_3BrSO_3.OH$. Derselbe krystallisirt in Blättchen. Schmelzpunkt: 84°. Löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure gefällt.

α-**Sulfamidbrombenzoësäure** $C_7H_6BrNSO_4 = NH_2.C_7H_3BrSO_3.OH$. *B.* Entsteht aus dem α-Chlorid und alkoholischem Ammoniak (B., *A.* 191, 20). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 229—230°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Ba(C_7H_5BrNSO_4)_2 + 12H_2O$. Kleine Krystalle.

β-Chlorid $C_7H_4BrSO_4Cl$ (?). Dasselbe wurde nicht rein erhalten. Behandelt man es mit Alkohol, so resultiren bei 75° schmelzende Blättchen eines Esters, der sich leicht in Alkalien löst.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das β-Chlorid entsteht

β-**Sulfamidbrombenzoësäureester** $C_9H_{10}BrNSO_4 = NH_2.C_7H_3BrSO_3.OC_2H_5$. Derselbe krystallisirt (aus wässerigem NH_3) in langen Nadeln. Schmelzp.: 128° (B., *A.* 191, 22). Ziemlich schwer löslich selbst in heifsem Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser. Aus der Lösung des Esters in verdünnter heifser Natronlauge fällt Salzsäure:

β-**Sulfaminobrombenzoësäure** $NH_2.C_7H_3BrSO_3.OH$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 262° (B., *A.* 191, 23).

Giebt man zu einer Lösung des rohen Gemenges (α und β) der 4-Bromsulfobenzoësäurechloride in Alkohol Zinkstaub, so entstehen 4-Brombenzoësulfinsäure und 4-Brombenzoësulfinsäurealdehyd (BÖTTINGER, *A.* 191, 24). Um beide Körper zu trennen, verdunstet man die alkoholische Lösung zur Trockene, versetzt den Rückstand mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit heifsem Wasser übergossen. Hierbei löst sich

4-Brombenzoësulfinsäure $C_7H_5BrSO_4 = SO_2H.C_6H_3Br.CO_2H$. Krystallisirt aus einer, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten, heifsen, wässerigen Lösung in langen Nadeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 245°. — $Ca(C_7H_4BrSO_4)_2 + 8H_2O$. — $Ba(C_7H_4BrSO_4)_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — $Ba.C_7H_3BrSO_4$. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Brombenzoësulfinsäurealdehyd $C_7H_5BrSO_3 = SO_2H.C_6H_3Br.COH$. Lange, breite Spiefse. Schmelzp.: 131°. Löst sich in warmem Wasser. Wird die Lösung gekocht, so scheidet sich ein Theil desselben in flüssigem Zustande ab. Löst sich in koncentrirtem, warmem Natriumdisulfit unter Bildung eines bei 75° schmelzenden und in langen Nadeln krystallisirenden Doppelsalzes. Einbasische Säure. — $Ba(C_7H_4BrSO_3)_2 + 5H_2O$. Grofse Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Die Bildung von 4-Brombenzoësulfinsäure aus 4-Bromsulfobenzoësäurechlorid deutet auf die Gegenwart von $SO_2Cl.C_6H_3Br.CO_2H$ in dem Chloride. Der Aldehyd entsteht sehr wahrscheinlich aus dem Chloride $SO_2Cl.C_6H_3Br.COCl$.

4-Bromdisulfobenzoësäure $C_7H_5BrS_2O_8 = CO_2H.C_6H_2Br(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, bei mehrtägigem Kochen von 4-Bromtoluoldisulfonsäure mit höchst

konc. HNO_3 (KORNATZKI, *A.* 221, 195). Man verdampft die Salpetersäure und neutralisirt den Rückstand mit $BaCO_3$; aus der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Bromdisulfobenzoësäure. — $K_3.C_7H_2BrS_2O_8 + H_2O$. Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol von 95°. — $Ba_3.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Grofse, gelbliche, glasglänzende Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorid. *D.* Aus dem Kalisalz und PCl_5, im Rohr, auf 150° (KORNATZKI). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 151°.

Amid. Kleine Prismen. Schmilzt oberhalb 250° (KORNATZKI). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak.

2-Sulfamid-4-Jodbenzoësäureanhydrid $C_7H_4JNSO_3 = C_6H_3J\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$. *B.* Analog dem Anhydride $C_6H_3Fl\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$ (ROODE, *Am.* 13, 231). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 230—232°.

Nitrosulfobenzoësäure $C_7H_5NSO_7 = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. ***4-Nitro-2-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 4-nitro-2-toluolsulfonsaurem Calcium mit Chamäleonlösung (HART, *Am.* 1, 350). Man verwendet 10 Thle. 4-nitro-2-toluolsulfonsaures Kalium, 3 Thle. KOH, 22 Thle. $KMnO_4$ und 500 Thle. H_2O (HEDRICK, *Am.* 9, 411; KASTLE, *Am.* 11, 179). — Nadeln. Schmelzp.: 110° (K.); 146° (HAUSSER, *Bl.* [3] 6, 395). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (H.). — $K.C_7H_4NSO_7 + H_2O$. Lange, feine Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $K_2.C_7H_3NSO_7$. Kurze, dicke Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_7H_3NSO_7$. Glimmerartige Täfelchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (H.).

c-Methylester $C_8H_7NSO_7 = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Bei dreistündigem Kochen des Chlorids $C_7H_3NSO_5.Cl_2$ (s. u.) mit Holzgeist (KASTLE, *Am.* 11, 187). Entsteht auch beim Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (K.). — Feine Nadeln. Schwärzt sich bei 212—215° und schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Holzgeist. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Nadeln oder flache Tafeln. — $K.\bar{A}$. Trikline (GILL, *Am.* 11, 188) Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Dünne Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_6NSO_6Cl = SO_2Cl.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Beim Auflösen des Chlorids $C_7H_3NSO_5.Cl_2$ (s. u.) in kaltem Holzgeist (KASTLE). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Aether. Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht der Monomethylester.

Aethylester $C_9H_9NSO_7 = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Chlorids $C_7H_3NSO_5Cl_2$ mit (2,5 Thln.) absol. Alkohol (KASTLE, *Am.* 11, 190). — Feine Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_9H_8NSO_6Cl = SO_2Cl.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid $C_7H_3NSO_5.Cl_2$ und absol. Alkohol in der Kälte (KASTLE). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 67—68°. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 entsteht das Anhydrid $C_7H_4N_2SO_5$ der Nitrosulfamidbenzoësäure.

Methyläthylester $C_{10}H_{11}NSO_7$. a. s-Methylester $(SO_3.CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und CH_3J (KASTLE, *Am.* 11, 194). — Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Beim Kochen mit Wasser oder 1 Mol. Kalilauge wird Holzgeist abgeschieden. Auch beim Erhitzen mit Alkohol unter Druck entsteht der Monoäthylester.

b. c-Methylester $(SO_3.C_2H_5).C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalze des Monomethylesters und C_2H_5J (KASTLE). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 68°. Beim Kochen mit Wasser wird Weingeist abgespalten.

Diäthylester $C_{11}H_{13}NSO_7 = (SO_3.C_2H_5).C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und C_2H_5J (KASTLE). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 65—66°. Beim Kochen mit Wasser entsteht der Monoäthylester.

Chlorid $C_7H_3NSO_5.Cl_2 = SO_2Cl.C_6H_3(NO_2).COCl$. Feine, gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 60° (KASTLE). Nicht destillirbar. Kalter Alkohol erzeugt das Chlorid des Monoäthylesters; beim Kochen mit Alkohol resultirt der freie Monoäthylester. NH_3 erzeugt das Anhydrid der 4-Nitro-2-Sulfaminbenzoësäure.

4-Nitro-2-Sulfamidbenzoësäure $C_7H_6N_2SO_6 = NH_2.SO_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Man trägt 5 g 4-Nitrotoluol-2-Sulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$ in ein kochendes Gemisch aus 30 g KOH, 8 g $KMnO_4$ und 150 ccm Wasser ein und fügt dann noch Chamäleonlösung (von 3%) hinzu, bis die Lösung bleibend grün gefärbt wird. Man entfärbt dann durch Alkohol, neutralisirt nahezu mit HCl, dampft stark ein, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure bindet man an Baryt (NOYES,

WILEY, *Am.* 11, 162). — Krystallkörner (aus Wasser). Schmilzt bei 172—177°. Geht bei 177° allmählich in das Anhydrid über. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). — $Ag.C_7H_5N_2SO_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Kurze, hellgelbe Nadeln. — $Ag_2.C_7H_4N_2SO_6 + H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich allmählich in ein grüngelbes Krystallpulver umwandelt.

Anhydrid (p-Nitrobenzoësulfinid) $C_7H_4N_2SO_5 = C_6H_3(NO_2)\langle^{CO}_{SO_2}\rangle NH$. Siehe die Säure. Entsteht auch beim Erhitzen des Chlorids der Säure oder des Monoäthylesters mit alkoholischem NH_3 im Rohr (KASTLE, *Am.* 11, 184). — Kleine Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 209° (NOYES, *Am.* 8, 169). Schmeckt sehr bitter. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, ziemlich schwer in Alkohol. Wird von Schwefelammonium in das Anhydrid $C_6H_3(NH_2)\langle^{CO}_{SO_2}\rangle NH$ umgewandelt. Einbasische Säure. — $K.C_7H_3N_2SO_5$. Feine Blättchen. 100 Thle. H_2O lösen bei 18,5° 0,96 Thle. Salz. — $Ba(C_7H_3N_2SO_5)_2 + 3H_2O$. Wird durch Kochen des Anhydrids mit $BaCO_3$ bereitet. Kurze Prismen. Wird bei 145° wasserfrei. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

b. ***Nitro-3-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Beim Eintragen von trockener 3-Sulfobenzoësäure oder Sulfamidbenzoësäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thl. koncentrirter Salpetersäure und 2 Thln. Vitriolöl (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 27). — Die freie Säure krystallisirt. — $Ba(C_7H_4NSO_7)_2 + 4H_2O$. Kleine, prismatische Krystalle. — $Ba.C_7H_3NSO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$ und $3H_2O$. Warzen.

c. ***2-Nitro-4-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 2-nitro-4-toluolsulfonsaurem Calcium mit $KMnO_4$ (HART, *Am.* 1, 352). — $K.C_7H_4NSO_7$. Prismatische Tafeln, leidlich löslich in heifsem Wasser. — $Ba.C_7H_3NSO_7 + 2H_2O$. Krystallkörner, schwer löslich in kaltem Wasser.

d. ***3-Nitro-4-Sulfobenzoësäure*** $C_7H_5NSO_7 + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von 4-Sulfaminbenzoësäure mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (REMSEN, *A.* 178, 288). — *D.* Man trägt 2 Thle. saures 4-sulfobenzoësaures Baryum in ein Gemisch von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. rauchender Schwefelsäure ein. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet und dann mit $BaCO_3$ neutralisirt (HART, *Am.* 1, 343). — Kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt (wasserwaltig) bei 130—131°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2.

Salze: HART. — $K.C_7H_4NSO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_7H_3NSO_7 + 5H_2O$. Grofse, prismatische Krystalle, leidlich löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4NSO_7)_2 + 6H_2O$. Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit HCl in langen, prismatischen Nadeln erhalten. Verliert, über Schwefelsäure, $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser; löslicher als das neutrale Salz. — $Ba.C_7H_3NSO_7 + 4H_2O$. Koncentrisch gruppirte Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Verliert über Schwefelsäure nahezu $3H_2O$. — $Cu.C_7H_3NSO_7 + 5H_2O$. Kleine, blaugrüne Krystalle. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$.

Aminosulfobenzoësäure $C_7H_7NSO_5 = SO_3H.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. Diese Säuren verbinden sich mit Basen, aber nicht mit Säuren.

a. ***2-Amino-4-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 2-Nitro-4-Sulfobenzoësäure mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 353). — Gelbliche, rhombische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Verdünnte Lösungen der Säure und des Baryumsalzes fluoresciren blau.

b. ***2-Amino-5-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Aus 2-Brom-5-Sulfobenzoësäure und alkoholischem NH_3 bei 160—180° (FISCHER, *B.* 24, 3804). — Krystallinisch. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — Anilinsalz $C_6H_5.NH_2 + C_7H_7NSO_5$. Lange, glänzende Nadeln.

2-Anilino-5-Sulfobenzoësäure $C_{13}H_{11}NSO_5 = NH(C_6H_5).C_6H_3(CO_2H).SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-5-Sulfobenzoësäure mit Anilin und Glycerin (FISCHER, *B.* 24, 3805). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser. Vitriolöl erzeugt Akridonsulfonsäure $C_{13}H_8NO.SO_3H$. — $Ba.C_{13}H_9NSO_5 + 5H_2O$. Glänzende Blätter. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{13}H_{11}NSO_5$. Blättchen (aus Wasser).

c. ***3-Amino-4-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Siehe α-m-Aminobenzoësulfonsäure (GRIESS). Entsteht auch bei der Reduktion von 3-Nitro-4-Benzoësulfonsäure mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 347). — Wird aus den kalten Lösungen der Salze, durch HCl, als ein Pulver gefällt; aus koncentrirten und heifsen Lösungen der Salze fällt sie als eine warzige Masse nieder (HART). Sechsseitige Blättchen (GRIESS). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether,

CS_2. Die wässerige Lösung der Säure fluorescirt nicht; die Lösung des Baryumsalzes fluorescirt aber blau. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dicke Nadeln oder kleine Säulen (GRIESS).

d. *α-Säure aus 3-Aminobenzoësäure* $C_7H_7NSO_5 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Aminobenzoësäure oder von Carbimidaminobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$ mit rauchender Schwefelsäure auf 170° entstehen zwei isomere Aminosulfobenzoësäuren, welche man durch fraktionnirtes Krystallisiren ihrer Baryumsalze trennt. Die 3-Amino-4-Sulfobenzoësäure (im leichter löslichen Baryumsalze) entsteht in überwiegender Menge (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 244). — Lange, schmale, vierseitige Blättchen. In heifsem Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 2H_2O$. Kleine, sechsseitige, längliche Tafeln oder Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

e. ***4-Amino-2-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Durch Behandeln des Kaliumsalzes der 4-Nitro-2-Sulfobenzoësäure mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 351; HEDRICK, *Am.* 9, 412). — Lange, zarte Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Wird von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid nicht angegriffen.

Salze: HEDRICK, *Am.* 9, 412. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + H_2O$. Sehr feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HART). — $Ba(C_7H_6NSO_5)_2 + 5H_2O$. Kleine Säulen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_7H_5NSO_5$. — $Ag_2.C_7H_5NSO_5$. Pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_{11}NSO_5 = SO_3H.C_6H_3(NH_2).CO_2.C_2H_5$ (?). *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J entsteht ein gummiartiger Körper, der, beim Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser, das Salz $Ba(C_9H_{10}NSO_5)_2$ liefert (HEDRICK).

4-Amino-2-Sulfamidbenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid $C_7H_6N_2SO_3$ entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes des Anhydrids der 4-Nitro-2-Sulfamidbenzoësäure mit wässerigem Schwefelammonium (NOYES, *Am.* 8, 172). Man verjagt das überschüssige Schwefelammonium und zerlegt den Rückstand durch HCl.

Anhydrid (p-Aminobenzoësulfinid) $C_7H_6N_2SO_3 = C_6H_3(NH_2)\langle{CO \atop SO_2}\rangle NH$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 283—285° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen fluoresciren dunkelblau. Schmeckt sehr süfs. — $K.C_7H_5N_2SO_3 + 8H_2O$. Krusten. Verliert im Exsiccator $7H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (von 90%). Krystallisirt aus heifsen Lösungen, mit $1H_2O$, in langen, feinen Nadeln. Wird bei 145° wasserfrei. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert über Chlorcalcium $3H_2O$. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Amorpher Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserfreien Nadeln.

p-Dimethylaminosulfobenzoësäure $C_9H_{11}NSO_5 = N(CH_3)_2.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *B.* Aus 4-amino-2-sulfobenzoësaurem Silber und CH_3J (HEDRICK, *Am.* 9, 413). — Beim Kochen des Produktes mit Wasser und $CaCO_3$ entsteht ein Salz $Ca(C_9H_{10}NSO_5)_2$, das sich nicht leicht in Wasser löst.

f. ***4-Amino-3-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Aus 4-Brom-3-Sulfobenzoësäure und alkoholischem NH_3 bei 160—180° (FISCHER, *B.* 24, 3801). — Feine Nädelchen (aus Wasser). — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 2H_2O$. Grofse Krystalle.

4-Anilino-3-Sulfobenzoësäure $C_{13}H_{11}NSO_5 = NH(C_6H_5).C_6H_3(CO_2H).SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 4-brom-3-sulfobenzoësaurem Anilin, gelöst in Glycerin, mit Anilin (FISCHER, *B.* 24, 3802). — Glänzende Blättchen. — $Ba.C_{13}H_9NSO_5 + 3^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — Anilinsalz $C_6H_5.NH_2 + C_{13}H_{11}NSO_5$. Grofse Krystalldrusen.

g. ***Säure aus Nitro-3-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Bei anhaltendem Digeriren von Nitro-3-Sulfobenzoësäure mit wässerigem Schwefelammonium (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 29). Neben Chinolinsäure, bei der Oxydation von Chinolin-o-Sulfonsäure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (ZÜRCHER, *B.* 21, 180). — Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Liefert, beim Erhitzen mit 5 Thln. Kalk, Anilin und 2-Aminophenol (Z.). Reagirt stark sauer. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren.

5-Chlor-2-Aminosulfobenzoësäure $C_7H_6ClNSO_5 = SO_3H.C_6H_2Cl(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-R-Aminobenzoësäure und rauchender Schwefelsäure (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 113). — $Ba.C_7H_4ClNSO_5$. Warzen.

p-Sulfobenzidcarbonsäure $C_{13}H_{10}SO_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Phenyltolylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_4(CH_3)$ mit der theoretischen Menge $KMnO_4$, gelöst in viel Wasser (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 119). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Leichter löslich

in heifsem Alkohol, Benzol und besonders in heifsem Nitrobenzol. — Das Blei- und Kupfersalz sind unlösliche Niederschläge. — $Ag.C_{13}H_9SO_4$. Flockiger Niederschlag.

p-Sulfobenziddicarbonsäure $C_{14}H_{10}SO_6 = SO_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von p-Sulfotoluid $SO_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit $KMnO_4$ (MICHAEL, ADAIR). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, sehr wenig löslich bei Siedehitze. Leichter löslich in heifsem Nitrobenzol. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer, das Silbersalz ein flockiger Niederschlag.

Diaminosulfobenziddicarbonsäure $C_{14}H_{12}N_2SO_6 = SO_2[C_6H_3(NH_2).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Aminobenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170—190° (MICHAEL, NORTON, *B.* 10, 581). — Farnkrautähnliche Krystallbüschel (aus heifsem Wasser). Schmilzt über 350°. Leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. — Das Bleisalz ist in Wasser fast unlöslich. — $Ag_2.C_{14}H_{10}N_2SO_6$. Kleine Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

Selenbenzoësäure C_7H_6OSe. Bis jetzt ist nur das **Amid** $C_6H_5.CSe.NH_2$ dieser Säure dargestellt worden. Man erhält es beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol (DECHEND, *B.* 7, 1273). — Es krystallisirt (aus Aether) in langen, goldglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 126° (G. HOFMANN, *A.* 250, 314). Jod wirkt darauf ein unter Bildung eines in Wasser unlöslichen, aber in Alkohol leicht löslichen Körpers $C_{14}H_{10}N_2Se$ (?). Aus Selenbenzamid und Chloraceton entsteht Methylphenylselenazol $C_{10}H_9NSe$ (s. Basen $C_nH_{2n-11}N$).

Hydrazinderivate der Benzoësäure.

Benzoylhydrazin, Benzhydrazid $C_7H_8N_2O = C_6H_5.CO.NH.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrazinessigsäure, beim Erhitzen von Benzoylglykolsäureäthylester mit (2 Mol.) Hydrazinhydrat (CURTIUS, *B.* 23, 3028). Man tröpfelt, unter Erwärmen, 1 Mol. Benzoësäureäthylester in 1½ Mol. Hydrazinhydrat und kocht dann einige Stunden (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 295). Entsteht, neben wenig Dibenzoylhydrazin, beim Kochen von (1 Mol.) Benzamid mit (1 Mol.) Hydrazinhydrat und (3 Thln.) Wasser (S.). — Silberglänzende Tafeln. Schmelzp.: 112,5°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird, in alkoholischer Lösung, von Jod oder HgO in ab-Dibenzoylhydrazin übergeführt. Beim Erhitzen für sich auf 180° oder beim Erwärmen mit Acetessigester entsteht auch Dibenzoylhydrazin. Salpetrige Säure erzeugt Benzoylazimid $C_7H_5O.N_3$. Reducirt FEHLING'sche Lösung, schon in der Kälte. Wird, durch Kochen mit Säuren oder Alkalien, in Benzoësäure und Hydrazin gespalten. Liefert, mit Diazobenzolsulfat, Diazobenzolimid, Benzamid, wenig Benzoylazimid und Anilin (CURTIUS, *B.* 26, 1269). — $C_6H_5.CON.Na.NH_2$ (?). *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) Benzhydrazid, gelöst in Xylol, mit (1 Mol.) Natrium (S.). — Täfelchen. Leicht löslich, unter Zersetzung, in Wasser. — $C_7H_8N_2O.HCl$. Täfelchen. Schmilzt bei 185° unter Zersetzung. — $(C_7H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, erhalten aus Benzhydrazid, gelöst in Alkohol, und $PtCl_4$.

Acetylderivat $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CO.N_2H_2.C_2H_3O$. *B.* Beim Lösen von Benzhydrazid in Essigsäureanhydrid (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 298). — Glänzende Blätter. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Hippurylhydrazin $C_9H_{13}N_3O_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_2H_3$. *B.* Beim Versetzen einer konc., siedenden, alkoholischen Lösung von Hippursäureäthylester mit (1 Mol.) Hydrazin (CURTIUS, *B.* 23, 3031). Beim Kochen von Hippursäureamid mit Hydrazin (C., *B.* 24, 3343). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162,5°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, schwer in siedendem Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert, mit HNO_2, die Verbindung $C_7H_5O.NH.CH_2.CO.NH.N:N.OH$, welche von NH_3 in Hippursäureamid und $NH_4.N_3$ zerlegt wird, und, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Hippursäure und $Na.N_3$. Diazobenzolsulfat erzeugt Hippurylphenylbenzylen $C_{15}H_{15}N_5O_2$.

Brenztraubensäureäthylesterbenzoylhydrazon $C_{12}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C(N.NH.C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen von Brenztraubensäureester mit (1 Mol.) Benzhydrazid (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 308). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, achwer in Wasser und Aether.

ab-Dibenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 180° von Benzhydrazid (CURTIUS, *B.* 23, 3029). $2C_7H_5O.N_2H_3 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + N_2H_4$. Durch 24stündiges Kochen von (1 Mol.) Benzhydrazid, gelöst in wenig Alkohol, mit (1 Mol.) Benzoësäureäthylester (STRUVE, *J., pr.* [2] 50, 299). Aus (2 Mol.) Benzhydrazid, gelöst in Alkohol, und (4 At.) Jod (oder HgO) (S.). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 233° (S.); 237° (BORISSOW, *H.*, 19, 505). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Propylidenbenzoylhydrazin $C_{10}H_{12}N_2O = C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzhydrazid, gelöst in Wasser, mit Propionaldehyd (Struve, *J. pr.* [2] 50, 304). — Prismen. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch Säuren und Alkalien sehr leicht zersetzt.

Acetonbenzoylhydrazin $C_{10}H_{12}N_2O = (CH_3)_2C:N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Auflösen von (1 Mol.) Benzhydrazid in (1 Mol.) Aceton (Struve, *J. pr.* [2] 50, 305). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verd. Säuren, in N_2H_4, Aceton und Benzoësäure.

Dextrosebenzhydrazid $C_{13}H_{18}N_2O_6 = C_6H_{12}O_5:N.NH.C_7H_5O$. *B.* Bei 5—6stündigem Kochen von Dextrose mit wenig überschüssigem Benzhydrazid (+ Alkohol von 90%) (Wolff, *B.* 28, 161). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 171—172° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether. Linksdrehend. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in Benzhydrazid und Dextrose.

Benzoylazimid $C_7H_5N_3O = C_7H_5O.N\langle{N \atop N}$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten wässerigen Lösung von (1 Mol.) Benzoylhydrazin und (1 Mol.) $NaNO_2$ mit Essigsäure (Curtius, *B.* 23, 3029). — Prismen. Schmelzp.: 29—30°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Phenylcarbamidsäure, die gleich weiter in CO_2 und ab-Diphenylharnstoff zerfällt. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Phenylcarbamidsäureäthylester. Zerfällt, beim Kochen mit Natriumäthylat, in Aethylbenzoat und $Na.N_3$ (Curtius, *B.* 27, 780). Reducirt heifse, ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehling'sche Lösung. Beim Kochen mit Brom (+ $CHCl_3$) entsteht Dibromcarbanil.

Benzenylhydrazidin $C_6H_5.C(NH).N_2H_3$ s. S. 1213.

2. Säuren $C_8H_8O_2$.

1. ***Phenylessigsäure (Phenäthylsäure, α-Toluylsäure)*** $C_6H_5.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ mit Kali (Cannizzaro, *A.* 96, 247). Beim Schmelzen von Phenylmalonsäure (W. Wislicenus, *B.* 27, 1094). Beim Kochen von Vulpinsäure mit Baryt (Möller, Strecker, *A.* 113, 64). $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = 2C_8H_8O_2 + CH_3.OH + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure). Beim Kochen von Mandelsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Brown, *Z.* 1865, 443). Beim Schmelzen von Atropasäure mit Aetzkali (Kraut, *A.* 148, 242). Bei der Fäulniss von Serumalbumin (H. und E. Salkowski, *B.* 12, 649), überhaupt bei lange andauernder Fäulniss von Albuminaten (E. Salkowski, *H.* 9, 507), oder von Wolle mit Pankreasdrüse (Salkowski, *H.* 2, 420). Beim Erhitzen von Chloressigsäureester und Brombenzol mit Kupfer auf 180—200° entsteht α-Toluylsäureester (Zincke, *B.* 2, 738). Beim Erhitzen von Benzoylameisensäure $C_6H_5CO.CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,67) und rothem Phosphor auf 160° (Claisen, *B.* 10, 847). Phenylessigsäure und Phenylacetamid entstehen beim Erhitzen von Methylphenylketon mit gelbem Schwefelammonium auf 250° (Willgerodt, *B.* 22, 534). — *D.* Man behandelt eine ammoniakalische Lösung von Phenylchloressigsäure mit Zinkstaub in der Kälte (Spiegel, *B.* 14, 239). — In eine erwärmte Lösung von 60 g KCN (von 99%) in 55 g H_2O giefst man allmählich ein Gemisch von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol und erhitzt 3 Stunden lang auf dem Sandbade. Dann wird die obere Schicht abgehoben, destillirt und alles bis 236° Uebergehende in die Lösung von 45 g KHO in 25 g H_2O gegossen und gekocht, solange NH_3 entweicht (Mann, *B.* 14, 1645). Besser ist es, je 100 g Benzylcyanid mit 300 g eines Gemisches aus 3 Vol. Vitriolöl und 2 Vol. H_2O zu erhitzen, bis die Reaktion beginnt, dann das Feuer zu entfernen und nach Beendigung der sehr heftigen Reaktion nochmals 2—3 Minuten lang zu erwärmen. Man verdünnt nun mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Um nicht Benzylcyanid zu verlieren, leitet man, die bei der Reaktion entweichenden Dämpfe in einen Kolben mit Wasser (Städel, *B.* 19, 1951). — Dünne Blätter. Schmelzp.: 76,5°; Siedep.: 262°; 265,5° (kor.); 144,2—144,8° bei 12 mm (Anschütz, Berns, *B.* 20, 1390). Schmelzwärme: Brunner, *B.* 27, 2106. Spec. Gew. = 1,0778 bei 83°, = 1,0334 bei 135°/4° (M., St.), = 1,228 bei 4° (Schröder, *B.* 12, 1612). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t = 1,08475 — 0,00086082.(t — 76,4) — 0,00000186.(t — 76,4)² (R. Schiff, *A.* 223, 260). Molek. Verbrennungswärme = 933,2 Cal. (Stohmann, Kleber, Langbein, *J. pr.* [2] 40, 134). Mol. Brechungsvermögen = 60,89 (Eykman, *R.* 12, 184; Brühl, *J. pr.* [2] 50, 142). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 270. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen, im Rohr auf 375°, entstehen Toluol und CO_2, daneben Dibenzylketon und wenig CO (Engler, Löw, *B.* 26, 1438). Wird von einem Gemenge von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zu Bittermandelöl, Benzoë-

säure, Ameisensäure und CO_2 oxydirt. Verhält sich gegen Brom und Salpetersäure dem Toluol analog, d. h. es entstehen Substitutionsprodukte, der p- und der o-Reihe angehörig. Wirkt Brom bei 230—240° auf α-Toluylsäure ein, so entstehen Benzoësäure und etwas Diphenylmaleïnsäureanhydrid $C_{16}H_{10}O_3$. Der Wasserstoff im CH_2 der Phenylessigsäure kann, ähnlich wie in der Malonsäure und Acetessigsäure, durch Radikale vertreten werden. So entsteht aus Phenylessigsäureester mit Ameisensäureester und Natriumäthylat der Phenylformylessigsäureester $C_6H_5.CH(CHO).CO_2.C_2H_5$. Beim Erhitzen von α-toluylsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid wird Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2$ gebildet. Schwefel erzeugt bei 260° Tetraphenylthiophen $C_{28}H_{20}S$. Bei der Destillation von α-toluylsaurem Blei mit Schwefel entstehen Stilben $C_{14}H_{12}$, Thionessal $C_{28}H_{20}S$ und wenig Tolallylsulfür $C_{28}H_{20}S_2$. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein, auf 170° erhitztes, Gemenge von Natriumäthylat und α-toluylsaurem Natrium entstehen flüssige Säuren: $C_{10}H_{10}O_2$, $C_{14}H_{12}O_2$ und $C_{40}H_{40}O_2$ (?) (M. Schröder, *A.* 221, 46). Giebt mit HJ und Phosphor die Säure $C_8H_{11}PO_3$. — Elektrolyse von α-Toluylsäure und deren Kaliumsalz: Slawik, *B.* 7, 1052. — Geht, innerlich eingenommen, als Phenacetursäure in den Harn über. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (Kraut). Nadeln. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $2H_2O$ (Brown). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 150° $2^1/_2H_2O$ (Guye, *J.* 1884, 468). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (Guye). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Methylester $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 220°; spec. Gew. = 1,044 bei 16° Radziszewski, *B.* 2, 208). Zerfällt bei 360° in Toluol, Holzgeist, CO_2, wenig CO und CH_4 (Engler, Löw, *B.* 26, 1440).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 1,031 (Radziszewski). Siedep.: 229° (kor.); spec. Gew. = 1,0861 bei 16° (Hodgkinson, *Soc.* 37, 481). Mol.-Brechungsvermögen: Eykman, *R.* 12, 279. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natrium, in Essigsäure, Wasserstoff, α-toluylsaures Natrium und den öligen Körper $C_{18}H_{20}O_2$, der bei 250° (bei 60 mm) siedet, ein spec. Gew. = 1,0628 bei 20° besitzt und beim Behandeln mit Kali α-Toluylsäure liefert (H.).

β-Aminoäthylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von β-Bromäthyl-α-Toluylsäureamid mit Wasser (Elfeldt, *B.* 24, 3222). — Pikrat $C_{10}H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Blättchen. Schmelzp.: 137—138°.

Propylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_8H_7O_2.C_3H_7$. Siedep.: 238°; spec. Gew. = 1,0142 bei 18° (Hodgkinson, *Soc.* 34, 483). Giebt mit Natrium: Propylacetat, α-toluylsaures Natrium und ein gelbes Oel $C_{22}H_{20}O_2$, das bei 335° bei 50 mm siedet. Durch weiteres Behandeln mit Natrium liefert dieses Oel den Körper $C_{24}H_{20}O_3$, der (aus Ligroïn) in Nadeln krystallisirt, bei 170° schmilzt und ein spec. Gew. = 1,039 bei 17° hat. Derselbe ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren und fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Isobutylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_8H_7O_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 247° (Hodgkinson).

Tolenylaminothiophenol $C_{14}H_{11}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz wird erhalten durch einstündiges Erhitzen von salzsaurem 2-Aminothiophenol mit α-Toluylsäurechlorid und Destilliren des Produktes (Hofmann, *B.* 13, 1234). — Aromatisch riechendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in 2-Aminothiophenol und α-Toluylsäure. — $C_{14}H_{11}NS.HCl$. Hellgelbe, feine Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. — $(C_{14}H_{11}NS.HCl)_2.PCl_4 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln.

Benzylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_8H_7O_2.CH_2.C_6H_5$. Siedep.: 317—319°; spec. Gew. = 1,101 (Slawik, *B.* 7, 1056). Siedep.: 270° bei 160 mm; spec. Gew. = 1,0938 bei 170° (Hodgkinson). Liefert mit Natrium: Wasserstoff, α-Toluylsäure, Phenylbenzylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$ und ein Oel $C_{22}H_{20}O_2$, das bei 230° (bei 60 mm) siedet.

Diphenylessigweinsäure $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CO_2.CH.CO_2H \\ C_6H_5.CH_2.CO_2.CH.CO_2H \end{matrix}$. **Dimethylester** $C_{22}H_{22}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(CH_3)_2$. Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,223 bei 17°; $[\alpha]_D = 14,5°$. Für die Lösung in absol. Alkohol, bei c = 0,8873 und t = 16°, ist $[\alpha]_D = +19,7°$ (Freundler, *A. ch.* [7] 3, 475).

Diäthyleter $C_{24}H_{26}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$. Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,174 bei 17°; $[\alpha]_D = 15,3°$ (Freundler).

Dipropylester $C_{26}H_{30}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(C_3H_7)_2$. Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,143 bei 18°; $[\alpha]_D = 20,9°$ (Fr.).

Anhydrid $C_{20}H_{16}O_7 = \begin{matrix} C_8H_7O_2.CH.CO \\ C_8H_7O_2.CH.CO \end{matrix}\rangle O$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Weinsäure mit 3 Thln. Phenylessigsäurechlorid (Freundler, A. *ch.* [7] 3, 484). — Monokline Tafeln.

Schmelzp.: 117,5°. Für die Lösung in $CHCl_3$, bei c = 1,612, ist $[\alpha]_D = +76°$. Unlöslich in Benzol.

Phenylessigsäurechlorid $C_8H_7O.Cl = C_6H_5.CH_2.COCl$. *D.* Man trägt in eine abgekühlte Lösung von 25 g Phenylessigsäure in 50 g $CHCl_3$ auf einmal (1 Mol.) PCl_5 ein, erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, und destillirt das Produkt unter vermindertem Druck (Anschütz, Berns, *B.* 20, 1389). — Flüssig (Möller, Strecker, *A.* 113, 68). Siedep.: 102,5° bei 17 mm; 95,4—95,8° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,16817 bei 20°/4 (A., B.).

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (C_8H_7O)_2O$. *B.* Aus dem Chlorid der Phenylessigsäure und ihrem Silbersalz, in Gegenwart von Aether (Anschütz, *B.* 20, 1391). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 72,5°.

Amid (Phenylacetamid) $C_8H_9NO = C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Siehe die Säure. — Man vermischt 10 g Benzylcyanid mit 15 g H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,82), so dass die Temperatur nicht über 70° steigt, und giefst, sobald die Wärmeentwickelung vorüber ist, Wasser hinzu (Purgotti, *G.* 20, 173, 593). — Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 154—155°; Siedepunkt: 281—284° (Weddige, *J. pr.* [2] 7, 100; vgl. Hoogewerff, Dorp, *R.* 5, 252). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether (vgl. Bernthsen, *A.* 184, 317). Schwer löslich in kaltem Benzol (Reimer, *B.* 13, 741). Löst HgO unter Bildung einer in feinen Nadeln krystallisirenden und bei 208° schmelzenden Verbindung (Reimer).

Phenylacetbromamid $C_8H_8BrNO = C_8H_7O.NHBr$. *B.* Man trägt 1 Mol. Phenylacetamid in die kalt gehaltene Lösung von 1 Mol. Brom in 4 Mol. Kalilauge ein (Hoogewerff, Dorp, *R.* 6, 384). — Nadeln. Schmelzp.: 123—125°. Wenig löslich in Aether. Wird durch Kochen mit Alkohol, sowie durch NH_3 oder Anilin, in Phenylacetamid umgewandelt.

β-Bromäthylamid $C_{10}H_{12}BrNO = C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus α-Toluylsäurechlorid, β-Bromäthylaminhydrobromid und Natron (Elfeldt, *B.* 24, 3222). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht μ-Benzyloxazolin $C_{10}H_{11}NO$ und α-Toluylsäureaminoäthyläther.

μ-Benzyloxazolin $C_{10}H_{11}NO = \begin{matrix} CH_2.O \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, in geringen Mengen, neben α-Toluylsäureaminoäthylester beim Erhitzen von β-Bromäthyl-α-Toluylsäureamid mit Natronlauge (Elfeldt, *B.* 24, 3222). — Oel. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 130—131°.

Diäthylamid $C_{12}H_{17}NO = C_8H_7O.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Phenylessigsäure und Diäthylamin (Hausknecht, *B.* 22, 324). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 86°; Siedep.: 297° (korr.).

Brompropylamid $C_{11}H_{14}BrNO$. a. β-Brompropylderivat $C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Aus $C_6H_5.CH_2.COCl$, $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2.HBr$ und Natronlauge (Elfeldt, *B.* 24, 3223). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—46°.

β-Methyl-μ-Benzyloxazolin $C_{11}H_{13}NO = \begin{matrix} CH(CH_3).O \\ CH_2 \text{ --- } N \end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Brompropyl-α-Toluylsäureamid mit Natronlauge (Elfeldt, *B.* 24, 3224). — Pikrat $C_{11}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$.

b. γ-Brompropylderivat $C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2Br$. Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43—44° (Elfeldt).

μ-Benzylpentoxazolin $C_{11}H_{13}NO = CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2.O \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von γ-Brompropyl-α-Toluylsäureamid mit Kali (Elfeldt, *B.* 24, 3224). — Oel. — $(C_{11}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. — Pikrat $C_{11}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 139—140°.

Phenylessigsäureanilid $C_{14}H_{13}NO = C_8H_7O.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäure und Anilin in der Hitze (Hofmann, *B.* 13, 1225). Aus Desoxybenzoinoxim und PCl_5 in ätherischer Lösung (Günther, *A.* 252, 68). Beim Erhitzen des Amids mit Anilin auf 150° (Purgotti, *G.* 20, 177). Aus Phenylchloressigsäureanilid und Natriumamalgam (+ verd. Alkohol) (Bischoff, Walden, *A.* 279, 125). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Kalilauge und Vitriolöl.

Diphenylimid $C_{20}H_{17}NO = C_8H_7O.N(C_6H_5)_2$. Seideglänzende Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 72° (Hausknecht).

p-Toluid $C_{15}H_{15}NO = C_8H_7O.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Amids mit p-Toluidin (PURGOTTI, *G.* 20, 178). — Täfelchen. Schmelzp.: 135—136° (P.); 130—132° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 128).

Acetylphenylacetamid $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH_2.CO.NH.C_2H_3O$. *B.* Durch kurzes Kochen von Phenylacetiminoäthyläther mit Essigsäureanhydrid (LUCKENBACH, *B.* 17, 1423). Beim Kochen von salzsaurem Phenylacetamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LUCKENBACH, *B.* 17, 1425). $C_6H_5.CH_2(NH).NH_2 + (C_2H_3O)_2O = C_{10}H_{11}NO_2 + C_2H_3O.NH_2$. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Benzophenylacetamid $C_{15}H_{13}NO_2 = C_7H_5O.NH.C_8H_7O$. *B.* Aus Benzonitril und Phenylessigsäure oder aus Phenylacetonitril $C_6H_5.CH_2.CN$ und Benzoësäure bei 250° (COLBY, DODGE). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°.

Diphenyldiacetamid $C_{16}H_{15}NO_2 = NH(C_8H_7O)_2$. *B.* Aus 4 g Acetonitril oder besser Benzylcyanid und 13,6 g Phenylessigsäure bei 250° (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 3). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-Toluylsäureamid und Aldehyde. **Methylendiphenyldiacetamid** $C_{17}H_{18}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemenge von (1 Thl.) Methylal und (3 Thl.n) Benzylcyanid erst mit einem Gemisch gleicher Volume Eisessig und koncentrirter Schwefelsäure, später mit konc. H_2SO_4 allein, lässt einige Stunden stehen und fällt mit Wasser (HEPP, *B.* 10, 1650). $2C_6H_5.CH_2.CN + CH_2(OCH_3)_2 + 2H_2O = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH_2 + 2CH_3.OH$. — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Destillirt gröſstentheils unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in CS_2. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge, im Rohr, wird *α*-Toluylsäure abgeschieden. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein wird quantitativ *α*-Toluylsäureamid gebildet.

Aethylidendiphenyldiacetamid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH.CH_3$. *B.* Man versetzt *α*-Toluylsäureamid mit Acetaldehyd und giebt 2—3 Tropfen koncentrirter Salzsäure hinzu (BERNTHSEN, *A.* 184, 318). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 227—228°. Wenig löslich in Aether und in heiſsem Wasser, etwas leichter in kochendem Alkohol. Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein, beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure und wenig Alkohol erfolgt aber Spaltung in Aldehyd und *α*-Toluylsäure.

Chloralphenylacetamid $C_{10}H_{10}Cl_3NO_2 = C_8H_7O.NH_2 + C_2HCl_3O$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen des Amids mit wasserfreiem Chloral (PUROGTTI, *G.* 20, 174). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°.

Trichloräthylidendiphenyldiacetamid $C_{18}H_{17}Cl_3N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH.CCl_3$. *B.* Aus Benzylcyanid und Chloral, wie Methylendiphenyldiacetamid (HEPP, *B.* 10, 1651). — Kleine Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

α-Toluylsäureamid und Ketone. **Phenyläthenyldiaminoaceton** $C_{11}H_{12}N_2O = CO\langle{}^{CH_2.NH}_{CH_2.N}\rangle C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus *α*-Toluylsäurechlorid, Diaminoacetonsulfat und Kalilauge (RÜGHEIMER, MISCHEL, *B.* 25, 1566). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 189,5 bis 190,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und heiſsem Benzol, unlöslich in Aether.

Phenacetursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *V.* Findet sich normal im Pferdeharn. 1 l desselben enthält 0,5—0,8 g Phenacetursäure (E. SALKOWSKI, *B.* 17, 3010). — *B.* *α*-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Phenylacetursäure über (E. u. H. SALKOWSKI, *H.* 7, 162). Aus Phenylessigsäureanhydrid oder -chlorid und Glycin (HOTTER, *J. pr.* [2] 38, 98). — *D.* Der Harn wird eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug verdunstet, der Rückstand mit H_2SO_4 stark angesäuert und wiederholt mit alkoholischem Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug, bindet den Rückstand an Kalk und zerlegt das Kalksalz durch HCl. — *D.* Man trägt in eine stark alkalisch gemachte, abgekühlte Lösung von 8 g Glycin in Wasser, allmählich 15,5 g auf —15° abgekühltes Phenylessigsäurechlorid ein, löst dann in Natronlauge (16 g NaOH enthaltend) und fällt durch HCl. Der getrocknete Niederschlag wird mit Aether behandelt und die davon nicht gelöste Phenacetursäure in heiſsem Wasser gelöst. Die in der Mutterlauge bleibende Säure gewinnt man durch Eindampfen und Behandeln der Krystalle mit starkem Alkohol, welche beigemengte Phenacetурylaminoessigsäure entfernt (HOTTER). — Blätter oder würfelförmige, rhombische (STÖBER, *J. pr.* [2] 38, 102) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. 1 Thl. Säure löst sich bei 11,2° in 136,2 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in reinem Aether, schwer in heiſsem Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Glycin und *α*-Toluylsäure. —

$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. Schmilzt beim Erhitzen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 11,2° in 31,56 Thln. Wasser (HOTTER). — $Zn.\bar{A}_2$. Monokline (?) (STÖBER) Platten. Leicht löslich in heifsem, schwer in kaltem Wasser (HOTTER). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Prismen (aus Wasser). Schwer löslich selbst in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grünlichblaue, monokline (ST.). Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, fast unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.CH_3$. Lange, rhombische (STÖBER, *J. pr.* [2] 38, 106) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86,5° HOTTER). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol und $CHCl_3$, leicht in warmem Aether und Benzol, unlöslich in CS_2.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Lange, breite, rhombische (STÖBER) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79° (HOTTER). Leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger leicht in warmem Aether und Benzol, unlöslich in CS_2.

n-Propylester $C_{13}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_3H_7$. Breite Blätter (aus Wasser). Schmelzpunkt: 31° (HOTTER).

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_{11}NO_2.NH_2$. Hexagonale (?) Tafeln (aus stark verd. Alkohol). Schmelzp.: 174° (HOTTER, *J. pr.* [2] 38, 108). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer in heifsem $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in kaltem Aether und Benzol. — $Hg(C_{10}H_{11}N_2O_2)_2$. Mikroskopische Nadeln (H.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol.

p-Nitrophenacetursäure $C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Phenacetursäure in ein, auf 0° gekühltes, Gemisch von 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) und 6 Thln. Vitriolöl (HOTTER, *J. pr.* [2] 38, 110). Man lässt 1 Stunde lang stehen und fällt dann durch Eis. — Haarfeine, lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und in siedendem $CHCl_3$, leicht in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Liefert, beim Kochen mit konc. Salzsäure, p-Nitrophenylessigsäure. — $Zn.(C_{10}H_9N_2O_5)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Büschelförmige Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

p-Aminophenacetursäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von p-Nitrophenacetursäure in Schwefelammonium (HOTTER, *J. pr.* [2] 38, 113). — Rhomboidale Blättchen (aus heifsem Alkohol). Sintert bei 200° unter Schwärzung zusammen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, sehr schwer in heifsem Aether und $CHCl_3$.

Phenaceturylaminoessigsäure $C_{12}H_{14}N_2O_4 = CO_2H.CH_2.NH.CO.CH_2.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, bei der Darstellung der Phenacetursäure, aus Glycin und Phenylessigchlorid, in Gegenwart von Natron und wird von der schwerer löslichen Phenacetursäure durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt (HOTTER, *J. pr.* [2] 38, 102). — Sehr dünne Blättchen (aus Alkohol von 20%). Schmelzp.: 173—174°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und wässerigem Alkali, unlöslich in Aether.

Ditoluyldiaminobrenztraubensäure $C_{16}H_{20}N_2O_4 = (CH_3.C_6H_4.CO.NH)_2.C(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von (2 Mol.) Benzylcyanid in eine kaltgehaltene Lösung von (1 Mol.) Brenztraubensäure in Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1600). — Gleicht der Dibenzoyldiaminobrenztraubensäure (s. Benzamid S. 1192). Schmelzp.: 145°.

Nitril (**Benzylcyanid**) $C_8H_7N = C_6H_5.CH_2.CN$. *V.* Im ätherischen Oele der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) (HOFMANN, *B.* 7, 518); im ätherischen Oele der Gartenkresse (Lepidium sativum) (HOFMANN, *B.* 7, 1293). — *B.* Durch Kochen von Benzylchlorid mit Cyankalium (CANNIZZARO, *A.* 96, 247). — Flüssig. Siedep.: 231,7° (kor.) (H.); 107—107,4° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1390). Spec. Gew. = 1,0155 bei 8° (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 198), = 1,0146 bei 18° (H.). Spec. Gew. = 1,0171 bei 17,5°/4°; Molek.-Brechungsvermögen = 57,68 (EYKMAN, *R.* 12, 185). Molek.-Verbrennungswärme (flüssig) = 1023,8 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 124). Liefert beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$, die Basen $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.NH$ und $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_3N$, sowie NH_3. Benzylcyanid liefert mit (1 Mol.) Brom wesentlich Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ und daneben das Bromid $C_7H_7.CN.Br_2$. Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 160—180° wird Diphenylmaleïnsäurenitril $C_6H_5.C(CN):C(CN).C_6H_5$ gebildet und eine kleine Menge eines isomeren Körpers (REIMER, *B.* 14, 1800). Mit Jod und Natriumäthylat entsteht direkt Diphenylmaleïnsäurenitril. Beim Eintragen von Natriumäthylat in ein Gemisch aus Benzylcyanid und Bernsteinsäureester (+ absol. Aether) entseht eine kleine Menge des Nitrils $C_2H_4[CO.CH(CN).C_6H_5]_2$ (Schmelzp.: 156°) (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 390). Liefert, mit Benzaldehyd und Natriumäthylat, α-Phenylzimmtsäurenitril. Liefert, mit festem Natron und 1 Mol. Benzylchlorid, Benzylbenzylcyanid; bei Anwendung von 2 Mol. Benzylchlorid wird dabei α-Phenylzimmtsäurenitril gebildet. Liefert, mit Isoamylnitrit und

Natriumäthylat ein Isonitrosoderivat $C_6H_5.C(CN)N.OH$. Reagirt sehr lebhaft mit Zinkäthyl unter Bildung von Kyanbenzin, Benzacin u. a. Körpern. Verbindet sich mit H_2S zu α-Toluylsäurethioamid. Verbindet sich mit salzsaurem Anilin bei 220° zu Phenyl-Phenylacetamidin $C_{14}H_{14}N_2$. Mit Phenylhydrazin entsteht Benzoylphenylhydrazin. — $C_8H_7N.BFl_3$ (PATEIN, *B.* 24 [2] 734).

Dihydrojodid (**Phenylacetamidjodid**) $C_8H_9J_2N = C_6H_5.CH_2.CN.2HJ = C_6H_5.CH_2.CJ_2.NH_2$ (BILTZ, *B.* 25, 2543).

Bromid (**Phenylbromacetimidbromid**) $C_8H_7NBr_2 = C_6H_5.CHBr.C(NH)Br$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Benzylcyanid mit (1 Mol.) Brom (REIMER, *B.* 14, 1797). Man versetzt das Produkt mit viel Aether und filtrirt, nach einigen Tagen, das gefällte Bromid ab. — Krystalle, äufserst schwer löslich in Lösungsmitteln, am leichtesten noch in kochendem Eisessig. Schmilzt gegen 200° unter völliger Zersetzung. Wasser spaltet, schon bei gelindem Erwärmen, HBr und NH_4Br ab; auch heifser Alkohol bewirkt Zersetzung. Koncentrirte Salzsäure und Eisessig, wirken, bei Siedehitze, nicht ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°, in HBr, NH_3 und Mandelsäure $C_8H_8O_3$.

Kyanbenzin $(C_8H_7N)_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zinkäthyl (FRANKLAND, TOMPKINS, *Soc.* 37, 567). Man behandelt das Produkt mit heifsem Alkohol und erhält dann zunächst Krystalle von Kyanbenzin und dann von Benzacin. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich in kaltem Eisessig. Wenig löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem; ziemlich leicht löslich in Benzol und CS_2.

Benzacin $C_{32}H_{27}N_3O$. *B.* Siehe Kyanbenzin (FRANKLAND, TOMPKINS). — Rhomboëdrische Krystalle oder hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 150°. Indifferent.

Kyanbenzylin $(C_8H_7N)_3$ s. Basen $C_nH_{2n-27}N_3$.

Benzylcarbylamin $C_8H_7N = C_6H_5.CH_2.NC$. *B.* Entsteht, neben Benzylcyanid, aus Benzyljodid und Cyansilber (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1329). — Flüssig. Siedep.: 220—221°.

Phenyacetiminoäthyläther $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{10}H_{13}NO.HCl$ entsteht beim Sättigen eines gut gekühlten Gemisches aus 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Benzylcyanid mit (etwas über 1 Mol.) trockenem Salzsäuregas (LUCKENBACH, *B.* 17, 1421). Man bringt die erhaltene Masse über NaOH und wäscht die, nach einigen Tagen ausgeschiedenen, Krystalle mit absolutem Aether. Das Hydrochlorid übergiefst man mit Aether und giebt Natron hinzu. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Zerfällt bei der Destillation in Benzylcyanid und Alkohol. Trägt man das Hydrochlorid in absolutem Alkohol ein, der mit NH_3 gesättigt ist, so hält die Lösung nach einigen Tagen Phenylacetamidin $C_6H_5.CH_2.C(NH).NH_2$. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Lange, flache Nadeln. Erweicht bei 60° und schmilzt bei etwa 85°, dabei völlig in $C_2H_5.Cl$ und α-Toluylsäureamid zerfallend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Benzol und Aether.

Phenyläthenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH_2.C(N.OH).NH_2$. *B.* Man versetzt die alkoholische Lösung von (1 Mol.) Benzylcyanid mit der wässerigen Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (½ Mol.) Soda und lässt das Gemisch 36—48 Stunden lang bei 40—50° im verschlossenen Gefäfse stehen (KNUDSEN, *B* 18, 1068). Die filtrirte Lösung wird bei 40 mm und 35—40° verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt. — Dünne, prismatische Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit Benzolsulfonsäurechlorid und entwässerter Soda entstehen Benzenylharnstoff und Benzolsulfonsäure-Phenyläthenylamidoximester. Wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Flache Prismen. Schmelzp.: 155°.

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O = C_7H_7.C(N.OC_2H_5).NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenyläthenylamidoxims und Aethyljodid (KNUDSEN, *B.* 18, 1071). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Aethers mit $NaNO_2$ und erwärmt gelinde, so scheidet sich zunächst ein Oel $C_7H_7.C(N.OC_2H_5).Cl$ (?) aus; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Bildung von N_2O, Alkohol und Phenylessigsäureamid.

Benzyläther $C_{15}H_{16}N_2O = C_7H_7.C(N.OCH_2.C_6H_5).NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 55° (KNUDSEN, *B.* 18, 1072).

Acetylphenyläthenylamidoxim $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_7H_7.C(N.O.C_2H_3O).NH_2$. *B.* Aus Phenyläthenylamidoxim und Essigsäureanhydrid (KNUDSEN, *B.* 18, 1070). — Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°.

Phenyläthenylazoximäthenyl $C_{10}H_{10}N_2O = C_7H_7.C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von Acetylphenyläthenylamidoxim mit Wasser (KNUDSEN, *B.* 18, 1071). — Flüssig. Siedep.: 262°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Benzolsulfonsäurephenyläthenylamidoximester $C_{14}H_{14}N_2SO_3 = C_6H_5.CH_2.C(:N.O.SO_2.C_6H_5).NH_2$. *B.* Entsteht, neben Benzylharnstoff, beim Erhitzen von Phenyläthenylamidoxim mit Benzolsulfonsäurechlorid, entwässerter Soda und $CHCl_3$ (PINNOW, *B.* 24, 4174). — Diamantglänzende Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in heißem Alkohol. Zersetzt sich schon bei 100°. Beim Kochen mit Wasser entstehen Benzylharnstoff, Benzolsulfonsäure und Phenyläthenylamidoxim (PINNOW, *B.* 26, 605).

Benzoylphenyläthenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_7H_7.C(NO.C_7H_5O).NH_2$. *B.* Aus Phenyläthenylamidoxim und Benzoylchlorid (KNUDSEN, *B.* 18, 1069). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in HCl; leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether.

Phenyläthenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O = C_7H_7.C\langle{NO \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von Benzoylphenyläthenylamidoxim mit Wasser (KNUDSEN, *B.* 18, 1071). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien.

Phenyläthenylphenyluramidoxim $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_7H_7.C(N.OH).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Digeriren einer Lösung von Phenyläthenylamidoxim in $CHCl_3$ mit Phenylcarbonimid (KNUDSEN, *B.* 18, 1074). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 123°. Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und in Salzsäure, unlöslich in Wasser.

Aethyläther $C_{17}H_{19}N_3O_2 = C_7H_7.C(N.OC_2H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenyläthenylamidoximäthyläther und Phenylcarbonimid (KNUDSEN, *B.* 18, 2482). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Phenyläthenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3 = C_7H_7.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Phenyläthenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (KNUDSEN, *B.* 18, 2483). $C_8H_{10}N_2O + C_4H_4O_3 = C_{12}H_{12}N_2O_3 + H_2O$. Man löst das Produkt in Natron und fällt die Lösung mit HCl. — Prismatische Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 59—60°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Säure $C_8H_{11}PO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° (GUYE, *J.* 1884, 468). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 135—136°. — $Ca.C_8H_9PO_3 + 2H_2O$. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$.

4-Chlorphenylessigsäure $C_8H_7ClO_2 = C_6H_4Cl.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Nitrils $C_6H_4Cl.CH_2.CN$ mit Kali (NEUHOF, *A.* 147, 346). Beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Chlor an der Sonne (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). Aus 4-Nitrophenylessigsäure (PETRENKO, *B.* 25, 2240). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 103,5 bis 104° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 89); 105—106° (SCHOTTEN, *H.* 7, 27). Leicht löslich in Benzol, Wasser, und noch leichteu in Alkohol und Aether.

Salze: NEUHOF. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Amid $C_8H_8ClNO = C_8H_6ClO.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (NEUHOF). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heißem Wasser.

Nitril $C_8H_6ClN = C_6H_4Cl.CH_2.CN$. *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen von 4-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit Alkohol und Cyankalium auf 120—130° (NEUHOF). Bei längerem Stehen des öligen Nitrils beobachteten JACKSON und FIELD (*Am.* 2, 88) die Abscheidung einer kleinen Menge prismatischer Krystalle, welche bei 29° schmolzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösten. Vielleicht bestanden sie aus einem polymeren Nitril.

Phenylchloressigsäure $C_8H_7ClO_2 = C_6H_5.CHCl.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ mit Salzsäure auf 140° (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). Beim Erhitzen von Phenylnitroäthylen mit rauchender Salzsäure auf 100° (PRIEBS, *A.* 225, 337). $C_6H_5.CH:CH(NO_2) + 2HCl + H_2O = C_8H_7ClO_2 + NH_3O.HCl$. — *D.* Man erhitzt blau-

saures Bittermandelöl $C_7H_6O.CNH$ mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure 2 Stunden lang auf 130° (SPIEGEL, *B.* 14, 239) und zieht die gebildete Säure mit Aether aus. Man bindet die Säure an Natron, schüttelt die Lösung des Natriumsalzes mit Aether aus und behandelt das Salz mit H_2SO_4 und Aether (R. MEYER, *A.* 220, 42). Man erhitzt 100 g Mandelsäure mit 250 g PCl_5 4 Stunden lang auf 140°, fraktionnirt das Produkt im Vakuum und zerlegt das Destillat durch Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 122). — Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in heifsem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt, beim Kochen mit Kalilauge, Mandelsäure und beim Behandeln mit NH_3 und Zinkstaub α-Toluylsäure. Liefert, beim Kochen mit Phenylhydrazin, Benzylidenphenylhydrazin (REISSERT, *B.* 17, 1452). $C_8H_7ClO_2 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_6H_5.CH:N_2H.C_6H_5 + C_6H_5.N_2H_3.HCl + CH_2O_2$. Der Aethylester liefert mit KCN Cyandiphenylbernsteinsäureester $\begin{matrix} C_6H_5.C(CN).CO_2.C_2H_5 \\ C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. Die Salze sind sehr unbeständig. — $Na.C_8H_6ClO_2 + H_2O$ (B., W.).

Methylester $C_9H_9ClO_2 = C_8H_6ClO_2.CH_3$. Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 248° (kor.) (R. MEYER, BONER, *A.* 220, 44). Der Dampf reizt die Augen stark.

Amid $C_8H_8ClNO = C_6H_5.CHCl.CO.NH_2$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 116° (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1680). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anilid $C_{14}H_{12}ClO = C_6H_5.CHCl.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Mandelsäureanilid und PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 124). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 151,5 bis 152°.

Toluid $C_{15}H_{14}ClNO = C_6H_5.CHCl.CONH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivat. *B.* Beim Eintragen von (7 Mol.) PCl_5 in (1 Mol.) Mandelsäure-o-Toluid, gelöst in $CHCl_3$ (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 126). — Kleine Warzen. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Aether, Alkohol und Benzol.

b. p-Derivat. Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 142° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 127). — Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Ligroïn.

Nitril $C_8H_6ClN = C_6H_5.CHCl.CN$. *B.* Man tröpfelt Mandelsäurenitril in ein Gemisch aus (1 Thl.) PCl_5 und (3 Thln.) Benzol und erwärmt zuletzt (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1679). — Oel. — Siedep. (im Vakuum): 131—133°. Natriumäthylat erzeugt Dicyanstilben.

Phenyldichloressigsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = C_6H_5.CCl_2.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Phenylchloressigsäure an der Sonne (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Benzyolameisensäureester $C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5$ mit PCl_5 (CLAISEN, *B.* 12, 630). — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 50—55° (C.), 69° (R.). In Wasser, Alkohol und Aether äufserst löslich. Sehr zerfliefslich.

Aethylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_8H_5Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 263—266° (C.).

Nitril $C_6H_5.CCl_2.CN$. *B.* Aus Benzoylcyanid und PCl_5 (CLAISEN, *B.* 12, 626). — Flüssig. Siedep.: 223—224°. Zerfällt, durch Kalilauge, in HCl, HCN und Benzoësäure.

Brom-α-Toluylsäure $C_8H_7BrO_2 = C_6H_4Br.CH_2.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Brom und HgO (BEDSON, *Soc.* 37, 94). Man trennt die Säuren durch Darstellung ihrer Baryumsalze. Das Salz der p-Säure ist weniger in Wasser löslich. Das Nitril der Säure entsteht beim Kochen von o-Brombenzylbromid mit alkoholischem Cyankalium (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 316). — Lange, flache Nadeln oder monokline Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2; schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heifsem. Wird von Chamäleonlösung zu o-Brombenzoësäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln; sehr löslich in Wasser (JACKSON, WHITE). — Das Baryumsalz ist ein Firniss. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (J. W.).

Nitril $C_8H_6BrN = C_6H_4Br.CH_2.CN$. Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch (JACKSON, WHITE).

b. ***m-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-4-Amino-α-Toluylsäure mit Aethylnitrit (GABRIEL, *B.* 15, 841). Das Nitril entsteht aus 3-Brombenzylbromid und KCN (JACKSON, WHITE, *J.* 1880, 482). — Seideglänzende, asbestartige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97° (J., W.); 100—100,5° (G.).

Nitril $C_6H_4Br.CH_2.CN$. Oel (J., W.).

c. ***p-Säure.*** *B.* Durch Bromiren von α-Toluylsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208; BEDSON, *Soc.* 37, 94). Durch Zerlegen des Nitrils mit Salzsäure im Rohr auf 100° (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 247). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 114° (J., L.). Sublimirt in kleinen Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Aether und CS_2.

Salze: Jackson, Lowery. — Das Calciumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Warzen. — Cu.$\bar{A}_2$. Blaugrüner, flockiger Niederschlag. — Ag.$\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der sich bei 60° schwärzt.

Nitril $C_8H_6BrN = C_6H_4Br.CH_2.CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Brombenzylbromid mit Alkohol und Cyankalium (Jackson, Lowery). — Krystalle. Schmelzp.: 47°. Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol, leicht in Benzol und CS_2.

d. ***Phenylbromessigsäure*** $C_6H_5.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Mandelsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° (Glaser, Radziszewski, *Z.* 1868, 142). Beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Brom bei 150° (Radziszewski, *B.* 2, 208). — Grofse, monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 83—84°. Beim Kochen mit Natron entsteht Mandelsäure und beim Kochen mit alkoholischem Kali Aethyläthermandelsäure. Bei der Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf Phenylbromessigsäureester entsteht Dibenzyldicarbonsäureester $C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Beim Behandeln mit Natrium liefert der Aethylester Diphenylmaleïnsäure- und Diphenylfumarsäureester $C_{16}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$.

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_8H_6BrO_2.C_2H_5$. Heftig riechendes Oel. Siedep.: 143 bis 145° bei 10 mm (Alexander, *A.* 258, 70); 150—151° bei 10—15 mm (Zelinsky, Buchstab, *B.* 24, 1877).

Nitril (Phenylbromacetonitril) $C_8H_6BrN = C_6H_5.CHBr.CN$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von (1 Mol.) Brom auf Benzylcyanid (Reimer, *B.* 14, 1798). — Zerfällt bei 160—180° in HBr und Dicyanstilben $C_{14}H_{10}(CN)_2$. Leichter erfolgt diese Zerlegung beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium; wendet man hierbei einen Ueberschuss von KCN an, so entsteht daneben Dicyandibenzyl $C_{14}H_{12}(CN)_2$. Alkoholisches Kali wirkt lebhaft ein und bildet Stilbendicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4$.

Dibrom-α-Toluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = C_6H_3Br_2.CH_2.CO_2H$ entsteht in kleiner Menge, wenn rohe Brom-α-Toluylsäure mehrere Monate lang mit Brom an die Sonne gestellt wird (Bedson, *Soc.* 37, 97).

Jod-α-Toluylsäure $C_8H_7JO_2 = C_6H_4J.CH_2.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus 2-Jodbenzylbromid und KCN (Mabery, Robinson, *Am.* 4, 102). Das Nitril wird 4 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 125° erhitzt. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95—96° (M., R.); 110° (Raum, *B.* 27, 3233). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn. — Ag.$\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Chlorid $C_8H_7JO_2.Cl_2$. Gelbe Krystalle (Raum, *B.* 27, 3234). Schmilzt bei 119° unter Zersetzung. Wasser bewirkt Spaltung in HCl und einen in Aether unlöslichen Körper $C_8H_6ClJO_2$.

b. ***p-Säure.*** *B.* Durch Erhitzen des Nitrils mit rauchender Salzsäure auf 100° (Mabery, Jackson, *B.* 11, 56; *Am.* 2, 253). — Schmale Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, Alkohol und Aether. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Leicht lösliche, kleine Nadeln. — Ag.$\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in glänzenden Tafeln krystallisirt.

Nitril $C_8H_6JN = C_6H_4J.CH_2.CN$. *B.* Aus 4-Jodbenzylbromid und KCN (Mabery, Jackson). — Perlmutterglänzende Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 50,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w.

p-Cyanphenylessigsäure $C_9H_7NO_2 = CN.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Man kocht Homoterephtalsäurenitril $CN.C_6H_4.CH_2.CN$ mit rauchender Salzsäure, bis der Siedepunkt auf 105° gestiegen ist (Mellinghoff, *B.* 22, 3212). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. — $Ag.C_9H_6NO_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Amid $C_9H_8N_2O = CN.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Man kocht (1 Thl.) Homoterephtalsäurenitril mit (15 Thln.) Salzsäure (von 38 %) rasch einmal auf (Mellinghoff, *B.* 22, 3210). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 196,5°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwerer in Aether und $CHCl_3$.

Amid und Nitril der Cyanphenylessigsäure s. Homoterephtalsäure.

Nitro-α-Toluylsäuren $C_8H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben der 4-Säure, beim Nitriren von α-Toluylsäure (Radziszewski, *B.* 3, 648). Man neutralisirt die Säuren mit Baryt und erhält zunächst Warzen des 4-Salzes, gelöst bleibt das 2-Salz. Das Nitril dieser Säure entsteht aus 2-Nitrobenzylchlorid und KCN (Gabriel, Borgmann, *B.* 16, 2066). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich monokline Tafeln aus. Schmelzp.: 137—138° (Bedson, *Soc.* 37, 93); 141° (H. Salkowski, *B.* 17, 507). In Wasser löslicher als die 4-Säure. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2 H_2O. Schuppen. Zersetzt sich bei 100 bis 110° (B.).

Amid $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.NH_2$. Schmelzp.: 109—110° (PURGOTTI, *G.* 20, 596).

Nitril (o-Nitrobenzylcyanid) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von 1 Thl. Benzylcyanid in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 507). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. Erst scheidet sich viel p-Nitrobenzylcyanid aus, dann krystallisirt aus der Mutterlauge o- und zuletzt m-Nitrobenzylcyanid. Entsteht, neben anderen Körpern, bei 6stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 21 g o-Nitrobenzylchlorid mit 7 g KCN, gelöst in wenig Wasser (BAMBERGER, *B.* 19, 2635). Man fällt mit dem 2—3fachen Volumen Wasser, kocht den abfiltrirten Niederschlag mit der 80—100fachen Menge Wasser und filtrirt heifs. Beim Erkalten krystallisirt o-Nitrobenzylcyanid aus, das man aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse, trimetrische Prismen (aus Eisessig); glänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82,5° (B.), 84° (H.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser u. s. w. Die Lösungen werden durch Zusatz von etwas Natron tief blauviolett. Geht, beim Kochen mit Potaschelösung oder besser durch Kochen mit Alkohol, o-Nitrobenzylchlorid und Alkohol, in o-Dinitrocyanbibenzyl über. HCl bewirkt Spaltung in NH_3 und o-Nitrophenylessigsäure.

o-Dinitrocyanbibenzyl $C_{15}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(CN).CH_2.C_6H_4(NO_2)$ (?). *B.* Beim Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem KCN oder mit Alkohol, o-Nitrobenzylcyanid und KCN (BAMBERGER, *B.* 19, 2637). $C_6H_4(NO_2).CH_2.CN + C_6H_4(NO_2).CH_2Cl = C_{15}H_{11}N_3O_4 + HCl$. — *D.* Siehe o-Nitrobenzylcyanid. Das in Wasser unlösliche Produkt der Einwirkung von KCN auf o-Nitrobenzylchlorid kocht man einige Stunden mit starker HCl, lässt dann erkalten, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit NH_3 und krystallisirt ihn dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol um. Hierbei bleibt der Körper $C_{22}H_{14}N_4O_5$ ungelöst. — Kurze, dicke Prismen. Nur spurenweise löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Aether. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Sehr beständig gegen Säuren. Geht durch Kochen mit alkoholischem Kali in die Verbindung $C_{15}H_9N_3O_3$ über.

Verbindung $C_{15}H_9N_3O_3$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Dinitrocyanbibenzyl mit etwas NaOH oder besser mit etwas K_2CO_3 (BAMBERGER, *B.* 19, 2640). $C_{15}H_{11}N_3O_4 = C_{15}H_9N_3O_3 + H_2O$. Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem KCN (BAMBERGER). — Schwefelgelbe, atlasglänzende Blättchen oder glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 235—236°.

Verbindung $C_{22}H_{14}N_4O_5$. *B.* Beim Kochen von o-Dinitrocyanbibenzyl mit o-Nitrobenzylchlorid, Alkohol und etwas K_2CO_3 (BAMBERGER, *B.* 19, 2641). $C_{15}H_{11}N_3O_4 + C_6H_4(NO_2).CH_2Cl = C_{22}H_{14}N_4O_5 + HCl + H_2O$. Entsteht auch, in geringer Menge, beim Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem KCN (BAMBERGER). — *D.* Siehe o-Dinitrocyanbibenzyl. — Schwefelgelbe, glasglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 189,5°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig.

b. ***m-Säure.*** *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. m-Nitrobenzylchlorid mit $^1/_3$ Thl. KCN (gelöst in $^1/_3$ Thl. H_2O) und 8—9 Thln. Alkohol (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2064). Man zerlegt das Nitril durch Kochen mit konc. HCl. — Lange, dünne Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117° (G., B.); 120° (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 506). — Ag.Ā. Seideglänzende Krystalle, erhalten beim Versetzen einer heifsen Lösung des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$.

Nitril $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$. Grofse, monokline Krystalle. Schmelzp.: 61° (SALKOWSKI, *B.* 17, 506).

c. ***p-Säure.*** *B.* Beim Auflösen von α-Toluylsäure in kalter, rauchender Salpetersäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). — *D.* Man löst 1 Thl. α-Toluylsäure in 10 Thln. rauchender Salpetersäure, giefst die Lösung in die vierfache Menge Wasser und koncentrirt die Flüssigkeit langsam auf dem Wasserbade. Die auskrystallisirte Säure führt man in den Methylester über und krystallisirt diesen aus Ligroïn um. Dadurch wird reiner p-Nitro-α-Toluylester erhalten, den man vorsichtig mit Natronlauge zerlegt (MAXWELL, *B.* 12, 1765). Man kocht das Nitril 20 Minuten lang mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* 14, 2342; 15, 834). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 151,5 bis 152° (MAXWELL). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in kaltem Wasser.

Salze: MAXWELL. — Na.Ā + $2H_2O$ (R.). — Ba.$\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser. Hält $7H_2O$, von denen $5H_2O$ leicht an der Luft entweichen (BEDSON, *Soc.* 37, 92). — Zn.$\bar{A}_2$ + H_2O. Dicke Nadeln (MAXWELL). — Ag.Ā.

Methylester $C_9H_9NO_4 = C_8H_6(NO_2)O_2.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54° (MAXWELL). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Dünne Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64° (R.), 65,5—66° (M.). Schwerer löslich in Ligroïn wie in Alkohol.

Amid $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Man erwärmt die Lösung von 1 Vol. des Nitrils in 10 Vol. Vitriolöl kurze Zeit auf 100° und gieſst, nach dem Erkalten, in Wasser (GABRIEL, *B.* 14, 2342). Aus Phenylessigsäureamid mit Salpeterschwefelsäure (PURGOTTI, *G.* 20, 595). — Lange Prismen. Schmelzp.: 190—192° (G.); 197—198° (P.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol.

Nitril $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2C.N$. *B.* Beim Eintragen von α-Toluylsäurenitril in Salpetersäure (RADZISZEWRKI, *B.* 3, 198). — *D.* Man trägt, unter Abkühlen, 1 Thl. Benzylcyanid in 9 Thle. rauchende Salpetersäure ein, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus kochendem Alkohol um (GABRIEL, *B.* 14, 2342). — Tafelförmige Blättchen. Schmelzp.: 114° (R.); 116° (G.). Löst sich in alkoholischem Kali mit intensiv carmoisinrother Farbe (RICHTER, *B.* 21, 2477). Das aus p-Nitrobenzoylchlorid und Cyansilber dargestellte Nitril schmilzt bei 95° (HAUSKNECHT, *B.* 22, 328). Es liefert mit Phenylhydrazin p-Nitrobenzoylphenylhydrazin. Verbindet sich, bei Gegenwart von Natriumäthylat, unter Wasserabspaltung, mit aromatischen Aldehyden.

Eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylcyanid scheidet, auf Zusatz von alkoholischem Kali und dann von Diazobenzolchlorid, eine **Verbindung** $C_{14}H_{10}N_4O_2$ ab, die aus Eisessig in orangegelben Nadeln krystallisirt und bei 201—202° schmilzt (W. PERKIN, *B.* 16, 341).

Nitrophenacetursäure $C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$ s. S. 1313.

***2*,4-Dinitro-α-Toluylsäure** $C_8H_6N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Nitro-α-Toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 210). Dinitrophenylacetessigester $CH_3.CO.CH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5$ zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, langsam in Essigsäure, Alkohol und Dinitro-α-Toluylsäure (HECKMANN, *A.* 220, 134). — *D.* Man trägt langsam 50 g α-Toluylsäure in 300 g abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, giebt dann, ohne zu kühlen, 300 g Vitriolöl hinzu und gieſst, nach 10 Minuten, die Lösung in das 10fache Volumen kalten Wassers. Der entstandene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallirt (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 823). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Die Alkalisalze zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Kochen mit Wasser, in Carbonate und 2,4-Dinitrotoluol (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 648). Beim Behandeln mit Schwefelammonium entsteht 2-Nitro-4-Amino-α-Toluylsäure. Liefert, mit Zinn und Salzsäure, p-Aminooxindol. Mit Natriumamalgam entstehen sofort NH_3 und schwarze Säuren (HECKMANN).

Methylester $C_9H_8N_2O_6 = C_8H_5N_2O_6.CH_3$. Lange, gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 82° (A. MEYER, *B.* 21, 1307). Schwer löslich in verd. Alkohol und in Aether.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_6 = C_8H_5N_2O_6.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmelzp.: 35° (GABRIEL, MEYER). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

2-Nitrophenylnitrosoessigsäureäthylester $C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 2-Nitro-4-Aminophenylessigsäureester in ein erhitztes Gemisch von (1 Thl.) koncentrirter Salzsäure und (5 Thln.) einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit (GARRIEL, MEYER, *B.* 14, 826). $C_8H_7N_2O_4.C_2H_5 + 2HNO_2 + HCl = ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5 + 3H_2O$ und $ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_8H_5N_2O_5.C_2H_5 + HCl + N_2 + C_2H_4O$ (Aldehyd). Aus o-Nitrobenzoylameisensäureester und Hydroxylamin (GABRIEL, *B.* 16, 520). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp: 163°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser und CS_2. Ziemlich löslich in koncentrirtem Ammoniak, schwach löslich in verdünntem, leicht in Kalilauge. Die Lösung in Kalilauge giebt mit $AgNO_3$ einen grünlichgelben, amorphen Niederschlag $Ag.C_{10}H_9N_2O_5$. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 160°, in CO_2, NH_3, $C_2H_5.Cl$ und o-Nitrobenzoësäure.

Bromnitro-α-Toluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CH_2.CO_2H$. a. ***4-Brom-2-Nitro-$\alpha$-Toluylsäure.*** *B.* und *D.* siehe 4-Brom-3-Nitro-α-Toluylsäure (BEDSON, *Soc.* 37, 97). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167—169°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heiſsem. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, keine Bromnitrobenzoësäure (BEDSON, *B.* 10, 531). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

Methylester $C_9H_8BrNO_4 = C_8H_5BrNO_4.CH_3$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 66—68° (BEDSON).

b. ***4-Brom-3-Nitro-α-Toluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 2-Nitrosäure, beim Eintragen von 4-Brom-α Toluylsäure in rauchende Salpetersäure (BEDSON, *Soc.* 37, 97; vgl. RADZISZEWSKI, *B.* 2, 207). Das Gemenge beider Säuren wird in einem heiſsen Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser gelöst, wo dann beim Erkalten die 2-Nitro-

säure auskrystallisirt. Die Mutterlauge neutralisirt man mit Baryt und erhält zunächst Krystalle des schwerer löslichen Baryumsalzes der 3-Nitrosäure. — Grüngelbe, abgeplattete Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Geht, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, in 4-Brom-3-Nitrobenzoësäure über. — Ba.Ā + H_2O. Gelbe Tafeln oder Nadeln (B.).

Methylester $C_9H_8BrNO_4 = C_8H_5BrNO_4.CH_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 40 bis 41° (BEDSON).

Aethylester $C_{10}H_{10}BrNO_4 = C_8H_5BrNO_4.C_2H_5$. Flüssig (B.).

c. ***o-Bromnitro-α-Toluylsäure (?).*** *B.* Beim Nitriren von roher Brom-α-Toluylsäure (BEDSON, *Soc.* 37, 101). Wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, so fallen die 4-Bromnitro-α-Toluylsäuren aus. Die Mutterlauge wird mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt und die in das Chloroform übergegangene Säure aus Eisessig umkrystallisirt. — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 162°.

3-Brom-4,6-Dinitro-α-Toluylsäure $C_8H_5BrN_2O_6 = C_6H_2Br(NO_2)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$ stünd. Kochen von 2 g Bromdinitrophenylmalonsäurediäthylester mit 100 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44) (JACKSON, ROBINSON, *Am.* 11, 549). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 177°. Unlöslich in Ligroïn und CS_2, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, leicht in Aceton und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol (sehr langsam auch beim Kochen mit Wasser), in CO_2 und 3-Bromdinitrotoluol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit säurehaltigem Wasser. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Amino-α-Toluylsäure $C_8H_9NO_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. a. ***2-Amino-α-Toluylsäure.*** Nicht im freien Zustande bekannt. Zerfällt, aus den Verbindungen abgeschieden, sofort in H_2O und das Anhydrid (Oxindol). Dieses entsteht beim Behandeln von 2-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, *B.* 11, 583). Beim Behandeln von Dioxindol $C_8H_7NO_2$ mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam, in sauer gehaltener Lösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 29).

Nitril (2-Aminobenzylcyanid) $C_8H_8N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzylcyanid mit Sn + HCl (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 508). — Sehr unbeständig. Versetzt man die (entzinnte) saure Lösung des Nitrils mit (1 Mol.) Natriumnitrit, so fällt die **Verbindung** $C_8H_6N_2O$ (Schmelzp.: 139°) nieder, aus welcher, durch Kochen mit konc. HCl, die dreibasische **Säure** $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (?) hervorgeht.

Oxindol $C_8H_7NO = C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop NH}\right\rangle CO$ (?). *D.* Eine frisch zu Dioxindol (s. d.) reducirte Isatinlösung (100 Thle. Wasser auf 1 Thl. Isatin) wird angesäuert und mit Natriumamalgam versetzt. Man erwärmt die Lösung und hält sie, durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4, stets sauer. Bleibt die Lösung auch beim Alkalischwerden hellgelb, so neutralisirt man genau mit Soda und dampft ein. Das ausgeschiedene Oxindol krystallisirt man aus Wasser um. Dasselbe kann auch den Lösungen durch Aether entzogen werden (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 29). — Lange, farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Wasser. In Alkalien leichter löslich als in Wasser; wird der alkalischen Lösung durch Aether entzogen. Bleibt beim Kochen mit Barytlösung unverändert, geht aber beim Erhitzen mit Barytlösung auf 150° in 2-Amino-α-Toluylsäure über (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1704). Oxydirt sich, im feuchten Zustande, allmählich an der Luft zu Dioxindol. Reducirt, bei längerem Kochen, eine ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert mit PCl_5 Dichlorindol $C_8H_5Cl_2N$ und mit salpetriger Säure Isatoxim $C_8H_6N_2O_2$. — $Ag.C_8H_6NO$. Voluminöser, flockiger Niederschlag, der beim Stehen körnig wird. — $C_8H_7NO.HCl$. Spiefse, leicht löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{10}H_{11}NO = C_8H_6NO.C_2H_5$. *D.* Man kocht 2 Stunden lang eine alkoholische Oxindollösung mit Natriumäthylat und Aethyljodid, verjagt dann den Alkohol und destillirt den gebildeten Aether mit Wasser über (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1705). — Oel; sehr wenig löslich in Wasser. Wird von Barytwasser, selbst bei 200°, nicht verseift. Koncentrirte Salzsäure bewirkt bei 150° Verharzung, ohne dass Oxindol abgeschieden wird.

Methyloxindol $C_9H_9NO = C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop N(CH_3)}\right\rangle CO$. *B.* Beim Behandeln von Dibrommethyloxindol (s. u.) mit Zinkstaub und HCl, in Gegenwart von Alkohol, in der Wärme (COLMAN, *A.* 248, 120). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 86—88°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Wird durch kochende Natronlauge nicht verändert.

Acetyloxindol $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop N(C_2H_3O)}\right\rangle CO$. *B.* Durch Kochen von Oxindol mit Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 12, 1327). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelz-

punkt: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol. Wandelt sich, beim Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge, um in

o-Acetylaminophenylessigsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Krystallinisch. Schmilzt unter Bräunung bei 142° (SUIDA, *B.* 12, 1328). Löslich in Aether. Wird, aus der alkalischen Lösung, durch Säuren gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, glatt in Essigsäure und Oxindol. — Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz sind unlöslich in Wasser.

Dichlormethyloxindol $C_9H_7Cl_2NO = C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Py 1-Methylindolcarbonsäure in möglichst wenig Natronlauge mit überschüssigem ClONa (COLMAN, *A.* 248, 116). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 145—147°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Aether.

Bromoxindol C_8H_6BrNO. *D.* Aus Oxindol und Bromwasser (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 32). — Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Löst sich unzersetzt in Kalilauge.

Brommethyloxindol $C_9H_8BrNO = C_6H_4\langle{}^{CHBr}_{N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Man vermischt Dibromoxindol mit Alkohol und überschüssigem Zinkstaub und trägt allmählich konc. HCl ein (COLMAN, *A.* 248, 119). — Glänzende Blättchen (aus Aceton). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aceton. Löst sich unzersetzt in heifsen Alkalien.

Dibrommethyloxindol $C_9H_7Br_2NO = C_6H_4\langle{}^{CBr_2}_{N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Thl. Py 1-Methylindolcarbonsäure in verd. Natronlauge in eine kaltgehaltene Lösung von 4,5 Thln. Brom in 200 Thln. Wasser und der entsprechenden Menge Natronlauge (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 564; COLMAN, *A.* 248, 115). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 204° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Wandelt sich, durch Kochen mit Wasser, in Methylpseudosisatin um. Wird von Zinkstaub (+ HCl) zu Brommethyloxindol und Methyloxindol reducirt.

Tribromoxindol $C_8H_4Br_3NO + 2H_2O$. *D.* Wie bei Bromoxindol (BAEYER, KNOP). — Schmutzig blassviolette, federförmige Krystalle. Bräunt sich bei 155°, zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Unzersetzt löslich in Kalilauge.

Nitrosooxindol s. Isatoxim.

Methylnitrosooxindol s. Methylisatin.

Nitrooxindol $C_8H_6N_2O_3 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$. *D.* Durch Eintragen von (1 Mol.) KNO_3 in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Oxindol in 10 Thln. Vitriolöl (BAEYER, *B.* 12, 1313). — Gelbe Nadeln oder Körner (aus Wasser). Fängt bei 175° an, sich zu zersetzen. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe.

Aminooxindol $C_8H_8N_2O$. a. Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{N(NH_2)}\rangle CO$. *D.* Durch Behandeln von Nitrosooxindol mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 37). — Geht, beim Behandeln mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetriger Säure, in Isatin über (BAEYER, *B.* 11, 1228). — $C_8H_8N_2O.HCl$. Warzen. Verliert bei 80° Salzsäure. Wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung eines rothen Harzes.

b. p-Aminooxindol $NH_2.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$. *B.* Beim Behandeln von Dinitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 832). — Glasglänzende, lange Spiefse (aus kochendem Wasser). Sehr leicht oxydirbar. Schmilzt, unter starker Dunkelfärbung, gegen 200°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol und CS_2. Liefert mit Säuren krystallisirte Salze. Beim Behandeln mit Salzsäure und Isoamylnitrit entsteht

p-Diazonitrosooxindolchlorid $C_8H_5N_4.ClO_2 = Cl.N_2C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{N(NO)}\rangle CO$. *D.* Man löst 4,5 g salzsaures p-Aminooxindol in 15 g H_2O, 100 g Alkohol und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) unter Erwärmen, lässt erkalten und giebt, ehe sich Krystalle ausscheiden, 10 g Isoamylnitrit hinzu. Man filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit starkem Alkohol (GABRIEL, R. MEYER, *B.* 14, 2332). — Kleine, gelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit Alkohol langsam angegriffen. Liefert, beim Kochen mit $2^1/_2$ Thln. Salzsäure und 25 Thln. Alkohol, Nitrosooxindol.

Azoxindol $C_8H_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Nitrosodioxindol (s. Isatin) mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Azoxindolnatrium (BAEYER, KNOP). — Würfel (aus Alkohol). Sublimirt bei 220°, ohne zu schmelzen, in Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Verbindet sich mit Basen. Bildet mit HCl eine Verbindung. — $Ba(C_8H_5N_2O)_2$. Voluminöser Niederschlag.

Oxindolsulfonsäure (?) $C_8H_6NO(SO_3H)$ siehe Hydrindindisulfonsäure (aus Isatin).

b. ***3-Amino-α-Toluylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-α-Toluylsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2065). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 148—149°.

Nitril (3-Aminobenzylcyanid) $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzylcyanid mit Sn + HCl (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 506). — Bleibt bei — 17° flüssig.

c. ***4-Amino-α-Toluylsäure.*** *B.* Aus 4-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 199—200° (BEDSON, *Soc.* 37, 92). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol. — Das neutrale Sulfat krystallisirt in hexagonalen Tafeln. — Das Kupfersalz ist ein grüner, völlig unlöslicher Niederschlag.

Amid $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus 4-Nitrophenylessigsäureamid und wässerigem Schwefelammonium (PURGOTTI, *G.* 20, 598). — Schuppen. Schmelzpunkt: 153—154°.

Nitril (4-Aminobenzylcyanid) $C_8H_8N_2 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CN$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 4-Nitro-α-Toluylsäurenitril mit Zink und Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* 3, 474; FRIEDLÄNDER, *B.* 17, 237). Die entzinnte Flüssigkeit wird mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (GABRIEL, *B.* 15, 835). Entsteht, in kleiner Menge, beim Behandeln einer kalt gehaltenen, ätherischen Lösung von 4-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$ mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 229). — Atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 43,5—44,5° (G.); Schmelzp.: 46°; Siedep.: 312° (F., M.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwieriger in heifsem Wasser und CS_2. Liefert, mit trockenem Brom, ein leicht zersetzliches Additionsprodukt, während Bromwasser, aus der stark salzsauren Lösung der Base, voluminöse Nadeln des Dibromderivates $C_8H_6Br_2N_2$ ausfällt. Liefert mit Furfurol ein Nitril $C_4H_3O.CH:N.C_6H_4.CH_2.CN$; mit Furfurol und Natriumäthylat entsteht das isomere Nitril $C_4H_3O.CH:C[C_6H_4(NH_2)].CN$.

Salze: FRIEDLÄNDER, MÄHLY. — $C_8H_8N_2.HCl$. Tafeln, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. — $(C_8H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Lange, glänzende Nadeln. In Wasser schwerer löslich als die freie Base.

4-Acetamino-α-Toluylsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. 4-Amino-α-Toluylsäure mit 2,5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 100° (GABRIEL, *B.* 15, 841). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 168—170°.

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Aminophenylessigsäureamid mit Acetamid auf 160—170° (PURGOTTI, *G.* 20, 599). — Amorph. Schmelzp.: 235°.

Nitril $C_{10}H_{10}N_2O = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Man erwärmt 5 Minuten lang 1 Thl. 4-Aminobenzylcyanid mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 100° (GABRIEL, *B.* 15, 836; FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 231). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwer in Benzol und CS_2. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

4-Diacetamino-α-Toluylsäurenitril $C_{12}H_{12}N_2O_2 = N(C_2H_3O)_2.C_6H_4.CH_2.CN$. *D.* Man kocht 20 Minuten lang 1 Vol. 4-Aminobenzylcyanid mit 5 Vol. Essigsäureanhydrid (GABRIEL). — Platte, glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und siedendem Wasser, mäfsig in Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig, schwach in Alkohol und Aether.

p-Aminophenacetursäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$ s. S. 1313.

4-Cyanaminophenylessigsäure $C_9H_8N_2O_2 = NH(CN).C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Cyanchlorid in eine alkoholische Lösung von 4-Amino-α-Toluylsäure (TRAUBE, *B.* 15, 2121). Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und dann mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Tafeln und Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon theilweise beim Umkrystallisiren aus Wasser. Wandelt sich, beim Abdampfen mit salzsäurehaltigem Wasser, um in Uraminophenylessigsäure. — Das Kupfersalz ist ein brauner, sehr bald schwarz werdender Niederschlag, der sich in Alkohol löst.

4-Uraminophenylessigsäure $C_9H_{10}N_2O_3 + 1^1/_2H_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CO_2H + 1^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *B.* Beim Abdampfen von Cyanaminophenylessigsäure mit salzsäurehaltigem Wasser (TRAUBE). — Kleine Warzen. Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 174°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag.

d. ***Phenaminoäthylsäure, Phenylaminoessigsäure*** $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,90) auf 100—110° (STÖCKENIUS, *B.* 11, 2002). Blausaures Bittermandelöl verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak bei 60—80° zu Phenylaminoessigsäurenitril $C_6H_5.CH(NH_2).CN$. Dieses wird dann, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in NH_3 und Phenylaminoessigsäure gespalten (TIEMANN, *B.* 13, 383). Entsteht, neben Anilin, beim Behandeln von Phenylhydrazinbenzoylameisensäure mit Natriumamalgam (ELBERS, *A.* 227, 344). $C_6H_5.N_2H.C(C_6H_5).CO_2H + H_4 = C_8H_9NO_2 + C_6H_5.NH_2$. — Perlmutterglänzende Blättchen und Schuppen. Schmelzp.: 256° (T.). Sublimirt bei 265°, ohne zu schmelzen (ELBERS). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 189. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in CO_2 und Benzylamin (TIEMANN, *B.* 14, 1969). Acetylchlorid wirkt nicht ein. Mit PCl_5 entsteht Bittermandelöl. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Kaliumnitrit wird fast quantitativ Mandelsäure gebildet. Phenylaminoessigsäure, einem Hunde eingegeben, geht zum Theil als Mandelsäure in den Harn über (SCHOTTEN, *H.* 8, 66). — $Mg.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser (T., F.). — Das Zn-, Pb- und Cu-Salz sind krystallinische Niederschläge. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen prismatischen Krystallen bestehend, in Wasser fast unlöslich (T., F.). — $C_8H_9NO_2.HCl$. Orthorhombische Prismen. Giebt an Wasser Salzsäure ab (ST.). — $C_8H_9NO_2.HNO_3$ (ST.). — $C_8H_9NO_2.H_2SO_4$. Kleine Blätter und Tafeln. — $C_8H_9NO_2.H_3PO_4$. — $C_8H_9NO_2.C_2H_2O_4$.

Methylester $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CO_2.CH_3$. Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 32° (KOSSEL, *B.* 24, 4146). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Wird schon durch kaltes Wasser allmählich verseift. HNO_2 erzeugt Mandelsäuremethylester. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Krystallwarzen. Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Aether.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CO_2.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 257° (KOSSEL). — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 197°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aether. — $C_{10}H_{13}NO_2.HNO_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$ mit $AgNO_2$ und Aether (K.). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Isoamylester $C_{13}H_{19}NO_2 = C_8H_8NO_2.C_5H_{11}$. Oel (KOSSEL). — $C_{13}H_{19}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 154°.

Allylester $C_{11}H_{13}NO_2 = C_8H_8NO_2.C_3H_5$. — $C_{11}H_{13}NO_2.HCl$. Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 226° (KOSSEL). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Anhydrid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH\langle{}^{CO.NH}_{NH.CO}\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen auf 160° von Phenylaminoessigsäuremethylester (KOSSEL, *B.* 24, 4149). — Krystallpulver. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 274°. Unlöslich.

Amid $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH(NH_2).CO.NH_2$. *D.* Aus dem Nitril und rauchender Salzsäure, in der Kälte (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1968). — Wird von Säuren und Alkalien äufserst leicht in NH_3 und Phenylaminoessigsäure gespalten. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Derbe Prismen (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol.

Nitril $C_8H_8N_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CN$. *B.* Durch mehrstündiges Stehen von Mandelsäurenitril $C_6H_5.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). — Gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr leicht zersetzlich.

Phenylmethylaminoessigsäure (Phenylsarkosin) $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Mandelsäurenitril $C_6H_5.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischer Methylaminlösung bei 60—80° (TIEMANN, PIEST, *B.* 14, 1982). Durch kalte, rauchende Salzsäure wird das Nitril in das entsprechende Amid übergeführt und dieses 5 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht, um die freie Säure zu erhalten. — Feine Blättchen (aus heifsem Wasser). Sublimirt bei 274°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5.CH(NH.CH_3).CO.NH_2$. *D.* Durch Versetzen des Nitrils mit kalter rauchender Salzsäure (TIEMANN, PIEST). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 155°. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Phenylanilinoessigsäure $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 10 Thln. Phenylbromessigsäure mit 100—150 Thln. Alkohol und 11—12 Thln. Anilin (STÖCKENIUS, *J.* 1878, 779). Bildung des Nitrils (s. d.). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 164—168° (ST.). Sublimirt bei 173—175° in Nadeln. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol. Entwickelt, bei raschem Erhitzen, Anilin und wenig Phenylbenzylamin $NH(C_6H_5)(C_7H_7)$ (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2031).

Salze: STÖCKENIUS. — $C_{14}H_{13}NO_2.HCl$. Warzen und Krusten. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{14}H_{13}NO_2.HNO_3$. Dünne Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. Strahlenförmige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{12}NO_2.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (STÖCKENIUS). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 83—84°.

Amid $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Man lässt ein Gemisch aus 1 Thl. des Nitrils und 10 Thln. Vitriolöl 2 Tage lang stehen, giefst dann die Lösung in das 6fache Volumen Wasser und neutralisirt mit NH_3. Der erhaltene Niederschlag wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2030). — Seideglänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in NH_3 und Phenylanilinoessigsäure.

Nitril $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Bittermandelöl mit Anilin, KCN und HCl; beim Einleiten von Blausäuredampf in geschmolzenes Benzylidenanilin $C_6H_5.CH:N.C_6H_5$, oder beim Behandeln des Letzteren mit KCN und HCl (CECH, *B.* 11, 246). Beim Erhitzen von Benzaldehydhydrocyanid mit Anilin und etwas Alkohol auf 100° (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2028). — *D.* Aus Benzylidenanilin (in wenig Alkohol gelöst), (1 Mol.) Cyankaliumlösung und (1 Mol.) konc. HCl (TIEMANN, PIEST). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol), derbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 85° (T., P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol und Ligroïn. Unlöslich in Natronlauge und in verdünnten Säuren. Verflüchtigt sich sehr schwer mit Wasserdämpfen. Zerfällt mit Wasser bei 120° in Bittermandelöl und Benzylidenanilin. Entwickelt, beim Erhitzen für sich, HCN. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl, in Anilin, HCN und Bittermandelöl. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Anilin und Mandelsäure. Liefert beim Behandeln mit Vitriolöl, in der Kälte, das Amid $C_{14}H_{14}N_2O$. Mit Brom entsteht ein Dibromderivat $C_{14}H_{10}Br_2N_2$. Verbindet sich nicht mit H_2S, liefert aber mit $(NH_4)_2S$, bei 150°, einen bei 114° schmelzenden Körper. Spaltet sich, beim Erhitzen mit Schwefel auf 115—120°, in H_2S, HCN und Benzenyl-o-Aminothiophenol. Beim Behandeln mit Zinkstaub und verd. HCl, in der Kälte, entsteht eine Base $C_8H_{12}N_2$, deren Dibenzoylderivat bei 83—84° schmilzt (PURGOTTI, *G.* 24 [2], 428).

Phenyl-2,4-Dibromanilinoessigsäurenitril $C_{14}H_{10}Br_2N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_3Br_2).CN$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phenylanilinoessigsäurenitril mit Brom (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2032). — Hellgelbe Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 92°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Ligroïn. Wird von kaltem Vitriolöl nicht verseift; beim Erwärmen damit werden Bittermandelöl und 2,4-Dibromanilin erhalten.

Phenyl-p-Nitranilinoessigsäurenitril $C_{14}H_{11}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Man lässt Benzyliden-p-Nitranilin mit konc. HCN stehen (ROHDE, *B.* 25, 2054). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, schwerer in Aether, schwer in Ligroïn.

Phenyltoluidoessigsäuren $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CH_3).CO_2H$. a. ***Phenyl-o-Toluidoessigsäure.*** *B.* Aus Phenylbromessigsäure und o-Toluidin (STÖCKENIUS, *J.* 1878, 781). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 142—143°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Der Aethylester ist ölig.

b. ***Phenyl-p-Toluidoessigsäure.*** *B.* Beim Kochen von Phenylbromessigsäure mit p-Toluidin und Alkohol (STÖCKENIUS). — Unlöslich in Wasser; nicht ganz leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{17}H_{19}NO_2 = C_{15}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 89—90° (STÖCKENIUS).

Aethylurethanophenylessigsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = C_6H_5.CH(NH.CO.C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen des entsprechenden Aethylesters mit verd. Kalilauge (KOSSEL). — Krystallwarzen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{13}H_{17}NO_4 = C_{11}H_{12}NO_4.C_2H_5$. *B.* Aus (2 Mol.) Phenylaminoessigsäureäthylester, gelöst in Aether, und (1 Mol.) $ClCO_2.C_2H_5$ (KOSSEL). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 54°.

α-Phenylhydantoïnsäure $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.CH(CO_2H).NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Aufkochen von Phenylhydantoïn $C_9H_8N_2O_2$ (s. u.) mit Barytwasser (PINNER, *B.* 21, 2326). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Verliert, beim Erhitzen, NH_3 und H_2O.

Phenyluramidoessigsäureäthylester $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH_2).CO_2C_2H_5$. *B.* Aus Phenylaminoessigsäureäthylesterhydrochlorid und KCON (KOSSEL, *B.* 24, 4150). — Krystallmasse. Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Anhydrid (**α-Phenylhydantoïn**) $C_9H_8N_2O_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CH.CO\\ NH.CO\end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Bei ¼stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade des Nitrils $C_9H_9N_3O$ (s. u.) mit HCl (gleiche Thle. koncentrirte Säure und Wasser) (PINNER, LIFSCHITZ, *B.* 20, 2355; 21, 2321). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien. Geht, durch Kochen mit Barytwasser, glatt in Phenylhydantoïnsäure über. Liefert, mit 1 Mol. alkoholischem Kali, das Salz $K.C_9H_7N_2O_2$ in kleinen Nadeln; es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. Säuren scheiden daraus α-Phenylhydantoïn ab. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol geht es in ein isomeres Salz $K.C_9H_7N_2O_2$ über, das auch entsteht beim Kochen von α-Phenylhydantoïn mit 2 Mol. alkoholischem Kali. Dasselbe bildet feine Nadeln und ist unlöslich in absol. Alkohol. Säuren scheiden daraus Pseudophenylhydantoïn aus.

Methyläther $C_{10}H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CH.CO\\ NH.CO\end{matrix}\!\!>\!N.CH_3$. *B.* Man übergiefst feingepulvertes α-Phenylhydantoïn mit der kalten Lösung von 1 Mol. KOH in Holzgeist, giebt CH_3J hinzu und erhitzt auf 100° (PINNER, *B.* 21, 2325). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 161 bis 162°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethyläther $C_{11}H_{12}N_2O_2 = C_9H_7N_2O_2.C_2H_5$. Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 94° (PINNER). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in verd. Alkalien; die Lösung scheidet mit der Zeit Pseudophenylhydantoïnäthyläther aus. Zerfällt, beim Erhitzen, mit Barythydrat auf 100°, in CO_2, Aethylamin und Phenylaminoessigsäure.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_9H_7N_2O_2.C_2H_3O$. *B.* Aus α-Phenylhydantoïn und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 21, 2329). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp. 145°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Amid $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.CH\!<\!\begin{matrix}CO.NH_2\\ NH.CO.NH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen der Harnstoffverbindung des Benzaldehydhydrocyanids in (10 Thln.) gekühltes Vitriolöl (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 697). Man giefst nach 6 Stunden in Eiswasser und neutralisirt, unter Vermeiden von Erwärmung, mit Ammoniak. — Glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 223°, dabei in NH_3 und Phenylhydantoïn zerfallend. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Säure, in NH_3 und Phenylhydantoïn. Mit verd. Natronlauge entsteht Phenylhydantoïnsäure, während bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali theilweise Umwandlung in Phenylaminoessigsäure erfolgt.

Pseudophenylhydantoïn $C_6H_5.CH\!<\!\begin{matrix}O\ .\ C:NH\\ CO.NH\end{matrix}$. *B.* Siehe α-Phenylhydantoïn (PINNER, *B.* 21, 2324). — Krystallinisch. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Barytwasser wird CO_2 abgespalten.

Aethyläther $C_{11}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH\!<\!\begin{matrix}O\ .\ C(NH)\\ CO.N(C_2H_5)\end{matrix}$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von α-Phenylhydantoïnäthyläther in verd. Alkalien (PINNER, *B.* 21, 2325); aus Pseudophenylhydantoïn, (1 Mol.) alkoholischem Kali und C_2H_5Br bei 100° (P.). — Nadeln (aus Fuselöl). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in kochendem Fuselöl. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, im Rohr auf 100°, in CO_2, Aethylamin, NH_3 und Mandelsäure.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_9H_7N_2O_2.C_2H_3O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 290° (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 698). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Alkalien.

Nitril (**Phenylacetonitrilharnstoff**) $C_9H_9N_3O = C_6H_5.CH(CN).NH.CO.NH_2$. *B.* Bei 5—7stündigem Erwärmen auf 100° von 60 g Harnstoff mit 145 g Benzaldehydhydrocyanid (PINNER, LIFSCHITZ, *B.* 20, 2355; PINNER, *B.* 21, 2321). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Lange Prismen. Erweicht bei

170° und schmilzt bei 178° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wandelt sich, beim Kochen mit verd. HCl, in α-Phenylhydantoïn um.

Phenyluranilinoessigsäure $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Aethylesters (s. u.) mit Kalilauge (KOSSEL, *B.* 24, 4153). — Schmelzp.: 154°.

Aethylester $C_{17}H_{18}N_2O_3 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Phenylaminoessigsäureäthylester und Phenylcarbonimid, gelöst in absol. Aether (KOSSEL). — Krystallpulver. Schmelzp.: 165°.

Phenylthiouranilinoessigsäureäthylester $C_{17}H_{18}N_2SO_2 = C_6H_5.CH(NH.CS.NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylaminoessigsäureäthylester, gelöst in Aether, und Phenylsenföl (KOSSEL). — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether.

Diphenylthiohydantoïn $C_{15}H_{12}N_2SO = C_6H_5.CH\langle{NH.CS \atop CO.N.C_6H_5}\rangle$. *B.* Beim Kochen von Phenylthiouranilidoessigsäureäthylester mit Natronlauge oder HCl (KOSSEL). — Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in K_2S und Phenylanilinoessigsäure.

Phenylhippursäure $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Schütteln von Phenylaminoessigsäureäthylesterhydrochlorid mit Benzoylchlorid und überschüssigem Kali (KOSSEL, *B.* 24, 4151). — Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{15}H_{12}NO_3.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (KOSSEL). — Krystalle. Schmelzp.: 84°.

3,4-Diamino-α-Toluylsäure $C_8H_{10}N_2O_2 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-Aminotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 1996). — Kurze, kompakte, glasglänzende Krystalle. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Unlöslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in heifsem Alkohol.

3-Aminophenylaminoessigsäure $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrophenylaminoessigsäure mit Zinn und Salzsäure (PLÖCHL, LOË, *B.* 18, 1181). — Silberglänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 214°.

Bromamino-α-Toluylsäure $C_8H_8BrNO_2 = C_6H_3Br(NH_2).CH_2.CO_2H$. a. ***4-Brom-2-Amino-α-Toluylsäure.*** *B.* Aus 4-Brom-2-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *Soc.* 37, 98 u. *B.* 10, 1658). — Flache, prismatische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether. In Wasser leichter löslich als 4-Brom-3-Amino-α-Toluylsäure. — $C_8H_8BrNO_2.HCl + H_2O$. Nadeln.

b. ***4-Brom-3-Amino-α-Toluylsäure.*** *B.* Aus 4-Brom-3-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON). — Nadeln. Schmelzp.: 133—134°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. — $C_8H_8BrNO_2.HCl + H_2O$. Nadeln.

c. ***o-Bromamino-α-Toluylsäure.*** *B.* Aus o-Bromnitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON). — Blättchen. Schmelzp.: 186°. Das salzsaure Salz ist in Wasser weniger löslich als die Hydrochloride der beiden p-Bromaminosäuren.

d. ***3-Brom-4-Amino-α-Toluylsäure.*** *B.* Beim Kochen von p-Acetaminobrombenzylcyanid $NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CH_2.CN$ mit 5 Thln. koncentrirter Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 840). — Schüppchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 135—136°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2.

3-Brom-4-Acetamino-α-Toluylsäure $C_{10}H_{10}BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 4-Acetamino-α-Toluylsäure mit (1 Mol.) Brom (GABRIEL, *B.* 15, 841). — Nadeln. Schmelzp.: 164—165°.

Nitril (Bromacetaminobenzylcyanid) $C_{10}H_9BrN_2O = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CH_2.CN$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, wässerigen Lösung von 4-Acetaminobenzylcyanid mit 1 Mol. Brom (GABRIEL). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

5-Brom-3,4-Diamino-α-Toluylsäure $C_8H_9BrN_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2Br.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 5,3,4-Bromnitroamino-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 1995). — Nadeln. Bräunt sich bei 190° und schmilzt unter Zersetzung bei 195 bis 200°.

Nitroamino-α-Toluylsäure $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH_2.CO_2H$. a. ***2-Nitro-4-Amino-α-Toluylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dinitro-α-Toluylsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 824). — Lange, breite, rothbraune bis

rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 184—186°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in CS_2 und Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Salzsäure, das Diazochlorid $(CH_2.NO).C_6H_3(NO_2).N_2Cl$.

Methylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_8H_7N_2O_4.CH_3$. Schmelzp.: 94° (G., M.).

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_8H_7N_2O_4.C_2H_5$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 100° (GABRIEL, MEYER). Liefert, mit salpetriger Säure, Nitrophenylnitrosoessigsäureester $C_6H_4(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5$.

b. ***3-Nitro-4-Amino-α-Toluylsäure.*** *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Thl. 3-Nitro-4-Acetaminobenzylcyanid mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 837). — Breite, orangegelbe Platten oder spitze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143,5 bis 144,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Wasser, mäfsig in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2. Verbindet sich mit HCl, die Verbindung wird aber durch Wasser zerlegt. Liefert, mit koncentrirter Salzsäure und Aethylnitrit, Nitrosomethylnitrodiazobenzolchlorid $CH_2(NO).C_6H_3(NO_2).N_2.Cl$.

Nitril $C_8H_7N_3O_2 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CN$. *D.* Man versetzt eine siedende Lösung von 1 Thl. 3,4-Nitroacetaminobenzylcyanid in 50 Thln. Wasser so lange mit Normalkalilösung, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt (GABRIEL). — Orangegelbe, schiefrhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und kaltem Wasser. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, einen explosiven Körper $NO_3.N_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CN$ (?), der sehr beständig gegen Alkohol ist.

3-Nitro-4-Acetaminobenzylcyanid $C_{10}H_9N_3O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CH_2.CN$. *B.* Beim Eintragen von Acetamino- (oder Diacetamino-)benzylcyanid in 8—10 Thle. rauchende Salpetersäure und Fällen der Lösung, nach 20 Minuten, mit Wasser (GABRIEL). — Schwefelgelbe, flache Nadeln oder 4- bis 6-eckige Blättchen. Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und warmem Eisessig, mäfsig in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, schwach in CS_2.

c. ***3-Nitrophenylaminoessigsäure*** $C_6H_4(NO_2).CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) in eine abgekühlte Lösung von Phenylaminoessigsäure in Vitriolöl (PLÖCHL, LOË, *B.* 18, 1179). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$, zerlegt die filtrirte Lösung durch H_2S, dampft ein und fällt mit Alkohol. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 172°. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in HCl. Wird von HNO_2 in m-Nitromandelsäure umgewandelt. — $Cu.\bar{A}_2$. Blassblaue Nadeln.

5-Brom-3-Nitro-4-Amino-α-Toluylsäure $C_7H_7BrN_2O_4 = NH_2.C_6H_2Br(NO_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Bromnitroacetaminobenzylcyanid (s. u.) mit 50 Thln. HCl (GABRIEL, *B.* 15, 1994). — Lange, goldgelbe, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Eisessig, wenig in $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in CS_2. Liefert, beim Versetzen mit Isoamylnitrit und konc. HCl (oder HBr), eine Diazoverbindung, aus welcher, beim Kochen mit Alkohol, Nitrosomethyldichlorbenzol $C_6H_3Cl_2.CH_2(NO)$ [oder Nitrosomethyldibrombenzol $C_6H_3Br_2.CH_2(NO)$] entstehen.

5-Brom-3-Nitro-4-Acetaminobenzylcyanid $C_{10}H_8BrN_3O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_2Br(NO_2).CH_2.CN$. *D.* Durch Eintragen von 1 Thl. 3,4-Bromacetaminobenzylcyanid $NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CH_2.CN$ in 5 Thle. abgekühlte, rauchende Salpetersäure (GABRIEL). — Feine, schwach gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 190—191°. Schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in $CHCl_3$ und Benzol, spurenweise in Aether, unlöslich in CS_2.

Thio-α-Toluylsäureamid (Phenylacetothionamid) $C_8H_9NS = C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$. *B.* In eine Lösung von (200 g) Benzylcyanid in (500 g) Alkohol und (45 g) alkoholischem Ammoniak wird mehrere Tage lang H_2S eingeleitet und das Produkt, wohl verschlossen, einige Wochen stehen gelassen. Bleibt das Gemenge an der Luft stehen, so bildet sich zugleich unterschwefligsaures Phenylacetdiamin (BERNTHSEN, *A.* 184, 292; COLOMBO, SPICA, *B.* 8, 821). Beim Behandeln von α-Toluylsäureamid mit P_2S_5 (B., *B.* 11, 503). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 97,5—98°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in H_2S und Benzylcyanid. Ebenso wirkt Kalilauge, während verdünnte Salzsäure Spaltung in NH_3, H_2S und α-Toluylsäure bewirkt. Beim Kochen mit Ammoniak werden Schwefelammonium und α-Toluylsäureamid gebildet. HgO, $HgCl_2$ oder Bleisalze zerlegen das Thionamid in H_2S und Benzylcyanid. Durch Zink und Salzsäure wird es in Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$

übergeführt (COLOMBO, SPICA). Nach BERNTHSEN erhält man, beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Thioamids mit Zink und Salzsäure, nur H_2S und α-Toluysäureester. Das Phenyläthylamin entsteht aber, neben der Verbindung $C_{24}H_{27}NS_2$ (s. u.), bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische, durch Essigsäure stets neutral gehaltene, Lösung des Thioamids (B.). Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung des Thioamids entsteht der Körper $C_{16}H_{14}N_2S$ (s. u.). Beim Erhitzen des Thioamids mit salzsaurem Anilin wird Phenylacetphenylamidin $C_6H_5.CH_2.C(NH_2):N.C_6H_5$ gebildet.

Thio-αToluylsäureimidäther (Phenyläthenyliminothioäther): BERNTHSEN, *A.* 192, 56; 197, 341.

Methyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5.CH_2.C(NH).SCH_3$. Methyljodid verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Thio-α-Toluylsäureamid zu dem jodwasserstoffsauren Salze $C_9H_{11}NS.HJ$. Dasselbe schmilzt bei 138—139°. Der freie Thioäther ist sehr unbeständig und zerfällt, schon im Exsiccator, in Benzylcyanid und Methylmerkaptan. $C_6H_5.CH_2.C(NH).SCH_3 = C_6H_5.CH_2.CN + CH_3.SH$. — $(C_9H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen (B.).

Aethyläther $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5.CH_2.C(NH).SC_2H_5$. Der freie Aether, aus den Salzen durch Natron abgeschieden, ist ölig und zerfällt sehr leicht in Merkaptan und Benzylcyanid. Seine alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge. — $C_{10}H_{13}NS.HCl$. *D.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Benzylcyanid und Merkaptan. — Prismen. Schmelzp.: 118—121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen. Schmilzt unter 130°. — $C_{10}H_{13}NS.HBr$. *B.* Aus Thio-α-Toluylsäureamid und Aethylbromid bei 100°. — Große, dicke Prismen. — $C_{10}H_{13}NS.HJ$. Braungelbe Prismen. Schmelzp.: 115116°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether.

μ-Benzylpenthiazolin $C_{11}H_{13}NS = C_6H_5.CH_2\langle{S.CH_2 \atop N.CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Beim Kochen von 10 g Thio-α-Toluylsäureamid mit 100 g Trimethylenchlorobromid (PINKUS, *B.* 26, 1082). — Schierlingsartig riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,113 bei 15°.

Sulfid $C_{16}H_{14}N_2S = {C_6H_5.CH_2.C{=}N \atop C_6H_5.CH_2.C\quad N} {>}S\,|$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine heiße, alkoholische Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid (BERNTHSEN, *A.* 184, 310). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Sehr leicht löslich in Aether und in CS_2, leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Sehr beständig gegen Säuren. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in eine Base $C_{16}H_{18}N_2$ (?) über.

Sulfid $C_{24}H_{27}NS_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH_2 & {>}S \\ C_6H_5.CH_2.C(NH_2) & \\ C_6H_5.CH_2.CH_2 & {>}S \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben Phenyläthylamin, beim Behandeln einer alkoholischen, durch Essigsäure stets neutral gehaltenen, Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid mit Natriumamalgam (BERNTHSEN, *A.* 184, 301). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol + Chloroform). Schmelzp.: 107,5—108°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether, sehr leicht in CS_2 und Chloroform. Beim Erwärmen mit Kalilauge werden NH_3 und H_2S abgeschieden.

m-Sulfophenylaminoessigsäure $C_8H_9NSO_5 = SO_3H.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Phenylaminoessigsäure und krystallisirter Pyroschwefelsäure bei 120° (PLÖCHL, LOË, *B.* 18, 1182). — Mikroskopische Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, m-Sulfobenzoësäure.

Phenylsulfoessigsäure $C_8H_8SO_5 = C_6H_5.CH(SO_3H).CO_2H$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Kochen von Phenylbromessigsäureestern mit koncentrirten Lösungen von Alkalisulfiten (PAPILSKY, *J.* 1880, 856). $C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5 + K_2SO_3 = C_6H_5.CH(SO_3K).CO_2.C_2H_5 + BrK$. Beim Kochen von freier α-Toluylsäure mit Kaliumsulfit entsteht nur Mandelsäure. — Die freie Säure erhält man durch Zerlegen des Ammoniaksalzes des Aethylesters mit Baryt und Fällen des Baryumsalzes mit H_2SO_4. Sie bildet eine krystallinische, sehr zerfließliche Masse. — $K_2.C_8H_6SO_5$. In Wasser leicht lösliche Krystalle. — $Ca.C_8H_6SO_5$. Aeußerst löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Ba.C_8H_6SO_5$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem. — $Zn.C_8H_6SO_5$. Glänzende Blättchen, äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Pb.C_8H_6SO_5$. Krusten oder Blättchen; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu.C_8H_6SO_5$. Hellblaue Blättchen, von gleicher Löslichkeit wie das Kaliumsalz.

Methylester. Das Salz $C_6H_5.CH(SO_3.NH_4).CO_2.CH_3$ gleicht dem analogen Aethylsalz (P.).

Aethylester. Ammoniaksalz $C_6H_5.CH(SO_3.NH_4).CO_2.C_2H_5$. Große, glänzende, quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Giebt mit PCl_5 Phenylchloressigester (?). — $C_6H_5.CH(SO_3K).CO_2.C_2H_5$. Dünne, glänzende Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol (P.).

2. ***o-Toluylsäure, Methylphen-2-Methylsäure*** o-$CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Xylol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser) (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 242). Ebenso aus Cantharen C_8H_{12} (PICCARD, *B.* 12, 579). o-Jodtoluol giebt, beim Behandeln mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam, o-Toluylsäureester (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). Beim Kochen von Phtalid $C_8H_6O_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor (HESSERT, *B.* 11, 238). o-Toluylsäurenitril entsteht: beim Glühen von o-toluolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 246), beim Erhitzen von o-Tolylsenföl $CH_3.C_6H_4.NCS$ mit Kupferpulver (WEITH, *B.* 6, 419, beim Kochen von Iso-o-Toluylnitril $CH_3.C_6H_4.NC$ (WEITH, *B.* 7, 722), beim Erhitzen von o-Jodtoluol mit Cyansilber auf 350° (MERZ, WEITH, *B.* 10, 751) und beim Erhitzen von o-Trikresylphosphat $(CH_3.C_6H_4)_3PO_4$ mit KCN (HEIM, *B.* 16, 1776). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Phtalid mit etwas über 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und (2 Atomen) gelben Phosphor (auf 3 Mol. Phtalid) in einem Strome von CO_2. Die ausgefälle o-Toluylsäure wird in der (äquivalenten Menge) Soda gelöst und die Lösung des Natriumsalzes zur Krystallisation verdampft (RACINE, *A.* 239, 72). Man zerlegt o-Toluylnitril (aus o-Toluidin, mit HNO_2, Kupfercyanürcyankalium u. s. w.) bereitet durch 1½stündiges Kochen mit dem 4fachen Gewicht an Schwefelsäure (von 75%) (CAHN, *A.* 240, 280). — Lange Spieße (aus verdünnter, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 102°. Mol.-Verbrennungswärme = 929,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 133). Siedep.: 258,5—259° (i. D.) bei 751 mm (SERKOW, *Ж.* 25, 633). Spec. Gew. = 1,0621 bei 114,6°/4°; Mol.-Brechungsvermögen = 62 (EYKMAN, *R.* 12. 178). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 269. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch vollständig verbrannt. Wird von Chamäleonlösung und verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Mit Brom entsteht bei 140° Phtalid. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 227—228° (RACINE). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (F., B.). Löst sich in Alkohol (spec. Gew. = 0,83) schwerer, in Wasser aber leichter als p-toluylsaures Calcium (Trennung von p- und o-Toluylsäure) (FITTIG, RAMSAY). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (F., B.).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 219,5° bei 713 mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301).

2-Aminoäthylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_8H_7O_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch Abdampfen von o-Toluylsäure-2-Bromäthylamid mit Wasser (SALOMON, *B.* 26, 1323). — Oel. — $C_{10}H_{13}NO_2.HBr$. Täfelchen (aus Fuselöl). Schmelzp.: 155—156°. — Pikrat $C_{10}H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 187—188°.

2-Aminopropylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_8H_7O_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Wie der 2-Aminoäthylester (SALOMON). — $C_{11}H_{15}NO_2.HBr$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 139 bis 140°. — Pikrat $C_{11}H_{15}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 191—192°.

Benzylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_8H_7O_2.CH_2.C_6H_5$. Oel. Siedep.: 315°. Spec. Gew. = 1,12 bei 17° (HODGKINSON, *B.* 25 [2], 748). Beim Erhitzen mit Natrium auf 200° entstehen Toluol, Benzylalkohol und ein bei 350° siedendes Oel $C_{22}H_{20}O_2$.

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Siedep.: 211° bei 733 mm (ADOR, RILLIET).

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3.C_6H_4.CO)_2O$. Krystalle (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 36—38°; siedet oberhalb 325° (RACINE, *A.* 239, 74).

Amid $C_8H_9NO = C_8H_7O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 138° (WEITH, *B.* 6, 420). Sehr leicht löslich in Weingeist, in warmem Aether und in koncentrirter Salzsäure. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. Wird von Natriumamalgam, in schwach alkalischer Lösung, zu Dihydro-o-Toluylsäureamid reducirt.

2-Bromäthylamid $C_{10}H_{12}BrNO = C_8H_7O.NH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid, salzsaurem 2-Bromäthylamin und (2 Mol.) Natronlauge (SALOMON, *B.* 26, 1322). — Glänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70—71°. Wird von Natronlauge in HBr und μ-o-Tolyloxazolin zerlegt.

μ-o-Tolyloxazolin $C_{10}H_{11}NO = CH_3.C_6H_4C\begin{matrix}\diagup O.CH_2\\ \diagdown N.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer heißen wässerigen Lösung von o-Toluyl-2-Bromäthylamid mit Alkali (SALOMON, *B.* 26, 1322). — Oel. Siedep.: 254—255°. Beim Abdampfen mit 1 Mol. HBr entsteht o-Toluylsäure-

aminoäthylester $C_8H_7O_2.C_2H_4.NH_2$; überschüssiger HBr regenerirt o-Toluylsäurebromäthylamid. — $(C_{10}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. Schmilzt bei 188 bis 189° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 144—145°.

o-Toluylsäure-2-Chlorpropylamid $C_{11}H_{14}ClNO = C_8H_7O.NH.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Abdampfen von β-Methyl-μ-o-Tolyloxazolin $C_{11}H_{13}NO$ (s. u.) mit überschüssiger HCl (spec. Gew. = 1,19) (SALOMON, *B.* 26, 1324). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°.

2-Brompropylamid $C_{11}H_{14}BrNO = C_8H_7O.NH.CH_2.CHBr.CH_3$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 85—86° (SALOMON).

β-Methyl-μ-o-Tolyloxazolin $C_{11}H_{13}NO = CH_3.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup O.CH.CH_3 \\ \diagdown N.\dot{C}H_2\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Toluylsäure-2-Brompropylamid mit 1 Mol. alkoholischer Kalilauge (SALOMON, *B.* 26, 1322). — Oel. Siedep.: 257—258°. — $(C_{11}H_{13}NOHCl)_2.PtCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 180—181°. — Pikrat $C_{11}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 128—129°.

Toluylsäureanilid $C_{14}H_{13}NO = CH_3.C_6H_3.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 125° (SMITH, *B.* 24, 4047).

o-Nitrobenzylamid $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135° (WOLFF, *B.* 25, 3034).

2,4-Xylidid $C_{16}H_{17}NO = CH_3.C_6H_4.CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 165° (SMITH, *B.* 24, 4050).

Iminodi-o-Toluylamid $C_{16}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_4.C(NH).NH.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Man erwärmt (10 Thle.) o-Toluylsäurenitril mit (7 Thln.) rauchender Schwefelsäure auf 60 bis 70°, verdünnt mit etwas Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit NH_3 (KRAFFT, KARSTENS, *B.* 25, 455). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°.

Di-o-Toluylamid $C_{16}H_{15}NO_2 = NH(CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt (10 Thle.) o-Toluylsäurenitril mit (7 Thln.) rauchender Schwefelsäure auf 60—70°, versetzt dann mit Wasser und erwärmt die filtrirte Lösung einige Zeit auf 70° (KRAFFT, KARSTENS, *B.* 25, 456). — Feine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Zerfällt bei der Destillation in o-Toluylsäurenitril und o-Toluylsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen o-Toluylamid und o-Toluylsäure.

Nitril $C_8H_7N = C_7H_7.CN$. *B.* Siehe o-Toluylsäure. Aus o-Diazotoluolsalz und Kupfercyanürcyankalium (CAHN, *B.* 19, 756). — Flüssig. Siedep.: 203—204° (kor.) (WEITH, *B.* 6, 419). Verbrennungswärme für 1 g = 8,803 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 123). Geht, beim Erhitzem mit alkoholischem Kali, in Toluylamid und beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° in Toluylsäure über.

Dihydrojodid (o-Tolylamidjodid) $C_8H_9J_2N = CH_3.C_6H_4.CN.2HJ = CH_3.C_6H_4.CJ_2.NH_2$. *B.* Beim Schütteln von o-Toluylsäurenitril mit konc. HJ (BILTZ, *B.* 25, 2540). — Citronengelb. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 98°.

o-Tolylisocyanid $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.NC$. *B.* Aus 100 g Toluidin, 190 g $CHCl_3$ und 210 g KOH, gelöst in 800 ccm Alkohol (NEF, *A.* 270, 309). — Flüssig. Siedep.: 75° bei 16 mm, 101° bei 55 mm. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 183—184° bei 753 mm. Spec. Gew. = 0,968 bei 24°. Wandelt sich bei 240° glatt in o-Toluysäurenitril um.

Isonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NC.Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von o-Tolylsenföl (LACHMANN, *B.* 12, 1349) oder von o-Tolylisocyanid (NEF, *A.* 270, 314). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 214—215°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich heftig mit Alkohol, Eisessig, Kalilauge. Liefert, mit Toluidin, glatt salzsaures o-Tri-o-Tolylguanidin. Mit alkoholischem Kali entstehen o-Ditolylharnstoff und o-Tolylurethan $C_2H_5O.CO.NH(C_7H_7)$, mit Natriumäthylat nur der letzte Körper.

o-Homobenzenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).NH_2$. *B.* Aus o-Toluylsäurenitril und Hydroxylamin, wie das isomere p-Derivat (SCHUBART, *B.* 22, 2438). — Monokline (FOCK, *B.* 22, 2439) Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 149,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O = CH_6.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).NH_2$. *B.* Aus Natrium-o-Homobenzenylamidoxim mit C_2H_5J (und Alkohol) (SCHUBART, *B.* 22, 2439). — Prismen. Schmelzpunkt: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoyl-o-Homobenzenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.O.CO.C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus o-Homobenzenylamidoxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHUBART, *B.* 22, 2441). — Nadeln (aus Wasser und Alkohol). Schmelzp.: 145°. Vitriolöl erzeugt o-Homobenzenylazoximbenzyl.

o-Homobenzenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_4.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei eintägigem Stehen von Benzoyl-o-Homobenzenylamidoxim mit Vitriolöl (SCHUBART, *B.* 22, 2440). Man fällt mit Wasser. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 80°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, in Alkalien und in Säuren.

Homobenzenylhydrazoximamino-o-Homobenzyliden $C_{16}H_{17}N_3O = CH_3.C_6H_4.C\langle{N.O \atop N\ H}\rangle C(NH_2).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Homobenzenylamidoximhydrochlorid und diazobenzolsulfonsaurem Natrium (STIEGLITZ, *B.* 22, 3155). — Mikroskopische Prismen. Schmelzpunkt: 109—110°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Salzsäure spaltet bei 100° in o-Toluylsäure, o-Toluylsäurenitril und Homobenzenylamidoxim.

o-Homobenzenyl-o-Homobenzenylamidoxim $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.O.CO.C_6H_4.CH_3).NH_2$. *B.* Aus o-Homobenzenylamidoxim und o-Tolylsäurechlorid (STIEGLITZ, *B.* 22, 3156). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Di-o-Homobenzenylazoxim $C_{16}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_4.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Homobenzenyl-o-Homobenzenylamidoxim auf 180° (STIEGLITZ, *B.* 22, 3156). — Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Mit Alkohol- und Wasserdämpfen flüchtig.

Chlortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$. a. ***4-Chlortoluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 5-Chlortoluylsäure, beim Kochen des entsprechenden Chlor-o-Xylols mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (KRÜGER, *B.* 18, 1757; CLAUS, BAYER, *A*.274, 308). Man bindet die erhaltenen Säuren an Kalk. Das Salz der 4-Säure ist in Wasser schwerer löslich als jenes der 5-Säure. — Derbe Prismen (aus Alkohol. Schmelzp.: 130° (KR.).

b. ***5-(p-)Chlortoluylsäure.*** *B.* Siehe 5-Chlortoluylsäure (KRÜGER, *B.* 18, 1758; CLAUS, BAYER, *A.* 274, 308). Das Nitril entsteht aus 5-Chlor-2-Toluidin (CH_3 = 1) durch Austausch von NH_3 gegen CN (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 287). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 172° (CL., ST.). Leicht löslich in heifsem Wasser. — $K.C_8H_6ClO_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_8H_6ClO_2.C_2H_5$. Obstartig riechendes Oel. Siedep.: 258°. (CLAUS, STAPELBERG).

Amid $C_8H_8ClNO = CH_3.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 183° (CLAUS, STAPELBERG).

Nitril $C_8H_6ClN = CH_3.C_6H_3Cl.CN$. *B.* Siehe die Säure (CLAUS, STAPELBERG). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 67°.

c. ***6-Chlortoluylsäure.*** *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-o-Xylol mit verdünnter HNO_3 (KRÜGER, *B.* 18, 1758). — Nadeln. Schmelzp.: 154° (KR.); 156° (CLAUS, BAYER, A. 274, 156). Leicht löslich in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu 3-Chlorphtalsäure oxydirt. — — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

d. ***1¹-Chlortoluylsäure*** $CH_2Cl.C_6H_4.CO_2H$. **Amid** $C_8H_8ClNO = CH_2Cl.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Man erwärmt 1 g o-Cyanbenzylchlorid $CN.C_6H_4.CH_2Cl$ mit 4 ccm Vitriolöl $^1/_2$ Stunde lang auf 80—90° und giefst dann, unter Kühlung, in Wasser (GABRIEL, *B.* 20, 2234). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 190°. Wandelt sich, bei längerem Erhitzen auf 150—160°, in salzsaures Pseudophtalimidin $C_8H_7NO.HCl$ um. Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, gröfstentheils in NH_4Cl und Phtalid.

Nitril (o-Cyanbenzylchlorid) $C_8H_6ClN = CH_2Cl.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Toluylsäurenitril (GABRIEL, OTTO, *B.* 20, 2222). — Monokline (FOCK, *B.* 20, 2223), glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 60—61,5°; Siedep.: 252° bei 758,5 mm. Löslich in heifsem Wasser. Geht, durch Behandeln mit Vitriolöl (und Wasser), in das Amid $CH_2Cl.C_6H_4.CO.NH_2$ über. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Cyanbenzylamin und Dicyanbenzylamin. Mit alkoholischem KSH entsteht Cyanbenzylmerkaptan. Beim Kochen mit $Cu(NO_3)_2$ und Wasser entsteht Phtalid.

3,5-Dichlortoluylsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3,5-Dichlor-2-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 292). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol.

Nitril $C_8H_5Cl_2N = CH_3.C_6H_2Cl_2.CN$. *B.* Siehe die Säure (CLAUS, STAPELBERG). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°.

1[1],1[1]-Dichlortoluylsäurenitril (o-Cyanbenzalchlorid) $C_8H_5Cl_2N = CHCl_2.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Toluylsäurenitril (GABRIEL, WEISE, *B.* 20, 3197). — Flüssig. Siedep.: 260°. Wird von konc. HCl bei 170° in HCl, NH_3 und o-Phtalaldehydsäure zerlegt. Dieselbe Spaltung bewirkt Kochen mit $AgNO_3$ und Wasser. Mit Benzol + $AlCl_3$ entsteht das Nitril $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CN$. Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) erzeugt bei 180° o-Cyanzimmtsäure.

1[1],1[1],1[1]-Trichlortoluylsäurenitril (o-Cyanbenzotrichlorid) $C_8H_4Cl_3N = CCl_3.C_6H_4.CN$. *B.* Wie 1[1],1[1]-Dichlortoluylsäurenitril (GABRIEL, WEISE, *B.* 20, 3198). — Glasglänzende, monokline (FOCK, *B.* 20, 3198) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°; Siedep.: 280°. Wird von konc. HCl, im Rohr, in Phtalsäure übergeführt.

Bromtoluylsäure $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$. a. ***4-Bromtoluylsäure.*** *D.* Man lässt o-Toluylsäure 24 Stunden lang mit überschüssigem Brom stehen, verdunstet dann das Brom, löst den Rückstand in möglichst wenig Aether und fällt die Lösung partiell mit Ligroïn. Hierbei fällt zunächst Bromtoluylsäure aus, während Toluylsäure delöst bleibt (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1956; RACINE, *A.* 239, 74). Aus 2-Nitro-p-Toluidin gurch Austausch von NH_2 gegen Brom und von NO_2 gegen CO_2H (GEIRINGER, *B.* 28, 187). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 167°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Ligroïn und in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ (?). Strahlig-krystallinische Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Warzenförmig vereinigte Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_9BrO_2 = C_8H_6BrO_2.CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 44 bis 46° (RACINE, *A.* 239, 75).

b. ***4-Bromtoluylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-1,2-Xylol durch verdünnte Salpetersäure (1:5) (JACOBSEN, *B.* 17, 2375). — Flache, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—176°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Methyl-4-Oxybenzoësäure ($CO_2H = 2$). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen.

Identisch mit der vorhergehenden Säure (?).

c. ***4-Bromtoluylsäure (?).*** *B.* Beim Erhitzen von Brom-o-Aethyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), im Rohr, auf 190—200° (PIESZCEK, *B.* 19, 3088). Das Nitril entsteht aus dem entsprechenden Brom-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] 39, 489). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 118°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$ (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] 39, 490). Nadeln.

Nitril $C_8H_6BrN = CH_3.C_6H_3Br.CN$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 42°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (CLAUS, KUNATH).

d. ***5-Bromtoluylsäure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus 5-Brom-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (NOURRISSON) *B.* 20, 1016). — Schmelzp.: 187°. Sublimirt leicht in Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu 4-Bromphtalsäure oxydirt.

Amid $C_8H_8BrNO = CH_3.C_6H_3Br.CO.NH_2$. *B.* Bei 1½stündigem Kochen von 10 g des Nitrils mit 100 ccm Alkohol und 10 g NaOH (NOURRISSON, *B.* 20, 1016). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Sublimirt in Nadeln, die bei 181—182° schmelzen. Löslich in 10 Thln. siedendem Alkohol.

Nitril $C_8H_6BrN = CH_3.C_6H_3Br.CN$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. (NOURRISSON). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

e. ***1[1]-Bromtoluylsäure*** $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H$. **Nitril** (o-Cyanbenzylbromid) $C_8H_6BrN = CN.C_6H_4.CH_2Br$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes o-Toluylsäurenitril (DRORY, *B.* 24, 2570). Entsteht auch bei 1stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von (10 g) o-Cyanbenzylselencyanid mit (20 ccm) rauchender HBr (DR.). — Monokline (FOCK, *B.* 24, 8570) kurze Prismen. Schmelzp.: 76°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Dibrom-o-Toluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.CO_2H$. a. ***4,5-Dibromtoluylsäure.*** *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 120° von 5-Brom-o-Toluylsäure mit (1 Mol.) Brom (und Wasser) (CLAUS, BECK, *A.* 269, 213). — Glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

b. ***3,5-Dibromtoluylsäure.*** *B.* Siehe das Nitril. Aus dem Amid und konc. HCl bei 250° (CLAUS, BECK, *A.* 269, 215). — Nädelchen. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, und $CHCl_3$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallkrusten.

Amid $C_8H_7Br_2NO = CH_3.C_6H_2Br_2.CO.NH_2$. Glänzende Nadeln oder Säulen. Schmelzpunkt: 198° (CLAUS, BECK). Leicht löslich in Alkohol.

Nitril $C_8H_5Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.CN$. *B.* Aus 3,5-Dibrom-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, BECK, *A.* 269, 214). — Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 86°.

1¹-Cyantoluylsäure (Benzylcyanidcarbonsäure) $C_9H_7NO_2 = CN.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 3—4stündigem Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Phtalid und KCN mit Alkohol (von 96 %) auf 180—185° (W. WISLICENUS, *A.* 233, 102). $C_8H_6O_2 + KCN = C_9H_6NO_2.K$. Man löst das Produkt in wenig Wasser und fällt, durch wenig HCl, Verunreinigungen und dann durch mehr HCl Cyantoluylsäure. — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 116°. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Eisessig, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Phenylessig-o-Carbonsäure $C_9H_8O_4$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen.

o-Cyanbenzylrhodanid $C_9H_6N_2S = CN.C_6H_4.CH_2.S.CN$. *B.* Bei 1½—2stündigem Kochen einer Lösung von (10 g) KSCN in (200 g) Alkohol (von 95 %) mit (15,5 g) o-Cyanbenzylchlorid (DAY, GABRIEL, *B.* 23, 2479). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86°. Salzsäure erzeugt bei 180° Thiophtalid C_8H_6SO. Mit Vitriolöl entsteht o-Cyanbenzylmerkaptan (Thiophtalimidin).

Nitrotoluylsäure $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. ***4-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 6-Säure, beim Erwärmen von o-Toluylsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf 100° (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1957). Man krystallisirt das Säuregemenge wiederholt aus schwachem Weingeist (von 5—10 %) um, wobei sich zunächst 4-Säure ausscheidet. Die leichter lösliche Säure bindet man an Kalk und krystallisirt das Calciumsalz um. Entsteht, neben der 5 Säure bei der Oxydation von 4-Nitro-1,2-Xylol (JACOBSEN, *B.* 17, 162). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 179°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spiefsige Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

b. ***5-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 4-Säure, bei 48stündigem Kochen von 25 g 4-Nitro-1,2-Xylol mit 500 ccm Wasser und 250 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (JACOBSEN, *B.* 17, 162). Man bindet die gebildeten Säuren an Baryt und trennt die Baryumsalze durch mechanisches Auslesen. — Sehr lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Grofse, durchsichtige, flache Prismen. Leicht löslich in Wasser.

c. ***6-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Siehe die 4-Säure (JACOBSEN, WIERSS). — Ziemlich lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 145° (vgl. FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 250). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. In heifsem Wasser oder Alkohol (von 5—10 %) leichter löslich als die 4-Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Salze der 4-Säure.

4,6-Dinitrotoluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von 4- oder 6-Nitrotoluylsäure in einem Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und rauchender Salpetersäure (JACOBSEN, WIERSS). — Sehr lange, spröde Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 206°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. Wird von verdünnter HNO_3 bei 170° zu 3,5-Dinitrophtalsäure oxydirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (RACINE, *A.* 239, 77).

Methylester $C_9H_8N_2O_6 = C_8H_5N_2O_6.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73 bis 74° (RACINE).

Chlornitrotoluylsäure $C_8H_6ClNO_4 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2H$. a. ***5-Chlor-3-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus 5-Chlor-3-Nitro-2-Toluidin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 297). — Glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Nitril $C_8H_5ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).CN$. *B.* Siehe die Säure (CLAUS, STAPELBERG). — Goldgelbe, glasglänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°.

b. ***5-Chlor-4-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben 5-Chlor-6-Nitro-2-Toluylsäure, beim Behandeln von 5-Chlor-2-Toluylsäure mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) bei 110—120° (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 299). Man giefst in Wasser. Beim Stehen scheidet sich allmählich die 6-Nitrosäure ziemlich rein aus. Das Nitril entsteht aus 5-Chlor-4-Nitro-2-Toluidin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, STAPELBERG). — Grofse, glasglänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°. Sehr leicht löslich in Alkohol und

Aether. — K.Ā + $^1/_2 H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Mg.$Ā_2$ + $4H_2O$. Fünfkantige Säulen. Schwerer löslich in Wasser als das Salz der entsprechenden 6-Nitrosäure.

Nitril $C_8H_5ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).CN$. *B.* Siehe die Säure (Claus, Stapelberg). — Dicke, glasglänzende Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 86°.

c. ***5-Chlor-6-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Siehe 5-Chlor-4-Nitrotoluylsäure (Claus, Stapelberg, *A.* 274, 300). — Glasglänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. — K.$C_8H_5ClNO_4$ + H_2O. Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser. — Mg.$Ā_2$ + $5H_2O$. Glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

5-Chlor-4,6-Dinitrotoluylsäure $C_8H_5ClN_2O_6 = CH_3.C_6HCl(NO_2)_2.CO_2H$. Bei längerem Kochen von 5-Chlor-2-Toluylsäure oder von 5-Chlor-4-Nitro- oder 6-Nitro-2-Toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure (Claus, Stapelberg, *A.* 274, 300). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromnitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. a. ***5-Brom-3-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Aus dem Amid (s. d.), bei 8—10stündigem Erhitzen mit konc. HCl auf 230—250° (Claus, Beck, *A.* 269, 212). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 226°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Amid $C_8H_7BrN_2O_3 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2)CO.NH_2$ *B.* Beim Kochen des Nitrils mit H_2SO_4 (von 50%) (Claus, Beck, *A.* 269, 213). — Glasglänzende Nadeln. Schmelz-p.: 235°.

Nitril $C_8H_5BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CN$. *B.* Aus 5-Brom-3-Nitro-2-Toluidin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (Claus, Beck). — Glasglänzende, breite, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***5-Brom-4-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Beim Eintragen von 5-Brom-o-Toluylsäure in 6—8 Thle. auf 50° erwärmte HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (Claus, Beck, *A.* 269, 207). Beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil der 5-Brom-4-Nitrotoluylsäure aus, im Filtrat befindet sich daneben 5-Brom-6-Nitro-o-Toluylsäure. — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Na.$C_8H_5BrNO_4$ + $4H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. — K.Ā + H_2O. Seideglänzende Nadeln. — Mg.$Ā_2$ + $7H_2O$. Glasglänzende Nadeln. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Lange Nadeln.

c. ***5-Brom-6-Nitro-o-Toluylsäure.*** *B.* Siehe 5-Brom-4-Nitro-2-Toluylsäure (Claus, Beck, *A.* 269, 208). Man trennt die beiden Säuren durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Magnesiumsalze. — Kleine Nädelchen. Schmelzp.: 220°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Das Magnesiumsalz ist in Wasser äufserst leicht löslich. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Warzen.

Aminotoluylsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. Durch Behandeln von 4- oder 6-Nitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure erhält man 4- oder 6-Aminotoluylsäure (Jacobsen, Wierss, *B.* 16, 1959).

a. ***4-Aminotoluylsäure.*** Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in heifsem Alkohol.

b. ***5-Aminotoluylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro o-Toluylsäure mit Sn und HCl (Jacobsen, *B.* 17, 164). Beim Erhitzen von p-Nitrophtalid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 205° (Hönig, *B.* 18, 3449). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (H.). Sublimirt in Nadeln (H.). (Nach Jacobsen soll die Säure gegen 165°, unter Zersetzung, schmelzen und bei längerem Erhitzen auf 200° in CO_2 und m-Toluidin zerfallen.)

c. ***6-Aminotoluylsäure.*** Kleine, glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 191°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

d. ***1¹-Aminotoluylsäure*** $NH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **Nitril (o-Cyanbenzylamin)** $C_8H_8N_2 = NH_2.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Bei zweistündigem Digeriren von 1 Thl. o-Cyanbenzylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4.CN$ mit 4 Thln. rauchender Salzsäure (Gabriel, *B.* 20, 2231). Entsteht, neben Di-o-Cyandibenzylamin, beim Stehen einer Lösung von o-Cyanbenzylchlorid in alkoholischem Ammoniak (Day, Gabriel, *B.* 23, 2488). — Krystallinisch. Nicht flüchtig. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zieht CO_2 an. Wird von salpetriger Säure in Phtalimidin übergeführt. $C_8H_8N_2 + HNO_2 = C_8H_7NO + N_2 + H_2O$. — $C_8H_8N_2.HCl$ + H_2O. Glänzende Nadeln. — Pikrat $C_8H_8N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber krystallinischer Niederschlag.

Di-o-Cyandibenzylamin $C_{16}H_{13}N_3 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2.NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, neben o-Cyanbenzylaminhydrochlorid, bei einwöchentlichem Stehen einer Lösung von (12 g) o-Cyanbenzylchlorid in (110 ccm) alkoholischem Ammoniak (von 10%) (Day, Gabriel, *B.* 23, 2488). Man saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und zersetzt die

wässerige Lösung durch Natronlauge. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 125°. — $C_{16}H_{13}N_3.HCl$. Nadeln. — $(C_{16}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlich gelbes Krystallpulver. Schwer löslich. — Das Pikrat schmilzt gegen 195°.

o-Thiontoluylsäureamid $C_8H_9NS = CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Aus o-Toluylsäurenitril und $(NH_4)_2S$ (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 786). — Schmelzp.: 88°.

(μ) o-Tolylthiazolin $C_{10}H_{11}NS = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Thio-o-Toluylsäureamid und siedendem Aethylenbromid (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 784). Aus o-Toluylsäure-2-Bromäthylamid und (1 Mol.) P_2S_5 bei 150° (SALOMON, *B.* 26, 1329). — Oel. Siedepunkt: 281—282°; 200—203° bei 90 mm. — $(C_{10}H_{11}NS.HCl)_2.PlCl_4$. Schmilzt bei 199° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{11}NS.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 131—132°.

(μ-) o-Tolylpenthiazolin $C_{11}H_{13}NS = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{N.CH_2}_{S.CH_2}\rangle CH_2$. Beim Kochen von 10 g o-Thiontoluylsäureamid mit 100 g 1,3-Chlorbrompropan (PINKUS, *B.* 26, 1081). — Oel.

β-Methyl-μ o-Tolylthiazolin $C_{11}H_{13}NS = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{N.CH_2}_{S.\dot{C}H.CH_3}$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 150° von 5 g p-Toluylsäure-2-Brompropylamid mit 4,4 g P_2S_5 (SALOMON, *B.* 26, 1328). — Oel. Siedep.: 284—295°. — Pikrat $C_{11}H_{13}NS.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 135—136°.

6-Sulfo-o-Toluylsäure $C_8H_8SO_5 = CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *B.* Bei 2—3 stündigem Erhitzen von 1 Thl. o-Toluylsäure mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160° (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1959). — Langfaserige, krystallinische Masse. Aeufserst leicht löslich in reinem Wasser, weniger leicht in verdünnter H_2SO_4. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 6-Oxy-o-Toluylsäure. — Das Baryumsalz bildet feine, mikroskopische Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

4, 6-Disulfotoluylsäure $C_8H_8S_2O_8 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von o-Toluylsäure mit (4 Thln.) krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 170° (JACOBSEN, WIERSS). — Mikroskopische Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Kresorsellinsäure $C_8H_8O_4$. — Das in Wasser sehr leicht lösliche Baryumsalz ist amorph.

Sulfamidtoluylsäure $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_2.NH_2$. a. ***4-Sulfamidtoluylsäure*** (CH_3 = 1). *B.* Entsteht, neben der 5-Säure, beim Versetzen einer Lösung von 20 g o-Xylolsulfamid $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ in 1 l Wasser und 10 g KHO, mit einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 3 l Wasser (JACOBSEN, *B.* 14, 39). Die aus der koncentrirten Lösung durch HCl gefällten Säuren werden durch Darstellung von Kaliumsalzen getrennt. Es scheidet sich zunächst das Kaliumsalz der 5-Säure aus. — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 243°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast gar nicht in $CHCl_3$. In heifsem Wasser erheblich weniger löslich als die p-Säure. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180°, o-Toluylsäure. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in 4-Oxy-o-Toluylsäure über. — Das Kupfersalz bildet hellblaue, sechsseitige Tafeln. — Das Silbersalz bildet kleine, warzenförmig vereinigte Prismen.

b. ***5-Sulfamidtoluylsäure*** (CH_3 = 1). *B.* Siehe 4-Sulfamidtoluylsäure. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 217° (JACOBSON). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt, mit Salzsäure bei 180°, in o-Toluylsäure, NH_3 und H_2SO_4. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, 5-Oxy-o-Toluylsäure. — $K.C_8H_8NSO_4$. Grofse, rhomboëderartige, glasglänzende Krystalle. — Das Silbersalz krystallisirt in langen Nadeln und löst sich leicht in heifsem Wasser.

o-Tolursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Tritt im Harne auf, nach dem Einnehmen von o-Toluylsäure; aus o-Toluylsäurechlorid, Glycin und Natronlauge (GLEDITSCH, MÖLLER, *A.* 250, 378). — Krystalle. Schmelzp.: 162,5°.

3. ***(m-) 3-Toluylsäure*** $m\text{-}CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Brom-m-Toluylsäure mit Natriumamalgam (AHRENS, *Z.* 1869, 106; RICHTER, *B.* 5, 424). Bei der Oxydation von (rohem) m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 419; *B.* 4, 410). Beim Erhitzen von uvitinsaurem Calcium $CH_3.C_6H_3(CO_2)_2Ca$ mit ½ Thl. Kalkhydrat (BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 255). m-Toluylsäurenitril entsteht beim Erhitzen von m-Tolylsenföl $m\text{-}CH_3.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver auf 200—230° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 720). — *D.* Reines m-Xylol wird mit verdünnter Salpetersäure, im Rohr, auf 130—150° erhitzt (BRÜCKNER, *B.* 9, 406). Man kocht m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure (2 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 3 Vol. Wasser) (REUTER, *B.* 17, 2028). Man erhitzt 6-Sulfamid-m-Toluylsäure mit koncentrirter Salzsäure auf 230° (JACOBSEN, *B.* 14, 2349). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 110,5° (JACOBSEN). Siedep.: 263° (J.).

Spec. Gew. = 1,0543 bei 111,6°/4°; Mol.-Berechnungsvermögen = 62,01 (EYKMAN, *R.* 12, 178). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 270. Mol.-Verbrennungswärme = 929,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 134). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. In Wasser viel leichter löslich als p- oder o-Toluylsäure. Löslich bei 15° in 1170 Thln. und bei 100° in 60 Thln. Wasser (J.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3 H_2O$. Flache Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,17 Thle. und bei 100° 8,2 Thle. des wasserhaltigen Salzes (JACOBSEN). — $Ba.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ag.\bar{A}$ (WEITH, LANDOLT).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 224,5—226,5° bei 710 mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300).

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Siedep.: 218° bei 724 mm (ADOR, RILLIET).

m-Tolhydroxamsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).OH$. *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid, $NH_3O.HCl$ und Soda (LOSSEN, *A.* 281, 174). Man löst das Rohprodukt (1 Thl.) in 3 Thle. Alkohol und fällt, durch Wasser, Ditolhydroxamsäure. Das Filtrat davon wird verdunstet und, durch Ligroïn, dem Rückstande m-Toluylsäure entzogen. — Glänzende, trimetrische (HECHT, *A.* 281, 175) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°.

Aethyl-m-Tolhydroxamsäure $C_{20}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).OC_2H_5$. *B.* Beim Zersetzen von Ditolhydroxamsäureäthyläther durch Kalilauge (LOSSEN, *A.* 281, 208). — Dickflüssig.

Ditolhydroxamsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = CH_3.C_6H_4.C(N.O.C_8H_7O).OH$. Monokline (HECHT, *A.* 281, 222) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 95,5° (LOSSEN, *A.* 281, 222).

Aethyläther $C_{18}H_{19}NO_3 = C_7H_7.C(N.O.C_8H_7O).OC_2H_5$. *B.* Aus ditolhydroxamsaurem Silber und C_2H_5J: aus Aethyltolhydroxamsäure und m-Toluylsäurechlorid (L., *A.* 281, 244). — Oel. Spec. Gew. = 1,1160 bei 17,5°.

m-Toluylsäure-Nitril $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.CN$. *B.* Aus m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 841). — Flüssig. Siedep.: 208—210° (B., SCH.); 212—214° (BILTZ, *B.* 25, 2539).

Dihydrojodid (Tolylamidjodid) $C_8H_9J_2N = CH_3.C_6H_4.CN.2HJ = CH_3.C_6H_4.CJ_2.NH_2$. *B.* Beim Schütteln von m-Tolunitril mit konc. HJ (BILTZ, *B.* 25, 2540).

Chlortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$. a. ***6-Chlortoluylsäure*** ($CH_3 = 1$). *B.* Aus 6-Nitro-m-Toluylsäure durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 182). Bei der Oxydation von Chlor-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (VOLLRATH, *A.* 144, 266; JACOBSEN, *B.* 18, 1761). — Schmelzp.: 209—210° (kor.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Methyl-6-Oxybenzoësäure ($CO_2H = 3$).

Salze: VOLLRATH. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$.

Aethylester $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_8H_6ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 260—265° (VOLLRATH).

b. ***4-Chlortoluylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 3-Acetyl-4-Chlortoluol (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 27). — Nadeln. Schmelzp.: 167°.

c. ***1^1-Chlor-m-Toluylsäure*** $CH_2Cl.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit konc. Salzsäure (REINGLASS, *B.* 24, 2418). — Feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_8H_8ClNO = CH_2Cl.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Bei 15stündigem Stehen des Nitrils (1 Thl.) mit (5 Thln.) Vitriolöl (REINGLASS, *B.* 24, 2417). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Nitril (m-Cyanbenzylchlorid) $C_8H_6ClN = CH_2Cl.C_6H_4.CN$. *B.* Man leitet in m-Toluylsäurenitril bei 150° Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 30% beträgt (REINGLASS, *B.* 24, 2416). — Blättchen oder Prismen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 67°. Siedepunkt: 258—260°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Benzyläther-m-Dicarbonsäure $O(CH_2.C_6H_4.CO_2H)_2$. Durch Kochen mit einer Lösung von $Cu(NO_3)_2$ oder $AgNO_3$ wird m-Cyanbenzaldehyd erzeugt.

Dichlortoluylsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. a. ***4,6-Dichlortoluylsäure.*** *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 150° von 1 Thl. 4,6-Dichlor-m-Xylol mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] 41, 557). — Glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln und Säulen.

Dieselbe (?) ***Säure*** entsteht bei der Oxydation von rohem Dichlorxylol (Siedep.: 222°) mit Chromsäuregemisch (HOLLEMANN, *A.* 144, 269). Der Zusammenhang dieser Säure mit m-Toluylsäure ist noch nicht nachgewiesen. — Schmelzp.: 160—161°. Sehr

schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

b. ***1¹,1¹-Dichlor-m-Toluylsäure*** $CHCl_2.C_6H_4.CO_2H$.

Nitril (**m-Cyanbenzalchlorid**) $C_8H_5Cl_2N = CHCl_2.C_6H_4.CN$. *B.* Man leitet in m-Toluylsäurenitril bei 150° Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 60% beträgt (Reinglass, *B.* 24, 2416). — Flüssig. Siedet, unter Zersetzung, bei 272—275°.

Bromtoluylsäure $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$. a. ***4-Bromtoluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben der 6-Säure, beim Stehenlassen einer Lösung von m-Toluylsäure in überschüssigem Brom (Jacobsen, *B.* 14, 2351). Beim Erhitzen von 4-Bromisocymol mit verdünnter HNO_3, im Rohr, auf 130—135° (Kelbe, Czarnomski, *A.* 235, 295). Beim Erhitzen von 4-Brom-2-Nitrotoluol mit Alkohol und KCN auf 220° und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali (Richter, *B.* 5, 425). Bei der Oxydation von 3-Acetyl-4-Bromtoluol $CH_3.CO.C_6H_3Br.CH_3$ mit $KMnO_4$ (Claus, *J. pr.* [2] 46, 21). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 152—153° (K., Cz.). Schwer löslich in kaltem Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 4-Oxytoluylsäure. Geht, durch Oxydation, in 4-Bromisophtalsäure über. — Das Calciumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, kann aber doch in ziemlich langen Nadeln krystallisirt erhalten werden (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln (Claus).

b. ***6-Bromtoluylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Brom-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (Fittig, Ahrens, Mattheides, *A.* 147, 32; Jacobsen, *B.* 14, 2352). Entsteht, neben der 4-Säure, beim Eintragen von m-Toluylsäure in Brom (Jacobsen). Bei der Oxydation von 6-Brom-m-Isocymol mit verdünnter Salpetersäure (Kelbe, *B.* 15, 41). Aus 6-Nitro-m-Toluylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (Remsen, Kuhara, *Am.* 3, 431). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 209° (Jacobsen). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in m-Toluylsäure über (Ahrens, *Z.* 1869, 106; Böttinger, Ramsay, *A.* 168, 258). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 6-Oxy-m-Toluylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, in Wasser viel schwerer löslich als das Calciumsalz der Bromtoluylsäure aus Brom-p-Xylol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_8H_6BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Erstarrt bei —5° krystallinisch. Siedep.: 270—275° (F., A., M.).

c. ***Brom-m-(?)Toluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben 6-Brom-m-Toluylsäure, bei der Oxydation von rohem Bromxylol (Siedep.: 200—208°) mit Chromsäure (Ahrens, *Z.* 1869, 106). — Schmelzp.: 185—190°. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Kleine Nadeln, in Wasser viel löslicher als das Salz der p-Brom-m-Toluylsäure.

Dibromtoluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von (rohem) Dibromxylol mit Chromsäuregemisch (Fittig, Ahrens, Mattheides, *A.* 147, 36). — Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich.

6-Jod-m-Toluylsäure ($CH_3 = 1$) $C_8H_7JO_2 = CH_3.C_6H_3J.CO_2H$. *B.* Bei 36-stündigem Kochen von 4-Jod-1,3-Xylol mit 350 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) und 700 g Wasser (Grahl, *B.* 28, 87; Hammerich, *B.* 23, 1635). — Schmelzp.: 214—215°. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Chlorid $C_8H_7JO_2.Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 6-Jodtoluylsäure in $CHCl_3$ (Grahl). — Amorph.

Nitrotoluylsäure $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. ***4-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben wenig der 2-Nitrotoluylsäure, beim Eintragen von m-Toluylsäure in rauchende Salpetersäure (Jacobsen, *B.* 14, 2353). Man bindet die gebildeten Säuren an Baryt und erhält zunächst das Salz der 2-Säure. — Monokline (?) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rechtwinkelige Tafeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flache Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

b. ***2-Nitrotoluylsäure.*** *B.* und *D.* Siehe die 4-Säure. — Gleicht der 4-Säure. Schmelzp.: 182°. — Das Baryumsalz bildet kleine, flache Nadeln. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich und schwer löslich in heifsem Wasser.

c. ***6-Nitrotoluolsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von (20 g) (rohem) Nitroxylol mit Chromsäuregemisch (40 g $K_2Cr_2O_7$, 55 g H_2SO_4 mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt) (Beilstein, Kreusler, *A.* 144, 168). — Krystallpulver. Schmelzp.: 211°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2$

+ $7H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbe Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_6NO_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 55° (B., K.).

Amid $C_8H_8N_2O_3 = C_8H_6(NO_2)O.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 151° (B., K.).

Nitril $C_8H_6(NO_2)N$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 80° (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Geht, beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium, über in eine bei 90° schmelzende Verbindung $C_8H_{10}N_2O$, isomer mit Aminotoluylsäureamid.

Dieselbe (?) ***Nitrotoluylsäure*** entsteht beim Kochen von Nitro-m-Isocymol mit verdünnter HNO_3 (Kelbe, *A.* 221, 161). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

d. ***5-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von 5-Nitro-1,3-Xylol mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade (Thöl, *B.* 18, 360). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich reichlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen. Löslich in 325 Thln. kalten Wassers.

Bromnitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Bromtoluylsäure (aus Bromxylol) mit rauchender Salpetersäure (Fittig, Ahrens, Mattheides, *A.* 147, 34). — Krystalle. Schmelzp.: 175—176°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Aminotoluylsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. ***4-Aminosäure (Methylanthranilsäure).*** *B.* Beim Behandeln von 4-Nitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure (Jacobsen, *B.* 14, 2354). Beim Kochen von p-Methylisatosäure (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure (Panaotovic, *J. pr.* [2] 33, 62). — Lange, dünne Blätter. Schmelzpunkt: 172°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt, mit salpetriger Säure, 4-Oxy-m-Toluylsäure. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 26° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Aether.

Methylester $C_9H_{11}NO_2 = C_8H_8NO_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Methylanthranilcarbonsäure (s. u.) mit Holzgeist auf 180° (Panaotovic, *J. pr.* [2] 33, 69). — Lange, rhombische Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Wasser.

Amid $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Methylanthranilcarbonsäure mit wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,895) (Panaotovic, *J. pr.* [2] 33, 66). — Monokline Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Anilid $C_{14}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. p-Methylanthranilcarbonsäure mit 2 Thln. Anilin (Panaotovic, *J. pr.* [2] 33, 67). — Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroïn und Benzol, leicht in $CHCl_3$.

Acetylmethylanthranilsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Py 2,3-Bz 3-Trimethylchinolin mit $KMnO_4$, in neutraler Lösung (Miller, Ohler, *B.* 24, 1910). — Asbestartige Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 193 bis 194°.

p-Methylanthranilcarbonsäure (p-Methylisatosäure) $C_9H_7NO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{N.CO_2H}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 21 g CrO_3, gelöst in 60 g Eisessig, in eine Lösung von 10 g p-Methylisatin $C_9H_7NO_2$ in 60 g Eisessig (Panaotovic, *J. pr* [2] 33, 58). Man lässt 12 Stunden in Eiswasser stehen, erwärmt dann 2 Stunden lang auf 40°, dann auf 70° und giefst die Masse in schwefelsäurehaltiges Wasser. — Blassgelbe Blätter (aus absolutem Alkohol). Zersetzt sich bei 245° und schmilzt, unter Entwickelung von CO_2, oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Aceton. Wird durch verdünnte Säuren nicht verändert, zerfällt aber, beim Kochen mit konc. HCl, in CO_2 und Aminotoluylsäure. Beim Erwärmen mit NH_3 entsteht Aminotoluylsäureamid. Mit Phenylhydrazin erhält man das Derivat $NH_2.C_7H_6.CO.N_2H_2.C_6H_5$. Beim Erhitzen mit Holzgeist auf 180° wird Aminotoluylsäuremethylester gebildet.

b. ***2-Aminotoluylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure (Jacobsen, *B.* 14, 2354). — Kleine, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 132°. In heifsem Wasser leichter löslich als die 4-Säure.

Acetylderivat $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Py 2-Bz 1-Dimethylchinolin durch $KMnO_4$, in neutraler Lösung (Miller, Meyer, *B.* 24,

1909). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 193—194°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2$. Glänzende Blättchen. — Ag.Ā. Nadeln.

c. ***6-Aminotoluylsäure.*** *B.* Aus 6-Nitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure (Beilstein, Kreusler, *A.* 144, 177). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_9NO_2.HCl$. — $C_8H_9NO_2.HNO_3$. — $(C_8H_9NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Amid $C_8H_{10}N_2O + H_2O = C_8H_6(NH_2)O.NH_2 + H_2O$. *D.* Aus 6-Nitrotoluylsäureamid und wässerigem Schwefelammonium. — Krystalle. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115° (B., K.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem.

Benzaminotoluylsäure $C_{15}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Benzoylisocymidid $(C_3H_7).C_6H_3(CH_3).NH(C_7H_5O)$ (Schmelzp.: 165°) mit verdünnter HNO_3 (Kelbe, Warth, *A.* 221, 169). — Gelbliche, kleine Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter 100°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heifsem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn.

d. ***1[1]-Aminotoluylsäure (m-Benzylamincarbonsäure)*** $C_8H_9NO_2 = NH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 200° von (2 g) m-Cyanbenzylphtalimid mit (10 ccm) konc. Salzsäure (Reinglass, *B.* 24, 2419). Aus m-Carboxybenzylphtalamidsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ und konc. Salzsäure bei 200° (Reinglass). — Schüppchen (aus Wasser). Schmelzp.: 215—218°. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ockergelber, krystallinischer Niederschlag.

Nitro-o-Aminotoluylsäure $CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CO_2H$. **Nitromethylanthranilcarbonsäure** $C_9H_6N_2O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)\langle{}^{CO}_{N.CO_2H}$. *B.* Beim Auflösen von Methylanthranilcarbonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (Panaotovic, *J. pr.* [2] 33, 60). — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

Sulfotoluylsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_3H$. Beim Erhitzen von m-Toluylsäure mit (4 Thln.) $H_2S_2O_7$ auf 160—180° entstehen zwei Sulfonsäuren, die in Wasser äufserst löslich sind und auch sehr lösliche Salze bilden. Eine Trennung der Säuren gelang nicht (Jacobsen, *B.* 14, 2355). Aus dem rohen Gemisch der beiden Sulfonsäuren krystallisirt, auf Zusatz von nicht zu wenig Wasser, die 6-Sulfonsäure in rhombischen Tafeln. Sie liefert, beim Schmelzen mit Kali, 6-Oxytoluylsäure. Die andere Sulfonsäure ist die 5-Sulfonsäure und liefert, beim Schmelzen mit Kali, 5-Oxytoluylsäure.

Sulfamidtoluylsäure $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. a. ***6-Sulfamid-3-Toluylsäure*** ($CH_3 = 1$). *B.* Bei der Oxydation von 1,3-Xylol-4-Sulfonsäureamid $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (Iles, Remsen, *Am.* 1, 41; Jacobsen, *B.* 11, 895). Schneller erfolgt die Oxydation des Sulfamids durch Chamäleonlösung, doch ist hierbei ein Ueberschuss zu vermeiden, da sonst Bildung von Sulfamidisophtalsäure $(SO_2.NH_2)C_6H_3(CO_2H)_2$ eintritt (Jacobsen). — *D.* In ein kaltes Gemisch von 141 g $K_2Cr_2O_7$ und 213 g H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) trägt man 22 g 1,3-4-Xylolsulfonsäureamid ein und erhält das Gemenge 1 Stunde lang im Sieden (Coale, Remsen, *Am.* 3, 205). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 254° (kor.) (Jacobsen). 100 Thle. Wasser von 15° lösen nicht ganz 2 Thle. Säure. In Alkohol und namentlich in Aether ziemlich schwer löslich. Unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in 6-Oxy-m-Toluylsäure über. Das Kaliumsalz liefert, beim Schmelzen mit Natriumformiat, Xylidinsäure. Die freie Sulfamidtoluylsäure wird von $KMnO_4$ zu 4-Sulfoisophtalsäure oxydirt, während in Gegenwart von Kali Oxydation zu Sulfamidisophtalsäure erfolgt. Wird von konc. HCl bei 150° völlig zerlegt, aber ohne Abscheidung von m-Toluylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser (I., R.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich (J.). Hält nach Iles und Remsen $5H_2O$. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln (I., R.).

b. ***2-Sulfamidtoluylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 1,3-Xylol-2-Sulfonsäureamid mit Chromsäuregemisch (Jacobsen, *B.* 11, 901). — Schmelzp.: 202—203°. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in 2-Oxy-m-Toluylsäure über. Von Chamäleonlösung wird die Sulfamidtoluylsäure in eine Sulfamidisophtalsäure $C_6H_3(SO_2NH_2)(CO_2H)_2$ übergeführt.

m-Tolursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Tritt in Harne auf, nach dem Einnehmen von m-Toluylsäure; aus m-Toluylsäurechlorid, Glycin und Natronlauge; m-Xylol, Hunden eingegeben, tritt im Harne als m-Tolursäure auf (Gleditsch, Möller, *A.* 250, 378). — Dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

4. ***p-Toluylsäure*** $CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Xylol (Beilstein, Yssel, *A.* 137, 302), Cymol (Noad, *A.* 63, 289), Terpentinöl und überhaupt von Terpinen (Hirzel, *Z.* 1866, 205) mit verdünnter Salpetersäure. Aus p-Bromtoluol mit Kohlensäure und Natrium (Kekulé, *A.* 137, 184). Beim Behandeln von Bromtoluol mit Chlorameisenester und Natriumamalgam entsteht p-Toluylsäureester (Würtz, *A. Spl.* 7, 126). Beim Erhitzen von Toluylsenföl $CH_3.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver entsteht p-Toluylsäurenitril (Weith, *B.* 6, 421). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von p-Trikresylphosphat $PO_4(C_6H_4.CH_3)_3$ mit KCN (Heim, *B.* 16, 1775) und beim Ueberleiten von p-Formyltoluid $CHO.NH.C_6H_4.CH_3$ über erhitzten Zinkstaub (Gasiorowski, Merz, *B.* 18, 1006). Wahrscheinlich bildet es sich auch bei der Destillation von p-Formyltoluid mit starker Salzsäure (Hofmann, *A.* 142, 126). Bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Toluol und Chlorkohlenoxyd entsteht p-Toluylsäurechlorid (Ador, Crafts, *B.* 10, 2176). p-Toluylsäureamid entsteht beim allmählichen Eintragen von 12 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 g Toluol, 30 g CS_2 und 10 g $NH_2.COCl$ (Gattermann, Schmidt, *A.* 244, 51). Aus (40 g) Toluol mit (80 g) Chlorzink, (80 g) Eisessig und (40 g) $POCl_3$ bei 110° und Behandeln des Produktes mit verd. Natronlauge (Frey, Horowitz, *J. pr.* [2] 43, 114). — *D.* Man kocht anhaltend p-Xylol oder Cymol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38 und 4 Vol. Wasser), zieht die gebildete Säure mit Natron aus und befreit sie von einem Gehalt an Nitrosäure durch Kochen mit Zinn und Salzsäure. Man löst nun die Säure in Aether, wobei beigemengte Terephtalsäure zurückbleibt, und destillirt sie endlich mit Wasserdämpfen über (Kekulé, Dittmar, *A.* 162, 339; Brückner, *A.* 205, 113). — Man schmilzt p-toluyl-o-benzoësaures Natrium mit 5—6 Thln. Kali (Friedel, Crafts, *Bl.* 35, 508). $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + 2KOH = CH_3.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5.CO_2K + H_2O$. — Man löst in einem 5 l fassenden Kolben 190 g Kupfersulfat in 1 l Wasser, erwärmt auf 90° und giebt, in kleinen Portionen, 210 g KCN (von 96 %) hinzu. Darauf löst man 80 g p-Toluidin in 750 g Wasser und 155 g konc. Salzsäure, fügt 55 g $NaNO_2$ (gelöst in 300 g H_2O) hinzu und gieſst die Lösung allmählich in die Kupfercyanürcyankaliumlösung. Das gebildete p-Toluylsäurenitril destillirt man im Dampfstrom über und erhitzt dasselbe ½ — 1 Stunde lang mit (10 Thln.) Schwefelsäure (3 Vol. Vitriolöl, 2 Vol. H_2O) (Herb, *A.* 258, 9). — Nadeln. Schmelzp.: 176 bis 177° (Beilstein, Yssel); 180° (Fischli, *B.* 12, 615). Siedep.: 264° (Cannizzaro, *A.* 124, 254); 274 — 275° (kor.) (Fischli). Mol.-Verbrennungswärme = 927,4 Cal. (Stohmann, Kleber, Langbein, *J. pr.* [2] 40, 134). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 270. Löst sich reichlich in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Geht, bei der Oxydation mit Chromsäure, in Terephtalsäure über (Beilstein, Yssel). — $K.\bar{A}$. (B., Y.). — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (B., Y.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (B., Y). — $Ba.\bar{A}_2$ (Noad). Krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen Nädelchen (Buchka, Irish, *B.* 20, 1764). — $Cu.\bar{A}_2$ (N.). — $Ag.\bar{A}$ (N.).

Methylester $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O_2.CH_3$. Intensiv riechende Krystalle. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 217° (Fischli).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 228° (Noad).

2-Aminoäthylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_8H_7O_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Wie bei dem isomeren o-Toluylsäureester (Salomon, *B.* 26, 1325). — $C_{10}H_{13}NO_2.HBr$. Tafeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 167°. — Pikrat $C_{10}H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 179 bis 180°.

2-Aminopropylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_8H_7O_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ (Salomon). — $(C_{11}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. — Pikrat $C_{11}H_{15}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 185—186°.

Phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von o-Toluylsalicylsäureanhydrid (Kraut, *J.* 1858, 406). — Blättchen. Schmelzp.: 71—72°.

Eugenolester $C_{18}H_{18}O_3 = C_8H_7O_2.C_9H_8OCH_3$. Nadeln (Cahours, *A.* 108, 323).

Ditoluylweinsäure $C_{20}H_{18}O_8 = \begin{matrix} C_8H_7O_2.CH.CO_2H \\ C_8H_7O_2.CH.CO_2H \end{matrix}$. **Dimethylester** $C_{22}H_{22}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87° (Freundler, *A. ch.* [7] 3, 479). Für die Lösung in absol. Alkohol, c = 0,866, t = 16°, ist $[\alpha]_D = -108,7°$.

Diäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 92 bis 93° (Freundler). Für die Lösung in absol. Alkohol, c = 0,8694, t = 16°, ist $[\alpha]_D = -89,1°$.

Toluylsäurechlorid $C_8H_7O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 214 — 216°; spec. Gew. = 1,175 (Cahours, *A.* 108, 316). Siepep.: 224—226° bei 720 mm (Ador, Rilliet, *B.* 12, 2298).

Amid $C_8H_9NO = C_8H_7O.NH_2$. Sehr feine Nadeln oder groſse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151° (Fischli, *B.* 12, 615); 156° (Gattermann, Schmidt, *A.* 244, 51); 158—159°

(HOLLEMAN, *R.* 6, 78). Wenig löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in heifsem Wasser und Alkohol (SPICA, *B.* 9, 82; vgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489).

Methylamid $C_9H_{11}NO = C_8H_7O.NH.CH_3$. *B.* Aus Methylcarbamidsäurechlorid, Toluol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 51). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 143°; 161° (GLOCK *B.* 21, 2651).

Aethylamid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_7O.NH.C_2H_5$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 90° (GATTERMANN, SCHMIDT).

2-Bromäthylamid $C_{10}H_{12}BrNO = C_8H_7O.NH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Wie bei der isomeren o-Toluylsäureverbindung (SALOMON, *B.* 26, 1325). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 128—129°.

μ-p-Tolyloxazolin $C_{10}H_{11}NO = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{O.CH_2}_{N.CH_2}$. *B.* Beim Kochen von Toluylsäure-2-Bromäthylamid mit (1 Mol.) Natronlauge (SALOMON, *B.* 26, 1325). — Nadeln. Schmelzp.: 66°; Siedep.: 264—265°. — $(C_{10}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nädelchen. Schmilzt bei 185—186° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 187—188°.

Toluylsäure-2-Chlorpropylamid $C_{11}H_{14}ClNO = C_8H_7O.NH.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Abdampfen von β-Methyl-μp-Tolyloxazolin (s. u.) mit überschüssiger rauchender HCl (SALOMON, *B.* 26, 1327). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77—78°.

2-Brompropylamid $C_{11}H_{14}BrNO = C_8H_7O.NH.CH_2.CHBr.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74° (SALOMON).

β-Methyl-μp-Tolyloxazolin $C_{11}H_{13}NO = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{O.CH.CH_3}_{N.CH_2}$. Flüssig. Siedepunkt: 264—265° (SALOMON). — $(C_{11}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. Schmilzt bei 183—184° unter Zersetzung. — $C_{11}H_{13}NO.HBr$. Schmelzp.: 157—158°. — Pikrat $C_{11}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 182—183°.

Anilid $C_{14}H_{13}NO = C_8H_7O.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus p-Phenyltolylketoxim $C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.CH_3$ durch Einwirkung von Vitriolöl, von einem mit HCl-Gas gesättigten Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid, oder mit PCl_5 (und dann mit Wasser) (WEGERHOFF, *A.* 252, 12). Aus Phenylcarbonimid und Toluol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 306). — Sehr feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 139° (FISCHLI, *B.* 12, 615); 140—141° (BRÜCKNER, *A.* 205, 132); 145° (L.). Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Eisessig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Terephtalsäure oxydirt.

o-Nitranilid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_4(NO_2)$. *D.* Aus p-Toluylsäurechlorid und o-Nitranilin (BRÜCKNER, *A.* 205, 118). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 110°. Unlöslich in Wasser (HÜBNER, *A* 210, 328).

Methylanilid $C_{15}H_{15}NO = CH_3.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus $CH_3.N(C_6H_5).COCl$, Toluol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2114). — Ziemlich grofse, monokline (JENSSEN, *B.* 24, 2114) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Diphenyltoluylamid $C_{20}H_{17}NO = C_8H_7O.N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in eine warme Lösung von $N(C_6H_5)_2.COCl$ in Toluol (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2118). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—155°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwer in heifsem Aether, unlöslich in Ligroïn.

p-Toluid $C_{15}H_{15}NO = C_8H_7O.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Di-p-Tolylketoxim mit Vitriolöl auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2747). – Centimeterlange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 311); 160° (G.).

m-Nitro-p-Toluid $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *D.* Aus 3-Nitro-p-Toluidin und p-Toluylsäurechlorid (HÜBNER, *A.* 210, 331). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Unlöslich in Wasser.

o-Nitrobenzylamid $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—142° (WOLFF, *B.* 25, 3036). Wird von Sn + HCl nicht verändert.

Xylid $C_{16}H_{17}NO = C_8H_7O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *D.* Aus p-Toluylchlorid und Xylidin (aus Steinkohlentheerxylol) (BRÜCKNER, *A.* 205, 124; HÜBNER, *A.* 210, 332). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Nitroxylid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *D.* Durch Eingiefsen der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung des Xylids (BRÜCKNER; HÜBNER). — Feine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig. Liefert, mit Sn und HCl, das Amidin $C_{16}H_{16}N_2$.

Acet-p-Toluylamid $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CO.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus salzsaurem Tolenyliminoäthyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GLOCK, *B.* 21, 2652). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Iminodi-p-Toluylamid $C_{16}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_4.C(NH).NH.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Man versetzt (10 Thle.) p-Toluylsäurenitril mit (7 Thln.) starker, rauchender Schwefelsäure, verreibt das Produkt mit Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit NH_3 (KRAFFT, KARSTENS, *B.* 25, 454). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°.

Di-p-Toluylamid $C_{16}H_{15}NO_2 = NH(CO.C_6H_4CH_3)_2$. *B.* Man versetzt (10 Thle.) p-Toluylsäurenitril mit (7 Thln.) starker, rauchender Schwefelsäure, verreibt das Produkt mit Wasser und erwärmt die filtrirte Lösung einige Zeit auf 70° (KRAFFT, KARSTENS, *B.* 25, 454). Man gieſst die Lösung von p-Toluylsulfo-p-Tolenylamidinsäureanhydrid $C_{16}H_{14}N_2SO_3$ in Vitriolöl in Wasser (EITNER, *B.* 26, 2838). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 155° Zerfällt bei der Destillation in p-Toluylsäurenitril und p-Toluylsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 142° entstehen p-Toluylamid und p-Toluylsäure.

p-Tolursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* p-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht als Tolursäure in den Harn über (KRAUT, *A.* 98, 360). Aus p-Toluylsäurechlorid, Glycin und Natronlauge (GLEDITSCH, MÖLLER, *A.* 250, 378). — Blättchen (aus Wasser), rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 161—161,5°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Aether. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + 3H_2O$. Plattenförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in heiſsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Nitril $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.CN$. Krystallmasse. Schmelzp.: 38° (PINNER, CARO, *B.* 27, 3275). Siedep.: 217,8° (SPICA, PATERNÒ, *B.* 8, 141; vgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). Schmelzp.: 29,5°; Siedep.: 215° (KRÖBER, *B.* 23, 1030). Beim Eintragen von Natrium in eine heiſse, alkoholische Lösung von Toluylsäurenitril entstehen Toluol, HCN, Tolubenzylamin $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$ und sehr viel p-Toluylsäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1710). SO_3 erzeugt bei 45° p-Toluylsulfo-p-Tolenylamidinsäureanhydrid $(C_7H_7.CN)_2SO_3$.

Dihydrojodid (p-Tolylamidjodid) $C_8H_9J_2N = CH_3.C_6H_4.CN.2HJ = CH_3.C_6H_4.CJ_2.NH_2$. Citronengelb. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 115—120° (BILTZ, *B.* 25, 2539).

Polynitril $(C_8H_7N)_x$. *B.* Bei längerem Stehen von freiem Tolenyliminoäthyläther (GLOCK, *B.* 21, 2652). $CH_3.C_6H_4.C(NH).OC_2H_5 = C_8H_7N + C_2H_5.OH$. — Lange Nadeln. Schmilzt oberhalb 260°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heiſsem Alkohol.

Tolenyliminoäthyläther $C_{10}H_{13}NO = CH_3.C_6H_4.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Einleiten von etwas über 1 Mol. trockenem Salzsäuregas in die Lösung von 150 g p-Toluylsäurenitril in 65 g absol. Alkohol und 40 g Aether, (GLOCK, *B.* 21, 2650; PINNER, *Imidoäther*, S. 61). Man zerlegt das Hydrochlorid durch Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Zerfällt, bei der Destillation, in p-Toluylsäurenitril und Alkohol. Bei längerem Stehen des Aethers scheidet sich das polymere Nitril ab. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Glasglänzende Prismen. Schmilzt unter Aufschäumen bei 161°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Zerfällt, bei 200°, in p-Toluylsäurenitril und C_2H_5Cl. — $(C_{10}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

μ-Tolylisocyanid $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.NC$. *B.* Wie bei o-Tolylisocyanid (NEF, *A.* 270, 320). — *D.:* SMITH, *Am.* 16, 374. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 21°. Siedep.: 99° bei 32 mm; spec. Gew. = 0,96 bei 24°. Beim Erhitzen mit Natriummethylat auf 130° entstehen Di-p-Tolylmethanamidin und p-Tolyliminoformyläthyläther $C_7H_7.N:CH.OC_2H_5$. Beim Kochen mit Fuselöl und Natrium entsteht Methyl-p-Toluidin. $COCl_2$ erzeugt, in der Kälte, Mesoxal-p-Toluidhydrat $C_{17}H_{18}N_2O_4$. Mit Acetylchlorid entsteht Brenztraubensäuretoluid. — $C_8H_7N.AgCN$. Nadeln.

Chlorid $C_8H_7NCl_2 = CH_3.C_6H_4.N.CCl_2$. *B.* Aus p-Tolylisocyanid, gelöst in $CHCl_3$, und Chlor (NEF). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 225—226°.

p-Tolhydroxamsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).OH$. *B.* Wie bei m-Tolhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 281, 176). Man entfernt beigemengte p-Toluylsäure durch Aether. Sehr dünne, trimetrische (KLAUTZSCH, *A.* 281, 196) Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 148°, unter Zersetzung. Kaum löslich in absol. Aether.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).OH$. Trimetrische (KÜHN, *A.* 281, 190) Säulen und Tafeln. Schmelzp.: 101° (L., *A.* 281, 189). Leicht löslich in Alkohol, wenig in Ligroïn.

Aethyltolhydroxamsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).OC_2H_5$. a. α-Säure. *B.* Beim Zerlegen von α-Ditolhydroxamsäureäthyläther durch Kali (1 Thl. KHO, 1 Thl. H_2O) (LOSSEN, *A.* 281, 209). — Krystallbüschel (aus Ligroïn). Schmelzp.: 34°.

b. β-Säure. *B.* Aus α-, β- oder γ-Tolbenzhydroxamsäureäthyläther oder Ditolhydroxamsäureäthyläther und Kalilauge (1 : 1) (LOSSEN, *A.* 281, 209). — Trikline (HECHT, KÜHN, *A.* 281, 211) Tafeln (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 103°.

Methyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OCH_3).OC_2H_5$. *B.* Aus β-Aethyltolhydroxamsäure, Natriummethylat und CH_3J (LOSSEN, *A.* 281, 218). — Oel.

Aethyläther $C_{12}H_{17}NO_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).OC_2H_5$. Oel (LOSSEN).

p-Homobenzenyläthoximchlorid $C_{10}H_{12}ClNO = CH_3.C_6H_4.C(N.OC_2H_5)Cl$. *B.* Aus (1 Mol.) Homobenzenylamidoximäthyläther mit 2 Mol. Salzsäure und (1 Mol.) $NaNO_2$ (SCHUBART, *B.* 22, 2434). — Gelbes Oel. Siedet gegen 200°.

p-Tolenylamidoxim, p-Homobenzenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).NH_2$. *B.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen p-Toluylsäurenitril, $NH_3O.HCl$ und Na_2CO_3, alles gelöst in möglichst wenig Wasser (SCHUBART, *B.* 19, 1488). Man giebt Alkohol hinzu und erhitzt das Gemisch 6 Stunden lang, in verschlossenen Gefäßen, auf 80 bis 90°. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146°. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt verflüchtigen. Bei raschem Erhitzen wird p-Toluylsäurenitril regenerirt. Liefert, mit alkoholischem Kali und CS_2, einen Körper $C_9H_8N_2S_2$. Beim Behandeln mit Benzolsulfonsäurechlorid und Soda entstehen p-Tolylharnstoff und ein Körper $C_{14}H_{12}N_2SO_2$ (s. u.). — Na.Ā. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen von Homobenzenylamidoxim mit C_2H_5ONa und Aether. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 186—187°.

Methyläther $C_9H_{12}N_2O = C_7H_7.C(N.OCH_3).NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz und CH_3J (SCHUWART, *B.* 19, 1489). — Monokline (KÜHN, *A.* 281, 284) Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 85°. Siedet unzersetzt. Wird aus der Lösung in Säuren, durch Alkalien, gefällt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O = C_7H_7.C(N.OC_2H_5).NH_2$. Monokline (KLAUTZSCH, *A.* 281, 283) Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 64° (SCHUBART; LOSSEN, *A.* 281, 282).

p-Homobenzenylazoximäthenyl $C_{10}H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus p-Homobenzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid in der Hitze (SCHUBART, *B.* 22, 2433). — Prismen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Säuren und Alkalien.

p-Homobenzenylamidoximkohlensäureester $C_{11}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus (2 Mol.) p-Homobenzenylamidoxim mit (1 Mol.) Chlorameisensäureäthylester, beide gelöst in $CHCl_3$ (SCHUBART, *B.* 22, 2436). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Homobenzenylimidoximcarbonyl $C_9H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle{NO \atop NH}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen von p-Homobenzenylamidoxim mit Chlorameisensäureester (SCHUBART, *B.* 22, 2436). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220°. Schwer löslich in heißem Wasser.

p-Homobenzenyluramidoxim $C_9H_{11}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).NH.CO.NH_2$. *B.* Aus gleichen Molekülen salzsauren p-Homobenzenylamidoxim und KCON (SCHUBART, *B.* 22, 2435). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Homobenzenylphenyluramidoxim $C_{15}H_{15}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OH)NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Homobenzenylamidoxim mit Phenylcarbonimid (SCHUBART, *B.* 22, 2436). — Krystalle. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether.

p-Homobenzenylphenylthiouramidoxim $C_{15}H_{15}N_3SO = CH_3.C_6H_4.C(N.OH)NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Homobenzenylamidoxim mit Phenylsenföl (SCHUBART, *B.* 22, 2435). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol.

Körper $C_9H_8N_2S_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle{N.S \atop N}\rangle C.SH$ (?). *B.* Bei 3stündigem Kochen, am Kühler, einer Lösung von (1 Mol.) p-Homobenzenylamidoxim in alkoholischem Kali mit (1 Mol.) CS_2 (SCHUBART, *B.* 22, 2441). Man verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Kalilauge und fällt die Lösung mit Salzsäure. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 165°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Unverändert löslich in Alkalien.

p-Homobenzenyldithiocarbamidosulfimsaures p-Homobenzenylamidosulfim $C_{17}H_{20}N_4S_4 = CH_3.C_6H_4.C(N.SH).NH.CS.SH + NH_2.(N.SH).C.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei fünf- bis sechsstündigem Kochen einer, mit überschüssigem CS_2 versetzten, alkoholischen Lösung von p-Homobenzenylamidoxim (CRAYEN, *B.* 24, 390). Man lässt das Ganze einige Tage stehen. — Gelb. Sehr unbeständig.

p-Homobenzenylazoximacetäthenyl $C_{12}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle^{NO}_{N}\rangle C.CH_2.CO.CH_3$. Aus p-Homobenzenylamidoxim mit Acetessigester (SCHUBART, *B.* 22, 2438). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Homobenzenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.C\langle^{NO}_{N}\rangle C.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von p-Homobenzenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid (SCHUBART, *B.* 22, 2434). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138,5°. Unlöslich in Ligroïn.

Körper $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle^{N.O}_{N}\rangle S(C_6H_5)O$ (?). *B.* Entsteht, neben p-Tolylharnstoff, bei allmählichem Versetzen eines Gemisches von (15 Thln.) p-Homobenzenylamidoxim und (5,3 Thln.) entwässerter Soda, vertheilt in (80 Thln.) $CHCl_3$, mit einer Lösung von (17,65 Thln.) Benzolsulfonsäurechlorid in (40 Thln.) $CHCl_3$ (PINNOW, *B.* 24, 4167). Man kocht zuletzt 1 Stunde lang, verjagt das $CHCl_3$, kocht den Rückstand mit Wasser aus und löst ihn dann in Alkohol. — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 89°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Homobenzenylamidoximbenzoat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_7H_7.C(NO.C_7H_5O).NH_2$. *B.* Aus p-Homobenzenylamidoxim und Benzoylchlorid (SCHUBART, *B.* 19, 1489. — Krystallinisch. Schmelzp.: 173°. Geht, beim Erhitzen, in die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$ (s. u.) über.

p-Homobenzenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_4.C\langle^{NO}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Homobenzenylamidoximbenzoat über den Schmelzpunkt (SCHUBART, *B.* 19, 1490). — Lange, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 103°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirbar. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Di-p-Homobenzenylazoxim $C_{16}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_4.C\langle^{NO}_{N}\rangle C.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Homobenzylamidoxim mit Eisessig (SCHUBART, *B.* 22, 2437). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Aethyliden-p-Homobenzenylamidoxim $C_{10}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_4.C\langle^{NO}_{NH}\rangle CH.CH_3$. *B.* Aus p-Homobenzenylamidoxim mit Acetaldehyd (SCHUBART, *B.* 22, 2437). — Schmelzp.: 127,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroïn.

Verbindungen $C_{15}H_{13}NO_3$. a. ***Benztolhydroxamsäure*** $C_6H_5.C.(N.O.C_8H_7O).OH$. *B.* Aus Benzhydroxamsäure und p-Toluylsäurechlorid (LOSSEN, *A.* 281, 225). Man sättigt eine Lösung von α- oder β-Benztolhydroxamsäureäthyläther in wenig Benzol, unter Kühlung, mit Salzsäuregas und lässt 2 Tage stehen (L.). — Monokline (KÜHN, *A.* 281, 225) Säulen. Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in Ligroïn.

Methyläther $C_{16}H_{15}NO_3 = C_{15}H_{12}NO_3.CH_3$. 1. α-Derivat. *B.* Aus benztolhydroxamsaurem Silber und CH_3J (LOSSEN, *A.* 281, 249). — Trikline (RINNE, *A.* 281, 250) Krystalle (aus Aether + und Ligroïn). Schmelzp.: 108,5°

2. β-Aether. *B.* Aus β-Methylbenzhydroxamsäure, p-Toluylsäurechlorid und Natronlauge (L., *A.* 281, 251). — Trikline (RINNE, *A.* 281, 251) Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 65°.

Aethyläther $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{15}H_{12}NO_3.C_2H_5$. 1. α-Derivat. Trikline (KÜHN, *A.* 281, 247) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 114,5° (LOSSEN, *A.* 281, 247).

2. β-Aether. Monokline (RINNE, *A.* 281, 249) Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 70° (L.).

b. ***p-Tolbenzhydroxamsäure*** $CH_3.C_6H_4.C(N.O.C_7H_5O).OH$. *B.* Aus p-Tolhydroxamsäure und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* 281, 226). Beim Zersetzen von β-Tolbenzhydroxamsäureäthyläther durch Salzsäuregas (L.). — Schmelzp.: 156°.

Aethyläther $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{15}H_{12}NO_3.C_2H_5$. 1. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem γ-Derivat, aus p-tolbenzhydroxamsaurem Silber und C_2H_5J (L., *A.* 281, 252). Aus α-Aethyltolhydroxamsäure, Natronlauge und Benzoylchlorid (L.). — Monokline (KLAUTZSCH, *A.* 281, 252) Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 62°. Beim Behandeln mit Kalilauge entsteht β-Aethyltolhydroxamsäure.

2. β-Derivat. *B.* Aus β-Aethyltolhydroxamsäure, Natronlauge und Benzoylchlorid (L.). — Monokline (KLAUTZSCH) Tafeln (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 51,5—52°.

3. γ-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (L.). — Schmelzp: 56° (?).

4. Benzäthyl-p-Tolhydroxylamin $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).O.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers und p-Tolylsäurechlorid (LOSSEN, *A.* 281, 267). — Oel.

5. p-Toläthylbenzhydroxylamin $CH_3.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).O.C_7H_5O$. *B.* Aus dem Silbersalz des p-Tolhydroxamsäureäthyläthers und Benzoylchlorid (LOSSEN). — Dickflüssig.

Ditolhydroxamsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = CH_3.C_6H_4.C(N.O.CO.C_6H_4.CH_3).OH$. *B.* Wie bei Dibenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 281, 223). — Monokline (ELICH, *A.* 281, 224) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Sehr wenig löslich in Aether und Ligroïn.

Aethyläther $C_{18}H_{19}NO_3 = C_7H_7.C(N.O.C_8H_7O).OC_2H_5$. 1. *α*-Aether. *B.* Aus ditolhydroxamsaurem Silber und C_2H_5J (LOSSEN, *A.* 281, 244). — Trikline (KÜHN, *A.* 281, 245) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 78°.

2. *β*-Aether. *B.* Aus *α*- oder *β*-Aethyltolhydroxamsäure, p-Toluylsäurechlorid und Natronlauge (L.). — Dünne Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

6. p-Toläthyltolhydroxylamin $CH_3.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).O.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des p-Tolhydroxamsäureäthyläthers und p-Toluylsäurechlorid (LOSSEN, *A.* 281, 267). — Kleine, trimetrische (KÜHN, *A.* 281, 268) Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 70,5°. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn.

Dibenz-p-Tolhydroxylamin $C_{22}H_{17}NO_4 = C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).O.CO.C_6H_4.CH_3$. 1. *α*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, beim Behandeln von dibenzhydroxamsaurem Silber, vertheilt in Ligroïn, mit p-Toluylsäurechlorid (LOSSEN, *A.* 281, 277). Warmer Aether entzieht dem Rohprodukte wesentlich das *β*-Derivat. — Monokline (KLAUTZSCH, *A.* 281, 278) Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 131,5°.

2. *β*-Derivat. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 104° (L.).

3-Fluortoluylsäure $C_8H_7FlO_2 = CH_3.C_6H_3Fl.CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-p-Toluylsäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Fluor (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 12, 93). — Schuppen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 160—161°.

Chlortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$. a. ***2-Chlortoluylsäure*** ($CH_3 = 1$). *B.* Bei der Oxydation von 2-Chlorcymol mit verdünnter Schwefelsäure (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 1090; GERICHTEN, *B.* 10, 1249). S. das Nitril. — Grofse Blätter. Schmelzp.: 194 bis 196° (kor 199—201°) (GERICHTEN, *B.* 11, 366). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in kaltem Alkohol. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, 2-Oxy-p-Toluylsäure. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Säulen (CLAUS, BÖCKER, *A.* 265, 363). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Warzige Krystalldrusen (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (G.).

Aethylester $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_8H_6ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 149—150° (CLAUS, DAVIDSEN, *J. pr.* [2] 39, 498).

Amid $C_8H_8ClNO = C_8H_6ClO.NH_2$. Glänzende Blättchen (CLAUS, DAVIDSEN).

Nitril $C_8H_6ClN = CH_3.C_6H_3Cl.CN$. *B.* Aus Chlor-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, DAVIDSEN). — Säulchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48—48,5°.

b. ***3-Chlortoluylsäure*** ($CH_3 = 1$). *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Kochen von 1 Thl. 3-Chlorcymol mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24—1,29) (FILETI, CROSA, *G.* 16, 290). Bas Nitril entsteht aus dem entsprechenden Chlor-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, DAVIDSEN, *J. pr.* [2] 39, 491). — Nadeln. Schmelzp.: 155—155,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Benzol. — Salze und Derivate: CLAUS; DAVIDSEN. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Krusten. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Säulenförmige Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Silberglänzende Blättchen (aus heifsem Wasser).

Amid $C_8H_8ClNO = CH_3.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. Glasglänzende, säulenförmige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182° (CLAUS, DAVIDSEN).

Nitril $C_8H_6ClN = CH_3.C_6H_3Cl.CN$. Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61—62° (CLAUS, DAVIDSEN). Sublimirt leicht.

c. ***1¹-Chlor-p-Toluylsäure*** $CH_2Cl.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Einleiten von Chlor in nahezu siedendes p-Toluylsäurenitril, bis das Gewicht desselben um 33% zugenommen hat (MELLINGHOFF, *B.* 22, 3208). Zur Darstellung der Säure kocht man das Nitril $1\frac{1}{4}$ Stunden lang mit 25 Thln. Salzsäure. — Seideglänzende, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol); Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol und in Aether.

Amid $C_8H_8ClNO = CH_2Cl.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Man lässt das entsprechende Nitril im Dunkeln 12 Stunden lang mit (8 Thln.) Vitriolöl stehen (MELLINGHOFF, *B.* 22, 3211). — Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Löst sich in 5 Thln. Alkohol.

Nitril (p-Cyanbenzylchlorid) $C_8H_6ClN = CH_2Cl.C_6H_4.CN$. *B.* Siehe die Säure (MELLINGHOFF). — Rhombische (FOCK, *B.* 22, 3208) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79,5°. Siedep.: 263°. Beim Kochen mit Kali entsteht die Dicarbonsäure des Benzyläthers $(CO_2H.C_6H_4.CH_2)_2O$.

Dichlor-p-Toluylsäure $C_8H_6Cl_2O_2$. a. ***1¹,1¹-Dichlortoluylsäure*** $CHCl_2.C_6H_4.CO_2.H$. **Nitril** (p-Cyanbenzalchlorid) $C_8H_5Cl_2N = CHCl_2.C_6H_4.CN$. *B.* Man chlorirt p-Cyanbenzylchlorid, in der Hitze, bis die Gewichtszunahme 30 % beträgt (REINGLASS, *B.* 24, 2417). — Flüssig. Siedep.: 273—276° bei 770 mm.

b. ***2,5-Dichlortoluylsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden 5-Chlor-2-Aminotoluylsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 346). Analog aus der 3-Chlor-6-Nitrotoluylsäure (CLAUS, BÖCKER, *A.* 265, 359). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

c. ***2,6-Dichlortoluylsäure.*** *B.* Aus 6-Chlor-2-Nitrotoluylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Cl (CLAUS, BÖCKER, *A.* 265, 361). Aus 2,6-Diamino-p-Toluylsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 239). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—188°. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nädelchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser (CL., Bs.).

Bromtoluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$. a. ***2-Bromtoluylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von gebromtem Cymol (LANDOLPH, *B.* 5, 268), Brom-p-Xylol (JANNASCH, DIECKMANN, *A.* 171, 83), Brom-p-Aethyltoluol (MORSE, REMSEN, *B.* 11, 225) mit Chromsäuregemisch. Bei 12stündigem Stehen von trockener p-Toluylsäure mit überschüssigem, trockenem Brom, in der Kälte (BRÜCKNER, *B.* 9, 407). Das Nitril entsteht aus 2-Brom-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] 39, 487). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 203,5—204°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, 2-Oxy-p-Toluylsäure. — $Ca.\bar{A}_2+3H_2O$. Kurze Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kurze, haarfeine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril $C_8H_6BrN = CH_3.C_6H_3Br.CN$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 44° (CLAUS, KUNATH).

b. ***3-Bromtoluylsäure.*** *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus 3-Brom-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] 39, 486). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Warzen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_6ClBrO = CH_3.C_6H_3Br.COCl$. Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 120°. (CLAUS, KUNATH).

Amid $C_8H_8BrNO = CH_3.C_6H_3Br.CO.NH_2$. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 137° (CL., K.).

Nitril $C_8H_6BrN = CH_3.C_6H_3Br.CN$. Nadeln. Schmelzp.: 47° (CL., K.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

c. ***1¹-Brom-p-Toluylsäure*** $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H$. **Nitril** (p-Cyanbenzylbromid) $C_8H_6BrN = CN.C_6H_4.CH_2Br$. *B.* Durch Eintröpfeln von 1 Mol. Brom in, auf 200° erhitztes, p-Toluylsäurenitril (BANSE, *B.* 27, 2169). — Heftig riechende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwerer in Alkohol.

Dibromtoluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.CO_2H$. a. ***2,3-Dibromtoluylsäure.*** *B.* Aus 3-Brom-2-Nitrotoluylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (CLAUS, HERBABNY, *A.* 265, 375). — Nadeln.

b. ***2,4-Dibromtoluylsäure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus 2,4-Dibrom-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen NH (CLAUS, SEIBERT, *A.* 265, 378). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—236°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Silberglänzende Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_8H_5Br_2O_2.C_2H_5$. Glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 79—80° (CL., S.).

Chlorid $C_8H_5Br_2ClO = C_8H_5Br_2O.Cl$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 80° (CL., S.).

Amid $C_8H_7Br_2NO = CH_3.C_6H_2Br_2.CO.NH_2$. Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 117° (CL., S.).

Nitril $C_8H_5Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.CN$. Grofse, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 49° (CL., H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

c. ***2,5-Dibromtoluylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Dibrom-p-Xylol mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, *B.* 18, 1762). Aus der 5-Brom-2-Amino-p-Toluylsäure

durch Austausch von NH_2 gegen Br (FILETI, CROSA, *G.* 18, 308). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 195° (SCH.); 200—201° (F., CR.). Wird von $KMnO_4$ in 2,5-Dibromterephtalsäure übergeführt. — Na.$\bar{A}$ + $7^1/_2H_2O$. Grofse Tafeln (CLAUS, HERBABNY, *A.* 265, 374). — Ca.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Lange Nadeln. Löst sich bei 20° in etwa 100 Thln. Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Lange, dünne Nadeln. Löst sich bei 20° in 77 Thln. und bei 100° in 31 Thln. Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_8H_5Br_2O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Weingeist). Schmelzpunkt: 49° (SCHULTZ, *B.* 18, 1762). Siedet gegen 310°.

Chlorid $C_8H_5ClBr_2O = CH_3.C_6H_2Br_2.COCl$. Nadeln. Schmelzp.: 60° (CLAUS, HERBABNY).

d. ***3,5-Dibromtoluylsäure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus 3,5-Dibrom-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, HERBABNY, *A.* 265, 378). — Nadeln. Schmelzpunkt: 182°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Amid $C_8H_7Br_2NO = CH_3.C_6H_2Br_2.CO.NH_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 148° (CLAUS, HERBABNY). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Nitril $C_8H_5Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.CN$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 156° (CL., H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Chlorbromtoluylsäure $C_8H_6ClBrO_2 = CH_3.C_6H_2ClBr.CO_2H$. a. ***3-Chlor-6-Bromtoluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben 2,5-Chlorbromtoluylsäure, beim Erhitzen von 3-Chlor-6-Bromcymol mit Salpetersäure (1 Thl. konc. Säure, 2 Thle. Wasser) (PLANCHER, *G.* 23 [2] 73). Man trennt die gebildeten Säuren durch Ligroïn. — Fadenförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.; 187—188°. Schwer löslich in Benzol und Ligroïn.

Dieselbe (?) ***Chlorbromtoluylsäure*** entsteht bei der Oxydation von (5 g) Chlorbrom-p-Xylol mit (11,4 g) CrO_3 in eisessigsaurer Lösung (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] 39, 409). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol.

b. ***5-Chlor-2-Bromtoluylsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden 5-Chlor-2-Amino-p-Toluylsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 347). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Leicht löslich in Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $1^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Jodtoluylsäure $C_8H_7JO_2 = CH_3.C_6H_3J.CO_2H$. a. ***2-Jodtoluylsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden 2-Aminotoluylsäure (KLÖPPEL, *B.* 26, 1734). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_8H_7JO_2Cl_2 = CH_3.C_6H_3JCl_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Jodtoluylsäure in $CHCl_3$ (KLÖPPEL, *B.* 26, 1735). — Schmelzp.: 193—195°. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Jodtoluylsäure NaClO und NaCl.

b. ***3-Jodtoluylsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden 3-Aminotoluylsäure (KLÖPPEL, *B.* 26, 1737). — Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Liefert, in $CHCl_3$ gelöst, mit Chlor in Dichlorid, aus welchem Natronlauge Jodosotoluylsäure abscheidet.

3-Jodosotoluylsäure $C_8H_7JO_3 = CH_3.C_6H_3(JO).CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen des Dichlorids der 3-Jodtoluylsäure mit Natronlauge (KLÖPPEL, *B.* 26, 1737). Scheidet aus KJ Jod ab. Zersetzt sich beim Schmelzen. — Na.$\bar{A}$ (bei 100°). Lamellen. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag.

1¹-Cyan-p-Toluylsäure $C_9H_7NO_2 = CN.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer konc. wässerigen Lösung von 1¹-chlor-p-toluylsaurem Kalium (bereitet aus 30,0 g 1¹-Chlor-p-Toluylsäure) mit (12,0 g) KCN (MELLINGHOFF, *B.* 22, 3213). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_6NO_2$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Amid $C_9H_8N_2O = CN.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von (30 g) 1¹-Chlor-p-Toluylsäureamid mit (12 g) KCN (MELLINGHOFF, *B.* 22, 3211). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°.

Nitrotoluylsäure $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Nitro-p-Toluylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Cymol mit höchst koncentrirter Salpetersäure (NOAD, *A.* 63, 297; vgl. FITTICA, *A.* 172, 309). Beim Erwärmen von p-Toluylsäure mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 251). S. das Nitril. — Grofse, monokline Prismen (aus Alkohol) (AHRENS, *Z.* 1869, 104). Schmelzp.: 189—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht 6-Amino-3-Oxy-4-Toluylsäure. — Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (AHRENS). — $C_8H_6NO_4.Pb(OH)$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln (AHRENS). — Cu.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Blaue Nadeln (NOYES, *Am.* 10, 483). — Ag.$\bar{A}$ (NOAD).

Methylester $C_8H_6(NO_2)O_2.CH_3$. Krystalle (NOAD).

Aethylester $C_8H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Hellgelbe Krystalle (NOAD).

Amid $C_8H_8N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 165—166° (Fileti, Cairola, *G.* 22 [2] 392).

Nitril $C_8H_6N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Aus 2-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (Niementowski, *J. pr.* [2] 40, 4). Durch Auflösen von 2 g p-Toluylsäurenitril in 10 ccm entrötheter, rauchender HNO_3, unter Abkühlung (Banse, *B.* 27, 2162). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 107° (Noyes, *Am.* 10, 482). Sublimirt ziemlich leicht. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

b. ***3-Nitro-p-Toluylsäure.*** *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von 4 g des entsprechenden Nitrils mit 12 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) (Niementowski, Rozanski, *B.* 21, 1993; Noyes, *Am.* 10, 476). Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Nitro-p-Xylol mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge (Noyes). — Lange Nadeln (aus Wasser). Monokline (Haushoffer, *B.* 21, 1994) Säulen (aus siedendem, verd. Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 161° (N., R.); 164—165° (kor.) (Noyes). Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem H_2O, schwer löslich in siedendem. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Salpeterschwefelsäure erzeugt, in der Wärme, 2,3- und 2,5-Dinitro-p-Toluylsäure. — Na. $C_8H_6NO_4 + 6H_2O$. Grofse Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Claus, Joachim, *A.* 266, 210). — $K.\bar{A} + 6H_2O$. Grofse Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Cl., J.). — $Ca.\bar{A}_2$. Prismen. In Wasser schwerer löslich als das Barytsalz. Wasserfrei (N., R.). Hält $2H_2O$ (Noyes). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (N., R.). Hält $5H_2O$ (Noyes). Glänzende Blättchen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Bläulichgrüne Täfelchen (aus siedendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist.

Chlorid $C_8H_6ClNO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).COCl$. Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 157° (Claus, Joachim, *A.* 266, 210).

Amid $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_6NO_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Nitril mit Kalilauge (Niementowski, Rozanski, *B.* 21, 1996). Entsteht, neben wenig o-Nitro-p-Methylbenzenylamidoxim $CH_3.C_6H_3(NO_2)C(N.OH)NH_2$, aus dem Nitril und Hydroxylamin (Weise, *B.* 22, 2430). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Benzol oder Ligroïn). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Nitril $C_8H_6N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Aus 3-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (Leuckart, *B.* 19, 175; Niementowski, Rozanski, *B.* 21, 1993; Noyes, *Am.* 10, 476). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. Destillirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Liefert mit Hydroxylamin bei 105° Nitro-p-Toluylsäureamid und wenig Nitro-p-Methylbenzenylamidoxim.

3-Nitro-p-Methylbenzenylamidoxim $C_8H_9N_3O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).C(N.OH).NH_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben 3-Nitro-p-Toluylsäureamid, bei 2½stündigem Erhitzen einer Lösung von Nitro-p-Toluylsäurenitril in absol. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat (Weise, *B.* 22, 2431). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 161°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich in Säuren und Alkalien. Reducirt Silberlösung. — $C_8H_9N_3O_3.HCl$. Krystallinisch.

Isomere Nitrotoluylsäure unbekannter Konstitution. Ahrens (*Z.* 1869, 103) erwärmte rohe Toluylsäure (erhalten durch Oxydiren von käuflichem Xylol mit verdünnter Salpetersäure) mit rauch. Salpetersäure und erhielt, aufser der obigen 2-Nitro-4-Toluylsäure, noch zwei Nitrotoluylsäuren, deren Calciumsalze in Wasser löslicher waren, als jenes der Nitro-p-Toluylsäure. Die eine Säure war 2-Nitro-3-Toluylsäure; die andere war eine Nitro-o-Toluylsäure, bildete haarfeine, lange Nadeln und schmolz bei 217—218°.

Das flüssige Nitrocymol $C_{10}H_{13}(NO_2)$ giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, eine β-Nitrotoluylsäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Sie löst sich kaum in kaltem Wasser, in 500 Thln. heifsem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (von 90%) (Fittica, *B.* 7, 1357). Ihr in Wasser leicht lösliches **Baryumsalz krystallisirt in Nadeln** (Landolph, *B.* 5, 937; Fittica, *A.* 172, 316). — Bei der Oxydation von Diisonitroso-p-Ditoluyläthan $[C_8H_7O.C(N.OH)-]_2$ (s. Diketone) mit Chromsäuregemisch entsteht eine γ-Nitrotoluylsäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, in heifsem Wasser so gut wie unlöslich ist und auch in Alkohol (von 90%) sich nur schwer löst (Fittica, *A.* 172, 317). — β- und γ-Nitrotoluylsäure werden von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen, aber mit Natriumamalgam erhält man Azotoluylsäuren. β-Nitrotoluylsäure liefert hierbei p-Azotoluylsäure, aus der γ-Nitrotoluylsäure entsteht eine isomere Azosäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen (Fittica, *B.* 7, 1358).

Dinitro-p-Toluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. a. ***2,3-Dinitro-p-Toluylsäure.*** *B.* Siehe die 2,5-Dinitro-p-Toluylsäure (ROZANSKI, *B.* 22, 2675; CLAUS, JOACHIM, *A.* 266, 211). — Glänzende, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 249°. Schwerer löslich als die 2,5-Dinitro-p-Toluylsäure. Liefert, mit Salzsäure bei 265°, 2,3-Dinitrotoluol. Schmeckt intensiv bitter. — $Ca.(C_8H_5N_2O_6)_2 + H_2O$ (R.), hält $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O (CL., J.). Lange Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln (R.). Enthält nur 3 Mol. H_2O (CL., J.). Schwer löslich in Wasser.

b. ***2,5-Dinitro-p-Toluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben 2,3-Dinitro-p-Toluylsäure, beim Eintragen von (1 Thl.) 3-Nitro-p-Toluylsäure in ein Gemisch von (3 Thln.) Vitriolöl und (3 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ROZANSKI, *B.* 22, 2675; CLAUS, JOACHIM, *A.* 266, 211). Man erwärmt zuletzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, gießt in kaltes Wasser, behandelt das ausgeschiedene Gemenge mit Sodalösung und säuert die filtrirte Lösung an. Den Niederschlag kocht man wiederholt mit kleinen Mengen Wasser aus, wobei die 2,5-Dinitrosäure fast allein in Lösung geht. — Feine Nadeln (aus verd. Essigsäure); Schmelzp.: 188° (R.). Glänzende, kleine Säulen (aus Wasser); Schmelzp.: 194° (CL., J.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton. Mit verd. Salzsäure entsteht bei 250° 2,5-Dinitrotoluol. — $Na.C_8H_5N_2O_6 + 3H_2O$. Gelbe, glänzende Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absol. Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rothbraune, glänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Hält nur 2 Mol. H_2O (CL., J.).

c. ***2,6-Dinitrotoluylsäure.*** *B.* Beim Kochen von p-Toluylsäure (BRÜCKNER, *B.* 8, 1678) oder 2-Nitro-p-Toluylsäure (CLAUS, JOACHIM, *A.* 266, 220) mit Salpeterschwefelsäure. — Hellgelbe Blätter (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dicke, rothe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. — $Ag.\bar{A}$.

d. ***3,5-Dinitro-p-Toluylsäure.*** *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 220—230° des entsprechenden Amids (s. u.) mit konc. Salzsäure (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 226). — Schmale Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 226°. Sublimirt in Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Schmeckt intensiv bitter. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Intensiv gelbe Säulen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_8H_7N_3O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit Schwefelsäure von 60% (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 226). — Eigelbe, dünne Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 255—257°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Nitril $C_8H_5N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CN$. *B.* Aus 3,5-Dinitro-p-Toluidin mit HNO_2, $Cu_2(CN)_2$ u. s. w. (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 224). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Chlornitrotoluylsäure $C_8H_6ClNO_4 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Chlor-3-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben zwei isomeren Säuren, beim Nitriren von 2-Chlortoluylsäure (CLAUS, BÖCHER, *A.* 265, 362). Man trennt die Säuren durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Baryumsalze. — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Glasglänzende Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rosetten.

b. ***2-Chlor-5-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus 2-Chlor-5-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, BÖCHER, *A.* 265, 356). Entsteht auch beim Nitriren der 2-Chlor-p-Toluylsäure (CL., B.). Aus 2-Nitro-5-Amino-p-Toluylsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 234). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Sehr schwer löslich in Benzol. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag.

Nitril $C_8H_5ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).CN$. Tafeln oder glatte Säulen. Schmelzp.: 157° (CL., B.). Leicht löslich in Alkohol.

c. ***2-Chlor-6-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Entsteht, neben dem 5-Nitro- und dem 3-Nitroderivat, beim Nitriren von 2-Chlor-p-Toluylsäure (CLAUS, BÖCHER, *A.* 265, 360). Aus 2-Nitro-6-Amino-p-Toluylsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 238). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp: 159°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser.

d. ***3-Chlor-2-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Aus 3-Chlor-p-Toluylsäure und HNO_3 (spec. Gew. = 1,48), in der Kälte (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 347). — Nadeln (aus Alkohol).

Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

e. ***3-Chlor-6-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Beim Kochen von 3-Chlorcymol oder von 3-Chlor-6-Nitrocymol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) (FILETI, CROSA, *G.* 18, 312). Beim Auflösen von 3-Chlor-p-Toluylsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLAUS, DAVIDSEN, *J. pr.* [2] 39, 495; *A.* 265, 341). — Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse, trikline (BECKENKAMP, *A.* 265, 342) Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Hält $3H_2O$ (CL., D.).

Aethylester $C_{10}H_{10}ClNO_4 = C_8H_5ClNO_4.C_2H_5$. Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60° (CL., D.).

Nitril $C_8H_5ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).CN$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlornitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CL., D., *A.* 265, 345). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

f. ***1¹-Chlor-2-Nitrotoluylsäure*** $CH_2Cl.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf 100° von p-Cyanbenzylchlorid mit entrötheter, rauchender HNO_3 (BANSE, *B.* 27, 2168). — Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Amid $C_8H_7ClN_2O_3 = C_7H_5ClNO_2.CO.NH_2$. *B.* Durch 24 stündiges Stehen einer Lösung von 3,5 g KNO_3, gelöst in Vitriolöl, mit 5 g p-Cyanbenzylchlorid, gelöst in 40 ccm Vitriolöl (BANSE, *B.* 27, 2163). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Aether und Holzgeist, schwerer in Chloroform und Benzol.

Nitril $C_8H_5ClN_2O_2 = CH_2Cl.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Durch Eintragen von 3,5 g KNO_3, gelöst in Vitriolöl, in eine abgekühlte Lösung von 5 g p-Cyanbenzylchlorid in 40 ccm Vitriolöl (BANSE, *B.* 27, 2162). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°.

3-Chlor-2,6-Dinitrotoluylsäure $C_8H_5ClN_2O_6 = CH_3.C_6HCl(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Nitriren von 3-Chlor-2-Nitrotoluylsäure oder 3-Chlor-6-Nitrotoluylsäure. — Glänzende, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233° (CLAUS, DAVIDSEN, *J. pr.* [2] 39, 496; *A.* 265, 349). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse, glasglänzende Prismen.
Der **Aethylester** schmilzt bei 71°.

Bromnitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Brom-5-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Aus 5-Nitro-2-Amino-p-Toluylsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Br (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 234). — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. ***2-Brom-6-Nitro-p-Toluylsäure.*** *B.* Aus 6-Nitro-2-Amino-p-Toluylsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Br (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 237). — Kleine Nädelchen. Schmelzp.: 181°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ba.\bar{A}_2$. Flache Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

c. ***2-Bromnitrotoluylsäure.*** *B.* Beim Digeriren von 2-Brom-p-Toluylsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure (LANDOLPH, *B.* 5, 268). — Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

d. ***3-Brom-2-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben der 3-Brom-6-Nitrotoluylsäure, beim Nitriren von 3-Brom-p-Toluylsäure (CLAUS, HERBABNY, *A.* 265, 368). Man trennt die Säuren durch Darstellung der Magnesiumsalze. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 214°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $Mg.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Tafeln.

e. ***3-Brom-5-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Das Nitril entsteht aus dem entsprechenden Bromnitrotoluidin durch Austauschen von NH_2 gegen CN (CLAUS, HERBABNY, *A.* 265, 370). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 206°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Amid $C_8H_7BrN_2O_3 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO.NH_2$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171° (CLAUS, HERBABNY). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitril $C_8H_5BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CN$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130° (CL., H.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

f. ***3-Brom-6-Nitrotoluylsäure.*** *B.* Beim Kochen von 3-Bromcymol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,29—1,39) (FILETI, CROSA, *G.* 16, 297). Lässt sich leichter darstellen durch 8 stündiges Kochen von 10 g 3-Brom-6-Nitrocymol mit 150 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) (FILETI, CROSA, *G.* 18, 300). Beim Nitriren von 3-Bromtoluylsäure (CLAUS, HERBABNY, *A.* 265, 364). — Dünne Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 203°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. 1 Thl. löst sich in etwa 100 Thln. kalten Wassers; leicht löslich in kaltem Alkohol und in heifsem Benzol, fast gar nicht in kaltem Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen mit konc. alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht 6-Nitro-

3-Aminotoluylsäure. — Na.Ā + $4^1/_2H_2O$. Blätter. — K.Ā + H_2O. Nadeln. — Mg.Ā + $8H_2O$. Große Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Ca.$Ā_2$ + $5H_2O$. Nadeln oder Prismen. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Lange Nadeln (F., Cr.). Hält $5H_2O$ (Cl., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{10}BrNO_4 = C_8H_5BrNO_4.C_2H_5$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61° (Claus, Herbabny, A. 265, 366).

Chlorid $C_8H_5ClBrNO_3 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).COCl$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60° (Cl., H.).

Amid $C_8H_7BrN_2O_3 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 191° (Cl., H.). Leicht löslich in Alkohol.

Nitril $C_8H_5BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CN$. Nadeln. Schmelzp.: 132° (Claur, Herbabny). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Chlorbromnitrotoluylsäure $C_8H_5ClBrNO_4 = CH_3.C_6HClBr(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorbrom-p-Toluylsäure (Schmelzp.: 186°) mit (5—6 Thle.) rauchender Salpetersäure (Willgerodt, Wolfien, *J. pr.* [2] 39, 411). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 220°. Sublimirbar. — Ba.Ā + H_2O.

2-Jodnitrotoluylsäure $C_8H_6JNO_4 = CH_3.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. 2-Jod-p-Toluylsäure in 5 Thle. rauchender Salpetersäure entstehen zwei Jodnitrotoluylsäuren, von denen die eine (a) unlöslich ausfällt, die andere (b) in der Säure gelöst bleibt und daraus, durch Wasser, gefällt wird (Klöppel, *B.* 26, 1734).

a. ***a-Säure.*** Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 235—237°.

b. ***b-Säure.*** Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162—164°.

2-Jodosonitrotoluylsäure $C_8H_6JNO_5 = CH_3.C_6H_2(JO)(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. 2-Jod-p-Toluylsäure mit 20 Thln. rother, rauchender HNO_3, bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe (Klöppel, *B.* 26, 1735). — Pulver. Schmilzt gegen 160° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Aether.

2-Nitro-4-Cyanbenzylbromid $C_8H_5BrN_2O_2 = CH_2Br.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol. Salpeter zu 1 Mol., in Vitriolöl gelöstem, p-Cyanbenzylbromid, unter Kühlung (Banse, *B.* 27, 2170). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol, wenig in Aether.

Aminotoluylsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. ***2-Aminotoluylsäure.*** *B.* Aus 2-Nitro-p-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (Ahrens, *Z.* 1869, 104). — Zolllange, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_8H_8NO_2)_2$ + $1^1/_2H_2O$. In Wasser äußerst leicht löslich. — Pb.$Ā_2$. Pulveriger Niederschlag. — Cu.$Ā_2$. Grüner, krystallinischer Niederschlag. — Ag.Ā. — $C_8H_9NO_2.HCl$. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (Cahours, *A.* 109, 17).

Nitril $C_8H_8N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CN$. *B.* Durch Reduktion von 1[1]-Chlor-2-Nitro-p-Toluylsäurenitril mit Sn und HCl (Banse, *B.* 27, 2163). — Prismen. Schmelzp.: 81 bis 82°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. ***3-Aminotoluylsäure (Homoanthranilsäure).*** *B.* Siehe das Nitril (Niementowski, *J. pr.* [2] 40, 15). Aus 3-Nitro-p-Toluylsäure mit Sn und HCl (Niementowski, Rozański, *B.* 21, 1997; Noyes, *Am.* 40, 479). — Nadeln (aus Alkohol von 96%). Schmilzt bei 177° unter Verlust von CO_2. Schwer löslich in siedendem Wasser, Ligroïn und CS_2, sehr leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester, m-Homoisatosäure $C_9H_7NO_3$. Bei längerem Erhitzen mit Acetessigester auf 150° entstehen der Körper $C_{24}H_{20}N_2O_5$ und 4-Oxy-2,7-Dimethylchinolin-3-Carbonsäure $C_{12}H_{11}NO_3$. Beim Erhitzen mit Aethylessigester entsteht der Körper $C_{28}H_{28}N_2O_5$.

Salze: Noyes. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Schuppen. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — Cu.$Ā_2$ (bei 135°). Hellgrüner, amorpher Niederschlag.

Formylderivat $C_9H_9NO_3 = NH(CHO).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von 3-Aminotoluylsäure mit Ameisensäure (Niementowski, *J. pr.* [2] 40, 18). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—187°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Sehr leicht löslich in Alkalien. Bei der trockenen Destillation entsteht m-Formotoluid.

Acetylderivat $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Aminotoluylsäure mit Essigsäureanhydrid. — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzpunkt: 183° (Niementowski, *J. pr.* [2] 40, 19). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und in siedendem Benzol.

Amid $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_3(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Bei 2—3stündigem Kochen des Nitrils (2 Thle.) mit verdünnter, wässeriger Kalilauge (1 Thl. KOH, 40 Thle. H_2O) (Nie-

MENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 10). — Sehr dünne Blättchen. Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. — $C_8H_6NO.HCl + H_2O$. Nadeln.

δ-Oxy-m-Toluchinazolin $C_9H_8N_2O = CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO.NH}_{N:CH}$. *B.* Beim Erhitzen des Amids mit Essigsäure (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 12). — Kleine, undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 237—238°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol und noch schwerer in $CHCl_3$ und Aceton, ziemlich leicht in Alkalien.

Methyloxytoluchinazolin $C_{10}H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO.NH}_{N:C.CH_3}$. *B.* Beim Kochen des Amids mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 13). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 255°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, sehr schwer in Aether.

Toluylazimid $C_8H_7N_3O = CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO.NH}_{N:N}$. Man versetzt eine salzsaure Lösung des Amids mit $NaNO_2$ und erhitzt langsam auf dem Wasserbade (NIEMENTOWSKI, *B.* 21, 1538). — Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 226°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, in sehr verdünnter Natronlauge, leicht in konc. HCl.

m-Methyl-o-Uramidobenzoyl $C_9H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO.NH}_{NH.CO}$. Beim Erhitzen von Aminotoluylsäure oder besser deren Amid mit (1 Mol.) Harnstoff auf 180—200° (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 21). — Nädelchen (aus Fuselöl). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Schmilzt nicht bei 300°. Fast unlöslich in Benzol. Schwer löslich in kochendem Wasser, Weigeist oder Aceton.

Nitril $C_8H_8N_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).CN$. *B.* Durch Behandeln von 3-Nitro-p-Toluylsäurenitril mit Sn und HCl (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 6; GLOCK, *B.* 21, 2662). — Dünne Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 94°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Wird von konz. HCl bei 180° in CO_2, NH_3 und in Toluidin zerlegt.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}N_2O = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).CN$. *B.* Aus dem Nitril und Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 8). — Nadeln. Schmelzp.: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und Aether, schwer in CS_2 und Ligroïn.

m-Homoisatosäure $C_9H_7NO_3$. *B.* Aus 3-Aminotoluylsäure mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (NIEMENTOWSKI, ROZAŃSKI, *B.* 22, 1675). — Seideglänzende Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 226°. Sublimirt, z. Th. unzersetzt, schon bei 125°. Aeufserst, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Alkohol und Fuselöl. Alkalien und Säuren erzeugen, unter Abspaltung von CO_2, 3-Aminotoluylsäure.

Verbindung $C_{24}H_{20}N_2O_5$. *B.* Entsteht, neben einer Dimethylchinolincarbonsäure, beim Erhitzen von 3-Aminotoluylsäure mit Acetessigester auf 150° (NIEMENTOWSKI, *B.* 27, 1401). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmilzt nicht bei 350°. Unlöslich in Wasser, Säuren und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Kalilauge.

c. ***1¹-Aminotoluylsäure, Benzylamin-p-Carbonsäure*** $NH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 200° von (10 g) p-Carboxybenzylphtalamidsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ mit (40 ccm) koncentrirter Salzsäure (GÜNTHER, *B.* 23, 1060). Man zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch Natriumacetat. — Gelbe Schuppen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Aceton und Benzol. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Lange Nadeln oder trimetrische (GÜNTHER, *B.* 23, 1060) Prismen. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Diamino-p-Toluylsäure $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H$. a. ***2,3-Diamino-p-Toluylsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Dinitrosäure mit Sn + HCl (CLAUS, JOACHIM, *A.* 266, 216). — Dünne, glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit $FeCl_3$ blutrothe Flocken $C_{16}H_{14}N_4O_4$ (KEHRMANN, *B.* 22, 1984). — $Ba(C_8H_9N_2O_2)_2$ (bei 100°). Röthlichgelbe Blättchen.

b. ***2,5-Diaminotoluylsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Dinitrotoluylsäure mit Sn + HCl (CLAUS, JOACHIM, *A.* 266, 218). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

c. ***2,6-Diaminotoluylsäure*** $C_8H_{10}N_2O_2 + H_2O$. *B.* Aus der entsprechenden Dinitrotoluylsäure mit Sn + HCl (CLAUS, JOACHIM, *A.* 266, 221; MARCKWALD, *A.* 274, 357). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in

Alkohol. Wird von HNO_3 intensiv gelb gefärbt. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen. — $C_8H_{10}N_2O_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (MRACKWALD).

5-Chlor-2-Aminotoluylsäure $C_8H_8ClNO_2 = CH_3.C_6H_2Cl(NH_2).CO_2H$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Nitroderivates (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 346). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220°. Fast unlöslich in Aether.

5-Brom-2-Aminotoluylsäure $C_8H_8BrNO_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).CO_2H$. Man trägt allmählich die Lösung von 64 g krystallisirtem Eisenvitriol in eine Lösung der entsprechenden Bromnitrotoluylsäure in überschüssigem Ammoniak ein und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade (FILETI, CROSA, *G.* 18, 307). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186 bis 187°. Wenig löslich in Wasser und Aether, sehr schwer in $CHCl_3$ und Ligroïn. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht 2,5-Dibromtoluylsäure.

Nitroaminotoluylsäure $C_8H_8N_2O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2,NH_2).CO_2H$. a. ***5-Nitro-2-Amino-p-Toluylsäure.*** *B.* Man sättigt eine Lösung von 2,5-Dinitro-p-Toluylsäure in konc. wässerigem NH_3 mit H_2S (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 232). — Lange, gelbrothe, glasglänzende Säulen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2$. Glasglänzende, gelbbraune Blättchen oder Prismen.

b. ***6-Nitro-2-Aminotoluylsäure.*** *B.* Aus 2,6-Dinitro-p-Toluylsäure, durch Reduktion mit Schwefelammonium oder mit einer Lösung von (3 Mol.) $SnCl_2$ in alkoholischer Salzsäure (CLAUS, BEYSEN, *A.* 266, 235). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 214°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_8H_7N_2O_4 + {}^3/_4H_2O$. Seideglänzende, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbe Krystallwarzen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Tiefgelbe Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Goldgelbe, glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

c. ***6-Nitro-3-Aminotoluylsäure.*** *B.* Beim Erhitzen der entsprechenden Bromnitrotoluylsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 180° (FILETI, CROSA, *G.* 18, 303). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—236°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150°, in CO_2 und 6-Nitro-m-Toluidin.

Dieselbe (?) ***Nitroaminotoluylsäure*** $C_8H_8N_2O_4 + H_2O$ entsteht beim Verseifen des entsprechenden Acetylderivates (s. u.) (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 27). — Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol und Aceton. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Rothgelbe Nadeln.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen (bei 15—25°) von 1 Thl. 3-Acetamino-p-Toluylsäure $NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).CO_2H$ in sechs Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 26). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Sehr schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton.

d. ***2-Nitro-1¹-Aminotoluylsäure*** $C_8H_8N_2O_4 = NH_2.CH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch 3stündiges Erhitzen auf 150° von 3 g 2-Nitrocyanbenzylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_3(NO_2).CN$ mit 24 ccm rauchender HCl und 12 ccm Eisessig (BANSE, *B.* 27, 2166). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol u. s. w. — $C_8H_8N_2O_4.HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 249—250° unter Zersetzung.

1¹-Anilino-2-Nitro-p-Toluylsäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = NH(C_6H_5).CH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol. 1¹-Chlor-2-Nitro-p-Toluylsäure mit 4 Mol. Anilin (BANSE, *B.* 27, 2164). — Orangerothe Blättchen und Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn und Wasser. — $C_{14}H_{12}N_2O_4.HCl$. Sechsseitige rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 209° unter Zersetzung.

Thiotoluylsäureamid $C_8H_9NS = CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von p-Toluylsäurenitril (PATERNÒ, SPICA, *B.* 8, 441). Aus p-Toluylsäurenitril und $(NH_4)_2S$ (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 787). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 168°. Geht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholische Lösung, in p-Xylylamin $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$ über.

(*μ*-)**p-Tolylthiazolin** $C_{10}H_{11}NS = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Thio-p-Toluylsäureamid und siedendem Aethylenbromid (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 787). Aus p-Toluylsäure-2-Bromäthylamid und (1 Mol.) P_2S_5 bei 150° (SALOMON, *B.* 26, 1329). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°.

(μ-)p-Tolylpenthiazolin $C_{11}H_{13}NS = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{S.CH_2}_{N.CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Wie bei (μ-)p-Tolylpenthiazolin (PINKUS, *B.* 26, 1081). — Schmelzp.: 52—53°.

β-Methyl-μp-Tolylthiazolin $C_{11}H_{13}NS = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{S.CH.CH_3}_{N.CH_2}$. *B.* Aus p-Toluylsäure-2-Brompropylamid und (1 Mol.) P_2S_5 bei 150° (SALOMON, *B.* 26, 1329). — Oel. Siedep.: 294—295°. — $(C_{11}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt bei 175—176° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{11}H_{13}NS.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 140—141°.

Thiotoluylsäureanilid $C_{14}H_{13}NS = CH_3.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von 5 g Phenylsenföl mit 10 g Toluol und 10 g $AlCl_3$ (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3527). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°.

p-Toluid $C_{15}H_{15}NS = CH_3.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Tolylsenföl, Toluol und $AlCl_3$ (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3527). — Grofse, gelbe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 165—166°.

Sulfotoluylsäuren $C_8H_8SO_5 = CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. a. ***2-Sulfotoluylsäure*** $C_8H_8SO_5 + 2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Thiocarvakrol mit Salpetersäure (FLESCH, *B.* 6, 480; BECHLER, *J. pr.* [2] 8, 170), von Cymolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (REMSEN, BURNEY, *Am.* 2, 411) oder mit Salpetersäure (R. MEYER, BAUR, *A.* 220, 18). Aus p-Toluylsäure und SO_3 (FISCHLI, *B.* 12, 616). Beim Behandeln von Xylolsulfonsäure mit einer alkalischen Lösung von $KMnO_4$ (REMSEN, EMERSON, *Am.* 8, 264). — Nadeln. Verliert $1H_2O$ über Schwefelsäure. Zersetzt sich bei 185—190° ohne Schmelzung. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether (FISCHLI). — $K.C_8H_7SO_5 + 3H_2O$ (F.). Hält $2H_2O$ (REMSEN, BURNEY). — $K_2.C_8H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$. Undeutliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (M., B.). — $Mg.C_8H_6SO_5 + 3H_2O$ (B). Hält $7H_2O$ (FISCHLI; M., B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (FISCHLI). Hält $4H_2O$ (M., B). — $Pb.C_8H_6SO_5 + 3H_2O$. Körniges Pulver (F.). Hält $1H_2O$ (B.). Krystallisirt mit $3H_2O$ in Nadeln, die in heifsem Wasser leicht löslich sind (FISCHLI). Hält $3^1/_2H_2O$ (M., B.). — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$ (FISCHLI; M., B.).

Amid $C_7H_6(CO.NH_2)(SO_2.NH_2) + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4). Lange Nadeln. Schmelzp.: 228° (FISCHLI); 218° (MEYER, BAUR).

2-Sulfamidtoluylsäure $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. a. *B.* Bei der Oxydation von p-Xylolsulfonsäureamid (ILES, REMSEN, *B.* 11, 230) oder von Cymolsulfonsäureamid (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433) mit Chromsäuregemisch. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 267°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, leicht in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 220° unter Abscheidung von p-Toluylsäure. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in 2-Oxy-p-Toluylsäure und dann in Oxyterephtalsäure über (H., R.). Kaliumpermangat oxydirt die freie Säure zu Sulfoterephtalsäure und das Kaliumsalz zu Sulfamidterephtalsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Mn.A_2 + 5H_2O$.

b. ***3-Sulfotoluylsäure*** $C_8H_8SO_5 + 3H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Thiothymol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (FITTIG, *A.* 172, 329). Aus p-Toluidin-3-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen CN (RANDALL, *Am.* 13, 258). Das Ammoniumsalz entsteht beim Abdampfen des Imids (p-Toluylsulfinid) mit verd. HCl (WEBER, *B.* 25, 1741). — Prismen (aus Wasser). Wird bei 135° wasserfrei und schmilzt dann bei 158° (R.), bei 181—182° (W.). Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Salze: RANDALL, *Am.* 13, 263. — $NH_4.C_8H_7SO_5$. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Benzol (W.). — $(NH_4)_2.C_8H_6SO_5 + 2^1/_2H_2O$. — $K.C_8H_7SO_5$. Prismen. — $K_2.C_8H_6SO_5 + xH_2O$. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca(C_8H_7SO_5)_2 + 4H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_8H_6SO_5 + H_2O$. Prismen. — $Ba(C_8H_7SO_5)_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.C_8H_6SO_5$. Feine Nadeln. — $Ag_2.C_8H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle.

Anhydrid $C_8H_6SO_4 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle O$. *B.* Aus Sulfotoluylsäure und Acetylchlorid (WEBER, *B.* 25, 1742). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in Aether. Beim Einleiten von NH_3 in die benzolische Lösung entsteht das Amid $CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO.NH_2$.

Chlorid $C_8H_6SO_3Cl_2$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59° (RANDALL).

Amide $C_8H_9NSO_4$. a. Sulfotoluylsäureamid, Toluylamidsulfonsäure $C_8H_9NSO_4 + H_2O = CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO.NH_2 + H_2O$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Sulfotoluylsäureanhydrid in Benzol (WEBER, *B.* 25, 1742). — Grofse, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Aether,

$CHCl_3$ und Benzol. — $NH_4.C_8H_8NSO_4$. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. — Ag.Ā + H_2O. Krystallschuppen. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. **3-Sulfamidtoluylsäure** $NH_2.SO_2.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Toluylsulfinid mit Wasser (Weber, *B.* 25, 1739). — Lange Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Benzol. Oxydationsmittel erzeugen Sulfoterephtalsäure und Terephtalsäuresulfinid. — $Ba.(C_8H_8NSO_4)_2 + 2H_2O$. Rosetten. — A.gĀ. Rosetten.

Methylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_8H_8NSO_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 145° (Weber).

Aethylester $C_{10}H_{13}NSO_4 = C_8H_8NSO_4.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (Weber). Sehr schwer löslich in Aether.

p-Toluylsulfinid (Methylsaccharin) $C_8H_7NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C_6H_3\langle{SO_2 \atop CO}\rangle NH$. *B.* Entsprechend der analogen Benzoësäureverbindung (Randall, *Am.* 13, 269). Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 200—220° von (10 g) Sulfamidtoluylsäure (Weber, *B.* 25, 1737). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 249—250° (R.); 246° (W.). Sublimirbar. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien. Beim Kochen mit KOH + KClO entsteht p-Toluidin-3-Sulfonsäure. Schmeckt sehr süfs und hinterher bitter. — $Ba(C_8H_6NSO_3)_2 + 5H_2O$. — Ag.Ā + $1\frac{1}{2}H_2O$.

Sulfotoluylsäuremethylimid $C_9H_9NSO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{SO_2 \atop CO}\rangle N.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 153° (W.).

Aethylimid $C_{10}H_{11}NSO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{SO_2 \atop CO}\rangle N.C_2H_5$. Schmelzp.: 106° (Weber). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether.

Sulfamidtoluylsäure $C_8H_9NSO_4$. *B.* Beim Behandeln von p-Butyltoluolsulfamid $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$ mit Chamäleonlösung (Kelbe, Baur, *B.* 16, 2565). — Schmelzpunkt: 242°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

2,6-Disulfotoluylsäure $C_8H_8S_2O_8 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von p-Toluylsäure mit $H_2S_2O_7$ und P_2O_5 auf 250° (Weinreich, *B.* 20, 982). — $Ba(C_8H_7S_2O_8)_2 + 5H_2O$. Krystalle, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und $BaCO_3$.

2,6-Disulfamidtoluylsäure (?) $C_8H_{12}N_2S_2O + H_2O = CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)_2.SO_3H + H_2O$ (?). *B.* Beim Erhitzen, auf dem Wasserbad, von 20 g p-Xyloldisulfonsäurediamid mit 48 g $KMn.O_4$, 10 g KOH und 2,5 l H_2O (Holmes, *Am.* 13, 380). — Baumförmige Gebilde. Schmelzp.: 272°. — K.Ā + $2H_2O$. — $Ba.Ā_2 + 5H_2O$. Aeufserst löslich in Wasser. — $Pb.Ā_2 + 6H_2O$. Lange Nadeln. — Ag.Ā + $2H_2O$. Feine Nadeln.

5. ***Säure*** $C_8H_8O_2$. **Methylester** $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O_2.CH_3$. *B.* Bei 50—60stündigem Kochen von 1 Thl. Diazoessigsäuremethylester mit 50 Thln. Benzol (Curtius, *Dissertation*, München, 1886, S. 81). — Flüssig. Siedep.: 210—211° bei 710 mm; spec. Gew. = 1,0685 bei 17°. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein und erzeugt ein Harz.

6. ***p-Methylendihydrobenzoësäure*** $CH_2:C_6H_5.CO_2H$. a. α-Derivat. *B.* Beim Kochen von Anhydroecgoninäthylester Jodmethylat oder von p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure $(CH_3)_2N.CH_2.C_6H_6.CO_2H$ mit verdünnter Natronlauge (Einhorn, Tahara, *B.* 26, 329). — *D.* Man erwärmt 50 g salzsaures Anhydroecgonin mit 70 g absol. Alkohol und 125 g reiner Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, fügt, nach dem Erkalten, 175 g festes K_2CO_3 hinzu und lässt einige Tage stehen. Dann saugt man ab, verdunstet das Filtrat, löst den dabei bleibenden Rückstand in wenig Wasser, übersättigt mit festem K_2CO_3 und schüttelt 4—5mal mit viel Aether aus. Der ätherische Auszug wird bis auf $\frac{1}{3}$ l verdunstet, dann entwässert und, unter Umschütteln und Abkühlung, mit K_2CO_3 und 33 g CH_3J versetzt. Die alsbald sich ausscheidende Krystallmasse wird abgesogen, auf Thon abgepresst uad dann $\frac{3}{4}$ Stunden lang mit überschüssiger verd. Natronlauge gekocht. Man übersättigt, nach dem Erkalten, mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Ligroïn aus (Einhorn, Willstätter, *A.* 280, 122). Der Aethylester entsteht bei dreistündigem Kochen von 10 g Anhydroecgoninmethylbetain mit 250 g absol. Alkohol und 50 g Schwefelsäure (Einhorn, Willstätter, *B.* 27, 2453). Man übersättigt mit K_2CO_3 und extrahirt mit Aether. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 33—34°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn und Benzol. Nimmt direkt HBr auf. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in der Kälte, entsteht Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure, in der Wärme Δ^1-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure. Beim Kochen mit Fuselöl und Natrium entsteht 1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure. Geht, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, in das β- und dann in das γ-Derivat über. — $Ag.C_8H_7O_2$. Seideglänzende Blättchen.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 225—227° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 27, 2453). Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Amid $C_8H_9NO = C_8H_7O.NH_2$. Stark glänzende, feine Blättchen und Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125,5° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 124). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

b. β-Derivat. *B.* Entsteht, neben Dimethylamin, HJ und $C_2H_5.OH$, bei 2stündigem Kochen von N-Methyl-Nor-R-Ecgoninäthylesterjodmethylat mit verd. Natronlauge (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1490). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, noch leichter in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn, fast unlöslich in kaltem Wasser. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (+ Alkohol) entsteht 1,4-Aethylcyclopentancarbonsäure.

Amid $C_8H_9NO = C_7H_7.CO.NH_2$. Feine, glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 101—102° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 27, 2828).

c. γ-Derivat. *B.* Bei 48stündigem Kochen von 5 g p-Methylendihydrobenzoësäure mit 12 g KOH, gelöst in 25 g absol. Alkohol (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 27, 2827). Man extrahirt die angesäuerte Lösung mit Ligroïn und destillirt den Auszug schliefslich im Vakuum. — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedet gegen 160° bei 20 mm. Löslicher als die isomeren Säuren.

Amid $C_8H_9NO = C_7H_7CO.NH_2$. Flache Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 90° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 27, 2828). Leicht löslich in Aether.

3. Säuren $C_9H_{10}O_2$.

1. ***Phenäthylsäure, Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure, Benzylessigsäure, β-Phenylpropionsäure)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* Im Verdauungskanale (Panseninhalt) der Rinder (TAPPEINER, *J. Th.* 1886, 280). — *B.* Aus Zimmtsäure und Natriumamalgam (ALEXEJEW, ERLENMEYER, *A.* 121, 375); beim Erhitzen von Zimmtsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° (POPOW, *Z.* 1865, 111). Aus Phenyläthylchlorid $C_6H_5.C_2H_4Cl$ und alkoholischem Cyankalium entsteht Hydrozimmtsäurenitril (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 249). Beim Erhitzen von rohem Natriumacetessigester mit Benzylchlorid entstehen Hydrozimmtsäureester und Dibenzylessigsäureester (SESEMANN, *B.* 6, 1086; 10, 758). $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = NaCl + CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Beim Erhitzen von Benzylacetat mit Natrium auf 135° entsteht Hydrozimmtsäurebenzylester (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 300). $2CH_3.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5 + CH_3.CO_2.Na + H$. Beim Erhitzen von Benzylmalonsäure $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$ auf 180° (CONRAD, *A.* 204, 176). Bei der Pankreasfäulniss von Eiweifs werden Hydrozimmtsäure, Buttersäure und Valeriansäure gebildet (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 12, 107); Hydrozimmtsäure entsteht auch bei der Fäulniss von Fibrin (H. u. E. SALKOWSKI, *B.* 12, 649). Bei der Fäulniss von Rinderhirn (1 Thl. Hirn, 6 Thle. H_2O) bei 35—40° entstehen, neben Hydrozimmtsäure, Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ (Essigsäure bis Capronsäure), p-Kresol, Skatol und Spuren von Indol (STÖCKLY, *J. pr.* [2] 24, 17). — *D.* Man kocht 1 Stunde lang 1 Thl. Zimmtsäure mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1/3 Thle. rothem Phosphor und destillirt die gebildete Säure. Die über 280° siedenden Antheile werden besonders aufgefangen (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680).

Monokline (FOCK, *B.* 23, 148) Prismen (aus Alkohol); lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 48,7°; Siedep.: 279,8° (i. D.). Spec. Gew. = 1,07115 bei 48,7° 0°. Ausdehnung: $Vt = 1 + 0,0_370048.(t - 48,7) + 0,0_510869.(t - 48,7)$ (WEGER, *A.* 221, 77). Molek. Brechnungsvermögen = 68,41 (EYKMAN, *R.* 12, 184). Molek.-Verbrennungswärme = 1085,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 135). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 271. Löslich in 168 Thln. Wasser von 20°, viel löslicher in heifsem und noch leichter in Alkohol. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Liefert, beim Schmelzen mit Natron, CO_2, Benzol und etwas Biphenyl (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Die Substitutionsprodukte der Hydrozimmtsäure (mit Haloïden im Kern) und die Alkylderivate liefern, beim Erwärmen mit viel Vitriolöl, Ketone. $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2H = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle CH.CH_3 + H_2O$. Mit der Stammsubstanz, der Hydrozimmtsäure, selbst gelingt diese Kondensation nicht. Beim Erhitzen von Hydrozimmtsäure mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$. Verhalten gegen Brom: siehe p-Bromhydrozimmtsäure. Hydrozimmtsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn fast vollständig als Hippursäure über (E. und H. SALKOWSKI, *H.* 7, 169).

Verhalten und Salze der Hydrozimmtsäure: ERLENMEYER, *A.* 137, 327. — $NH_4.\bar{A}$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert sehr leicht NH_3 (GJACOSA, *H.*

8, 109). — K.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ (FITTIG, KIESOW). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Zn\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (STÖCKLY, *J. pr.* [2] 24, 20). Hält $2H_2O$ (SELITRENNY, *M.* 10, 911). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln; schmilzt in kochendem Wasser harzartig. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 130°). Blaugrünes Pulver, in Wasser sehr schwer löslich. — Ag.Ā. In Wasser beinahe unlösliches Pulver (POPOW).

Hydrozimmtsäure und Phenylessigsäure. Diese beiden Säuren entstehen zusammen bei der Fäulniss von Eiweifsstoffen. Gemische derselben zeigen einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt (der niedrigste 21° bei einem Gemisch aus 35% Hydrozimmtsäure und 65% Phenylessigsäure), so dass sie sogar oft lange Zeit flüssig bleiben (H. SALKOWSKI, *B.* 18, 321). Neutralisirt man das Säuregemenge zur Hälfte mit Natron und destillirt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst Hydrozimmtsäure.

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_9H_9O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 238—239° (kor.); spec. Gew. = 1,0455 bei 0°, = 1,0180 bei 49° (E.). Siedep.: 236,6° (red.); spec. Gew. = 1,0473 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_385515.t - 0,0_631368.t^2 + 0,0_84882.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 77).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 247—249° (kor.); spec. Gew. = 1,0343 bei 0°, = 0,9925 bei 49° (E.). Siedep.: 244,7—245° bei 738,2 mm (BRÜHL, *A.* 200, 192). Siedep.: 248,1° (red.); spec. Gew. = 1,0348 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_392504.t + 0,0_799212.t^2 + 0,0_835974.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 78).

Normalpropylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_9H_9O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 262,1° (kor.); spec. Gew. = 1,0152 bei 0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_393908.t + 0,0_75036.t^2 + 0,0_831061.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 79).

Isoamylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_9H_9O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 291—293° (kor.) bei 753,7 mm; spec. Gew. = 0,9807 bei 0°, = 0,9520 bei 49° (E.).

Benzylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_9H_9O_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von essigsaurem Benzylester mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 300). — Flüssig. Siedep.: 290 bis 300°; spec. Gewicht = 1,074 bei 21°/17,5°. Wird von Alkalien sehr schwer verseift. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natrium, in Toluol und Zimmtsäure. $C_9H_9O_2.C_7H_7 = C_7H_8 + C_9H_8O_2$.

Chlorid $C_9H_9O.Cl$. Siedep.: 117—119° bei 13 mm (HUGHES, *B.* 25 [2] 747).

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von hydrozimmtsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 18, 2740). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 105° (H.); 82° (HUGHES, *B.* 25 [2] 747).

Anilid. Gelbe Blätter. Schmelzp.: 92° (HUGHES).

Benzohydrozimmtamid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_7H_5O.NH.C_9H_9O$. *B.* Aus Benzonitril und Hydrozimmtsäure bei 250° (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 7). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 106°.

Nitril $C_9H_9N = C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$. *V.* Im ätherischen Oele der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) (HOFMANN, *B.* 7, 520). — *B.* Beim Behandeln von Hydrozimmtaldoxim mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (DOLLFUS, *B.* 26, 1971). — Flüssig. Siedep.: 253,5° (261° kor.); spec. Gew. = 1,0014 bei 18°.

Chlorhydrozimmtsäure $C_9H_9ClO_2$. a. ***o-Chlorhydrozimmtsäure*** $C_6H_4Cl.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. o-Chlorzimmtsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2037). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 96,5°.

b. ***m-Chlorhydrozimmtsäure*** $C_6H_4Cl.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Chlorzimmtsäure mit HJ und Phosphor (GABRIEL, HERZBERG) oder mit Natriumamalgam (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1892). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77—78°.

c. ***p-Chlorhydrozimmtsäure*** $C_6H_4Cl.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der p-Chlorzimmtsäure mit HJ (GABRIEL, HERZBERG). Aus p-Aminohydrozimmtsäure u. s. w. (MIERSCH, *B.* 25, 2112). — Schmelzp.: 124° (G., H.); 122° (M.).

d. ***1¹-Chlorhydrozimmtsäure, Phenyl-β-Chlorpropionsäure*** $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H$ (ERLENMEYER, *B.* 12, 1610). *B.* Beim Vermischen einer koncentrirten, wässerigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 95). Bei zweijährigem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten, essigsauren Lösung von Zimmtsäure (ERLENMEYER, *B.* 14, 1867). — Blättchen. Schmelzp.: 126°. Spaltet sich beim Erhitzen in HCl und Zimmtsäure. Wird von Soda, schon in der Kälte, in CO_2, HCl und Styrol zerlegt.

1¹,1²-Dichlorhydrozimmtsäure (**Phenyldichlorpropionsäure**) $C_9H_8Cl_2O_2 = C_6H_5.CHCl.CHCl.CO_2H$. a. ***i-Säure.*** *B.* Aus Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.C_2H_2Cl(OH)$.

CO_2H und rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 91). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimmtsäure in CS_2 (ERLENMEYER, *B.* 14, 1867). — Monokline Blättchen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 162—164° (E.). Unlöslich in Wasser. Mit Soda tritt, fast quantitativ, Spaltung in CO_2, HCl und Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_2Cl$ ein. — **Anilinsalz** $C_6H_7N.C_9H_8Cl_2O_2$ (FINKENBEINER, *B.* 27, 890).

Methylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_9H_7Cl_2O_2.CH_3$. Schmelzp.: 100—101° (FINKENBEINER, *B.* 27, 890).

e. ***Allozimmtsäurechlorid.*** *B.* Durch Eintragen von Allozimmtsäure in eine Lösung von Chlor in CS_2 (LIEBERMANN, *B.* 27, 2041). — Zähes Oel.

a. **d-Säure.** *B.* Man impft die alkoholische Lösung des Strychninsalzes der i-Säure (30 g Säure, 23 g Strychnin, 300 ccm Alkohol) mit einem Krystall des Salzes der d-Phenyldibrompropionsäure (LIEBERMANN, FINKENBEINER, *B.* 26, 833). — $(\alpha)_D = +67,3°$.

Methylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_9H_7Cl_2O_2.CH_3$. Gleicht dem i-Ester. $(\alpha)_D = +61,9°$ (FINKENBEINER, *B.* 27, 890).

b. **l-Säure.** *B.* Man impft die Lösung des Strychninsalzes der i-Säure in Alkohol mit einem Krystall des Strychninsalzes der l-Phenyldibrompropionsäure (LIEBERMANN, FINKENBEINER, *B.* 26, 833). — $(\alpha)_D = -65,9°$ (FINKENBEINER, *B.* 27, 889).

Bromhydrozimmtsäure $C_9H_9Br.O_2$. a. ***o-Bromhydrozimmtsäure*** $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Bromiren von Hydrozimmtsäure (?) (GÖHRING, *B.* 15, 2298). Beim Kochen von 1 Thl. o-Bromzimmtsäure mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 15, 2215). — Gezahnte Schuppen (aus verd. Eisessig). Schmelzp.: 98—99°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig; mäfsig löslich in CS_2.

b. ***m-Bromhydrozimmtsäure*** $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von m-Bromzimmtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL). — Kurze, dicke Prismen (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 74,5—75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

c. ***p-Bromhydrozimmtsäure*** $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf trockene Hydrozimmtsäure, in der Kälte. Lässt man Bromdampf bei 160° auf Hydrozimmtsäure einwirken, so entsteht nur Zimmtsäure (GLASER, *A.* 143, 341). Beim Kochen von p-Diazozimmtsäurenitrat mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 15, 2300). — *D.* Die Lösung von 1 Thl. Hydrozimmtsäure in 60 Thln. heifsem Wasser wird mit der Lösung von 1,5 Thln. Brom in 50 Thln. Wasser vermischt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol (von 50%) umkrystallisirt (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683), oder man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus CS_2 (GÖRING, *J.* 1877, 858). — Platte, dünne Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 251—253° (GABRIEL). Siedep.: 250° bei 30 mm (GLASER). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und CS_2. Liefert, bei der Oxydation, p-Brombenzoësäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 197). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von AgBr.

d. ***1¹-Bromhydrozimmtsäure, Phenyl-β-Brompropionsäure*** $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 96). Bei mehrtägigem Stehen von Zimmtsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 132) oder bei kurzem Erwärmen von Zimmtsäure mit Eisessig, der vorher mit Bromwasserstoffgas gesättigt ist (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1221). — Blättchen oder monokline Krystalle (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *B.* 12, 538). Schmelzp.: 137° (F., B.); zerfällt bei wenig höherer Temperatur in HBr und Zimmtsäure. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Aether, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff (Unterschied von Zimmtsäure). Zerfällt, beim Kochen mit (10 Thln.) Wasser, in HBr, Zimmtsäure und Phenylmilchsäure, neben wenig CO_2 und Styrol. Kalte Sodalösung bewirkt wesentlich Spaltung in CO_2, HBr und Styrol; daneben werden nur wenig Zimmtsäure und Phenylmilchsäure gebildet (F., B.).

1¹,1²-Dibromhydrozimmtsäure $C_9H_8Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$. a. ***i-αβ-Phenyldibrompropionsäure (Zimmtsäurebromid).*** *B.* Zimmtsäure verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, mit (2 Atomen) Brom (A. SCHMITT, *A.* 127, 320). Beim Erwärmen von Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 91). Aus α-Bromzimmtsäure, gelöst in Eisessig, und Bromwasserstoffgas (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 55). — *D.* Man giebt zu, in CS_2 gelöster Zimmtsäure die theoretische Menge Brom, ebenfalls gelöst in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 140). — Blättchen oder monokline Krystalle (BODEWIG). Schmelzp.: 195° (G.); 201° (ST.). Zersetzt sich nahe beim Schmelzpunkte. Leicht löslich in Aether, sehr schwer in CS_2. Zerfällt,

beim Kochen mit Wasser in CO_2, Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure, Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und 1²-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$. Sodalösung bewirkt, in der Kälte, langsam die gleiche Spaltung; sie wird durch überschüssige Soda verzögert (FITTIG, KAST, *A.* 206, 33). Alkoholisches Kali zerlegt in HBr, zwei isomere Bromzimmtsäuren, etwas 1²-Bromstyrol und Phenylacetaldehyd. Phenyldibrompropionsäure lässt sich durch fraktionnirte Krystallisation des Strychninsalzes in d- und l-Phenyldibrompropionsäure zerlegen (L. MEYER, *B.* 25, 3121). — Na.Ā. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (SCHMITT; vgl. FITTIG, BINDER, *A.* 195, 143). — $Ba.\bar{A}_2$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erwärmen (SCH.). — Anilinsalz $C_6H_7N.C_9H_8Br_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 112° (HIRSCH, *B.* 27, 885). Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_9H_8Br_2O_2$. Mikroskopische Krystalle (H.). — Saures p-Toluidinsalz $C_7H_9N.2C_9H_8Br_2O_2$. Schmelzpunkt: 133° (H.). — α-Naphtylaminsalz $C_{10}H_9N.C_9H_8Br_2O_2$. Schmelzpunkt: 115° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — β-Naphtylaminsalz $C_{10}H_9N.C_9H_8Br_2O_2$. Schmelzp.: 142° (H.).

Methylester $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_9H_7Br_2O_2.CH_3$. Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 117° (ANTCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1220; 12, 538).

Aethylester $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_9H_7Br_2O_2.C_2H_5$. Grofse, monokline Krystalle (aus Aether und $CHCl_3$). Schmelzp.: 69° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT); 74—75° (ARONSTEIN, HOLLEMANN, *B.* 22, 1181). Kocht man seine Lösung in Toluol mit Silberbenzoat, so entsteht der Ester $C_9H_7(C_7H_5O_2)_2O_2.C_2H_5$. Beim Kochen mit $AgNO_3$ (+ Alkohol) entsteht Phenyl-α-Brom-β-Nitropropionsäureester.

Normalpropylester $C_{12}H_{14}Br_2O_2 = C_9H_7Br_2O_2.C_3H_7$. Schmelzp.: 23° (A., K., *B.* 12, 538).

Phenylester $C_{15}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Zimmtsäurephenylester und (1 Mol.) Brom, gelöst in CS_2 (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 958). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 127°.

Ester $C_9H_7Br_2O_2.C_9H_9Br_2$ s. Styracintetrabromid.

Amid $C_9H_9Br_2NO = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.NH_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217° (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* 3, 82).

Anilid $C_{15}H_{13}Br_2NO = C_8H_7Br_2.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 174° (EDELEANU, ZAHARIA). Schwer löslich in Alkohol.

Nitril $C_9H_7Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CN$. *B.* Aus Zimmtsäurenitril und Brom (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 468). — Dickflüssig.

b. ***l-Dibromhydrozimmtsäure.*** *D.* Man verreibt (1 Thl.) Strychnin mit (20 Thln.) Alkohol (von 92%) und fügt eine alkoholische Lösung von (1 Mol.) i-Dibromhydrozimmtsäure hinzu. Aus der klaren Lösung scheidet sich nur das Strychninsalz der l-Dibromhydrozimmtsäure aus, während das Salz der d-Dibromhydrozimmtsäure in Lösung bleibt (L. MEYER, *B.* 25, 3122; LIEBERMANN, *B.* 26, 246, 1664). — *D.* Man impft die Lösung des Strychninsalzes der i-Säure mit einem Krystallsplitter des Salzes der l-Säure (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 26, 829; 1, 1664). Man kocht das Cinchonidinsalz der i-Säure wiederholt mit Benzol aus und zersetzt es dann durch HCl (HIRSCH, *B.* 27, 888). — $(\alpha)_D = -63{,}6°$.

c. ***d-Dibromhydrozimmtsäure.*** *B.* Siehe l-Dibromhydrozimmtsäure (L. MEYER, LIEBERMANN). — *D.* Man impft die Lösung des Strychninsalzes der i-Säure mit einem Krystallsplitter des Salzes der d-Säure (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 26, 830). Man krystallisirt das Brucinsalz der i-Säure wiederholt aus Alkohol um und zersetzt es durch HCl (HIRSCH, *B.* 27, 887). — $(\alpha)_D = +64°$.

Der Aethylester schmilzt bei 71°; $(\alpha)_D = +59{,}1°$.

d. ***Allozimmtsäuredibromid.*** *D.* 8 g Allozimmtsäure, gelöst in 64 g CS_2, werden im Lauf von 2 Stunden zu 24 g Brom, gelöst in 50 g CS_2, zugegeben, und einige Zeit bei Lichtabschluss geschüttelt (LIEBERMANN, *B.* 27, 2039). Man reinigt das Produkt durch Lösen in kaltem CS_2. — Nadeln. Schmelzp.: 91—93°. Sehr leicht löslich in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Kann, durch Krystallisation der Lösung ihres Cinchonidinsalzes in Benzol, in eine +Säure und eine −Säure zerlegt werden.

Methylester $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_9H_7Br_2O_2.CH_3$. *B.* Aus Allozimmtsäuremethylester, gelöst in (15 Thln.) CS_2, und Brom (LIEBERMANN, *B.* 24, 1107; 27, 2038). Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich zunächst Zimmtsäuremethylesterdibromid aus. — Blumenkohlartige Masse (aus siedendem Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°. Beim Erhitzen mit Zink und Holzgeist entstehen Zimmtsäure- und wenig Allozimmtsäuremethylester.

e. ***Dibromhydrozimmtsäure*** $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Brom auf Hydrozimmtsäure (GLASER, *A.* 143, 343). — Schmierige Krystallmasse.

Sehr löslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali oder Kochen mit Wasser zerlegt unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung von α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2$.CHO (ERLENMEYER, *B.* 13, 308).

Phenyldibrompropenyloximäthylätherchlorid $C_{11}H_{12}ClBr_2NO = C_6H_5.CHBr.CHBr.C(N.OC_2H_5)Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylallenyläthoximchlorid $C_6H_5.CH:CH.C(N.OC_2H_5)Cl$ mit (etwas mehr als 1 Mol.) Brom (WOLFF, *B.* 22, 2397). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Phenyltribrompropionsäure $C_9H_7Br_3O_2$. a. ***1¹,1²,1²-Tribromderivat*** $C_6H_5.CHBr.CBr_2.CO_2H$. *B.* Aus den beiden isomeren Phenylbromakrylsäuren $C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$ durch Addition von Brom (GLASER, *A.* 143, 335; STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 65; vgl. KINNICUTT, *Am.* 4, 26). Zur Reinigung krystallisirt man das Produkt aus CS_2 um. — Kleine, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1176) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 151° (KINNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 384). Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, öliges Dibromstyrol, α-Phenylbromakrylsäure und Phenyldibrommilchsäure.

b. ***Isophenyltribrompropionsäure*** $C_6H_5.CBr_2.CHBr.CO_2H$ (?). *B.* Aus Poly-β-Bromzimmtsäure und Brom (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 86; MICHAEL, BROWNE, *B.* 19, 1380). — Monokline Prismen (HAUSHOFER) (aus Benzol). Schmilzt, in Gegenwart von $CHCl_3$, unter Abgabe von HBr bei 148° (M., BR.); 138° (ST.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heifsem $CHCl_3$ und Benzol, wenig in CS_2. Wird durch heifses Wasser zersetzt.

Phenylchlorbrompropionsäure $C_9H_8ClBrO_2$. a. ***1¹-Chlor-1²-Bromhydrozimmtsäure*** $C_6H_5.CHCl.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Phenylbrommilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H$ und höchst koncentrirter Salzsäure bei 100° (GLASER, *A.* 147, 92; STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 34). — Monokline (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 182°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Phenylbrommilchsäure und HCl, neben wenig Phenylacetaldehyd und 1²-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$.

b. ***1²-Chlor-1¹-Bromhydrozimmtsäure*** $C_6H_5.CHBr.CHCl.CO_2H$. *B.* Aus Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, im Rohr, bei 50—60° (GLASER; STOCKMEIER). — Monokline (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 184,5°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, leichter als die 1¹-Chlor-1²-Bromsäure, in Chlorstyrol $C_6H_5.CH:CHCl$, HBr und CO_2, neben wenig Phenylchlormilchsäure und Phenylacetaldehyd.

Phenyl-1²-Chlordibrompropionsäure $C_9H_7ClBr_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CBrCl.CO_2H$. *D.* Aus 1²-Chlorzimmtsäure und Brom (FORRER, *B.* 16, 855). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°.

Jodhydrozimmtsäure $C_9H_9JO_2$. a. ***o-Jodhydrozimmtsäure*** $C_6H_4J.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von o-Jodzimmtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2037). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 102—103°.

b. ***m-Jodhydrozimmtsäure*** $C_6H_4J.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von m-Jodzimmtsäure mit HJ (GABRIEL, HERZBERG). — Blättchen. Schmelzp.: 65—66°.

c. ***p-Jodhydrozimmtsäure*** $C_6H_4J.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von p-Jodzimmtsäure durch HJ (GABRIEL, HERZBERG). — Prismen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 140—141°.

d. ***1¹-Jodhydrozimmtsäure, Phenyljodpropionsäure*** $C_6H_5.CHJ.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 97). Aus Zimmtsäure und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 133). — Kleine Krystalle (aus CS_2). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 119—120°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, fast ganz in HJ und Zimmtsäure, während Sodalösung eine ebenfalls nahezu vollständige Zerlegung in CO_2, HJ und Styrol bewirkt.

o-Cyanbenzylessigsäureäthylester (o-Cyanhydrozimmtsäureäthylester) $C_{12}H_{13}NO_2 = CN.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Di-o-Cyanbenzylacetessigester $(CN.C_6H_4.CH_2)_2:C<{CO.CH_3 \atop CO_2.C_2H_5}$, beim Erwärmen einer, mit (13 g) Acetessigester und dann mit (15 g) o-Cyanbenzylchlorid versetzten, Lösung von (28 g) Natrium in (50 ccm) absol. Alkohol (GABRIEL, HAUSMANN, *B.* 22, 2017). Entsteht, neben Di-o-Cyanbenzylmalonsäurediäthylester, aus Malonsäurediäthylester mit Cyanbenzylchlorid und Natriumäthylat (HAUSMANN, *B.* 22, 2019). — Nadeln und Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Lösung in konc. Salzsäure geht beim Stehen

allmählich, beim Erhitzen rasch, unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von NH_3, in Hydrindon $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$ über (s. Ketone $C_nH_{2n-10}O$).

Phenylisonitrosopropionsäure $C_6H_5.CH_2.C(N.OH).CO_2H$ s. Phenylbrenztraubensäure.

Nitrohydrozimmtsäure $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. a. ***o-Nitrohydrozimmtsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-4-Aminohydrozimmtsäure mit salpetriger Säure und Alkohol (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680). — *D.* Man löst völlig trockene salzsaure Nitroaminohydrozimmtsäure in absolutem Alkohol, setzt, unter guter Kühlung, Aethylnitrit hinzu und fällt mit Aether. Der Niederschlag [Diazonitrohydrozimmtsäurechlorid (?)] wird in wenig kaltem Wasser gelöst, mit viel absolutem Alkohol vermischt und langsam zum Kochen erhitzt. — Kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Hydrocarbostyril über. — $Ag.C_9H_8NO_4$. Mikroskopische Blättchen; löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8NO_4.C_2H_5$. Oelig (G., Z.).

b. ***m-Nitrohydrozimmtsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-Aminohydrozimmtsäure mit Aethylnitrit (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* 15, 846). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, weniger in Alkohol oder Benzol, schwer in CS_2 und in kaltem Wasser.

c. ***p-Nitrohydrozimmtsäure.*** *B.* Entsteht, neben der o-Säure, beim Eintragen von Hydrozimmtsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GLASER, BUCHANAN, Z. 1869, 193). Durch wiederholtes Auskochen mit wenig Wasser und Umkrystallisiren des Ungelösten aus siedendem Wasser befreit man die p-Säuren von der beigemengten o-Säure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 132). — Kleine, flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 163—164° (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, leicht in kochendem Alkohol, sehr schwer in CS_2. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Liefert, beim Erhitzen mit viel Wasser auf 130°, wesentlich p-Nitrozimmtsäure (C. MÜLLER, *A.* 212, 148).

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr kleine, feine Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$. Kleine, flache, rhombische (HAUSHOFER, *J.* 1879, 708) Krystalle. Schmelzp.: 33—34° (B., K.).

2,4-Dinitrohydrozimmtsäure $C_9H_8N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *D.* Man trägt allmählich 6 g Hydrozimmtsäure in 60 g kalte, rauchende Salpetersäure ein, giebt dann, ohne abzukühlen, 40 g Vitriolöl hinzu und fällt endlich mit Wasser (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126,5° (G., Z., *B.* 12, 600). Löslich in kochendem Wasser und in Alkohol, weniger gut in warmem Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Schwefelammonium zu Nitroaminohydrozimmtsäure reducirt, während mit Sn und HCl Aminohydrocarbostyril entsteht.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_6 = C_9H_7(NO_2)_2O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 32°. (G., Z.).

Bromnitrohydrozimmtsäure $C_9H_8BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. a. ***4-Brom-2-Nitrohydrozimmtsäure.*** *B.* Aus 2-Nitro-4-Aminohydrozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom; entsteht, neben einer gröfseren Menge der m-Nitrosäure, durch Nitriren von 4-Bromhydrozimmtsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1682). — Gelbliche, flache Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141—142,5°. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, p-Bromhydrocarbostyril.

b. ***4-Brom-3-Nitrohydrozimmtsäure.*** *D.* 1 Thl. 4-Bromhydrozimmtsäure wird, unter Kühlung, in 8 Thle. rauchende Salpetersäure eingetragen, die Lösung auf Eis gegossen, die ausgefällten Säuren in NH_3 gelöst und kochendheifs mit $BaCl_2$ gefällt. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz der 2-Nitrosäure. Die Säure aus den Mutterlaugen dieses Salzes wird an Kalk gebunden (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683). — Schmelzp.: 90—95°. Giebt, bei der Reduktion mit (Sn und HCl), 4-Bromaminohydrozimmtsäure. — Das **Calciumsalz** bildet lange, schwer in Wasser lösliche Nadeln.

c. ***1^1-Brom-2-Nitrohydrozimmtsäure, o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure*** $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von 10 g 2-Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt wurde, auf 100° (EINHORN, *B.* 16, 2208). Die meiste gebildete Säure scheidet sich aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit $CHCl_3$. Man reinigt die Säure durch Waschen mit Benzol und Umkrystallisiren aus $CHCl_3$. — Blassgelbe, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 130—140°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Benzol. Löst sich etwas in warmem Wasser unter Bildung von Indoxyl. Sehr be-

ständig gegen Vitriolöl. Wird von überschüssiger Natronlauge in HBr und Nitrozimmtsäure zerlegt. Beim Uebergiefsen mit überschüssiger, kalter Sodalösung tritt Bildung des Anhydrids der Nitrophenylmilchsäure ein. Beim Uebergiefsen mit heifser Sodalösung entstehen o-Nitrostyrol, Nitrophenylmilchsäure und Nitrozimmtsäure.

d. ***1^1-Brom-3-Nitrohydrozimmtsäure, m-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure*** $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Die Lösung von 1 Thl. 3-Nitrozimmtsäure in 5 Thln. Eisessig wird bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt und das Gemenge dann, im Rohr, $^1/_2$ Stunde lang auf 100° erhitzt. Man giefst den Röhreninhalt in Eiswasser, löst den gebildeten Niederschlag in Benzol und fällt die auf 0° abgekühlte Lösung mit Ligroïn (PRAUSNITZ, *B.* 17, 596). — Schmelzp.: 96°. Unlöslich in kaltem Ligroïn, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Wird von überschüssigen Alkalien in HBr und m-Nitrozimmtsäure zerlegt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, wesentlich in CO_2 und m-Nitrostyrol. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entstehen m-Nitrostyrol, Nitrozimmtsäure und Nitrophenylmilchsäure. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl.

e. ***1^1-Brom-4-Nitrohydrozimmtsäure, p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure*** $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. 4-Nitrozimmtsäureäthylester mit 5 Thln. Eisessig, der vorher bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt wurde. Die abgeschiedene Säure wird mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und aus wasserfreiem Aceton oder Alkohol umkrystallisirt (BASLER, *B.* 16, 3002). Der Aethylester entseht beim Digeriren des Anhydrids der p-Nitrophenylmilchsäure mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure und Alkohol (BASLER, *B.* 17, 1494). — Gestreifte Würfel. Schmilzt bei 170—172° unter Zersetzung. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Aceton und Eisessig. Wird von kalter, wässeriger Kalilauge (1 Mol.) in HBr und Nitrophenylmilchsäure zerlegt; mit alkoholischem Kali oder mit überschüssigem, wässerigem Kali entsteht p-Nitrozimmtsäure (BASLER, *B.* 17, 1494). Beim Kochen mit (20 Thln.) Wasser oder Sodalösung erfolgt Spaltung in HBr, CO_2, p-Nitrostyrol und Nitrophenylmilchsäure. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht p-Nitrozimmtsäure. Durch wenig Ammoniak wird zunächst das Anhydrid der Nitrophenylmilchsäure gebildet; überschüssiges Ammoniak liefert p-Nitrophenylmilchsäureamid. Mit Anilin entsteht, in der Wärme, Nitrophenyl-β-Anilinopropionsäure.

Anilinsalz $C_9H_8BrNO_4.NH_2(C_6H_5)$. Nadeln. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren (BASLER, *B.* 17, 1500).

Aethylester $C_{11}H_{12}BrNO_4 = C_9H_7BrNO_4.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzpunkt: 80—81° (BASLER). Sehr beständig; zerfällt erst bei längerem Kochen mit Wasser oder Soda in HBr und p-Nitrozimmtsäure.

f. ***1^2-Brom-1^1-Nitrohydrozimmtsäure, Phenyl-α-Brom-β-Nitropropionsäure*** $C_6H_5.CH(NO_2).CHBr.CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{12}BrNO_4 = C_9H_7BrNO_4.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-αβ-Dibrompropionsäureester mit $AgNO_3$ und Alkohol (KINNIGUTT, MOORE, *Am.* 13, 204). — Flüssig. Nicht destillirbar. Beim Erhitzen entweichen HBr, Benzaldehyd und ein Oel, aus dem Kalilauge α-Bromzimmtsäure abspaltet.

Nitrophenyldibrompropionsäure $C_9H_7Br_2NO_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$.

a. ***o-Säure.*** *B.* Aus o-Nitrozimmtsäure und Brom. Im Sonnenlicht erfolgt die Vereinigung nicht (BAEYER, *B.* 13, 2257). — Kurze Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung und Bildung einer Spur Indigo bei 180°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Natronlauge, in HBr und o-Nitropropiolsäure und dann in Isatin. Beim Erhitzen mit Soda oder $BaCO_3$ entsteht gleichzeitig etwas Indigblau. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge wird Indol gebildet.

Methylester $C_{10}H_9Br_2NO_4 = C_9H_6Br_2NO_4.CH_3$. Schmelzp.: 98—99° (B.).

Aethylester $C_9H_6Br_2NO_4.C_2H_5$. *D.* Durch Erwärmen eines Gemenges von 20 g o-Nitrozimmtsäureester, 300 g CS_2 und 15 g Brom (MÜLLER, *A.* 212, 129). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 865). Schmelzp.: 71° (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, CS_2, $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit (3 Mol.) alkoholischen Kalis, in HBr, Alkohol und p-Nitrophenylpropriolsäure. Wird beim Kochen mit Wasser wenig angegriffen; liefert beim Erhitzen mit (40 Thln.) Wasser auf 130° wesentlich o-Nitrozimmtsäure.

b. ***p-Säure.*** *B.* Aus p-Nitrozimmtsäure und Brom (DREWSEN, *A.* 212, 151). — Rhombische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 217—218°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Ligroïn. Bleibt das Natriumsalz mit überschüssiger Natronlauge stehen, so hält die Lösung p-Nitrozimmt-

säure und p-Nitrophenolpropiolsäure. Mit alkoholischer Kalilauge liefert die Säure quantitativ p-Nitrophenylpropiolsäure. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{11}Br_2NO_4 = C_9H_6Br_2NO_4.C_2H_5$. *D.* Aus p-Nitrozimmtsäureäthylester und Brom, wie bei der o-Verbindung (C. MÜLLER; DREWSEN). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 864). — Schmelzp.: 110—111° (M.). Leicht löslich in Aether, in warmem Alkohol und $CHCl_3$, in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, die Aethylester von zwei isomeren Nitrophenylbromakrylsäuren und Nitrophenylpropiolsäure. Zersetzt sich sehr wenig beim Kochen mit Wasser; zerfällt beim Erhitzen mit 40 Thln. Wasser auf 130° unter Abscheidung von (1 Mol.) p-Nitrozimmtsäure.

5-Chlor-2-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_9H_7ClBrNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* 10 g 5-Chlor-2-Nitrozimmtsäure und 40 ccm Eisessig, bei 0° mit HBr-Gas gesättigt, werden 1/2 Stunde lang, im Rohr, auf 100° erhitzt, und dann über Kalk verdunstet (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 156). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142,5—143,5°. Unlöslich in Ligroïn. Liefert, mit wenig wässerigem Ammoniak das Anhydrid der Chlornitrophenyl-β-Milchsäure und mit überschüssigem NH_3 das Ammoniaksalz dieser Säure. Alkoholisches NH_3 erzeugt das Amid der Chlornitrophenylmilchsäure.

Aminohydrozimmtsäuren $C_9H_{11}NO_2$. a. ***o-Aminohydrozimmtsäure*** $NH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande; nur das Anhydrid dieser Säure — Hydrocarbostyril — ist bekannt.

Hydrocarbostyril C_9H_9NO = [Strukturformel: CH, C, CH_2 / CH, CH_2 / CH, CO / CH, C, NH]. *B.* Bei der Reduktion von o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 194). — *D.* Man sättigt eine alkoholische Lösung von o-Nitrozimmtsäureester mit HCl und fügt, unter Abkühlen, Zinkstaub hinzu, bis lebhaft Wasserstoff entwickelt wird. Man filtrirt und fällt das Filtrat mit Wasser (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1423). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163° (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 300). Destillirt unzersetzt. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und koncentrirter, warmer Salzsäure. Sehr beständig. Wird von konc. HCl bei 150° nicht verändert (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 1453). Mit viel Vitriolöl entsteht bei 100° eine Sulfonsäure. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140°, Dichlorchinolin. — $(C_9H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 172° (ABENIUS, WIDMAN).

Aethyläther (?). *B.* Entsteht, neben Dihydroäthylcarbostyril, beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Aethylcarbostyril mit Natriumamalgam (FRIEDLÄNDER, WEINBERG. Geht, beim Destilliren des Produktes mit Wasser, über. — Oel. Löst sich in kalten, verdünnten Mineralsäuren, die Lösung scheidet aber sofort Hydrocarbostyril aus.

Nitrosoäthylaminohydrozimmtsäure $C_{11}H_{14}N_2O_3 = N(C_2H_5)(NO).C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine saure, gut gekühlte Lösung von Aethylaminohydrozimmtsäure (dargestellt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Aethylaminozimmtsäure mit Natriumamalgam) (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 222, 271). Man reinigt den erhaltenen Niederschlag durch Waschen mit Wasser und Lösen in Benzol. Das aus der Benzollösung sich abscheidende Oel wird mit Ligroïn versetzt und die ausgeschiedene Nitrososäure wiederholt aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. — Oblonge Blättchen. Schmelzp.: 78°. Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Alkohol; Aether und Benzol, weniger leicht in heifsem Wasser. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinhydrozimmtsäure reducirt.

b. ***m-Aminohydrozimmtsäure*** $NH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* 15, 846). — Kompakte Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Breite Nadeln oder Schuppen; leicht löslich in Wasser.

c. ***p-Aminohydrozimmtsäure*** $NH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 195). Durch Reduktion von p-Aminozimmtsäure mit Natriumamalgam oder mit HJ und Phosphor (MIERSCH, *B.* 25, 2111). — *D.* Die heifse, ammoniakalische Lösung von 195 Thln. p-Nitrohydrozimmtsäure wird in eine heifse, mit NH_3 übersättigte Lösung von 1668 Thln. kry-

stallisirtem Eisenvitriol eingetragen, das Gemisch 5 Minuten lang gekocht und die filtrirte Lösung eingedampft. Giebt das stark eingedampfte Filtrat, auf Zusatz von HCl, einen Niederschlag von Nitrohydrozimmtsäure, so hat es ursprünglich an $FeSO_4$ gefehlt (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* 15, 843). — In ein Gemisch von 1 Thl. p-Nitrozimmtsäureäthylester und 3 Thln. Alkohol bringt man abwechselnd Zinkstaub und Salzsäure und beendet die Reduktion, ohne besonders abzukühlen, möglichst rasch. Das Gemisch bleibt noch 24 Stunden lang stehen, dann neutralisirt man die filtrirte Lösung durch Soda und fällt, durch Natriumacetat, das Zinkdoppelsalz der p-Aminohydrozimmtsäure (STÖHR, *A.* 225, 59). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig, die Verbindungen mit Säuren krystallisiren gut. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Oxyhydrozimmtsäure $C_9H_{20}O_3$ über. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom entsteht p-Bromhydrozimmtsäure. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$.

Acetaminohydrozimmtsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *D.* Durch 5 Minuten langes Kochen von 1 Thl. p-Aminohydrozimmtsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* 45, 844). — Lange, flache Nadeln oder kurze Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in CS_2.

d. ***1¹-Aminohydrozimmtsäure, Phenyl-β-Aminopropionsäure*** $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Phenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$ und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 0° (POSEN, *A.* 195, 144). — Grofse, monokline (CALDERON, *J.* 1880, 372) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Basen. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Zimmtsäure und Ammoniak. — Die Salzsäureverbindung $C_9H_{11}NO_2.HCl$ erhält man durch Lösen der Säure in Salzsäure (gleiche Volume rauchender Salzsäure und Wasser) und Fällen der Lösung mit dem 2—3fachen Volumen kalter, rauchender Salzsäure. Die Verbindung bildet stark glänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen (POSEN, *A.* 200, 97).

Phenyllaktimid $C_9H_9NO = C_6H_5.CH_2.CH\langle{NH \atop CO}$ (?). *B.* Beim Eintragen von Phenyl-β-Aminopropionsäure in ein Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und Wasser und Erwärmen auf 60—70° (POSEN, *A.* 200, 97). $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9NO + H_2O$. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 146—147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

e. ***1²-Aminohydrozimmtsäure, Phenyl-α-Aminopropionsäure (Phenylalanin)*** $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit HCN und HCl (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 194). Das Nitril entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf das Nitril der α-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2CH(OH).CO_2H$ (ERLENMEYER, LIPP). Bei der Reduktion von α-Aminozimmtsäure $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$ mit Natriumamalgam oder mit Sn + HCl (PLÖCHL, *B.* 17, 1623). Aus Phenylisonitrosopropionsäure $C_6H_5.CH_2.C(NOH).CO_2H$ mit Sn + HCl (ERLENMEYER, *A.* 271, 169). — *D.* Man erwärmt 20 g α-Phenylmilchsäurenitril mit 28 g 10procentiger, alkoholischer Ammoniaklösung ½ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol an der Luft und fügt zum Rückstande 117 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 233 g Salzäure (spec. Gew. = 1,19). Man lässt das Gemisch 24 Stunden lang stehen und kocht dann 2 Stunden lang. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Phenylanilin, von dem man eine neue Menge erhält durch Eindampfen des Filtrates, auf dem Wasserbade, auf die Hälfte. Alles salzsaure Salz zerlegt man durch NH_3, löst das freie Phenylanilin in möglichst wenig siedendem Wasser und giebt das 3—4fache Volumen Alkohol hinzu (E., L., *A.* 219, 194). — Atlasglänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol); kurze, sternförmig verwachsene Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 263—265° unter stürmischer Gasentwickelung zu einem rothbraunen Oele. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in (kochendem) Alkohol, leicht in NH_3, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Sublimirt theilweise unzersetzt. Liefert bei raschem Erhitzen Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ und Phenyllactimid C_9H_9NO. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge oder mit konc. HCl. — $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. *D.* Man versetzt eine siedende Lösung von 1 g Phenylalanin in 70 g H_2O mit einer siedenden Lösung von 0,7 g Kupferacetat in 20 g H_2O (E., L.). — Himmelblaues Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ag.C_9H_{10}NO_2$. Krystallpulver; schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

$C_9H_{11}NO_2.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol, etwas schwerer in absolutem Alkohol, schwer in Salzsäure vom spec. Gew. = 1,10; fast unlöslich

in rauchender Salzsäure, unlöslich in Aether. — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, aber unter theilweiser Zersetzung; sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert bei 100° beinahe 2 Mol. HCl — $C_9H_{11}NO_2.HNO_3$. Haarfeine Kryställchen oder derbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2). — $(C_9H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol.

Phenyllaktimid C_9H_9NO. *B.* Entsteht, neben Phenyläthylamin, bei raschem Erhitzen von Phenylalanin (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 206). $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9NO + H_2O$. Der nicht flüchtige Destillationsrückstand wird erst mit HCl, dann mit Alkohol gewaschen und endlich in kochendem Alkohol gelöst. — Aeufserst feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 290—291°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Säuren und Alkalien; unlöslich in Aether, wenig löslich in Eisessig.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CN$. *D.* Man erwärmt 20 g α-Phenylmilchsäurenitril mit 28 g 10procentiger, alkoholischer Ammoniaklösung ½—1 Stunde lang auf dem Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol an der Luft und behandelt den Rückstand mit Salzsäure (von 10%). Hierbei bleibt α-Phenyliminopropionitril ungelöst; aus der Lösung krystallisirt (über H_2SO_4 und KOH) salzsaures Nitril (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 188). — $C_9H_{10}N_2.HCl$. Stark glänzende, trimetrische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht zersetzlich.

α-**Phenyliminopropionitril** $C_{18}H_{17}N_3 = [C_6H_5.CH_2.CH(CN)]_2.NH$. *B.* und *D.* siehe das Nitril der Phenyl-α-Aminopropionsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 191). Das abgeschiedene Iminonitril wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Krystallpulver. Schmelzp.: 86—87°. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_{18}H_{17}N_3.HCl$. Krystallinische Ausscheidung, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Iminonitrils. Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Krystallisirt unzersetzt aus heifsem, salzsäurehaltigem, absolutem Alkohol. Wird durch Wasser sofort in seine Komponenten zerlegt.

Wird das Iminonitril aus Aether umkrystallisirt, so erhält man gröfsere, flache, monokline Prismen, mit sechsseitiger Umgrenzung (HAUSHOFER, *J.* 1883, 482) (Schmelzp.: 105—106°) und kleinere, monokline Täfelchen mit rhombischer Umgrenzung (HAUSHOFER) (Schmelzp.: 108—109°). Durch Umkrystallisiren aus Aether oder wiederholtes Schmelzen werden diese Schmelzpunkte nicht verändert. Beide Modifikationen zeigen aber die gleiche Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln.

Phenylbenzoylaminopropionsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CH_2.CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von, in Wasser vertheilter, α-Benzoylaminozimmtsäure mit (2 At.) Natriumamalgam (ERLENMEYER, *A.* 275, 17). Unveränderte Benzoylaminozimmtsäure entfernt man durch Kochen mit Natronlauge (von 10%). — Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 182—183°. Wird von Essigsäureanhydrid bei 100° nicht verändert. Wird von konc. HCl bei 150° in Phenyl-α-Aminopropionsäure und Benzoësäure zerlegt.

f. ***Phenylaminopropionsäure*** $C_9H_{11}NO_2$. (Identisch mit Phenyl-α-Aminopropionsäure ?). *V.* Findet sich in kleiner Menge, neben viel Asparagin, in den etiolirten Keimlingen von Lupinus luteus (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 27, 342) und von Vicia sativa (SCHULZE, *H.* 17, 209). — *B.* Bei der Zersetzung von Albumin durch Baryt (?) und von Albuminaten (aus Kürbissamen) durch salzsaures Zinnchlorür (?) (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 16, 1711). — *D.* Die Axenorgane der lufttrockenen Lupinenkeimlinge werden zerrieben und wiederholt mit Alkohol (von 90%) warm extrahirt. Man destillirt die alkoholische Lösung ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, fällt die Lösung mit Bleiessig und filtrirt. Das durch H_2S entbleite Filtrat wird stark koncentrirt, die ausgeschiedenen Krystalle, nach 24 Stunden, abgepresst und wiederholt aus ammoniakhaltigem Weingeist umkrystallisirt, wobei etwas Asparagin ungelöst bleibt. Zur Reinigung löst man nun die Phenylaminopropionsäure in Wasser, sättigt die Lösung heifs mit $Cu(OH)_2$ und zerlegt das ausgeschiedene Kupfersalz durch H_2S. Die freie Säure wird abermals in das Kupfersalz übergeführt und dieses durch H_2S zerlegt (SCHULZE, BARBIERI). — Blättchen (aus koncentrirten, warmen, wässerigen Lösungen). Krystallisirt aus verdünnteren Lösungen, mit Krystallwasser, in sehr feinen Nadeln. Schmilzt bei 263—265° (ERLENMEYER, LIPP) dabei in Wasser, CO_2, eine Base $C_8H_9.NH_2$ und den Körper C_9H_9NO zerfallend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wenig in Weingeist. Liefert, mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure. Fault langsam, mit Kloakenschlamm in Berührung, dabei α-Toluylsäure liefernd (BAUMANN, *H.* 7,

284). — $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2$. Blassblaue Schuppen, unlöslich in Wasser. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Prismen.

Das aus Keimlingen bereitete Phenylalanin entspricht ganz dem synthetischen, kann auch, wie dieses in Tyrosin übergeführt werden. Allein es ist optisch-aktiv in wässeriger und ammoniakalischer Lösung; für die wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = -35,3^0$ (SCHULZE, NÄGELI, *H.* 11, 201). Es schmilzt erst bei 227—280°. Sein Kupfersalz ist wasserfrei (SCHULZE, NÄGELI, *H.* 11, 201).

Verbindung C_9H_9NO. *B.* Entsteht, neben der flüchtigen Base $C_8H_{11}N$, CO_2 und Wasser, beim Schmelzen von Phenylaminopropionsäure (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 27, 346). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280°. Sublimirt bei starkem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

Bromaminohydrozimmtsäure $C_9H_{10}BrNO_2 = NH_2.C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H$.

a. ***4-Brom-2-Aminohydrozimmtsäure.*** **4-Bromhydrocarbostyril** $C_9H_8BrNO = C_6H_3Br\langle{}^{NH}_{C_2H_4}\rangle CO$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-2-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683). — Lange, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

b. ***3-Brom-4-Aminohydrozimmtsäure, 4-Brom-2-Aminohydrozimmtsäure.*** *D.* Man kocht 20 Minuten lang 3-Brom-4-Acetaminohydrozimmtsäure mit konc. HCl, verdampft zur Trockne, fügt zum Rückstande (nicht überschüssiges) NH_3 und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus Wasser um (GABRIEL, *B.* 15, 2293). — Lange, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien und Säuren. Liefert mit Aethylnitrit, in alkoholischer Lösung, bräunliche Nadeln von **Bromdiazoaminohydrozimmtsäure** $C_{18}H_{17}Br_2N_3O_4$, aus denen, beim Kochen mit Alkohol, 3-Bromzimmtsäure hervorgeht.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H$. *D.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von p-Acetaminohydrozimmtsäure mit (1 Mol.) Brom (GABRIEL). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 159,5—160,5°. Unlöslich in CS_2, wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in Aether, warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in Essigsäure und Bromaminohydrozimmtsäure.

c. ***4-Brom-3-Aminohydrozimmtsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-3-Nitrohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1684). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 117—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_9H_{10}BrNO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. — $Ba(C_9H_9BrNO_2)_2$.

Diaminohydrozimmtsäure $C_9H_{12}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. a. ***3,4-Säure*** $C_9H_{12}N_2O_2 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-Aminohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, *B.* 15, 2291). — Dicke Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Schmelzp.: 142—144°. Leicht löslich in Alkalien und Säuren, ziemlich leicht in heißem Alkohol, spurenweise in Aether, nicht merklich in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol.

b. ***2,4-Diaminohydrozimmtsäure.*** **4-Aminohydrocarbostyril** $C_9H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_3\langle{}^{C_2H_4}_{NH}\rangle CO$. *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 12, 602). — Lange Nadeln oder kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in kochendem Wasser, warmem Alkohol, weniger in Aether, unlöslich in CS_2. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. — $C_9H_{10}N_2O$. HCl. Feine Nadeln.

Bromaminohydrocarbostyril $C_9H_9BrN_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Aminohydrocarbostyril in Eisessig mit Brom (GABRIEL, ZIMMERMANN). — Schwefelgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 218—219°. Ziemlich löslich in Eisessig oder Alkohol.

Dibromaminohydrocarbostyril $C_9H_8Br_2N_2O$. *B.* Wie die Monobromverbindung (G., Z.). — Lange, platte Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 179°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und CS_2, leicht in $CHCl_3$.

p-Diazohydrocarbostyrilchlorid $C_9H_8N_3ClO = Cl.N_2.C_6H_3\langle{}^{C_2H_4}_{NH}\rangle CO$. *D.* Man löst 3 g 4-Aminohydrocarbostyril in 10 g Salzsäure und 90 g Alkohol, giebt 25—30 g alkoholischer (33 procentiger) Aethylnitritlösung hinzu und fällt mit 100 g Aether (GABRIEL, *B.* 14, 2332). — Zackige, gelbe bis gelbbraune Blättchen. Liefert, bei der Zersetzung mit Alkohol, Hydrocarbostyril.

c. ***1²,4-Diaminohydrozimmtsäure (p-Aminophenyl-α-Aminopropionsäure, p-Aminophenylalanin)*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-1²-Aminohydrozimmtsäure mit Zinn- und Salzsäure (ERLENMEYER,

Lipp, *A.* 219, 219). Beim Behandeln von p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$ mit Zinn und Salzsäure (Friedländer, *A.* 219, 223; 229, 227). — *D.* Man behandelt 50 g Nitrophenylnitroakrylsäureester mit 500 g Salzsäure ((spec. Gew. = 1,10) und 250 g Sn und erwärmt, nach erfolgter Lösung, noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Die durch H_2S entzinnte Lösung wird dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit NH_3 neutralisirt. Durch Ausschütteln mit Aether entzieht man der Lösung ein fremdes Oel und verdunstet sie dann über H_2SO_4 (Erlenmeyer, Lipp). — Kurze, stark glänzende Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 140°. Zersetzt sich beim Schmelzen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem; unlöslich in Aether und in kaltem Alkohol. Schmeckt süfs; reagirt neutral. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, kein NH_3. Wird die Lösung des Hydrochlorides bei 0° mit (1 Mol.) $NaNO_2$ versetzt und dann gekocht, so entsteht glatt Tyrosin; wendet man überschüssige salpetrige Säure an, so entstehen Tyrosin und Oxyphenylmilchsäure. — $Cu(C_9H_{11}N_2O_2)_2$. Amethystfarbene Nädelchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser; weit leichter in heifsem; unlöslich in kaltem Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_2.2HCl$. Kleine Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Krystallkrusten (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{12}N_2O_2.H_2SO_4$. Nädelchen aus Alkohol (Friedländer, Mähly, *A.* 229, 228).

d. ***1¹,1²-Diaminohydrozimmtsäure*** $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$. **α-Benzoyldiaminohydrozimmtsäure** $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_{16}H_{14}N_2O_2$ dieser Säure entsteht, neben Benzamid und α-Benzoylaminozimmtsäure, beim Erhitzen von Benzoyliminozimmtsäure $C_6H_5.\overline{CH.C}H.CO_2H$ (mit $N.C_7H_5O$ als Brücke) mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, im Rohr (Plöchl, *B.* 17, 1616). Das auskrystallisirte Anhydrid wird aus Alkohol oder Essigsäure (von 50 %) umkrystallisirt.

Anhydrid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH).CH(NH.C_7H_5O).CO$. Nadeln. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, zunächst in NH_3 und Benzoyl-α-Aminozimmtsäure $C_6H_5.CH:C(NH.C_7H_5O).CO_2H$; letztere wird durch überschüssige Salzsäure in Benzoësäure und α-Aminozimmtsäure zerlegt.

Benzoyl-o-Aminophenyl-αβ-Dibrompropionsäure $C_{16}H_{13}Br_2NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Benzoyl-o-Aminozimmtsäure und Brom (Walter, *B.* 25, 1266). — Violett, krystallinisch. Zersetzt sich bei 210—220°, ohne zu schmelzen. Löslich in $CHCl_3$.

Nitroaminohydrozimmtsäure $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).C_2H_4.CO_2H$. a. ***2-Nitro-4-Aminohydrozimmtsäure.*** *B.* Beim Kochen von 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure mit wässerigem Schwefelammonium (Gabriel, Zimmermann, *B.* 12, 601). — Chromrothe, breite Platten oder flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137—139°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in CS_2. Giebt mit salpetriger Säure o-Nitrohydrozimmtsäure.

b. ***3-Nitro-4-Aminohydrozimmtsäure.*** *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. 3-Nitro-4-Acetaminohydrozimmtsäure mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (Gabriel, Steudemann, *B.* 15, 844). — Orangerothe, kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 145°. Löslich in Aether, Eisessig und warmem Alkohol oder Wasser, schwierig in Benzol, fast gar nicht in CS_2. Löst sich in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt.

3-Nitro-4-Acetaminohydrozimmtsäure $C_{11}H_{12}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. *D.* Man trägt, in kleinen Antheilen, 0,5 Thle. feingeriebenes Kaliumnitrat in die Lösung von 1 Thl. 4-Acetaminohydrozimmtsäure in 10 Thln. Vitriolöl ein und giefst dann das Gemisch in das 10fache Volumen Wasser. Der Niederschlag wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt (Gabriel, Steudemann). — Lange, glänzende, schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Aether, fast unlöslich in CS_2.

c. ***4-Nitro-1¹-Aminohydrozimmtsäure*** $C_6H_4(NO_2).CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. **p-Nitrophenylanilinopropionsäure** $C_{15}H_{14}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure in absolutem Alkohol mit überschüssigem Anilin (Basler, *B.* 17, 1501). — Orangegelbe Säulen aus Essigsäure). Schmelzp.: 120—122°. Leicht löslich in warmem Alkohol, mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. — Das Ammoniaksalz bildet gelbe, seideglänzende Nadeln, die sich schwer in kaltem (reinem) Wasser lösen. Schmelzp.: 150—156°.

Aethylester $C_{17}H_{18}N_2O_4 = C_{15}H_{13}N_2O_4.C_2H_5$. Oangegelbe Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (Basler, *B.* 17, 1502).

b. ***4-Nitro-1²-Aminohydrozimmtsäure, p-Nitrophenyl-α-Aminopropionsäure*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(NH_2).CO_2H + 1^1/_2H_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von 11,5 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 25 g 1²-Aminohydrozimmtsäure in 75 g H_2SO_4 (Erlenmeyer, Lipp, *A.* 219, 213). Man lässt 10—15 Minuten lang stehen, gießt dann das Gemisch in $2^1/_4$—3 l Wasser, filtrirt und neutralisirt das zum Kochen erhitzte Filtrat mit $PbCO_3$. Die Lösung des Bleisalzes wird mit H_2S behandelt und dann auf $^1/_6$ eingedampft. Die ausgeschiedene Säure reinigt man durch Darstellen des Hydrochlorides, oder man löst sie in möglichst wenig siedendem Wasser und giebt das 3fache Volumen Alkohol hinzu. — Stark glänzende Prismen (aus Wasser oder NH_3). Krystallisirt, aus Alkohol, wasserfrei als verfilzte Masse. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4; bräunt sich bei 220° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 240—245°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in NH_3, unlöslich in Aether. Schmeckt bittersüfs. Reagirt neutral. Entwickelt, beim Kochen mit Kali, NH_3. — $Cu(C_9H_9N_2O_4)_2 + 2H_2O$. Grünlichblauer, krystallinischer Niederschlag. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$ und wird blau. Schwer löslich in heifsem Wasser, kaum löslich in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_9H_{10}N_2O_4.HCl$. Trimetrische (Haushofer, *J.* 1882, 365) Krystalle (aus Salzsäure von 20 %). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kalter Salzsäure (von 20 %).

3,5-Dinitro-4-Aminohydrozimmtsäure $C_9H_9N_3O_6 = NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylätherdinitrohydrocumarsäure $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$ (oder deren Ester) mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (Stöhr, *A.* 225, 87). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert, beim Kochen mit Kalilauge erfolgt aber Zerlegung in NH_3 und Dinitrohydrocumarsäure. Liefert kein Diazoderivat. — $NH_4.\bar{A}$. Glänzende, rothgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in breiten, goldgelben Blättern.

Methylester $C_{10}H_{11}N_3O_6 = C_9H_8N_3O_6.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist + HCl oder durch 1stündiges Erhitzen von $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$ mit wässerigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (Stöhr, *A.* 225, 89). — Starkglänzende, rothgelbe Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 102°.

Aethylester $C_{11}H_{13}N_3O_6 = C_9H_8N_3O_6.C_2H_5$. Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 95°. (Stöhr, *A.* 225, 90).

o-Hydrazinhydrozimmtsäure $C_9H_{12}N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln einer Lösung von hydrazinzimmtsaurem oder einfacher und leichter von sulfohydrazinzimmtsaurem Natrium mit Natriumamalgam (E. Fischer, Kuzel, *A.* 222, 282). — Die freie Säure existirt nicht; aus dem Natriumsalz wird durch HCl sofort das Anhydrid $C_9H_{10}N_2O$ gefällt. — Das Natriumsalz bildet kleine Krystalle, die in Wasser aufserordentlich löslich sind und Fehling'sche Lösung, schon in der Kälte, reduciren.

Anhydrid (Aminohydrocarbostyril) $C_9H_{10}N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\N(NH_2)\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Siehe die Säure (Fischer, Kuzel). — Blättchen. Schmelzp.: 143°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, viel schwerer in kaltem, fast unlöslich in starkem Alkali. Wird durch Kochen mit Fehling'scher Lösung nicht verändert, reducirt aber sehr energisch Silberoxyd in der Hitze. Leicht löslich in verdünnter HCl; durch $NaNO_2$ wird aus dieser Lösung Hydrocarbostyril C_9H_9NO gefällt. — $C_9H_{10}N_2O.HCl$. Feine Prismen.

Aethylaminohydrocarbostyril $C_{11}H_{14}N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\N(NH.C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle CO$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Aminohydrocarbostyril (Schmelzp.: 143°) mit 1 Thl. Aethyljodid und 2 Thln. Alkohol 12 Stunden lang auf 200°, entfärbt die Lösung durch SO_2 und verdunstet auf dem Wasserbade. Den Rückstand löst man in verdünnter warmer Salzsäure, übersättigt die Lösung mit KOH und krystallisirt den in der Kälte krystallinisch erstarrenden, öligen Rückstand aus hochsiedendem Ligroïn um. Hierbei scheidet sich zunächst unverändertes Aminohydrocarbostyril ab. Das Filtrat davon wird in ein Kältegemisch gebracht (E. Fischer, Kuzel, *A.* 222, 284). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Wasser. Liefert mit HNO_2 ein Nitrosoderivat.

Aethylhydrazinhydrozimmtsäure $C_{11}H_{16}N_2O_2 = NH_2.N(C_2H_5).C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Nitrosoäthylaminohydrozimmtsäure

mit Zinkstaub bei 60—70° (E. Fischer, Kuzel, *A*. 222, 294). Verdampft man die Lösung zur Trockene, so hinterbleibt das Anhydrid der Aethylhydrazinhydrozimmtsäure, das man durch Wasser vom Zinkacetat und durch Aether vom beigemengten Aethylhydrocarbostyril befreit. Man löst es nun in konc. HCl und verdampft, wobei salzsaure Aethylhydrazimmtsäure hinterbleibt.

Das Salz $C_{11}H_{16}N_2O_2$.HCl ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Blättchen gefällt. Schmelzp.: 146°. Die mit Kali übersättigte Lösung des Salzes reducirt stark Fehling'sche Lösung. Zerfällt bei 150—160° in HCl, Wasser und Anhydrid $C_{11}H_{14}N_2O$. Dieses Anhydrid entsteht auch beim Verdampfen des salzsauren Salzes mit Natriumacetat. Beim Glühen des Salzes mit Zinkstaub entstehen NH_3, Aethylhydrochinolin $C_{11}H_{15}N$ und eine andere Base.

Anhydrid (Aethylhydrocarbazostyril) $C_{11}H_{14}N_2O = C_6H_4\langle^{C_2H_4.CO}_{N(C_2H_5).NH}\rangle$. *B.* Siehe Aethylhydrazinhydrozimmtsäure (F., K.). — Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 165,5°. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether, unlöslich in Alkalien. Löst sich in kalter, koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Geht, beim Abdampfen mit koncentrirter Salzsäure, in Aethylhydrazinhydrozimmtsäure über.

Sulfohydrozimmtsäure $C_9H_{10}SO_5$. a. ***m-Sulfohydrozimmtsäure*** $SO_3H.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht aus der gebromten Säure (s. u.) durch Behandeln mit Natriumamalgam (Göring, *J.* 1877, 860). — Das Natriumsalz geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in m-Oxybenzoësäure über. — $Ca(C_9H_9SO_5)_2 + 5H_2O$. Kleine, tafelförmige, trikline Krystalle.

b. ***Phenylsulfopropionsäure*** $C_6H_5 . C_2H_3(SO_3H) . CO_2H$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Zimmtsäure mit einer Lösung von Kaliumsulfit entsteht phenylsulfopropionsaures Kalium (Valet, *A.* 154, 63). $C_9H_8O_2 + K_2SO_3 = C_9H_8K_2SO_5$. — Die freie Säure bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder koncentrirter Salzsäure unverändert. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Zimmtsäure und schweflige Säure. Wird von Chromsäuregemisch nur langsam oxydirt. Koncentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend. — $K.C_9H_9SO_5$. *B.* Aus dem neutralen Salze und Essigsäure. — Nadeln. Löslich in 25,9 Thln. Wasser von 15°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $K_2.C_9H_8SO_5$ (bei 120°). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_9H_8SO_5$ (bei 120°). Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_8SO_5 + H_2O$. Krystallrinden. — $C_9H_8SO_5.Zn + C_9H_8SO_5.K_2$. Krystallwarzen. — $Ag.C_9H_8SO_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Phenylsulfonbenzylessigsäure (?) $C_{15}H_{14}SO_4 = {}^{C_6H_5.CH_2}_{C_6H_5.SO_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Der **Aethylester** dieser Säure $C_{17}H_{18}SO_4 = C_{15}H_{13}SO_4.C_2H_5$ entsteht beim Versetzen einer Lösung von Phenylsulfonessigsäureester $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ erst mit Natriumäthylat und dann mit Benzylchlorid und Kochen des Gemenges (Michael, Comey, *Am.* 5, 118). — Kurze Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Giebt mit Natriumäthylat ein Natriumsalz $(C_{13}H_{12}SO_2)$C.Na. $CO_2.C_2H_5$, das mit Benzylchlorid ein bei 118° schmelzendes Benzylderivat liefert. Wird von wässeriger Natronlauge wenig angegriffen; beim Erhitzen, im Rohr, mit alkoholischer Natronlösung auf 100° tritt Spaltung in Benzolsulfinsäure und Zimmtsäure ein.

4-Brom-3-Sulfohydrozimmtsäure $C_9H_9BrSO_5 + 2^1/_2H_2O = (SO_3H).C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H + 2^1/_2H_2O$. *B.* Man trägt (1 Thl.) p-Bromhydrozimmtsäure in (3 Thle.) höchstens 60° warme, rauchende Schwefelsäure ein, lässt 12 Stunden stehen und verdünnt dann mit Wasser (Göring). — Rhombische Tafeln. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$. — $Na.C_9H_8BrSO_5 + 3H_2O$. — $Ca(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$. Monokline Tafeln. — $Ca.C_9H_7BrSO_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$. Trikline Krystalle. — $Ag_2.C_9H_7BrSO_5$.

o-Aminosulfohydrozimmtsäureanhydrid (Hydrocarbostyrilsulfonsäure) $C_9H_9NSO_4 = SO_3H.C_6H_3.C_3H_5NO$ (?). *B.* Bei 15—20 Minuten langem Erwärmen von 1 Thl. Hydrocarbostyril mit 8—10 Thln. Vitriolöl (auf dem Wasserbade) (E. Fischer, Kuzel, *B.* 16, 1453). — $Ba(C_9H_8NSO_4)_2$ (bei 130°). Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Phenylalanin-p-Sulfonsäure $C_9H_{11}NSO_5 + H_2O = SO_3H.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von 25 g krystallisirter Schwefelsäure in eine Lösung von 20 g 1^2-Aminohydrozimmtsäure in 30 g Vitriolöl (Erlenmeyer, Lipp, *A.* 219, 209). Man erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit 1 l Wasser und neutra-

lisirt mit $PbCO_3$. — Kurze Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, sehr schwer in (siedendem) Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure. — $Ba(C_9H_{10}NSO_5)_2 + 4H_2O$. Flache Prismen; leicht löslich in Wasser.

2. ***Phenmethoäthylsäure, Hydratropasäure (α-Phenylpropionsäure)*** $CH_3.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Atropasäure $C_9H_8O_2$ mit Natriumamalgam (KRAUT, *A.* 148, 244). Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 150—160° von (10 g) Atrolaktinsäurenitril (Acetophenoncyanhydrin) mit (30 g) Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und (1,7 g) rothem Phosphor (JANSSEN, *A.* 250, 136). Das Nitril (s. d.) entsteht aus Benzylcyanid, CH_3J und festem NaOH. — Flüssig, erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 264—265° (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 165). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 271. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Beim Erkalten einer heifsen, wässerigen Lösung scheidet es sich mit $2H_2O$ aus (F., W.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser (NEURE, *A.* 250, 152). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen (K.). Blättchen (aus Wasser); leicht löslich in heifsem Wasser (N.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_9H_9O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 221° (NEURE, *A.* 250, 152).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 230° (NEURE).

Amid $C_9H_{11}NO = C_8H_9.CO.NH_2$. Kleine Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 91 bis 92° (JANSSEN, *A.* 250, 136).

Nitril $C_9H_9N = CH_3.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus gleichen Molekülen Benzylcyanid, festem NaOH und CH_3J (V. MEYER, *A.* 250, 123; OLIVERI, *G.* 18, 574). Man rektificirt das Produkt, versetzt das Destillat mit Benzaldehyd und Natriumäthylat, wäscht das Produkt mit Wasser und fraktionnirt dasselbe. Aus dem Amid und PCl_5 (JANSSEN, *A.* 250, 137). — Flüssig. Siedep.: 230—232°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Benzylchlorid und festem Natron das Nitril $C_6H_5.C(CH_3.C_7H_7).CN$.

Chlorhydratropasäuren $C_9H_9ClO_2$. a. ***1¹-Säure*** $CH_3.CCl(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Behandeln von Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ mit PCl_5 (LADENBURG, *A.* 217, 77). Die Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ mit bei 0° gesättigter Salzsäure, in der Kälte (MERLING, *A.* 209, 19). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74° (M.); 88,5° (L.). Zersetzt sich bei 110°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Nicht sehr leicht löslich in heifsem Wasser; sehr leicht in CS_2. Liefert, beim Kochen mit Soda, kein Styrol.

b. (β-)***1¹,¹-Säure (β-Chlorphenylpropionsäure)*** $CH_2Cl.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von blausaurem Acetophenon $C_6H_5.C(OH)(CN).CH_3$ mit rauchender Salzsäure auf 130° (SPIEGEL, *B.* 14, 238). Aus Atropasäure und (bei 0° gesättigter) Salzsäure bei 100° (MERLING, *A.* 209, 3). — Täfelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 87—88° (M.). Fängt bei 170° an sich zu zersetzen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol und in heifsem Chloroform; schwerer in Ligroïn; löslich in CS_2. Wird von Kaliumcarbonat, in der Kälte, nicht verändert; beim Kochen damit tritt Spaltung in HCl, Tropasäure und kleine Mengen von Styrol und Atropasäure ein. Auch bei mehrstündigem Kochen von β-Chlorhydratropasäure mit Wasser werden wesentlich nur HCl und Tropasäure erhalten.

Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$. a. (α-)***1¹-Säure (α-Bromphenylpropionsäure)*** $CH_3.CBr(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben der β-Säure (MERLING, *A.* 209, 13), aus Atropasäure und rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 152). Wird rein erhalten aus Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ und rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte. — Trikline (?) Tafeln (aus Ligroïn + Schwefelkohlenstoff). Schmelzpunkt: 93—94°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwerer in Ligroïn. Viel leichter zersetzbar als β-Bromhydratropasäure. Geht beim Schmelzen nicht in diese Säure über. Wird von kaltem Ammoniak oder beim Kochen mit Sodalösung in HBr, Atrolaktinsäure und wenig Atropasäure zerlegt.

b. (β-)***1¹,¹-Säure (β-Bromphenylpropionsäure)*** $CH_2Br.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g Atropasäure mit 200 ccm Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 100° (MERLING, *A.* 209, 9). — Kleine Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 93—94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat, wesentlich in HBr und Tropasäure; daneben werden kleine Mengen von Styrol und Atropasäure gebildet. Giebt mit koncentrirtem Ammoniak β-Aminohydratropasäure.

1¹,1¹,¹-Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2 = C_6H_5.CBr(CH_2Br).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Atropasäure in CS_2 mit einer Lösung von Brom in CS_2

(FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 159). — Spiefse (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in siedendem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in kaltem CS_2. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Acetophenon und HBr. Erhitzt man Dibromhydratropasäure mit wenig Wasser, im Rohr, auf 100°, so entsteht, neben Acetophenon, etwas Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine neutral gehaltene Lösung von Dibromhydratropasäure entstehen Hydratropasäure und Phenylmilchsäure. Beim Erhitzen mit 3 Mol. Natron zerfällt Dibromhydratropasäure, wie durch Wasser; mit überschüssigem Natron oder Soda werden aber HBr und Atroglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ und nur sehr wenig Acetophenon gebildet (FITTIG, KAST, *A.* 206, 30).

Tribromhydratropasäure $C_9H_7Br_3O_2$. *B.* Aus Bromatropasäure und Brom, beide in CS_2 gelöst (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 163). — Kleine Nadeln oder Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in CS_2 und Chloroform, schwerer in Ligroïn.

Nitrohydratropasäure $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(CH_3).CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Eintragen von Hydratropasäure in eiskalte, rauchende Salpetersäure (TRINIUS, *A.* 227, 262). Man giefst die Lösung in viel kaltes Wasser, lässt 1 Tag stehen und filtrirt dann den Niederschlag ab. Die noch gelöste Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Salpetersäure mit Soda, Ansäuern mit HCl und Ausschütteln mit Aether. Man kocht das Säuregemenge mit Wasser und $BaCO_3$ und verdunstet die Lösung, wobei zunächst das Salz der p-Säure auskrystallisirt, das man mit kaltem absoluten Alkohol wäscht. Die Lösung des o-Salzes wird verdunstet, der Rückstand über H_2SO_4 gut ausgetrocknet und dann mit ganz absolutem Alkohol ausgekocht. Hierbei löst sich das Salz der o-Säure; die Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit HCl versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung ab, löst den Rückstand in wenig Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. — Krystalle. Schmelzp.: 110°. Schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, o-Nitrobenzoësäure. Wird von Sn + HCl in das Anhydrid der o-Aminohydratropasäure umgewandelt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol.

b. ***p-Säure.*** *B.* Siehe die o-Säure (TRINIUS, *A.* 227, 264). — Kurze, dicke Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Nitrobenzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze, dicke Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem absoluten Alkohol.

Aminohydratropasäure $C_9H_{11}NO_2 = NH_2.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid entsteht beim Eintragen von Zinn in ein gut gekühltes Gemisch von o-Nitrohydratropasäure und koncentrirter Salzsäure (TRINIUS, *A.* 227, 274).

Anhydrid (Atroxindol) $C_9H_9NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\CH(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CO$. Kleine Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmelzp.: 119°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit HCl. Leicht löslich in kalter Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

b. ***p-Aminohydratropasäure.*** *B.* Beim Behandeln der p-Nitrohydratropasäure mit Zinn und Salzsäure (TRINIUS, *A.* 227, 267). — Kurze, dicke, gelbliche Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und CS_2. Wird von salpetriger Säure in Phloretinsäure umgewandelt. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Feine Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure.

α-Phenyl-α-Anilidopropionsäure $CH_3.C(NH.C_6H_5).(C_6H_5).CO_2H$. **Amid** $C_{15}H_{16}N_2O = CH_3.C(NH.C_6H_5)(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Beim Schütteln des entsprechenden Nitrils $C_{15}H_{14}N_2$ (s. u.) mit Vitriolöl (JACOBY, *B.* 19, 1516). Man giefst die Lösung, nach mehreren Stunden, in Wasser und fällt die Lösung durch NH_3. — Drusen (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Nitril $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3.C(NH.C_6H_5)(C_6H_5).CN$. *B.* Bei mehrstündigem Digeriren bei 50° von Acetophenonhydrocyanid mit Anilin (JACOBY, *B.* 19, 1515). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Aether. Liefert, beim Erwärmen mit Hydroxylamin, Methylphenylketoxim $CH_3.C(N.OH).C_6H_5$. Leitet man Salzsäuregas in die Lösung des Nitrils in absol. Alkohol, so fällt s-Triphenylbenzol $C_{24}H_{18}$ aus. I. $C_{15}H_{14}N_2 = C_2H.C_6H_5 + HCN + C_6H_5.NH_2$. — II. $3C_2H.C_6H_5 = C_{24}H_{18}$.

c. (α-)1^1-*Aminohydratropasäure* $CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Acetophenonhydrocyanid $CH_3.C(OH)(C_6H_5).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks bei 60—80° (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1981). Um die Säure zu gewinnen, wird das Nitril erst kalt mit rauchender Salzsäure behandelt und dann mit verdünnter Salzsäure und etwas Alkohol erhitzt. — Atlasglänzende, federartig verzweigte Nadeln. Sublimirt gegen 260°, ohne zu schmelzen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit entsteht quantitativ Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$. — Die Metallsalze der α-Aminohydratropasäure sind in Wasser leicht löslich; das Kupfersalz bildet hellblaue Nadeln. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln; es löst sich in absolutem Alkohol.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CN$. Gelbbraunes Oel; ziemlich beständig (TIEMANN, KÖHLER).

d. (β-)$1^{1,1}$-*Aminohydratropasäure* $NH_2.CH_2.CH(C_6H_5)CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Atropasäure und Phenylmilchsäure, bei einigem Stehen von β-Bromhydratropasäure mit koncentrirtem Ammoniak (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 158; MERLING, *A.* 209, 11). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 119,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

3. *2-Aethylphenmethylsäure, o-Aethylbenzoësäure* $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenoncarbonsäure $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ oder von Phtalylessigsäure $C_6H_4(CO)_2.CH.CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2206). Beim Behandeln von o-Di- oder Trichlorvinylbenzoësäure $C_2Cl_3.C_6H_4.CO_2H$ oder von o-Dichlorbromvinylbenzoësäure mit Natriumamalgam (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2056). Beim Erhitzen von 1^2-Chlor-o-Vinylbenzoësäure mit HJ und Phosphor (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2761). — Feine, flache, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 68° (Z., F.). — Ag.Ā. Lange, feine Nadeln.

2^2-Amino-o-Aethylbenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, neben dem Anhydrid und anderen Körpern, bei 12stündigem Erhitzen auf 150—160° von 5 g des entsprechenden Benzoylderivats (s. u.) mit 30 ccm konc. HCl (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* 26, 1217). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160 bis 165°. Aeufserst löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Zerfällt, oberhalb des Schmelzpunktes, in das Anhydrid und H_2O. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230°.

Anhydrid, Dihydroisochinolon, Dihydroisocarbostyril $C_9H_9NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CO.NH}$. *B.* Beim Erhitzen der Säure für sich oder besser bei der Destillation von 2^2-Benzoylamino-o-Aethylbenzoësäure (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* 26, 1219). Man destillirt im Dampfstrom und schüttelt den Rückstand, zur Entfernung von Benzoësäure mit NH_3. — Glasglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70—71°. Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Acetyldihydroisocarbostyril $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CO.N.C_2H_3O}$. *B.* Beim Kochen von Dihydroisocarbostyril mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, DIECKMANN). — Glänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

2^2-Benzoylamino-o-Aethylbenzoësäure $C_{16}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH.C_7H_5O$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von 3 g Benzoyltetrahydroisochinolin, vertheilt in ½ l 70—80° warmen Wassers, mit einer Lösung von 6 g $KMnO_4$ und 1 g krystallisirter Soda in 160 g Wasser (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* 26, 1214). Man dampft die mit Aether ausgeschüttelte wässerige Lösung auf 250 ccm ein, versetzt die heifse Lösung mit H_2SO_4, filtrirt nach dem Erkalten und krystallisirt den Filterrückstand aus viel heifsem Wasser um. — Seideglänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 172°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in warmem Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn, löslich in konc. Mineralsäuren. Geht, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid $C_{16}H_{13}NO$ über. — $Ba(C_{16}H_{14}NO_2)_2 + 6H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag; glänzende hellblaue Blättchen (aus heifsem Wasser). — Ag.Ā. Niederschlag.

Benzoyldihydroisocarbostyril $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CO.N.C_7H_5O}$. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 g) 2^2-Benzoylamino-o-Aethylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid

(BAMBERGER, DIECKMANN). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol von 96%). Schmelzpunkt: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

4. ***m-Aethylbenzoësäure*** $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von m-Diäthylbenzol mit verd. Salpetersäure (VOSWINKEL, *B.* 21, 2830). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 47°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3¹,3²-Dibrom-m-Aethylbenzoësäure $C_9H_8Br_2O_2 = CH_2Br.CHBr.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-Styrylcarbonsäure $CH_2:CH.C_6H_4.CO_2H$ und Brom (KOWPPA, *B.* 26 [2] 677). — Schmelzp.: 146°.

5. ***p-Aethylbenzoësäure*** $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Diäthylbenzol mit verd. Salpetersäure (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 290). Aus p-Bromäthylbenzol mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, THORPE, *B.* 2, 421). — Blättchen. Schmelzp.: 112 bis 113° (ASCHENBRANDT, *A.* 216, 218). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. Löslich in etwa 45 Thln. kalten Wassers (K., T.). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 130°). Hellblauer Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Amid $C_9H_{11}NO = C_2H_5.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Durchleiten von Cyansäure und HCl-Gas durch ein gelinde erwärmtes Gemisch von p-Aethylbenzol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* 23, 1195). — Blättchen. Schmelzp.: 115—116°.

Anilid $C_{15}H_{15}NO = C_2H_5.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (SMITH, *B.* 24, 4031). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2(?)-Nitroäthylbenzoësäure $C_9H_9NO_4 = C_2H_5.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von p-Aethylbenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure (ASCHENBRANDT, *A.* 216, 220). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155 bis 156°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse Blätter, in Wasser leicht löslich. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite Nadeln; schwer löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser schwer lösliche Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2(?)-Sulfamidäthylbenzoësäure $C_9H_{11}NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_3(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Diäthylbenzolsulfamid $(C_2H_5)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (REMSEN, NOYES, *Am.* 4, 201). — Lange Nadeln. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 261—262°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Sulfoterephtalsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

6. ***Methylphenäthylsäure (2), o-Tolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus 1¹-Brom-o-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und KCN (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 15, 1747; 18, 1281). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Phtalsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 161° (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 18, 1281). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in siedendem Alkohol.

Nitril $C_9H_9N = C_8H_9.CN$. Flüssig. Siedep.: 244°; spec. Gew. = 1,0156 bei 22° (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 18, 1281). Liefert mit C_2H_5ONa und Benzoylchlorid das benzylirte Nitril $CH_3.C_6H_4.CH(C_7H_7).CN$.

7. ***Methylphenäthylsäure (3), m-Tolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 1¹-Brom-m-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und KCN (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 15, 1746; 18, 1282). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln, die über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}H_2O$ verlieren. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_9H_9O_2.CH_3$. Siedep.: 228—229°; spec. Gew. = 1,044 bei 17,5° (SENKOWSKI, *M.* 9, 854).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 237—238°; spec. Gew. = 1,018 bei 17,5° (SENKOWSKI).

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Platte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141° (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 18, 1282). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in siedendem Alkohol.

Nitril $C_9H_9N = C_8H_9.CN$. *D.* Man tröpfelt ein Gemisch von 1[1]-Bromxylol und Alkohol (von 95%) in die heifse Lösung von KCN in Alkohol (von 70%) (Seńkowsky, *M.* 9, 854). — Flüssig. Siedep.: 240—241°; spec. Gew. = 1,0022 bei 22° (Radziszewski, Wispek, *B.* 18, 1282).

Dinitro-m-Tolylessigsäure $C_9H_8N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von m-Tolylessigsäure in koncentrirter Salpetersäure, ohne Kühlung (Seńkowski, *M.* 9, 855). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 173—174°. Die Salze zerfallen, beim Erwärmen mit Wasser, in Carbonate und Dinitroxylol.

Methylester $C_{10}H_{10}N_2O_6 = C_9H_7N_2O_6.CH_3$. Gelbliche Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 41° (Seńkowski).

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_6 = C_9H_7N_2O_6.C_2H_5$. Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68° (Seńkowski).

m-Toluylaminoessigsäure $C_9H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei 8—9 stündigem Digeriren bei 100° von m-Methylmandelsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak (Bornemann, *B.* 17, 1472). Man zerlegt das Nitril durch Kochen mit Alkohol und HCl, verdunstet die saure Lösung und neutralisirt den Rückstand genau mit NH_3. — Mikroskopische, sechsseitige Blättchen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn; löslich in Wasser. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren.

m-Toluylanilinoessigsäure $C_{15}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (Bornemann, *B.* 17, 1471). Die Säure gewinnt man durch Kochen des Amids mit verdünnter HCl. — Kleine, silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 137—139°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Amid $C_{15}H_{16}N_2O = C_{15}H_{14}NO.NH_2$. *B.* Bei 24 stündigem Stehen einer Lösung des Nitrils in Vitriolöl (Bornemann, *B.* 17, 1471). Die saure Lösung wird mit NH_3 neutralisirt und der gebildete Niederschlag aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt. — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitril $C_{15}H_{14}N_2 = C_7H_7.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Bei 4—5 stündigem Digeriren von (1 Mol.) m-Methylmandelsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CN$, gelöst in Aether, mit (1 Mol.) Anilin (bei 100°) (Bornemann, *B.* 17, 1470). — Kleine, glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol), Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn.

8. ***Methylphenäthylsäure (4), p-Tolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus 1[1]-Brom-p-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und KCN (Radziszewski, Wispek, *B.* 15, 1744; 18, 1281). Tolylessigsäure und deren Amid entstehen beim Erhitzen von Methyl-p-Tolylketon $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$ mit gelbem Schwefelammonium auf 250° (Willgerodt, *B.* 21, 534; Claus, Wehr, *J. pr.* [2] 44, 85). Beim Behandeln von p-Toluylglyoxylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit Jod, rothem Phosphor und warmem Wasser (Claus, Kroseberg, *B.* 20, 2051). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 91° (R., W.); 94° (Strassmann, *B.* 22, 1230). Siedep.: 265—267° (Ruhemann, *B.* 24, 3965). Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.C_9H_9O_2$. Nadeln (Strassmann, *B.* 22, 1230). Hält $1H_2O$ (Cl., Kr.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Verliert über H_2SO_4 $1H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende, dünne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 240° (Cl., K.).

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184° (Radziszewski, Wispek, *B.* 18, 1281). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in siedendem Alkohol.

Nitril $C_9H_9N = C_8H_9.CN$. Schmelzp.: 18°; Siedep.: 242—243°; spec. Gew. = 0,9922 bei 22° (Radsziszewski, Wispek, *B.* 18, 1280).

Tolylbromessigsäure $C_9H_9BrO_2 = CH_3.C_6H_4.CHBr.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen, an der Sonne, von 30 g p-Tolylessigsäure, gelöst in Eisessig, mit 32 g Brom und 900 g H_2O (Claus, Wehr, *J. pr.* [2] 44, 95). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 125°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen.

2-Nitrotoluylessigsäure $C_9H_9NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 2—3 wöchigem Stehen einer, unter Abkühlen bereiteten, Lösung von 1 Thl. p-Toluylessigsäure in 5 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (Claus, Wehr, *J. pr.* [2] 44, 90). — Glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von $KMnO_4$ zu 2-Nitro-p-Toluylsäure oxydirt. — $Na.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Nädelchen Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen.

2,6-Dinitrotolylessigsäure $C_9H_8N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 1 Thl. p-Tolylessigsäure und 5 Thln. Salpeterschwefelsäure (1 Thl. rauch. HNO_3, 2 Thln. H_2SO_4), unter Abkühlen (CLAUS, WEHR, *J. pr.* [2] 44, 92). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 158°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von $KMnO_4$ zu 2,4-Dinitro-p-Toluylsäure oxydirt. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln oder Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Glänzende Säulen oder Prismen.

9. ***1,2-Dimethylbenzoësäure (3)*** ***(α-Hemellithylsäure)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1,2,3-Trimethylbenzol durch verdünnte HNO_3 (JACOBSEN, *B.* 19, 2518). — Grofse, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. Das Calciumsalz liefert, beim Glühen mit Kalk, o-Xylol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

5-Sulfamiddimethylbenzoësäure $C_9H_{11}NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben der isomeren 5-Sulfamid 1,3-Dimethylbenzoësäure (2), bei der Oxydation von 1,2,3-Trimethylbenzolsulfamid durch alkalische Chamäleonlösung (JACOBSEN, *B.* 19, 2519). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Baryumsalze; das Salz der 1,2-3-Sulfamidsäure ist weniger löslich. — Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 238°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 190°, 1,2-3-Dimethylbenzoësäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

10. ***1,2-Dimethylbenzoësäure (4), p-Xylylsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Pseudocumol durch verdünnte Salpetersäure (s. Xylylsäure) (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 275). Aus 0-Xylol mit Eisessig, Chlorzink und $POCl_3$ wie Xylylsäure (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] 43, 122). Bei einstündigem Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Isolauronsäure $C_9H_{12}O_3$ mit 9 Thln. Vitriolöl (KÖNIGS, MEYER, *B.* 27, 3468). Das Nitril entsteht beim Schmelzen von o-xylolsulfonsaurem Kalium (JACOBSEN, *B.* 11, 23) oder von Tri-o-Xylenylphosphat $PO(OC_8H_9)_3$ (KREYSLER, *B.* 18, 1711) mit KCN. Der Aethylester entsteht aus 4-Brom-o-Xylol mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam (JACOBSEN, *B.* 17, 2374). — *D.* S. Xylylsäure. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, sehr leicht in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Spiefse. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. *B.* Aus $NH_2.COCl$, $AlCl_3$ und o-Xylol (GATTERMANN, *A.* 244, 52). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131°.

Anilid $C_{15}H_{15}NO = C_9H_9O.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und o-Xylol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 307). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 104°. Leicht löslich in Aether.

Methylanilid $C_{16}H_{17}NO = C_9H_9O.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus $CH_3.N(C_6H_5).COCl$, o-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2115). — Ziemlich grofse fleischfarbene, monokline (JENSSEN, *B.* 24, 2115) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78°.

p-Xylyldiphenylamid $C_{21}H_{19}NO = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus $N(C_6H_5)_2.COCl$, o-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2119). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 134—136°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in heifsem Aether und Ligroïn.

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2.C_6H_3.CN$. Flüssig. Siedep.: 230—232° (KREYSLER, *B.* 18, 1712). Mischt sich mit Alkohol und Aether.

Bromxylylsäure $C_9H_9BrO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *B.* Beim Bromiren von p-Xylylsäure (GUNTER, *B.* 17, 1609). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

11. ***1,3-Dimethylbenzoësäure (2), Xylylsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 1,3-xylol-2-sulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (JACOBSEN, *B.* 11, 21). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97—99°.

5-Sulfamidsäure $C_9H_{11}NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben 5-Sulfamid-1,2-Dimethylbenzoësäure (3), bei der Oxydation von 1,2,3-Trimethylbenzolsulfamid (5) durch alkalische Chamäleonlösung (JACOBSEN, *B.* 19, 2519). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 174°. Zerfällt, bei starkem Erhitzen mit HCl, in m-Xylol, H_2SO_4 und CO_2.

12. ***Xylylsäure (1,3-Dimethylbenzoësäure (4)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben p-Xylylsäure, bei der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure. Die gebildeten Säuren werden mit Wasserdämpfen überdestillirt und, nach dem Behandeln mit Zinn und Salzsäure, an Kalk gebunden. Erst krystallisirt das Salz

der p-Xylylsäure, dann jenes der Xylylsäure (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 269). Beim Behandeln von Brom-m-Xylol mit CO_2 und Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 186). Bei einstündigem Kochen von (3/4 Thl.) m-Xylol mit (1,5 Thl.) $ZnCl_2$, (1,5 Thl.) Eisessig und (1 Thl.) $POCl_3$ (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] 43, 119). Das Nitril entsteht: 1. beim Erhitzen von m-Formylxylid mit Zinkstaub (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1012); 2. beim Destilliren von Tri-m-Xylenylphosphat $PO(OC_8H_9)_3$ mit CNK (KREYSLER, *B.* 18, 1713); 3. man gieſst die Lösung von 7 g $NaNO_2$ in 20 g H_2O allmählich in ein Gemisch von 12 g 1,3-4-Xylidin, 80 g H_2O und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und trägt dann die erhaltene Diazoxylollösung in eine auf 90° erwärmte Kupfercyanürlösung ein. Das gebildete Nitril wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und durch gelindes Erwärmen mit Schwefelsäure (von 85%) in das Amid umgewandelt. Dieses erhitzt man 2 Stunden lang mit koncentrirter Salzsäure auf 170° (BIRUKOW, *A.* 240, 286). — *D.* Man leitet $COCl_2$ in, mit überschüssigem Aluminiumchlorid versetztes, m-Xylol, erwärmt von Zeit zu Zeit auf 100° und zerlegt das gebildete Chlorid $C_6H_3(CH_3)_2.COCl$ mit Wasser (ADOR, MEIER, *B.* 12, 1968). — Feine Nadeln (aus heiſsem Wasser), monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Sublimirt unzersetzt. Siedep.: 267° bei 727 mm (A., M.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, leicht in heiſsem Alkohol. Geht, bei der Oxydation durch (verdünntes) Chromsäuregemisch, in a-Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ über. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (?). Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$ (A., M.).

Chlorid $C_9H_9O.Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 25,5—25,6°; Siedep.: 234—236° (ADOR, MEIER, *B.* 12, 1970).

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. *B.* Aus $NH_2.COCl$, m-Xylol und $AlCl_3$ (GATTEMANN, *A.* 244, 53). Lange Nadeln. Schmelzp.: 179—181° (ADOR, MEIER). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Wird beim Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt. Verbindet sich mit Säuren (HCl . .) zu Salzen, welche durch Wasser zerlegt werden.

Anilid $C_{15}H_{15}NO = C_9H_9O.NH(C_6H_5)$. Aus Phenylcarbonimid und m-Xylol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 307). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 141° (L.); 138,5° (ADOR, MEIER). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

Methylanilid $C_{16}H_{17}NO = C_9H_9O.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus $CH_3.N(C_6H_5).COCl$, m-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BENZ, *B.* 24, 2114). — Kleine, hellgelbe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

Xylyldiphenylamid $C_{21}H_{19}NO = C_9H_9O.N(C_6H_5)_2$. *B.*) Aus $N(C_6H_5)_2.COCl$, m-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2120). — Monokline (LEPPLA, *B.* 20, 2120) Krystalle. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol, Eisessig und kaltem $CHCl_3$, schwer in heiſsem Aether, kaum in heiſsem Ligroïn.

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2.C_6H_3.CN$. Groſse, trikline Krystalle. Schmelzp.: 23—25°. Spec. Gew. = 0,9871 bei 19° (HINRICHSEN, *B.* 21, 3082). Siedep.: 222° (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1012). Riecht nach Bittermandelöl.

Xylenylamidoxim $C_9H_{12}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OH).NH_2$. *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 80—85°, im verschlossenen Gefäſs, von Xylylsäurenitril mit Hydroxylamin (OPPENHEIMER, *B.* 22, 2443). — Nadeln. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Verbindung mit Chloral $C_{11}H_{13}Cl_3N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OH).NH_2 + CCl_3.CHO$. Schuppen. Schmelzp.: 112° (OPPENHEIMER). Wird von Wasser in seine Componenten gespalten.

Aethyläther $C_{11}H_{16}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OC_2H_5).NH_2$. *B.* Aus Natriumxylenylamidoxim mit C_2H_5J (OPPENHEIMER). — Nadeln. Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Acetylderivat $C_{11}H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OC_2H_3O).NH_2$. *B.* Aus (2 Mol.) Xylenylamidoxim mit (1 Mol.) Acetylchlorid, beide gelöst in Aether (OPPENHEIMER). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen, in H_2O und Xylenylazoximäthenyl.

Xylenylazoximäthenyl $C_{11}H_{12}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_3 \langle {NO \atop N} \rangle C.CH_3$. *B.* Aus Xylenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid, in der Wärme (OPPENHEIMER, *B.* 22, 2445). — Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Xylenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{12}H_{16}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OCO_2.C_2H_5).NH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorameisensäureäthylester in eine kalte Lösung

von Xylenylamidoxim in $CHCl_3$ (OPPENHEIMER, *B.* 22, 2446). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Xylenylimidoximcarbonyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.C\langle{}^{NO}_{NH}\rangle CO$. *B.* Aus Xylenylamidoxim und Chlorameisensäureäthylester, in der Wärme (OPPENHEIMER, *B.* 22, 2447). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Xylenyluramidoxim $C_{10}H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OH).NH.CO.NH_2$. *B.* Aus gleichen Molekülen Xylenylamidoximhydrochlorid mit KCON (OPPENHEIMER, *B.* 22, 2447). — Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Xylenylphenyluramidoxim $C_{16}H_{17}N_3O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OH).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen gleicher Moleküle Xylenylamidoxim und Phenylcarbonimid (und $CHCl_3$) (OPPENHEIMER). — Hellgelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Wird aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt.

Xylenylphenylthiouramidoxim $C_{16}H_{17}N_3SO = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OH).NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Xylenylamidoxim und Phenylsenföl (OPPENHEIMER, *B.* 22, 2448). — Hellgelbe Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 150°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, kaum löslich in Alkalien.

Xylenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{13}H_{14}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Xylenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid (OPPENHEIMER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzoylxylenylamidoxim $C_{16}H_{16}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.C(N.OC_7H_5O).NH_2$. *B.* Aus Xylenylamidoxim mit Benzoylchlorid (OPPENHEIMER). — Krystalle. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Spaltet beim Erhitzen Wasser ab, dabei in Xylenylazoximbenzenyl übergehend.

Xylenylazoximbenzenyl $C_{16}H_{14}N_2O = (CH_3)_2.C_6H_3.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylxylenylamidoxim (OPPENHEIMER, *B.* 22, 2444). — Gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

6(?)-Bromxylylsäure $C_9H_9BrO_2$. *B.* Beim Behandeln von 1 Thl. Brompseudocumol mit einer eisessigsauren Lösung von 2 Thln. CrO_3 (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 244). Beim Bromiren von Xylylsäure (GUNTER, *B.* 17, 1608). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 172—173° (S.); 174° (G.). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer in salzsäurehaltigem Wasser. Die Salze der schweren Metalle zersetzen sich sehr leicht. — $K.\bar{A} + xH_2O$. Feine Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich. Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadelbüschel, leicht löslich in Wasser.

Dinitrosoxylylsäure $C_9H_8N_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H(NO)_2.CO_2H$. *B.* Aus (10 g) Dinitroso-m-Xylylglyoxylsäure $(CH_3)_2.C_6H(NO)_2.CO.CO_2H$ mit (2,54 g) $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 490). — Schmelzp.: 166°.

Nitroxylylsäure $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. a. ***6-Nitroxylylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Nitropseudocumol mit Chromsäuregemisch (SCHAPER, *Z.* 1867, 13). Bei der Oxydation von Methyl-5 Nitro-2,4-Dimethylphenylketon mit $KMnO_4$, in der Wärme (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 495). Siehe das Nitril. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 75—76° (AHRENS).

Nitril $C_9H_8N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CN$. *B.* Aus 6-Nitro-4-Amino-1,3-Xylol (AHRENS, *A.* 271, 18). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109°. Wird durch konc. HCl erst bei 150° leicht verseift.

b. ***2-Nitroxylylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Methyl-3-Nitro-2,4-Xylylketon mit verd. Chamäleonlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 500). — Nadeln oder Säulen. Schmelzpunkt: 135°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Ba.(C_9H_8NO_4)_2$. Körner.

Nitrosonitroxylylsäure $C_9H_8N_2O_5 = (CH_3)_2.C_6H(NO)(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von m-Xylylglyoxylsäure oder Dinitroso-m-Xylylglyoxylsäure mit überschüssiger,

rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLAUS). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 256°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in CS_2 und Benzol.

2,6-Dinitroxylylsäure $C_9H_8N_2O_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-3,5-Dinitro-m-Xylylketon mit $KMnO_4$ (CLAUS, *J. pr.* 41, 502). Beim Erwärmen von (1,5 g) 1,3-4-Dimethylbenzoësäure mit einem Gemisch aus (15 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und (30 g) Vitriolöl (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] 43, 120). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 199—200° (CL.); 197° (F., H.). Sublimirt in langen, seidenartigen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — $Ca.(C_9H_7N_2O_6)_2$. Schmale Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Schüppchen. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

6-Sulfamidxylylsäure $C_9H_{11}NSO_4 = CO_2H.C_6H_2(CH_3)_2.SO_2.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Pseudocumolsulfamid mit Chromsäuregemisch oder mit verdünnter alkalischer Chamäleonlösung (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 190). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit konc. HCl auf 210°, Xylylsäure. — $K.\bar{A} + H_2O$. Derbe, glasglänzende, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Nadeln. — Das Calciumsalz ist zähflüssig. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$ (?). Undeutlich krystallisirte Masse.

13. ***Mesitylensäure, 1,3-Dimethylbenzoësäure(5)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (FITTIG, *A.* 141, 144). (Die gebildete Säure wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und zur Entfernung beigemengter Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure gekocht.) Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° und auch beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumäthylat und Natriumacetat mit Zinkstaub (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 310). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (CALDERON, *J.* 1880, 371). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 166°. Molek.-Verbrennungswärme = 1085,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 135). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 397. Geht, durch Oxydation, in Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ und Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ über. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Xylol.

Salze: FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 45. — $Na.\bar{A}$ (bei 130°) (F.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + {}^1/_2 H_2O$. Krystallkrusten. Löst sich in heifsem Wasser nicht leichter als in kaltem (F.). — $Ba.\bar{A}_2$. Grofse Prismen (F.). — $Zn.\bar{A}_2$. (bei 130°). — $Mn.\bar{A}_2$. — $Ni.\bar{A}_2$ (bei 130°). — $Ag.\bar{A}_2$. Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Hält $1H_2O$ (HALL, REMSEN, *J.* 1880, 923).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Erstarrt bei 0° krystallinisch (FITTIG, BRÜCKNER). Siedep.: 241°.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133° (F., B.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

2-Chlormesitylensäure $C_9H_9ClO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Chlormesitylen $C_6H_2Cl(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 325). — Monokline Prismen (aus Alkohol); wird aus der wässerigen Lösung der Salze pulverig gefärbt. Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Sublimirt nicht unzersetzt. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Brommesitylensäure $C_9H_9BrO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. a. ***2-Brommesitylensäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Brommesitylen mit Chromsäuregemisch oder mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, STORER, *A.* 147, 8); entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von Mesitylensäure oder aus 2-Nitromesitylensäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (SCHMITZ). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—215° (SCH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. — $K.\bar{A}$ (F., ST.). — $Ca.\bar{A}_2$. Haarfeine, lange Nadeln, in Wasser leicht löslich. Hält $5H_2O$ (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 247). — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

b. ***4-Brommesitylensäure.*** *B.* Entsteht, neben wenig 2-Säure, bei 36stündigem Stehen von Mesitylensäure mit Brom; wird auch aus 4-Nitromesitylensäure erhalten durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen Brom (SCHMITZ, *A.* 193, 172). Um 4- und 2-Brommesitylensäure zu trennen, bindet man das Gemenge an Baryt, dann krystallisirt zunächst das 2-Salz aus. — Rhombische Prismen (aus Alkohol); lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser

und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Dibrommesitylensäure $C_9H_8Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6HBr_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Dibrommesitylen mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 250). — Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. Sublimirt unzersetzt in glänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol, schwerer in Benzol. Die Salze der schweren Metalle zersetzen sich sehr leicht. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Nadeln oder große, quadratische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Derbe Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitromesitylensäure $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Nitromesitylensäure.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von Mesitylensäure. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Mesitylensäure, durch Kochen von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure. Sie bleibt, nach dem Destilliren des Rohproduktes mit Wasserdämpfen, als nicht flüchtige Säure zurück (FITTIG, *A.* 141, 149; FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 48; SCHMITZ, *A.* 193, 168). Beim Behandeln von Nitromesitylen mit CrO_3 und Eisessig (EMERSON, *Am.* 8, 269). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem, leicht in heißem Alkohol. Die aus Wasser oder schwachem Alkohol krystallisirte Säure schmilzt bei 174—176° (SCHMITZ), bei 179° (JACOBSEN, *B.* 11, 2054). Die aus starkem (oder absol.) Alkohol krystallisirte Säure schmilzt bei 214—220° (SCHMITZ), bei 223° (JACOBSEN). Krystallisirt man die hoch schmelzende Säure aus Wasser um, so schmilzt sie wieder bei 179° (J.). — $Mg.\bar{A}_2 + 11H_2O$ (F., B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (SCH.). Lange, nadelförmige Prismen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (SCH.). Monokline Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ und mit $6H_2O$ (F.). — $Ag.\bar{A}$ (F., B.).

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$. Feine Nadeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: 72° (FITTIG, BRÜCKNER). Leicht löslich in Alkohol.

b. ***4-Nitromesitylensäure.*** *B.* Entsteht, neben wenig 2-Säure, beim Eintragen von wenig Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure (SCHMITZ, *A.* 193, 162). Man bindet die Säuren an Baryt und erhält zunächst Tafeln des Baryumsalzes der 2-Säure. — Krystalle (aus Alkohol oder Aether); lange, feine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 210—212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältnisse in heißem.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64 bis 65° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol.

Aminomesitylensäure $C_9H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. a. ***2-Aminomesitylensäure.*** *B.* Aus 2-Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure (FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 50). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Wird von salpetriger Säure in 2-Oxymesitylensäure übergeführt (JACOBSEN, *B.* 12, 608). — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Lange Nadeln.

b. ***4-Aminomesitylensäure.*** *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure (SCHMITZ, *A.* 193, 171). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 186—187° (SCH.); 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 2055).

Sulfomesitylensäure $C_9H_{10}SO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Mesitylensäure mit Schwefelsäureanhydrid entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Darstellung der Calciumsalze trennt. Das Salz der α-Säure ist in Wasser weniger löslich (REMSEN, BROUN, *Am.* 3, 218).

a. ***α-Säure.*** Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 4-Oxymesitylensäure. Das Kaliumsalz giebt mit PCl_5 ein Chlorid, welches sich mit NH_3 zu Sulfamidmesitylensäure(?) $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$ umsetzt. Behandelt man diese nacheinander mit PCl_5 und NH_3, so resultirt ein Amid $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO.NH_2$ (?), das in Nadeln krystallisirt, bei 287—288° schmilzt, sich sehr schwer in kochendem Wasser löst und von koncentrirter Salzsäure nicht zerlegt wird. — $Ca.C_9H_8SO_5 + 4H_2O$.

b. ***β-Säure.*** $Ca.C_9H_8SO_5 + 4H_2O$.

Sulfamidmesitylensäure $C_9H_{11}NSO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2)CO_2H$. a. ***4-Säure.*** *B.* Beim Kochen von Mesitylensulfamid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (HALL, REMSEN, *B.* 10, 1040; JACOBSEN, *A.* 206, 167). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 263° (kor.) (JACOBSEN). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° oder bei gelindem Schmelzen mit Aetzkali, unter Abscheidung von Mesitylensäure. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht ebenfalls Mesitylensäure, daneben

aber m-Xylolsulfamid (Schmelzp.: 137°) (J.). Wird von $KMnO_4$ in Sulfamiduvitinsäure $CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$ übergeführt.

Nach Hall und Remsen (*Am.* 2, 131) existirt die freie Säure nicht, sondern bestehen die bei 263° schmelzenden Krystalle aus dem Anhydride $C_9H_9NSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2 \langle {SO_2 \atop CO} \rangle NH$. — $Ca(C_9H_{10}NSO_4)_2 + 6H_2O$. Lange, flache Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H., R., *Am.* 2, 134). Hält $5H_2O$ (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,27 und bei 20—22° 14 Thle. des krystallisirten Salzes (J.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellblaue Nadeln (H., R.). Hält $3H_2O$ (J.). — $Ag.C_9H_8NSO_3$. *D.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (H., R., *Am.* 2, 135).

b. ***2-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der 4-Säure, bei der Oxydation von (100 g) Mesitylensulfamid (gelöst in 50 g KHO, 2 l H_2O) mit Chamäleonlösung (200 g $KMnO_4$, 3 l Wasser) (Jacobsen). Durch annäherndes Neutralisiren mit HCl wird aus der Lösung zunächst das unoxydirte Amid gefällt und dann durch mehr HCl die Sulfamidsäuren, welche man durch Darstellung ihrer Calciumsalze trennt; das Salz der 2-Säure krystallisirt zuerst aus. — Lange, feine Nadeln. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 276° (kor.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in heifsem aber sehr viel leichter als die 4-Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 200° wird Mesitylensäure abgespalten. Geht, bei gelindem Schmelzen mit Aetzkali oder Natron, in 2-Oxymesitylensäure über. Wird von $KMnO_4$ zu Sulfamiduvitinsäure oxydirt.

$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen; mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 2,05 Thle. krystallisirtes Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr kleine, ultramarinblaue, monokline Prismen.

14. ***1,4-Dimethylbenzoësäure(2) (Isoxylylsäure)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln eines Gemenges von p-Bromxylol und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam (Jacobsen, *B.* 14, 2111). Bei der Oxydation von Methyl-p-Xylylketon $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit verdünnter HNO_3 (Claus, Wollner, *B.* 18, 1858). Das Amid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus p-Xylol, CS_2 und $NH_2.COCl$ (Gattermann, Schmidt, *A.* 244, 54). Aus p-Xylol mit Eisessig, Chlorzink und $POCl_3$, wie 1,3-4-Dimethylbenzoësäure (Frey, Horowitz, *J. pr.* [2] 43, 121). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°; Siedep.: 268° (i. D.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, äufserst löslich in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation, β-Xylidinsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten; mäfsig leicht löslich in Wasser, in heifsem nicht viel mehr als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr kleine Nadeln.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186° (Jacobsen). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Anilid $C_{15}H_{15}NO = C_9H_9O.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und p-Xylol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 308). — Nadeln. Schmelzp.: 140°.

Methylanilid $C_{16}H_{17}NO = C_9H_9O.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus $CH_3.N(C_6H_5).COCl$, p-Xylol und $AlCl_3$ (Lellmann, Benz, *B.* 24, 2116). — Rosa Blättchen (aus Aether). Schmelzpunkt: 74°.

15. ***Eine Säure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ entsteht beim Kochen des Ketons $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Kalilauge (Ador, Rilliet, *B.* 11, 399). — Sie liefert, bei der Oxydation, die Säuren $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$ und $C_6H_3(CO_2H)_3$.

16. ***Lauroxylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Laurol $C_{11}H_{16}$ mit verdünnter Salpetersäure (Fittig, Köbrich, Jilke, *A.* 145, 151). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

17. ***Säure*** $C_9H_{10}O_2$. *B.* Der Aethylester entsteht bei 50stündigem Kochen von 1 Thl. Diazoessigsäureäthylester mit 10 Thln. Toluol unter 200 mm Ueberdruck (Curtius, *Dissertation,* München 1886, S. 79). — Dickflüssig. Siedep.: 268—275° bei 720 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht eigenthümlich. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verharzt allmählich durch HCl, Bromdämpfe oder durch Kochen mit Wasser. Wird von Oxydationsmitteln sehr heftig angegriffen.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 238—239° bei 725,5 mm (Curtius). Zerfällt, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, unter Abscheidung von p-Xylol.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***Phenbutylsäure, Phenylbuttersäure (Benzylpropionsäure)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyloxybuttersäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure auf 150° (Burcker, *A. ch.* [5] 26, 459). Bei längerem Behandeln von $\beta\gamma$-Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ mit Natriumamalgam, in der Wärme (Jayne, *A.* 216, 108). Bei mehrstündigem Erhitzen von Phenyl-α-Oxycrotonsäure mit konc. HJ (und Phosphor) auf 160° (Pulvermacher, *B.* 26, 464). Das Anhydrid entsteht beim Kochen von Phenylitakonsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ mit verd. Schwefelsäure (Fittig, Leoni, *A.* 256, 74) oder aus Benzoylpropionsäure und Natriumamalgam (F., L.). — Lange, flache Blättchen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 47,5° (J.). Siedet unzersetzt bei ungefähr 290°. Ziemlich löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°. — Das Baryumsalz krystallisirt in sehr dünnen Blättchen.

Phenyl-γ-Chlorbuttersäure $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_6H_5.CHCl.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Phenyl-$\gamma$-Oxybuttersäureanhydrid und, bei 0° gesättigter, Salzsäure (Fittig, Morris, *A.* 256, 158). — Grofse, monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 70°. Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Spaltung in Phenyl-γ-Oxybuttersäureanhydrid und HCl.

Phenylbrombuttersäure $C_{10}H_{11}BrO_2$. a. Phen-1[1]-Brombutylsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. $\beta\gamma$-Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ mit 10 Thln. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (Jayne, *A.* 216, 102). Aus dem Anhydrid $C_{10}H_{10}O_2$ der Phenyloxybuttersäure und HBr (Fittig, *B.* 17, 202). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 69°. Sehr unbeständig. Zerfällt mit verdünnter Sodalösung sofort in HBr und Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$; ebenso bei kurzem Kochen mit Wasser.

b. Phen-1[2]-Brombutylsäure $C_6H_5.CH_2.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen, von Phen-1[2]-Butenylsäure mit HBr (bei 0° gesättigt) (Fittig, Luib, *A.* 283, 303). — Kurze Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CH_2.CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Beim Kochen mit (100 Thln.) Wasser entstehen Phenyl-1[2]-Oxybuttersäure und etwas 1[2]-Propenylphen $C_6H_5.C_3H_5$.

Phenyl-1[1],1[2]-Dibrombuttersäure $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. a. i-Säure. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Phenylisocrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ in CS_2, bei 0°, mit (1 Mol.) Brom (gelöst in CS_2) (Jayne, *A.* 216, 107). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 138°. Liefert mit Natriumamalgam Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in HBr, das Anhydrid der Phenylbromoxybuttersäure und Benzoylpropionsäure. Wird von kalter Sodalösung in die Anhydride der Phenylisobromoxybuttersäure und Phenylisodioxybuttersäure zerlegt. Lässt sich in d- und l-Phenyldibrombuttersäure spalten.

b. d-Säure. *D.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol. der i-Säure in kaltem absol. Alkohol, unter Kühlung, mit der erkalteten Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol. krystallisirtem Brucin in warmem absol. Alkohol. Nach 24 Stunden hat sich das Brucinsalz der d-Säure ausgeschieden; in Lösung bleibt das Salz der l-Säure (L. Meyer jr., Stein, *B.* 27, 891). Man kocht ersteres mit Alkohol aus. — Gleicht der i-Säure. $(\alpha)_D = +83,8°$.

c. l-Säure. *B.* Siehe die d-Säure (Meyer, Stein). — Gleicht der i-Säure. Linksdrehend.

Phenyl-1[1]-Jodbuttersäure $C_{10}H_{11}JO_2 = C_6H_5.CHJ.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Phenyl-γ-Oxybuttersäureanhydrid mit, bei 0° gesättigter, Jodwasserstoffsäure (Fittig, Morris, *A.* 256, 158). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 77°.

γ-Isonitrosophenylbuttersäure $C_6H_5.C(N.OH).C_2H_4.CO_2H$ s. β-Benzoylpropionsäure.

Phenyl-γ-Aminobuttersäure $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O = C_6H_5.CH(NH_2).C_2H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung des Anhydrids der Phenyl-γ-Oxybuttersäure in absolutem Alkohol (Fittig, *B.* 17, 202). — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$, aus absolutem Alkohol in wasserfreien, monoklinen Krystallen. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt wasserfrei bei 85—86°. Wenig löslich in Aether, löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit verdünnter HCl, in NH_3 und Phenyloxybuttersäureanhydrid.

2. ***Phen-1[2]-Methopropylsäure, Methylbenzylessigsäure (Phenylisobuttersäure, α-Methylhydrozimmtsäure)*** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Benzylester entsteht, neben etwas Toluol, Propionsäure und Phenylmethakrylsäure $C_{10}H_{10}O_2$, beim Erwärmen von Propionsäurebenzylester mit Natrium (Conrad, Hodgkinson, *A.* 193, 312). Methylbenzylacetessigester zerfällt, beim Erwärmen mit höchst koncentrirter wässeriger Kalilauge, in Alkohol, Essigsäure und Methylbenzylessigsäure. $C_2H_3O.C\langle{}^{CH_3}_{C_7H_7}\rangle CO_2$.

$C_2H_5 + 2H_2O = CH_3.CH(C_7H_7).CO_2H + C_2H_6O + C_2H_4O_2$. Methylbenzylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylbenzylessigsäure. Durch Wasserstoffanlagerung an Phenylmethakrylsäure $C_{10}H_{10}O_2$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 181). — Krystallblätter. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 272° (C., B.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,309 Thle. Säure (C., B.). Liefert, bei kurzem Erhitzen mit Vitriolöl, Methylhydrindon $C_{10}H_{40}O$. — Ag. $C_{10}H_{11}O_2$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,248 Thle. Salz (C., B.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}O_2 . CH_3$. Flüssig. Siedep.: 232° (EDELANU, *Soc.* 53, 559).

Benzylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{10}H_{11}O_2.CH_2.C_6H_5$. Flüssig. Erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 320—325°; spec. Gew. = 1,046 bei 16,5° (CONRAD, HODGKINSON). Wird nur sehr schwer durch Alkalien verseift. Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Toluol, Wasserstoff und Phenylmethakrylsäure.

Amid $C_{10}H_{13}NO = C_{10}H_{11}O.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 109° (EDELEANU, *B.* 20, 618). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Chlor-α-Methylhydrozimmtsäure (m-Chlorphenylisobuttersäure) $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_6H_4Cl.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von m-Chlorphenylmethakrylsäure mit Natriumamalgam (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1896). — Oel. Siedep.: 292—296°.

1[1],1[2]-Dibrommethylbenzylessigsäure (Phenyldibromisobuttersäure) $C_6H_5.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Phenylmethakrylsäure und Brom (CONRAD, HODGKINSON). — Schmelzp.: 135°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und Phenylbromoxyisobuttersäure $C_{10}H_{11}BrO_3$, CO_2 und Phenylbrompropylen C_9H_9Br.

Nitrophenylisobuttersäure $C_{10}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Entsteht neben dem p-Nitroderivat (s. u.) (EDELEANU, *Soc.* 53, 559). — Flüssig. Wird von $KMnO_4$ zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. — Ag.Ā + H_2O (über H_2SO_4 getrocknet).

b. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Phenylisobuttersäure in 6 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (EDELEANU, *Soc.* 53, 558). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. — Ag.Ā. Niederschlag.

2,4-Dinitrophenylisobuttersäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2 . CH_2 . CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Phenylisobuttylsäuremethylester löst sich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) unter Bildung von Dinitrophenylisobuttersäureester (EDELEANU, *Soc.* 53, 559). — Sechsseitige, flache Prismen. Schmelzp.: 89°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Methylester $C_{11}H_{12}N_2O_6 = C_{10}H_9N_2O_6.CH_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 76° (E.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

m-Aminophenylisobuttersäure (m-Amino-α-Methylhydrozimmtsäure) $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von m-Aminophenylmethakrylsäure mit HJ und Phosphor (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1900). — Oel.

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{11}O_2(NH.C_7H_5O)$. Schmelzp.: 147—148° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1900). Ziemlich leicht löslich in warmem Benzol.

Nitroaminophenylisobuttersäure $C_{10}H_{12}N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Dinitrophenylisobuttersäure mit $(NH_4)_2S$ (EDELEANU, *Soc.* 53, 560). — Rothe Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138°.

Aminomethylhydrocarbostyril $C_{10}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\CH_2.CH.CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von Nitroaminophenylisobuttersäure mit $(NH_4)_2S$ (EDELEANU, *Soc.* 53, 560). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 216°. Unlöslich in NH_3, sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

3. ***Propylphenmethylsäure (1[1]), Aethylphenylessigsäure*** $C_6H_5.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus (1 Mol.) Benzylcyanid mit (1 Mol.) C_2H_5J und festem NaOH (NEURE, *A.* 250, 154). Man verseift das Nitril durch verd. H_2SO_4. — Krystallmasse. Schmelzp.: 42°. Siedep.: 270—272°. — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 228° (NEURE).

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5.CH(C_2H_5).CN$. *B.* Siehe die Säure (NEURE, *A.* 250, 153). — Flüssig. Siedep.: 243—245°.

4. ***2-Prophylphenmethylsäure (1), o-Normalpropylbenzoësäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ mit 10 Thln

Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und (1 Thl.) rothem Phosphor auf 200° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1014). $C_{11}H_8O_4 + H_4 = C_{10}H_{12}O_2 + CO_2$. — Blättchen und Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58°. Leicht löslich.

5. ***4-Propylphenmethylsäure(1), p-(Normal-)Propylbenzoësäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Propylisopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746) oder von p-Dipropylbenzol (H. KÖRNER, *A.* 216, 228) mit verdünnter Salpetersäure. Bei 10stündigem Kochen von 3 g p-Acetopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.CO.CH_3$ mit 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,07) (WIDMAN, *B.* 21, 2231). Durch Einleiten von feuchter Kohlensäure in ein Gemenge von p Bromnormalpropylbenzol und Natrium (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 102). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von p-Phenpropylsenföl $C_3H_7.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver auf 220° (FRANCKSEN, *B.* 17, 1229). — *D.* Man fügt zu 4 g p-Acetopropylbenzol eine Lösung von (7,8 g) $KMnO_4$ und (3,2 g) KOH in (1 l) Wasser und lässt bis zur Entfärbung stehen. Man filtrirt, extrahirt das Filtrat mit Aether und säuert die alkalische Lösung an. Die saure Lösung extrahirt man mit Aether (WIDMAN, *B.* 22, 2278). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 138 bis 139° (P., S.); 140° (K.); 141° (W.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Terephtalsäure, aber keine Oxypropylbenzoësäure.

Salze: KÖRNER. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, atlasglänzende Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, atlasglänzende Blätter oder Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Drusenförmig vereinigte, feine Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. — $Ag.\bar{A}$ (P., S.).

Anilid $C_{16}H_{17}NO = C_3H_7.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 138° (SMITH, *B.* 24, 4034). Schwer löslich in Alkokol, Aether und Benzol.

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_3H_7.C_6H_4.CN$. *B.* Siehe die Säure (FRANCKSEN, *B.* 17, 1229). — Flüssig. Siedep.: 227°. Wird von koncentrirter Salzsäure erst bei 200° leicht verseift.

Brompropylbenzoësäure $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_3Br.CO_2H$. a. ***o-Bromderivat.*** *B.* Entsteht, neben dem m-Bromderivat, bei 10stündigem Kochen von 2 g Brompropyl-4-Isopropylbenzol mit 50 ccm Salpetersäure (1 Mol. Säure vom spec. Gew. = 1,38, und 1 Mol. H_2O) (FILETI, *G.* 21 [1] 10). Man trennt beide Säuren durch Krystallisiren aus Ligroïn und verd. Alkohol. — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130—130,5°. Schwer löslich in Ligroïn.

b. ***m-Bromderivat.*** *B.* Siehe das o-Bromderivat (FILETI). — Mikroskopische Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 108—109°.

3-Nitro-4-Propylbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Man trägt Propylbenzoësäure in abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein (H. KÖRNER, *A.* 216, 230). Bei der Oxydation von Nitro-p-Acetopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$ mit alkalischer Chamäleonlösung (WIDMAN, *B.* 21, 2231). — Grofse, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadelbüschel. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rechteckige Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3-Sulfo-4-Propylbenzoësäure $C_{10}H_{12}SO_5 = C_3H_7.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *B.* Aus p-Propylbenzoësäure mit SO_3 (WIDMAN, *B.* 22, 2278). — Krystallinisch. Aeufserlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Die Lösungen fluoresciren nicht. — $Ba.C_{10}H_{10}SO_5 + H_2O$. Lange Prismen oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{10}Cl_2SO_3 = C_3H_7.C_6H_3\langle{}^{COCl}_{SO_2Cl}$. Krystalle. Schmelzp.: 42—43° (WIDMAN). Sehr leicht löslich in Ligroïn und Benzol.

3-Sulfamidpropylbenzoësäure $C_{10}H_{13}NSO_4 = C_3H_7.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von (10 g) p-Dipropylbenzolsulfamid (Schmelzp.: 103°) mit Chromsäuregemisch (66 g $K_2Cr_2O_7$, 96 g H_2SO_4 verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) (REMSEN, DAY, *Am.* 5, 158). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212 bis 213° (kor.) (R., D.); 216—218° (WIDMAN, *B.* 22, 2279). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + C_{10}H_{13}NSO_4 + 2H_2O$. Kleine, blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

6. ***Methylphenpropylsäure(2), o-Tolylpropionsäure, o-Methylhydrozimmtsäure*** $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion einer wässerigen Lösung von o-Methylzimmtsäure mit Natriumamalgam im CO_2-Strom (YOUNG, *B.* 25, 2104). — Mono-

kline (HAUSHOFER, *B.* 25, 2104) Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 102°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Mit Vitriolöl entsteht o-Methylhydrindon $C_{10}H_{10}O$.

7. ***Methylphenpropylsäure(3), m-Tolylpropionsäure*** $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von m Isobutyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 180° (EFFRONT, *B.* 17, 2330). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Oxydation in Isophtalsäure umgewandelt. — Ag.Ā. Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem.

Nitro-m-Tolylpropionsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von 6-Jod-3-Isobutyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) auf 200° (EFFRONT, *B.* 17, 2327). — Kleine, dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—136°.

8. ***Methylphenpropylsäure (3), m-Tolylpropionsäure, m-Hydromethylzimmtsäure*** $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Methylzimmtsäure mit Natriumamalgam (MÜLLER, *B.* 20, 1215). — Schmelzp.: 40° (M.); 42—43° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1899). Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Müsste mit der vorhergehenden Säure identisch sein.

Dibromtolylpropionsäure $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus m-Methylzimmtsäure, gelöst in CS_2, und Brom (MÜLLER, *B.* 20, 1215). — Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Aether.

9. ***Methylphenpropylsäure (3), m-Xylylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von m-Xylylmalonsäure auf 133° (POPPE, *B.* 23, 111). — Amorph. — $Ag.C_{10}H_{11}O_2$.

10. ***Methylphenpropylsäure(4), Hydro-p-Methylzimmtsäure*** $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Methylzimmtsäure mit Natriumamalgam (KRÖBER, *B.* 23, 1033) oder mit HJ und Phosphor (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1898). — Glänzende, dünne Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 120° (KR.); 116° (M., R.).

4¹,4²-Dibromhydro-p-Methylzimmtsäure $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus p-Methylzimmtsäure und Brom (KRÖBER, *B.* 23, 1034). — Mikroskopische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 183°.

11. ***p-Tolylpropionsäure (?)***. *B.* Durch Behandeln der Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (s. u.) mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 26). — Schmelzp : 117—118°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen.

Identisch mit der vorhergehenden Säure (?).

12. ***2-Methoäthylphenmethylsäure, o-Isopropylbenzoësäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen von Dimethylphtalid $C_6H_4\langle{C(CH_3)_2 \atop CO}\rangle O$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180—200° (KOTHE, *A.* 248, 63). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 51°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$ (bei 100°). Feine Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Ag Ā. Stäbchen (aus Wasser).

13. ***2-Methoäthylphenmethylsäure(1), o-Cuminsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei starkem Erhitzen des Kalium- oder Baryumsalzes der o-Isopropylbenzolsulfonsäure mit überschüssigem Natriumformiat (CLAUS, SCHULTE, *B.* 19, 3031). — Undeutlich krystallinisch. Bräunt sich bei 200°, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen; wird von CrO_3 (und Essigsäure) total verbrannt. Durch alkalische Chamäleonlösung erfolgt Oxydation zu Phtalsäure. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Amorpher, blaugrüner Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

Müsste mit der vorhergehenden Säure identisch sein.

Amid. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 124° (CLAUS, SCHULTE). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Müsste mit der vorhergehenden Säure identisch sein.

14. ***Cuminsäure, 4-Methoäthylphenmethylsäure(1)*** $p\text{-}(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Cuminol) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 74). Cymol, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Cuminsäure über (NENCKI, ZIEGLER, *B.* 5, 749). Beim Behandeln von Bromcumol (durch Bromiren von Isopropylbenzol bereitet) mit CO_2 und Natrium (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 100). Beim Behandeln

von 4-Propenylbenzoësäure mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen von Isopropenylbenzoësäure mit HJ (R. Meyer, Rosicki, *A.* 219, 279 u. 285). Das Amid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch von Isopropylbenzol, CS_2 und $NH_2.COCl$ (Gattermann, Schmidt, *B.* 20, 860). — *D.* Man bringt in einer eisernen Retorte 1 Thl. Aetzkali zum Schmelzen und lässt allmählich 1 Thl. Römisch-Kümmelöl hinzutropfen. Hört die Wasserstoffentwickelung auf, so übergiefst man die Masse mit Wasser, destillirt das unangegriffene Oel ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure. Die Säure wird an Kalk oder Magnesia gebunden und das umkrystallisirte Salz durch HCl zerlegt (Beilstein, Kupfer, *A.* 170, 302). — 6 g Cuminol werden mit 30 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) vermischt und dann allmählich 240 ccm einer Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 250 ccm Wasser hinzugefügt. Nach 5stündigem Stehen in der Kälte zerstört man die noch vorhandene Mangansäure durch Alkohol und fällt dann mit Salzsäure. Die Säure wird aus einem Gemisch aus 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol umkrystallisirt. Der ausgeschiedene Braunstein hält Cuminol zurück und wird daher mit Wasser destillirt (R. Meyer, *A.* 219, 244). — Prismatische Tafeln (aus Alkohol). Trikline Krystalle (Schabus, *J.* 1862, 268; Groth, *A.* 219, 248). Schmelzp.: 115° (Persoz, *A.* 44, 312); 116,5° (Jacobsen, *B.* 12, 1516). Spec. Gew. = 1,1625 bei 4° (Schröder, *B.* 12, 1612). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 271. Mol.-Verbrennungswärme = 1239,3 Cal. (Berthelot, Luginin, *A. ch.* [6] 13, 333). Neutralisationswärme (durch Natron) = 13,808 Cal. (Alexejew, Werner, *Ж.* 21, 488). Molekularbrechungsvermögen = 80,14 (Kanonnikow, *Ж.* 15, 473). Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Geht, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch, in Terephtalsäure über. Mit Chamäleonlösung entsteht erst Oxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$ und dann Terephtalsäure.

Aus Bromcumol (dargestellt durch Bromiren von, aus Cuminsäure bereitetem, Cumol) mit CO_2 und Natrium entsteht eine Cuminsäure, welche sich ganz wie Cuminsäure aus Cuminol verhält, aber schon bei 110° konstant schmilzt (R. Meyer, *J. pr.* [2] 34, 95).

Salze: Beilstein, Kupfer. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blätter. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,825 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,810 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,996 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$ (Gerhardt, Cahours).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 240° (Gerhardt, Cahours).

Phenylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_5$. *B.* Aus Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$ und Phenolkali (Scrugham, *A.* 92, 318). Bei der Destillation von Cuminsäuresalicylsäure $C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O_2$ (Kraut, *J.* 1858, 406). — Schmelzp.: 57—58° (K.).

Eugenolester $C_{20}H_{22}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_9H_8.OCH_3$. Tafeln (Cahours, *A.* 108, 323).

Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$. *D.* Aus Cuminsäure und PCl_5 (Cahours, *A.* 70, 45). — Flüssig. Siedep.: 256—258°; spec. Gew. = 1,070 bei 15°.

Anhydrid $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2O$. *B.* Aus Cuminylchlorid und Natriumcuminat (Gerhardt, *A.* 87, 77). — Dickes Oel, das mit der Zeit theilweise fest wird.

Essigcuminsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_2H_3O$. *B.* Aus Natriumcuminat und Acetylchlorid (Gerhardt). — Flüssig, schwerer als Wasser.

Oenanthcuminsäureanhydrid $C_{17}H_{24}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_{13}O$. Flüssig (Malerba, *A.* 91, 103).

Benzoëcuminsäureanhydrid $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O$. Dickflüssiges Oel (Gerhardt). Spec. Gew. = 1,115 bei 23°.

Cuminylsuperoxyd $(C_{10}H_{11}O)_2O_2$. *B.* Aus Baryumsuperoxydhydrat und Cuminylchlorid (Brodie, *J.* 1863, 317). — Lange Nadeln (aus Aether). Explodirt beim Erhitzen.

Cuminamid $C_{10}H_{13}NO = C_{10}H_{11}O.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak oder bei mehrtägigem Stehen von Cumonitril mit alkoholischem Kali (Field, *A.* 65, 49). Aus Cuminsäureanhydrid und Ammoniak (Gerhardt, *A.* 87, 167). Entsteht, neben Cumonitril, beim Erhitzen von 164 g Cuminsäure mit 50 g KSCN 5 Stunden lang auf 240° und dann 10 Stunden lang auf 300 g (Fileti, *G.* 16, 282). Aus $NH_2.COCl$, Cumol und $AlCl_3$ (Gattermann, *A.* 244, 52). — *D.* Man verreibt Cuminylchlorid mit festem Ammoniumcarbonat (Gerhardt, Chiozza, *A.* 87, 299). — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 153,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in kochendem Benzol, sehr wenig in kaltem. — $Hg(C_{10}H_{12}NO)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Flache Nadeln (aus Alkohol von 40 %). Schmelzp.: 190—191° (Fileti). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Anilid $C_{16}H_{17}NO = C_{10}H_{11}O.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Cuminylchlorid und Anilid (Cahours, *A.* 70, 46). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159° (Smith, *B.* 24, 4037). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol.

Cuminbenzolsulfamid $C_{16}H_{17}NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NH(C_{10}H_{11}O)$. *B.* Aus Benzolsulfamid und Cuminylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 505). — Rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Die Lösung in heifsem, ammoniakalischem Wasser giebt mit Silbernitrat das in Nadeln krystallisirende Silbersalz $C_6H_5.SO_2.N(C_{10}H_{11}O).Ag$. Das Silbersalz löst sich leicht in Ammoniak, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung krystallisirt das Salz $C_6H_5.SO_2.N(C_{10}H_{11}O)Ag.NH_3$ in perlmutterglänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in siedendem Wasser und entwickelt bei längerem Kochen etwas Ammoniak.

Cumonitril $C_{10}H_{11}N = C_9H_{11}.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminamid oder von cuminsaurem Ammoniak (FIELD, *A.* 65, 51). Aus Kaliumcuminat und Bromcyan (CAHOURS, *A.* 108, 320). Beim Erhitzen von (2 Mol.) Cuminsäure mit (1 Mol.) Rhodankalium (LETTS, *B.* 5, 674). — Flüssig. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 0,765 bei 14° (F.). Siedep.: 243 bis 244° (i. D.) bei 733,8 mm (FILETI, *G.* 16, 282). Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Geht beim Stehen mit alkoholischem Kali, in der Kälte, in Cuminamid über. Wird von $KMnO_4$ zu Oxypropylbenzonitril oxydirt.

3-Chlorcuminsäure (CO_2H = 1) $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_3H_7.C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Chlorcymol (aus Thymol und PCl_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24) (GERICHTEN, *B.* 11, 365; FILETI, CROSA, *G.* 16, 288). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.

Bromcuminsäure $C_{10}H_{11}BrO_2$. a. ***3-Bromcuminsäure*** (CO_2H = 1) $C_3H_7.C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von cuminsaurem Silber (NAQUET, LUGININ, *Z.* 1866, 333) oder von Cuminsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1719) mit Brom. Beim Kochen von Bromcymol (aus Thymol und PBr_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,29) (FILETI, CROSA, *G.* 16, 296). — Krystalle. Schmelzp.: 151—152°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Das Silbersalz verändert sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 150°. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln (FILETI, CROSA, *G.* 21, 29). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Blätter (G.).

Amid $C_{10}H_{12}BrNO = C_9H_{10}Br.CO.NH_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 103—104° (FILETI, CROSA, *G.* 21, 30). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***Brompropylbenzoësäure*** $C_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminsäure mit Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120° (CZUMPELIK, *B.* 3, 478). — Krystalle (aus Ligroïn). Zerfällt, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome, in HBr und Allylbenzoësäure. Mit alkoholischem Kali tritt Spaltung in HBr und Aethoxylpropylbenzoësäure $C_2H_5O.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$ ein.

Dibromcuminsäure $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2Br.CO_2H$. a. ***2,3-Dibromderivat.*** *B.* Aus der 3-Brom-2-Aminocuminsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (FILETI, CROSA, *G.* 21, 39). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 128—129°. Sehr schwer löslich in Ligroïn.

b. ***2,5-Dibromderivat.*** *B.* Aus 2-Brom-5-Aminocuminsäure (CO_2H = 1) durch Austausch von NH_2 gegen Br (FILETI, CROSA, *G.* 21, 34). Aus p-Dibrom-p-Homocuminsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (FILETI, BASSO, *G.* 21 [1] 59; FILETI, BONISCONTRO, *G.* 21 [2] 394). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 149°. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 180° entsteht 2,5-Dibromterephtalsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{11}Br_2NO = C_{10}H_9Br_2O.NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 191 bis 192° (F., B., *G.* 21 [2] 395). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Nitrocuminsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Nitrosäure*** (CO_2H = 1). *B.* Man kocht o-Nitrocumenylakrylsäure mit CrO_3 und Eisessig, verdunstet die Essigsäure im Wasserbade, kocht den Rückstand mit Natron und fällt die Lösung mit HCl (WIDMAN, *B.* 19, 269). — Glänzende Tafeln (aus Essigsäure von 50 $^0/_0$). Schmelzpunkt: 99°. Ungemein leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

b. ***3-Nitrosäure.*** *D.* Durch Auflösen von 1 Thl. Cuminsäure in 4 Thln. abgekühlter Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,48 (FILETI, *G.* 11, 15); vom spec. Gew. = 1,52 (ALEXEJEW, *Ж.* 17, 112; vgl. CAHOURS, *A.* 69, 243). Bleibt die salpetersaure Lösung der gebildeten Nitrocuminsäure über Nacht stehen, so scheidet sich ein Theil der Säure in grofsen Krystallen ab, die beim Reiben oder Drücken stark phosphoresciren. Die gepulverte oder aus Benzol umkrystallisirte Nitrocuminsäure phosphorescirt nicht. Man krystallisirt die Säure aus Aether um (ALEXEJEW, *Ж.* 16, 162). Man behandelt Nitrocuminol mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (WIDMAN, *B.* 15, 2548). Beim Behandeln von Nitroacetocumol $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$ mit alkalischer Chamä-

leonlösung (WIDMAN, *B.* 21, 2232). — Gelbliche Schüppchen (aus Alkohol). Schiefprismatische Krystalle (DITSCHEINER, *B.* 12, 78); monokline Krystalle (NEGRI, *J.* 1886, 1472). Schmelzp.: 156—157° (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 747); 159° (W.). Neutralisationswärme (durch Natron) = 16,975 Cal. (ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 488). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 396. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird Nitrocuminsäure dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht ein rother, amorpher Körper, der sich in Alkalien löst (Verhalten desselben: PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 589). Man erhält diesen Körper besonders leicht durch Aussetzen einer Benzollösung von Nitrocuminsäure an die Sonne (ALEXEJEW). Derselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas in Wasser. Die Lösung in NH_3 ist intensiv rothviolett. Nitrocuminsäure liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Nitrooxypropylbenzoësäure. Beim Glühen mit Baryt entsteht Skatol C_9H_9N. Bei der Elektrolyse einer Lösung in Vitriolöl entsteht 5-Amino-2-Oxycuminsäure. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 78). — $Ag.\bar{A}$ (L., ST.).

Methylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_{10}H_{10}NO_4.CH_3$. Lange, salpeterähnliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 64° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 438).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{10}H_{10}NO_4.C_2H_5$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290° (ALEXEJEW, *Ж.* 17, 113). Wandelt sich an der Sonne in eine rothe, amorphe Substanz um.

Nitril $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Beim Auflösen von Cumonitril in Salpeterschwefelsäure, unter Abkühlung (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

3,5-Dinitrocuminsäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Cuminsäure mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A.* 69, 243). — Hellgelbe, trikline (?) Krystalle (aus Alkohol) (KRAUT, *J.* 1858, 270). Schmelzp.: 220° (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). Leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln (K.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (K.).

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_6 = C_{10}H_9(NO_2)_2O_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 77,5° (KRAUT).

Amid $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_{10}H_9(NO_2)_2O.NH_2$. Dicke, gelbe Säulen (aus Alkohol) (KRAUT).

Bromnitrocuminsäure $C_{10}H_{10}BrNO_4 = C_3H_7.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. a. ***3-Brom-2-Nitrosäure.*** *B.* Entsteht, neben 3-Brom-6-Nitrosäure, beim allmählichen Eintragen von 10 g 3-Bromcuminsäure in 250 g auf 60—70° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (FILETI, CROSA, *G.* 21 [1] 37). Beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Benzol scheidet sich zunächst die 6-Nitrosäure aus. — Nadeln. Schmelzp.: 238—239°. Fast unlöslich in kaltem Benzol und Ligroïn. — $NH_4.\bar{A}$. Lange Nadeln.

b. ***3-Brom-6-Nitrosäure.*** *B.* Siehe die 3-Brom-2-Nitrosäure (FILETI, CROSA, *G.* 21, 31). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 138—139°. — $NH_4.\bar{A}$. Grofse, gelbe Tafeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, dünne Tafeln.

2,5-Dibromnitrocuminsäure $C_{10}H_9Br_2NO_4 = C_3H_7.C_6HBr_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Aus 2,5-Dibromcuminsäure und HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (FILETI, CROSA, *G.* 21 [1] 35). — Gelbe Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 199—200°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Aminocuminsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. ***2-Aminosäure.*** *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrocuminsäure mit NH_3 und Eisenvitriol (WIDMAN, *B.* 19, 270). Man fällt die filtrirte Lösung mit Essigsäure. — Quadratische Blätter oder längliche Tafeln.

b. ***3-Aminosäure.*** *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium. Existirt in zwei Modifikationen; die stabile Form schmilzt bei 129°, die labile Form bildet lange, feine, durchsichtige Plättchen, die bei 104° schmelzen (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 747; FILETI, *G.* 11, 12; LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1661). Durch längeres Kochen mit (50 Thln.) Wasser oder durch Erhitzen mit (20 Thln.) Wasser auf 100° geht die stabile Form in die labile Form über; die Umwandlung erfolgt aber meist nicht vollständig. Beim Aufbewahren oder durch Reiben mit einem harten Gegenstande geht die labile Form wieder in die stabile Form über. — Aminocuminsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich, viel mehr in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und Cumidin. Wird von salpetriger Säure in Thymooxycuminsäure übergeführt (CAHOURS, *A.* 109, 18). — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$ (CAHOURS; LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (C.). — $(C_{10}H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Dünne Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (C.). — $Zn(C_{10}H_{12}NO_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus heifsem Wasser) (LIPPMANN, LANGE). — $Ag.\bar{A}$. — Flockiger Niederschlag (L., L.).

Methylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_{10}H_{12}NO_2.CH_3$. *B.* Aus 3-Nitrocuminsäuremethylester mit Sn und HCl (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 439). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 51—52°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Akohol u. s. w.).

Aethylester $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Schweres Oel. Verbindet sich mit Mineralsäuren (CAHOURS).

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CN$. *B.* Aus 3-Nitrocuminsäurenitril mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 305°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Das salzsaure Salz bildet sechsseitige Tafeln. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylaminocuminsäure $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{11}(NH.C_2H_5)O_2$. *D.* Aus p-Aminocuminsäure und Aethyljodid bei 105° (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1662). — $Ag.C_{12}H_{16}NO_2$. Niederschlag.

Acetylaminocuminsäure $C_{12}H_{15}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_{11}O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Aminocuminsäure mit Essigsäureanhydrid (FILETI, *G.* 11, 18). Beim Behandeln von Methylcumazonsäure $CO_2H.C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)_2}_{N:C(CH_3)}\rangle O$ [s. Aminooxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{11}(NH_2)O_3$] mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 16, 2578). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246° (W.); 248—250° (F.). 100 Thle. Alkohol lösen bei 20,5° 0,9 Thle. Säure (F.). Wenig oder gar nicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt.

Chloracetaminocuminsäuremethylester $C_{13}H_{16}ClNO_3 = NH(CO.CH_2Cl).C_6H_3(C_3H_7).CO_2.CH_3$. Dünne, lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 440). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylätherglykolaminocuminsäure $C_{14}H_{19}NO_4 = CO_2H.C_6H_3.(C_3H_7).NH.CO.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Chloracetaminocuminsäuremethylester mit alkoholischem Kali (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 442). — Vierseitige Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht in absolutem Alkohol, Aether und Benzol.

Dipropylcarboxyphenyldiacidihydropiazin $C_{24}H_{26}N_2O_6 = CO_2H.C_6H_3(C_3H_7).N\langle{}^{CO.CH_2}_{CH_2.CO}\rangle N.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Bei 4stündigem Kochen von Chloracetaminocuminsäuremethylester mit alkoholischem Kali (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 440). — Pulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Diäthylester $C_{28}H_{34}N_2O_6 = C_{24}H_{24}N_2O_6(C_2H_5)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193° (AB.). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

3,5-Diaminocuminsäure $C_{10}H_{14}N_2O_2 + H_2O = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Aus 3,5-Dinitrocuminsäure mit Zinn und Salzsäure (LIPPMANN, *B.* 15, 2144; vgl. BOULLET, *J.* 1856, 467). — Gelbliche Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 192°. Verliert das Krystallwasser bei 110°. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Käsiger Niederschlag, der durch Licht und durch Wasser zersetzt wird. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl + H_2O$. Grofse, hellbraune Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

Bromaminocuminsäure $C_{10}H_{12}BrNO_2 = C_3H_7.C_6H_2Br(NH_2).CO_2H$. a. ***3-Brom-2-Aminosäure.*** *B.* Aus der entsprechenden 3-Brom-2-Nitrocuminsäure mit NH_3 und $FeSO_4$ (FILETI, CROSA, *G.* 21 [1] 38). — Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzpunkt: 173—174°.

b. ***3-Brom-6-Aminosäure.*** *B.* Aus 3 Brom-6-Nitrocuminsäure mit NH_3 und $FeSO_4$ (FILETI, CROSA, *G.* 21 [1] 33). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 166—167°. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht 2-Aminocuminsäure.

Thiocuminamid $C_{10}H_{13}NS = C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Cumonitril in alkoholischem Ammoniak (CZUMPELIK, *B.* 2, 185). — Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzäure, in alkoholischer Lösung, in die Base $C_{10}H_{15}N$ über.

Sulfid $C_{20}H_{22}N_2S = \begin{matrix} C_3H_7.C_6H_4.C \quad N \\ \quad\quad\quad >S \\ C_3H_7.C_6H_4.C{=\!=}N \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thiocuminamid mit einer alkoholischen Jodlösung (WANSTRAT, *B.* 6, 332). Prismen. Schmelzp.: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Wird von verdünnten Säuren oder Alkalien nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit koncentrirter Kalilauge tritt Spaltung in Schwefel und Cumonitril, resp. Cuminsäure und Ammoniak, ein.

3-Sulfocuminsäure $C_{10}H_{12}SO_5 = (CH_3)_2.CH.C_6H_3(SO_3H)CO_2H$. *B.* Aus (5 g) Cuminsäure mit (5 g) Schwefelsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 22, 2275). — Krystalle. Schmelzp.: gegen 160°. Die wässerige Lösung fluorescirt stark. — $Ba.(C_{10}H_{11}SO_5)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Lange, glänzende Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser. Die Lösung fluorescirt gelbgrün. — $Ba.C_{10}H_{10}SO_5 + H_2O$. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{10}SCl_2O_3 = C_3H_7.C_6H_3\langle^{SO_2Cl}_{CO.Cl}$. Grofse Krystalle aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 55—56° (WIDMAN). Aeufserst leicht löslich in Ligroïn.

Sulfamidcuminsäure $C_{10}H_{13}NSO_4(CH_3)_2.CH.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Cymol-3-Sulfamid durch Chromsäuregemisch (REMSEN, DAY, *Am.* 5, 158). Aus dem Chlorid $C_{10}H_{10}SCl_2O_3$ (s. o.) und konc. wässerigem NH_3 (WIDMAN, *B.* 22, 2277). — Zolllange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 246° (W.). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser (R., D.).

Amid $C_{10}H_{14}N_2SO_3 = C_3H_7.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO.NH_2$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 225° (WIDMAN). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Cuminursäure $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{11}O.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Cuminylchlorid und Glycinsilber (CAHOURS, *A.* 109, 31). Cymol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Cuminursäure über (JACOBSEN, *B.* 12, 1512). — Wird aus der wässerigen Lösung ihrer Salze in Schuppen gefällt. Schmelzp.: 168°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem Wasser.

Salze: JACOBSEN. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, feine Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser von 6° lösen 0,45 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$ (CAHOURS).

Isocuminsäure und **Terecuminsäure** s. Cuminaldehyd.

15. ***Methylphenmethoäthylsäure(4), p-Methylhydratropasäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Aldehyd, in alkoholischer Lösung, mit Ag_2O (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1076). Siehe das Nitril (ERRERA, *G.* 21, 81). — Schmelzpunkt: 40—41°; Siedep.: 280°.

Nitril $C_{10}H_{11}N = CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CN$. *B.* Beim Behandeln des Aldoxims $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CN$ mit Essigsäureanhydrid (ERRERA, *G.* 21, 80). — Flüssig. Siedep.: 246,5 bis 247,5°.

Dinitromethylhydratropasäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von p-Methylhydratropasäure in HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (ERRERA, BALDRACCO, *G.* 21 [2] 468). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krusten.

Diaminomethylhydratropasäure $C_{10}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus der Dinitrosäure mit $(NH_4)_2S$ (ERRERA, BALDRACCO, *G.* 21 [2] 420). — Flocken. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

16. ***1,3-Dimethylphenäthylsäure(4), a-m-Xylylessigsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 1,3-4-Xylyloxyessigsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(OH).CO_2H$ oder 1,3-4-Xylylgloxylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$ mit HJ (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 487). Das Amid und das Ammoniaksalz dieser Säure entstehen beim Erhitzen von Methyl-a-m-Xylylketon $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit gelbem Schwefelammonium auf 230° (WILLGERODT, *B.* 20, 2469; 21, 534). — Lange Nadeln. Schmelzp: 102°. Siedep.: 265°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $K.C_{10}H_{11}O_2 + H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallwarzen. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallwarzen. Leicht löslich in heifsem Wasser und verd. Alkohol.

Amid $C_{10}H_{11}O.NH_2$. Feine Nädelchen (aus Wasser). Sublimirt leicht in Blättchen. Schmelzp.: 183° (WILLGERODT; CLAUS). Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

17. ***1,3-Dimethylphenäthylsäure(5), s-Dimethylphenylessigsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus 1[1]-Brommesitylen $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Br$ und KCN (WISPEK, *B.* 16, 1578; ROBINET, *Bl.* 40, 316). — Lange Prismen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 100°; Siedep.: 273° bei 735 mm (W.). Schmelzp.: 97° (R.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Salze: WISPEK. — $K.\bar{A} + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange, feine, seideglänzende Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze, dicke Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert über Schwefelsäure $1^1/_2 H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen.

Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser. — Ag.Ā. Gallertartiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in langen, dünnen Nadeln krystallisirt.

4-Nitrodimethylphenylessigsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 2 g Dimethylphenylessigsäure mit 120—140 g Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (WISPEK, *B.* 16, 1579). Man bindet die gebildete Säure an Kalk und erhält, beim Krystallisiren, zunächst das Salz der 4-Säure. — Lange, feine, gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139° Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. — Ca.$Ā_2$ + $4H_2O$. Grofse, dicke Nadeln. — Ba.$Ā_2$ + $4^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln. — Ag.Ā.

4-Aminodimethylphenylessigsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Nicht im freien Zustande bekannt; das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Behandeln von 4-Nitrodimethylphenylessigsäure mit Sn + HCl (WISPEK, *B.* 16, 1580).

Anhydrid (Carbomesyl) $C_{10}H_{11}NO$. Verfilzte Nadeln (aus heifsem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 231—232°. Sublimirt schon gegen 215°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem; wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem Benzol. Unlöslich in Ammoniak, löslich in warmer Kalilauge. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

18. ***1,2,3-Trimethylphenmethylsäure(4), Prehnitylsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Durch 12stündiges Kochen von 1,2,3,4-Tetramethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure (JACOBSEN, *B.* 19, 1214). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167,5°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Ca.$Ā_2$ + 4(?) H_2O. Flache Prismen. Mäfsig leicht löslich in Wasser.

19. ***1,2,3-Trimethylphenmethylsäure(5), α-Isodurylsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1,2,3,5-Tetramethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure entstehen drei Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ in nahezu gleicher Menge (BIELEFELDT, *A.* 198, 384; JACOBSEN, *B.* 15, 1855). Die Säuren werden an Baryt gebunden; dann krystallisirt zunächst das Salz der 1,2,3-5-Säure. Aus der Mutterlauge fällt man die anderen Säuren durch HCl und löst sie hierauf in Ligroïn. Hierbei scheidet sich zunächst die 1,3,5-2-Säure aus (JACOBSEN). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser), grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 215°. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Calciumsalz liefert, beim Glühen mit Kalk, 1,2,3-$C_6H_3(CH_3)_3$. — Salze: BIELEFELDT. — Ca.$Ā_2$ + $5H_2O$. Feine Nadeln. Krystallisirt, aus heifsem Wasser, mit $2H_2O$ in glänzenden Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser (JANNASCH, *B.* 27, 3446). — Sr.$Ā_2$ + $5H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Feine, kleine Nadeln.

20. ***1,2,4-Trimethylphenmethylsäure(5), Cumylsäure (Durylsäure, 1,2,4-Trimethylbenzoësäure)(5)*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Durol mit verdünnter Salpetersäure (JANNASCH, *Z.* 1870, 449) oder mit (der theoretischen Menge) CrO_3 und Essigsäure (GISSMANN, *A.* 216, 205). Beim Schmelzen von pseudocumolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (REUTER, *B.* 11, 31). Aus 1,2,4-5-Pseudocumidin durch Austausch von NH_2 gegen CO_2H (NEF, *A.* 237, 3). Das Amid entsteht aus NH_2.COCl und Pseudocumol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* 244, 54). Entsteht, neben β-Cumidinsäure, bei der Oxydation von Pseudocumylglyoxylsäure mit verd. HNO_3 oder Chamäleonlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 512). — *D.* Man kocht 20 g Durol 3—4 Stunden lang mit 50 ccm Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 3 Vol. Wasser) (NEF). — Zolllange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol. Wit Wasserdämpfen flüchtig. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Warzen. — Ba.$Ā_2$ + $7H_2O$. Tafelförmige Prismen.

Amid $C_{10}H_{13}NO = (CH_3)_3.C_6H_2.CO.NH_2$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 200—201° (GATTERMANN).

Anilid $C_{16}H_{17}NO = C_{10}H_{11}O.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Pseudocumol, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 309). — Nadeln. Schmelzp.: 178°.

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_9H_{11}.CN$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57,5°; Siedep.: 250° (HALLER, *B.* 18, 93). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Dinitrocumylsäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Nitriren von Cumylsäure (GISSMANN, *A.* 216, 207). — *D.* Man löst 20 g Durylsäure in reinem Vitriolöl, kühlt auf — 10 bis — 15° ab und trägt rasch die Lösung von 28 g KNO_3 in Vitriolöl ein. Nach 4—5stündigem Stehen fällt man mit Eis und reinigt die gefällte Säure nöthigenfalls durch Darstellung des Calciumsalzes (NEF, *A.* 237, 8). — Scheidet sich aus heifsen Lösungen meist als amorpher Niederschlag ab. Versetzt man aber eine alkoholische Lösung der Säure mit Wasser bis zur bleibenden Trübung und kocht auf, so krystallisiren,

beim Erkalten, grofse Prismen aus. Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu Dinitropyromellithsäure $C_{10}H_4(NO_2)_2O_8$ oxydirt. — Ca.Ā$_2$ + $3H_2O$. Strahlenförmig gelagerte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.Ā$_2$ + $3H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Diaminocumylsäure $C_{10}H_{14}N_2O_2 + xH_2O = (CH_3)_3.C_6(NH_2)_2.CO_2H + xH_2O$. *B.* Beim Behandeln von Dinitrocumylsäure mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure (NEF, *A.* 237, 9). — Seideglänzende Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann gegen 21° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. Geht, durch Oxydation (mit HNO_2, $FeCl_3$ oder $PtCl_4$), in Pseudocumolchinoncarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ über. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 275° schmelzendes Derivat.

21. ***1,2,4-Trimethylphenmethylsäure(6), γ-Isodurylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (BIELEFELDT, *A.* 198, 387; JACOBSEN; JANNASCH, WEILER, *B.* 27, 3446). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung der β-Isodurylsäure (s. d.) wird verdunstet, der Rückstand, durch wiederholtes Lösen in Ligroïn, von beigemengter β-Säure befreit und dann an Kalk gebunden. Durch Lösen des Calciumsalzes in wenig kaltem Wasser lässt sich der Rest an β-Säure entfernen (JACOBSEN). — Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 127°. Destillirt unzersetzt; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Pseudocumol. — Ca.Ā$_2$ + $2H_2O$. Nadeln. — Das Baryumsalz ist gummiartig.

Sulfamidsäure $(CH_3)_3.C_6H(CO_2H).SO_2.NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von Isodurolsulfamid $(CH_3)_4.C_6H.SO_2.NH_2$ durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (JACOBSEN). — Das Kaliumsalz ist amorph.

22. ***1,3,5-Trimethylphenmethylsäure, β-Isodurylsäure(2).*** *B.* Siehe 1,2,3-5-α-Isodurylsäure (J.). Bei der Oxydation von Mesitylglyoxylsäure $(CH_3)_3C_6H_2.CO.CO_2H$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 506). Entsteht auch bei der Destillation von Mesitylglyoxylsäure (FEITH, *B.* 24, 3544). Entsteht, neben anderen Säuren, beim Erhitzen von 1,2,3,5-Tetramethylbenzol mit verd. Salpetersäure, im Rohr (JANNASCH, WEILER, *B.* 27, 3446). Siehe das Nitril. Wird durch Alkohol + HCl nicht ätherificirt (Trennung von den isomeren Säuren). — Glänzende, durchsichtige, derbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 152°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Wird von $KMnO_4$ zu 2,6-Dimethylterephtalsäure oxydirt. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Mesitylen. — Ca.Ā$_2$ + $2H_2O$. Sehr kleine Nadeln. In warmem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — Ba.Ā$_2$ + $2H_2O$. Nadeln (CL.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}O_2.CH_3$. Oel. Siedep.: 242—244° (FEITH, *B.* 25, 503).

Anilid $C_{16}H_{17}NO = C_{10}H_{11}O.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Mesitylen, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 308). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in Aether.

Nitril $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_3.C_6H_2.CN$. *B.* Aus Aminomesitylen durch Austausch von NH_2 gegen CN (KÜSTER, STALLBERG, A. 278, 212). — Grofse Tafeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 55°; Siedep.: 225—230°.

Nitroisodurylsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = (CH_3)_3.C_6H(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Nitrils mit konc. HCl auf 180—200° (KÜSTER, STALLBERG, *A.* 278, 216). — Schmelzp.: 182°. — Ba.Ā$_2$ (bei 135°). Pulver. — Ag.Ā. Körniger Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_{10}H_{10}NO_4.CH_3$. Nädelchen (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 50° (K., ST.).

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_9H_{10}NO_2.CO.NH_2$. Blätter oder Prismen. Schmelzp.: 158° (K., ST.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitril $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_9H_{10}NO_2.CN$. *B.* Beim Auflösen von β-Isodurylsäurenitril in rauch. HNO_3 (K., ST., *A.* 278, 213). Besser aus Nitroaminomesitylen durch Austausch von NH_2 gegen CN (K., ST.). — Flüssig. Siedep.: 277,5°.

Dinitroisodurylsäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des entsprechenden Nitrils mit konc. HCl auf 200° (KÜSTER, STALLBERG, *A.* 278, 220). — Schmelzp.: 228°. Ag.Ā. Körniger Niederschlag.

Amid $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_{10}H_9N_2O_5.NH_2$. Schmelzp.: 198° (K., ST.). Unlöslich in Alkohol und Aether.

Nitril $C_{10}H_9N_3O_4 = C_9H_9N_2O_4.CN$. *B.* Durch Erhitzen von Nitroisodurylsäurenitril mit einem Gemisch gleicher Vol. Vitriolöl und rauch. HNO_3 (K., ST.). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Aminoisodurylsäure $(CH_3)_3.C_6H(NH_2).CO_2H$. **Nitril** $C_{10}H_{12}N_2 = NH_2.C_9H_{10}.CN$. *B.* Aus Nitroisodurylsäurenitril mit $SnCl_2 + HCl$ (KÜSTER, STALLBERG, *A.* 278, 218). — Lange, sehr feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Nitroaminoisodurylsäure $(CH_3)_3C_6(NO_2,NH_2).CO_2H$. **Nitril** $C_{10}H_{11}N_3O_2 = (CH_3)_3.C_6(NO_2.NH_2).CN$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von Dinitrodurylsäurenitril mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ (KÜSTER, STALLBERG, *A.* 278, 221). — Schmelzpunkt: 230°.

Sulfamidsäure $(CH_3)_3.C_6H(CO_2H).SO_2.NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1,2,3,5-Tetramethylbenzolsulfamid $(CH_3)_4.C_6H.SO_2.NH_2$ durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (JACOBSEN). — Das Kaliumsalz krystallisirt (Unterschied und Trennung von der Sulfamid-γ-Isodurylsäure).

Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2Br_2.CO_2H$ oder $CH_3.C_6H_2Br_2.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Dibrom-p-Cymol $CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$ mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 903). — Glänzende Nadeln (aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 152—153°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — Salze: CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 24. — Das in feinen Nadeln krystallisirende Ammoniaksalz schmilzt gegen 142°. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ag.\bar{A} + 3H_2O$. Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***Phenpentylsäure, δ-Phenylvaleriansäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2CO_2H$ erhielten BAEYER und JACKSON (*B.* 13, 122) durch Erhitzen von Phen-1²-Pentenylsäure mit 15 Thln. Eisessigjodwasserstoff auf 160°. Beim Behandeln von Phen-1³-Pentenylsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, HOFFMANN, *A.* 283, 314). — Die Säure krystallisirt (aus heifsem Wasser) in rhombischen Blättchen. Schmelzp.: 58—59°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — Das Baryumsalz ist schwer löslich.

Benzylester $C_{11}H_{13}O_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylbutyrat mit Natrium auf 130° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 318). — Flüssig. Siedep.: 330—340°; spec. Gew. = 1,027 bei 17,5°.

Phenylbromvaleriansäure $C_{11}H_{13}BrO_2$. a. Phen-1²-Brompentylsäure, Phenyl-γ-Valeriansäure $C_6H_5.CH_2.CHBr.C_2H_4.CO_2H$. Bei 3tägigem Stehen von Phen-1²-Pentenylsäure mit dem doppelten Vol. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (FITTIG, STERN, 268, 92; PERRIN, *A.* 283, 320). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ und wenig Ligroïn). Schmelzp.: 58—59°. Löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit viel Wasser entsteht das Anhydrid der δ-Phenyl-γ-Oxyvaleriansäure.

b. Phen-1³-Brompentylsäure $C_6H_5.C_2H_4.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 1³-Phen-1³-Pentenylsäure und Eisessig, der mit HBr-Gas gesättigt ist (FITTIG, HOFFMANN, *A.* 283, 313; PERRIN, *A.* 283, 321). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Sehr leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit viel Wasser entstehen Phenyl-1³-Oxyvaleriansäure, wenig Phen-1³-Pentenylsäure und etwas 1³-Butenylphen.

Dibrom-γ-Phenylvaleriansäure $C_{11}H_{12}Br_2O_2$. a. 1¹,1²-Dibromderivat $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Phen-1¹-Pentenylsäure, gelöst in CS_2, und Brom (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 122; FITTIG, STERN, *A.* 268, 86). — Trikline (SCHERER, *A.* 283, 327) Tafeln (aus einem Gemenge von Ligroïn und wenig Chloroform). Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Wird von kalter Sodalösung in HBr und das Säureanhydrid $C_{11}H_{11}BrO_2$ zerlegt. Beim Kochen mit viel Wasser entstehen Phenyllävulinsäure und das Anhydrid der Phenylbromoxyvaleriansäure.

b. 1³,1⁴-Dibromderivat $C_6H_5.C_2H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Phen-1³-Pentenylsäure (gelöst in Aether und CS_2) und Brom (gelöst in CS_2) bei 0° (PERRIN, *A.* 283, 326). — Atlasglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 139°.

c. 1¹,1³-Dibromderivat $C_6H_5.CHBr.CH_2.CHBr.CH_2.CO_2H$. Aus Cinnamenylakrylsäure und Eisessig, der mit Bromwasserstoffgas gesättigt ist (PERRIN, *A.* 283, 328). — Monokline (SCHERER, *A.* 283, 330). Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 113,5—114,5°. Beim Kochen mit (2 Mol.) verd. Sodalösung entsteht Phenyloxypentansäure.

Phen-1¹,1²,1³,1⁴-Tetrabrompentylsäure $C_{11}H_{10}Br_4O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Cinnamenylakrylsäure, vertheilt in CS_2 und Brom (PERRIN, *A.* 283, 336). — Krystallpulver (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 243°. Unlöslich in CS_2, kaum löslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Aceton.

2. *Phenylvaleriansäure* $C_6H_5.C_4H_8.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von 2 Thln. Diäthylcarbobenzoësäure mit 1 Thl. Kali zuletzt bis auf 210° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 171; ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* 261, 302). $C_{18}H_{18}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_{11}H_{14}O_2 + H_2$. Man fällt die Schmelze mit Essigsäure, löst den Niederschlag in NH_3 und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich nur Diäthylbenzoësäure ab. — Oelig. Siedep.: 176,5° bei 15 mm (A., B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_{11}H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep. 144—146° bei 15 mm; (ANSCHÜTZ, BERNS).

Chlorid $C_{11}H_{13}ClO = C_{10}H_{13}.COCl$. Flüssig. Siedep.: 129—131° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, BERNS).

Anilid $C_{17}H_{19}NO = C_{10}H_{13}.CO.NH.C_6H_5$. Feine, trimetrische (JANDER, *A.* 261, 305). Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (ANSCHÜTZ, BERNS).

p-Nitophenyldibromvaleriansäure $C_{11}H_{11}Br_2NO_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CHBr.CH_2.CO_2H$ oder $C_6H_4(NO_2).CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100 von p-Nitrophenylbutin-ω-Dicarbonsäure $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$ mit einem Ueberschuss einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 259, 369). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether und Benzol. Kalte Sodalösung bewirkt zunächst Spaltung in HBr und das Anhydrid $C_{11}H_{10}BrNO_4$ und dann in HBr und das Anhydrid $C_{11}H_9NO_4$ der p-Nitrophenylvinylmilchsäure $C_{11}H_{11}NO_5$.

p-Nitrophenyltetrabromvaleriansäure $C_{11}H_9Br_4NO_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus p-Nitrocinnamenylakrylsäure $C_6H_4(NO_2).C_4H_4.CO_2H$ und Brom (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 359). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 254° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Erwärmen mit Sodalösung, in HBr und die Säure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr:CBr.CH.CO_2H$.

o-Aminophenylvaleriansäure $C_{11}H_{15}NO_2 = NH_2.C_6H_4.C_4H_8.CO_2H$. *B.* Bei 1- bis 2stündigem Kochen von o-Aminophenyldibromvaleriansäure (s. u.). mit absolutem Alkohol und 4procentigem Natriumamalgam (DIEHL, EINHORN, *B.* 20, 385). — Nadeln. Schmelzpunkt: 60—62°.

en-Dibrom-o-Aminophenylvaleriansäure $C_{11}H_{13}Br_2NO_2 + H_2O = NH_2.C_6H_2Br_2.C_4H_8.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei ¼stündigem Kochen von 1 Thl. Tetrabromaminophenylvaleriansäure mit 5 Thln. Alkohol, 2 Thln. conc. HCl und granulirtem Zink (DIEHL, EINHORN, *B.* 20, 381). Man fällt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in möglichst wenig warmer Natronlauge (von 10 %) und zerlegt das abgeschiedene Natriumsalz (nach dem Absaugen) durch HCl. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 96°; verliert aber schon bei 70° das Krystallwasser und zersetzt sich dann bei 223° unter Gasentwickelung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Koncentrirte Salzsäure wirkt bei 140° nicht ein.

Aethylester $C_{13}H_{17}Br_2NO_2 = C_{11}H_{12}Br_2NO_2.C_2H_5$. Das Hydrochlorid $C_{13}H_{17}Br_2NO_2.HCl$ entsteht aus der Säure mit absolutem Alkohol und Salzsäuregas (DIEHL, EINHORN). Dasselbe bildet feine Nadeln, die bei 135—136°, unter Verlust von HCl, schmelzen. Durch Wasser oder Alkohol wird daraus der freie ölige Aethylester abgeschieden.

Acetylderivat $C_{13}H_{15}Br_2NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_2Br_2.C_4H_8.CO_2H$. *B.* Aus Dibromaminophenylvaleriansäure und Essigsäureanhydrid (DIEHL, EINHORN). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Aethylester $C_{15}H_{19}Br_2NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_2Br_2.C_4H_8.CO_2.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzpunkt: 139° (DIEHL, EINHORN). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol.

Tetrabrom-o-Aminophenylvaleriansäure $C_{11}H_{11}Br_4NO_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminocinnamenylpropionsäure $C_{11}H_{11}(NH_2)O_2$ und Brom, beide gelöst in Eisessig (DIEHL, EINHORN, *B.* 20, 379). — Mikroskopische Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Unlöslich in Wasser, CS_2 und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$. Wird durch Zink und alkoholische Salzsäure zu en-Dibromaminophenylvaleriansäure reducirt.

3. *Butylphenmethylsäure(1¹), Propylphenylessigsäure* $C_6H_5.CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (ROSSOLYMO, *B.* 22, 1235). Man erhitzt das Nitril mit Salzsäure auf 180—190°. — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51—52°. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$.

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5.CH(C_3H_7).CN$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von (20 g) Benzylcyanid mit (27,3 g) Propyljodid und (79 g) trockenem Natron (Rossolymo). — Flüssig. Siedep.: 260—261°.

4. ***Butylphenmethylsäure(1²), α-Aethyl-β-Phenylpropionsäure (Aethylbenzylessigsäure)*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (Baeyer, Jackson, *B.* 13, 118). Aus Aethylbenzylacetessigester und konc. Kalilauge (Anschütz, Berns, *A.* 261, 306). — Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 272° (B., J.); 172—174° bei 13 mm (A., B.). — Das Baryumsalz ist ein in Wasser leicht löslicher Firniss. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Das **Chlorid** siedet bei 145—150° bei 24 mm (A., B.).

Anilid $C_{17}H_{19}NO = C_{10}H_{13}.CO.NH.C_6H_5$. Grofse, monokline (Jander, *A.* 261, 307) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (Anschütz, Berns, *A.* 261, 307).

p-Nitroäthylbenzylessigsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH.(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Nitroäthylbenzylmalonsäureester mit wässeriger Kalilauge (Lellmann, Schleich, *B.* 20, 438). — Schwer lösliche Flocken. Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. — $Ca.\bar{A}_2$ änd $Ba.\bar{A}_2$ sind Niederschläge.

Beim Nitriren von Aethylphenylpropionsäure entstehen eine p- und eine o-Nitrosäure. Letztere geht, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Aethylhydrocarbostyril $C_6H_4\langle{C_4H_8 \atop NH}\rangle CO$ über (s. Aethylchinolin).

5. ***Phen-1³,1³-Dimethopropylsäure, Dimethylbenzylessigsäure*** $(CH_3)_2.C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Benzylester $C_{11}H_{13}O_2.C_7H_7$ entsteht beim Erwärmen von Isobuttersäurebenzylester mit Natrium (Hodgkinson, *A.* 201, 169). $2CH(CH_3)_2.CO_2.C_7H_7 + Na = H + (CH_3)_2.C(C_7H_7).CO_2.C_7H_7 + CH(CH_3)_2.CO_2Na$. — Der Benzylester bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 280—285°; 200—210° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,0285 bei 18°. Wird von Alkalien äufserst schwer angegriffen, unter Bildung von Benzoësäure, Isobuttersäure und Toluol. Mit Natrium entstehen Isobuttersäure, Benzoësäure und ein Oel $C_{14}H_{16}O$, das bei 350—355° (280° bei 40 mm) siedet.

6. ***3²-Methopropylphenmethylsäure(1), m-Isobutylbenzoësäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_4.CO_2.H$. *B.* Bei der Oxydation von m-Isobutyltoluol durch verdünnte HNO_3 (Kelbe, Pfeiffer, *B.* 19, 1726). — Lange, breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 127°. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Amid $C_{11}H_{15}NO = C_{11}H_{13}O.NH_2$. Haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130° (Kelbe, Pfeiffer, *B.* 19, 1727).

Nitroisobutylbenzoësäure $C_{11}H_{13}NO_4 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 140° (Kelbe, Pfeiffer, *B.* 19, 1727). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{11}H_{12}NO_4.CH_3$. Flüssig (K., Pf.).

7. ***4²-Methopropylphenmethylsäure(1), p-Isobutylbenzoësäuren*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht: 1. beim Erhitzen von Phenisobutylsenföl $C_4H_9.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver auf 200° (Pahl, *B.* 17, 1236); 2. beim Erhitzen von p-Aminoisobutylbenzol mit Zinkstaub (Gasiorowski, Merz, *B.* 18, 1010); 3. aus Triphenisobutylphosphat $PO(O.C_{10}H_{13})_3$ und KCN bei 250° (Kreysler, *B.* 18, 1707). Bei der Oxydation von p-Isobutyltoluol durch verdünnte HNO_3 (Kelbe, Pfeiffer, *B.* 19, 1725) — Monokline Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 161° (P.); 164° (K., Pf.). Sublimirt in glänzenden, langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 150°). Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_{11}H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 247° (Pahl, *B.* 17, 1238).

Amid $C_{11}H_{15}NO = C_{11}H_{13}O.NH_2$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171° (Kelbe, Pfeiffer, *B.* 19, 1726).

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_4H_9.C_6H_4.CN$. *B.* Siehe die Säure (Pahl, *B.* 17, 1236). — Dickflüssiges, gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 238° (P.); 248—249° (Gasiorowski, Merz, *B.* 18, 1010).

Nitroisobutylbenzoësäure $C_{11}H_{13}NO_4 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 161° (Kelbe, Pfeiffer, *B.* 19, 1726). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{11}H_{12}NO_4.CH_3$. Flüssig (K., Pf.).

8. ***Methylphen-3²-Methopropylsäure, Tolylisobuttersäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von m-Isobutyltoluol $CH_3.C_6H_4.C_4H_9$ mit verdünnter Salpetersäure (KELBE, *B.* 16, 620). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91 bis 92°. — Ag.Ā. Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

6-Nitrotolylisobuttersäure $C_{11}H_{13}NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen von 6-Jod-3-Isobutyltoluol mit Salpetersäure spec. Gew. = 1,12) auf 200° (EFFRONT, *B.* 17, 2326). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, kaum löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich reichlich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in Blättern.

9. ***Methoäthylphenäthylsäure(4), p-Homocuminsäure (Isopropyltoluylsäure)*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Man erhält das Nitril beim Erhitzen von 1¹-Chlorcymol $C_3H_7.B_6H_4.CH_2Cl$ mit Alkohol und Cyankalium auf 100° (ROSSI, *A. Spl.* 1, 139). Beim Kochen von p-Isopropylphenylglykolsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor (FILETI, BASSO, *G.* 21, 52). — Homocuminsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 52°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. Beim Glühen des Calciumsalzes mit Kalk entsteht gewöhnliches Cymol (PATERNÒ, *G.* 13, 536). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen (F., B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glasglänzende Prismen. — Ag.Ā. Feine Nadeln.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_{11}H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 255—257° (FILETI, BASSO, *G.* 21, 54).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_{11}H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 264—265° (F., B.).

Amid $C_{11}H_{15}NO = C_{11}H_{13}O.NH_2$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 170° (F., B.). Sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Das **Anilid** schmilzt bei 104°.

p-Isopropylphenylchloressigsäure $C_{11}H_{13}ClO_2 = C_3H_7.C_6H_4.CHCl.CO_2H$. *A.* Aus Isopropylphenylglykolsäure und rauch. HCl bei 130° (FILETI, AMORETTI, *G.* 21, 47). — Flache Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 82°.

p-Isopropylphenylbromessigsäure $C_{11}H_{13}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.CHBr.CO_2H$. Schmelzpunkt: 94—95° (FILETI, AMORETTI).

2,5-Dibromhomocuminsäure $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2Br_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. p-Homocuminsäure mit 2 Thln. Brom (FILETI, BASSO, *G.* 21, 56). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen p-Dibromcuminsäure und p-Oxypropyl-p-Dibrombenzoësäure. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser.

Der **Methylester** siedet bei 325—326° (F., B.).

Amid $C_{11}H_{13}Br_2NO = C_{11}H_{11}Br_2O.NH_2$. Glänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 153° (FILETI, BASSO). Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

Cuminaminoessigsäure $C_{11}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Cuminhydramid mit Blausäure und Salzsäure (PLÖSCHL, *B.* 14, 1316). — Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol. Verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure; liefert ein krystallisirtes Kupfersalz.

p-Isopropylphenylanilinoessigsäure $C_{17}H_{19}NO_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Isopropylphenylchloressigsäure mit Anilin (FILETI, AMORETTI, *G.* 21, 48). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmilzt bei 145—146° unter Zersetzung.

10. ***Methyl-2-Propylphenmethylsäure(4), o-Cymylcarbonsäure*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Methylisophtalsäure, bei der Oxydation von Methyl-o-Cymylketon $CH_{3[1]}.C_6H_3(C_3H_7)_{[2]}.CO_{[4]}CH_3$ mit verd. alkalischer $KMnO_4$-Lösung, in der Kälte (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 421). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89 bis 92°. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallmasse. — Ag.Ā. Niederschlag.

11. ***Methyl-3-Propylphenmethylsäure(4), Methyl-3-Propylbenzoësäure(4)*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Methyl-m-Cymylketon $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CH_3$ oder m-Cymylketoncarbonsäure mit $KMnO_4$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 495). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp: 75—76°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Krystallkrusten. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol.

12. ***Methyl-4-Methoäthylphenmethylsäure(2)(?), Methylisopropylbenzoësäure (Carbocymolsäure)*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H).CH(CH_3)_2$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von cymolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (PATERNÒ, FILETI, *B.* 8, 442). — Feine Nadeln. — Schmelzp.: 63° (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1879, 725).

Amid $C_{11}H_{13}O.NH_2$. *B.* Entsteht beim Kochen des Nitrils mit alkoholischem Kali (PATERNO, FILETI). — Nadeln. Schmelzp.: 138—139°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

13. ***Methyl-4-Methoäthylphenmethylsäure(2), (a-)m-Isopropyl-o-Toluylsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H).CH(CH_3)_2$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von Tricarvakrylphosphat mit KCN (KREYSLER, *B.* 18, 1714). Bei vorsichtiger Oxydation von Cymylglyoxylsäure mit angesäuerter Chamäleonlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75° (KR.); 69° (CL.). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Nitril $C_{11}H_{13}N=CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CN$. Flüssig. Siedep.: 244—246° (KREYSLER, *B.* 18, 1714). Identisch mit der obigen Säure (?).

14. ***1,3-Dimethylphenpropylsäure(4), m-Xylylpropionsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Amid, beim Kochen mit Kalilauge oder verd. HCl (CLAUS, *J. pr.* 46, 477). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in heifsem Wasser u. s. w. — $Na.C_{11}H_{13}O_2$ (bei 120°). Krystallmasse. — K.Ā (bei 120°). — $Ca.Ā_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Amid $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Aethyl-m-Xylylketon und $(NH_4)_2S_x$ bei 250° (CLAUS). — Perlmutterglänzende Masse; flache Nadeln. Schmelzp.: 107°. Sublimirt unzersetzt.

15. ***1,2,4-Trimethylphenäthylsäure(5), Pseudocumenylessigsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Amid (CLAUS (*J. pr.* [2] 41, 512). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen.

Amid $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Methylpseudocumylketon und Schwefelammonium bei 200—230° (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 512). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 174°.

16. ***1,3,5-Trimethylphenäthylsäure, Mesitylessigsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Amids dieser Säure (s. u.) mit Kali (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 508). Beim Erhitzen von 10 Thln. Mesitylglyoxylsäure mit 60 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,67) und 2 Thln. rothem Phosphor auf 160° (DITTRICH, V. MEYER, *A.* 264, 140). — Krystallpulver. Schmelzp.: 164°. Sublimirt in dünnen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 3H_2O$. Glasglänzende Nadeln.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_{11}H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 255—256° (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 1587).

Amid $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methylmesitylketon mit Schwefelammonium auf 200—230° (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 507). — Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dinitromesitylessigsäure $C_{11}H_{12}N_2O_6 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Mesitylessigsäure mit (10 Thln.) rauch. HNO_3 (DITTRICH, MEYER, *A.* 264, 140). — Feine, glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 243°.

Methylester $C_{12}H_{14}N_2O_6 = C_{11}H_{11}N_2O_6.CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141° (D., M.).

17. ***1,2,3,4-Tetramethylphenmethylsäure(5), 1,2,3,4-Tetramethylbenzoësäure(5)*** $C_6H(CH_3)_4CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von v-Tetramethylmandelsäure, Methyl-v-Durylketon oder v-Durylglyoxylsäure $C_{12}H_{14}O_3$ mit $KMnO_4$, in der Wärme (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2] 38, 234). — Dickes Oel. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. — $Na.C_{11}H_{13}O_2 + 3H_2O$. Krystallinische Kruste. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Ba.Ā_2 + 6H_2O$. Krystalle. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

1,2,3,4-Tetramethylbenzoësäure(5) $(CH_3)_4.C_6H.CO_2H$. *B.* Bei 60stündigem Kochen von 10 g Pentamethylbenzol, gelöst in 30 g Benzol, mit 1000 g Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 5 Vol. Wasser) (GOTTSCHALK, *B.* 20, 3287). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Müsste mit der vorhergehenden Säure identisch sein.

18. ***1,2,3,5-Tetramethylphenmethylsäure(6), 1,2,3,5-Tetramethylbenzoësäure(6)*** $(CH_3)_4.C_6H.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Ketons $(CH_3)_4.C_6H.CO.CH_3$ oder der Säure $(CH_3)_4.CH.CO.CO_2H$ mit $KMnO_4$, in der Wärme (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3103). — Dickes, hellgelbes Oel.

19. ***1,2,4,5-Tetramethylphenmethylsäure, Durolcarbonsäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einwirkung von Phosgen und $AlCl_3$ auf 1,2,4,5-Tetramethylbenzol unterhalb 0° (JACOBSEN, *B.* 22, 1223). — Prismen (aus siedendem Wasser); lange Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 179°. Sublimirbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Aeufserst leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 200°, in 1,2,4,5-Tetramethylbenzol und CO_2. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2$. Schwer lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Blätter.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_{11}H_{13}O_2.CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°; Siedep.: 268—269° (i. D.) (JACOBSEN).

Nitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_4C_6H.CN$. *B.* Bei der Destillation von Durolcarbonsäure mit $Pb(CNS)_2$ (JACOBSEN, *B.* 22, 1224). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 76—77°. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 210—220°, in 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, CO_2 und NH_3.

1,2,4,5-Tetramethylbenzoësäure $(CH_3)_4.C_6H.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Ketons $(CH_3)_4.C_6H.CO.CH_3$ oder der Säure $(CH_3)_4.C_6H.CO.CO_2H$ mit $KMnO_4$, in der Wärme (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3103). Das Amid entsteht aus $NH_2.COCl$, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* 244, 55). — Silberglänzende Blättchen (CL., F.). Nadeln (aus Alkohol) (G.). Schmelzp.: 109° (CL., F.); 112° (G.).

Amid $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_4.C_6H.CO.NH_2$. Atlasglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 172—173° (GATTERMANN).

Müsste mit der vorhergehenden Säure identisch sein.

20. ***Tetramethylbenzoësäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CO_2H$. *B.* Das **Nitril** $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_4.C_6H.CN$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Isonitrils $(CH_3)_4.C_6H.NC$ auf 240° (HOFMANN, *B.* 17, 1914). — Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° unverändert, zerfällt aber bei 250° dadurch in CO_2, NH_3 und Tetramethylbenzol.

6. Säuren $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***Pentylphenmethylsäure(1²)*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_3$. *α*-Benzylhomopiperidinsäure $C_{12}H_{17}NO_2 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 190—195° von (6 g) *γ*-Phtaliminopropylbenzylmalonsäurediäthylester mit (30 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) (ASCHAN, *B.* 23, 3695). — Krystallpulver (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Schäumen, bei 195—196°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{12}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallpulver. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe Prismen. Schmelzpunkt: 102—103°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser.

Anhydrid (*β*-Benzylpiperidon) $C_{12}H_{15}NO = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(CH_2.C_6H_5).CO\\CH_2\quad\quad\quad CH_2\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen von *α*-Benzylhomopiperidinsäure auf 210—215° (ASCHAN, *B.* 24, 2447). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Unlöslich in kaltem Wasser. Wird von Natrium (und Fuselöl) zu *β*-Benzylpiperidin $C_{12}H_{17}N$ reducirt. — **Pikrat** $C_{12}H_{15}NO + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzpunkt: 97°.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{13}N_2O_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61,5—62,5° (ASCHAN). Liefert, mit kalter Natronlauge, einen öligen Körper $C_{12}H_{14}O_2$. Beim Erhitzen entsteht das Anhydrid der Benzyloxyvaleriansäure.

2. ***4³-Methobutylphenmethylsäure, p-Isoamylbenzoësäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus p-Triphenisoamylphosphat $PO(OC_{11}H_{15})_3$ und KCN bei 240—260° (KREYSLER, *B.* 18, 1709). — Nadeln. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_5H_{11}.C_6H_4.CN$. Flüssig. Siedep.: 260—262° (KREYSLER, *B.* 18, 1709).

3. ***Methoäthylphenpropylsäure(4), p-Cumenylpropionsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ und Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 791). Wird leichter rein erhalten durch ³/₄stündiges Kochen von 1 Thl. Cumenyl-

akrylsäure mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 1 Thl. rothem Phosphor (WIDMAN, *B.* 19, 2773). Beim Erhitzen von Cumylmalonsäure $C_3H_7.C_6H_4.CH_2CH(CO_2H)_2$ auf 160° (WIDMAN, *B.* 22, 2269). Beim Erwärmen von Cumylacetessigester (erhalten aus Natriumacetessigester mit Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$) mit konc. Kalilauge (W., *B.* 22, 2270). Man schüttelt die, mit Wasser verdünnte, Lösung mit Aether und zersetzt die alkalische Lösung durch verd. Salzsäure. Die ätherische Lösung enthält Cumylaceton $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. — Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75,5° (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Ligroïn. Wird von verd. Salpetersäure zu p-Hydrozimmtcarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ oxydirt. — Das Calcium- und Baryumsalz sind weifse Niederschläge, die beim Reiben klebrig werden. — Ag.Ā.

3-(o-)Bromcumenylpropionsäure $C_{12}H_{15}BrO_2$. a. ***3-Bromderivat*** $(C_3H_7 = 4)$ $(CH_3)_2.CH.C_6H_3Br.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei $^3/_4$stündigem Kochen von (1 Thl.) 3-Bromcumenylakrylsäure mit (20 Thln.) Jodwasserstoffsäure und (1 Thl.) rothem Phosphor (WIDMAN, *B.* 23, 3077). — Lange, feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55,5°.

b. ***Bromcumenylpropionsäure*** $C_3H_7.C_6H_4.C_2H_3Br.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Cumenylakrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74) (PERKIN, *J.* 1877, 379). — Krystalle. Schmelzp.: 85—87°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, gröfstentheils in HBr und Cumenylakrylsäure. Wird von Soda in CO_2, HBr und Isopropylvinylbenzol $C_{11}H_{14}$ gespalten.

4,¹4²-Dibromcumenylpropionsäure $C_{12}H_{14}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Cumenylakrylsäure und Bromdämpfen, in der Kälte (WIDMAN, *B.* 19, 258). — Kleine Ballen (aus Benzol). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in kochendem Benzol.

Nitrocumenylpropionsäure: WIDMAN, *B.* 19, 2776.

3-Nitrocumenyl-4¹-Brompropionsäure $C_{12}H_{14}BrNO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von 3-Nitrocumenylakrylsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$ mit überschüssigem Eisessig, der vorher bei 0° mit HBr gesättigt wurde, im Rohr, auf 100° (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2020). — Kleine, seideglänzende Prismen (aus Benzol). Schmilzt unter Bräunung bei 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwieriger in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht etwas Nitrocumenylakrylsäure. Durch kalte Sodalösung entsteht das Anhydrid der Nitrocumenylmilchsäure, während überschüssiges Natron Nitrocumenylakrylsäure erzeugt. Wässeriges Ammoniak erzeugt das Amid der Nitrocumenylmilchsäure.

Nitrocumenyldibrompropionsäure $C_{12}H_{13}Br_2NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$. a. ***3-Nitrosäure.*** *B.* Aus 3-Nitrocumenylakrylsäure und Brom (WIDMAN, *B.* 19, 260). — Monokline Tafeln oder Pyramiden (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Schwer löslich in kaltem Benzol. Wird von kalter Natronlauge in HBr und Bromnitrocumenylakrylsäure zerlegt.

b. ***2-Nitrosäure.*** *B.* Aus 2-Nitrocumenylakrylsäure und Brom (WIDMAN, *B.* 19, 418). — Dünne Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183—184°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Benzol.

Aminocumenylpropionsäure $C_{12}H_{17}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C_2H_4.CO_2H$. a. ***3-Säure.*** *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von 3-Aminocumenylakrylsäure mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 19, 2771). Beim Behandeln von 3-Aminopropylzimmtsäure mit Natriumamalgam (WIDMAN). Beim Behandeln von 3-Nitrocumenylpropionsäure mit Sn und HCl (WIDMAN). — Sehr unbeständig. Die freie oder an Säuren gebundene Aminocumenylpropionsäure zerfällt leicht in Wasser und das Anhydrid $C_{12}H_{15}NO$.

Anhydrid (Hydrocumostyril, Isopropylhydrocarbostyril) $C_{12}H_{15}NO =$ $(CH_3)_2.CH.\overset{CH:CH.C.CH_2.CH_2}{C\!=\!\!-CH.C.NH.CO}$. Vierseitige Tafeln oder trimetrische (BÄCKSTRÖM, *B.* 19, 2778) Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 134° (WIDMAN, *B.* 19, 2771). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

b. ***2-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrocumenylakrylsäure mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 19, 418). — Lange, rektanguläre Tafeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 103—105°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether.

Acetylderivat $C_{14}H_{19}NO_3 = C_{12}H_{15}O_2.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Verreiben von 2-Aminocumenylpropionsäure mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 418). — Kleine, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

4. ***Methyl-4²-Methopropylphen-2-Methylsäure, Isobutyl-α-Toluylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Form-4-Isobutyl-o-Toluid $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).NH.CHO$ mit Zinkstaub oder von Toluisobutylsenföl $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).N.CS$ mit Kupferpulver auf 220° (EFFRONT, *B.* 17, 2333, 2337).

Man erhitzt das Nitril mit alkoholischem Kali auf 160°. — Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 140°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 240° entsteht Trimellithsäure 1,2,4-$C_6H_3(CO_2H)_3$. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag. Löst sich reichlich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Blättchen.

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_{11}H_{15}.CN$. Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°; Siedep.: 248—249° (EFFRONT). Unlöslich in Wasser; spärlich löslich in heifsem Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether.

5. ***Methyl-2²-Methopropylphen-6-Methylsäure, Isobutyltoluylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure ensteht beim Erhitzen des entsprechenden Formisobutyltoluids mit Zinkstaub oder des Senföles $C_4H_9.C_6H_3(CH_3)$. N.CS mit Kupferpulver (EFFRONT, *B.* 17, 2343, 2345). Man verseift das Nitril durch alkoholisches Kali. — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzpunkt: 132°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. — Ag.Ā. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättern.

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_{11}H_{15}.CN$. Flüssig; erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 242—244° (EFFRONT). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

6. ***1,3-Dimethylphen-4-Butylsäure, m-Xylylbuttersäure, op-Dimethylphenylbuttersäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_3H_6.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Amids (s. d.) mit Kalilauge (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 476). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol u. s. w. — $Na.C_{12}H_{15}O_2$ (bei 120°). Strahlige Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā (bei 120°). — Ca.Ā + $4H_2O$. Glasglänzende Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Krystallisirt, bei raschem Eindampfen der wässerigen Lösung, mit $3H_2O$.

Amid $C_{12}H_{17}NO = (CH_3)_2.C_6H_3.C_3H_6.CO.NH_2$. Bei 5—6 stündigem Erhitzen auf 250° von 4 g Propyl-m-Xylylketon mit 12 ccm gelbem $(NH_4)_2S_x$ und 1 g Schwefel (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 475). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123—124°.

7. ***1,4-Dimethylphen-2-Butylsäure, p-Xylylbuttersäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht aus Propyl-p-Xylylketon und $(NH_4)_2S_x$ bei 250° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 479). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol u. s. w. — $K.C_{12}H_{15}O_2$ (bei 120°). Krystallmasse. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glasglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glasglänzende Nadeln.

Amid $C_{12}H_{17}NO = (CH_3)_2.C_6H_3.C_3H_6.CO.NH_2$. *B.* Siehe die Säure (CLAUS). — Nädelchen. Schmelzp.: 125°.

8. ***Methyl-2-Propylphenäthylsäure, o-Cymylessigsäure*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 425). — Oel. — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

Amid $C_{12}H_{17}NO = C_3H_7C_6H_3(CH_3).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Ketons $CH_3.CO.C_6H_3(C_3H_7).CH_3$ mit gelbem Schwefelammonium auf 230° (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 424). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 112°

9. ***Methyl-4-Methoäthylphen-2-Methylsäure, p-Cymylessigsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei 2stündigem Erhitzen auf 250 bis 300° von Methylcymylketon $CH_3.CO.C_6H_3(C_3H_7).CH_3$ mit $(NH_4)_2S_x$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 42, 515). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 70°. — Na.Ā + $2H_2O$. Warzen. — K.Ā + $1^1/_2H_2O$. Schuppen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krusten. Ungemein löslich in Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag.

10. ***1,2,3,4-Tetramethylphen-5-Aethylsäure, v-Tetramethylphenylessigsäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von v-Durylglyoxylsäure $C_{12}H_{14}O_3$ mit Jodwasserstoff (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2], 38, 234). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nädelchen.

11. ***Pentamethylbenzoësäure*** $(CH_3)_5.C_6.CO_2H$. *B.* Man löst (70 g) Pentamethylbenzol in (50 g) auf —10° gekühltem Phosgen, fügt (5—10 g) $AlCl_3$ hinzu uno lässt zwei Wochen bei einer Temperatur unterhalb 0° stehen (JACOBSEN, *B.* 22, 1221). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser); Blätter oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 210,5°. Sublimirbar. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. Rauchende Salzsäure bewirkt bei 200° Spaltung in Pentamethylbenzol und CO_2. Vitriolöl erzeugt allmählich CO_2, Hexamethylbenzol und

1,2,3,4-Tetramethylbenzolsulfonsäure. — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2$. Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, dünne Blätter.

Methylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_{12}H_{15}O_2.CH_3$. Grofse Blätter (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 67,5°; Siedep.: 299—300° (i. D.) (JACOBSEN).

Amid $C_{12}H_{17}NO = (CH_3)_5.C_6.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von (20 g) Pentamethylbenzol, gelöst in (60 g) CS_2 mit (20 g) $NH_2.COCl$ und (24 g) $AlCl_3$ (JACOBSEN). — Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird von starkem alkoholischen Kali kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 150° entstehen Pentamethylbenzol, CO_2 und NH_3.

Nitril $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_5.C_6.CN$. *B.* Beim Erhitzen des isomeren Isonitrils (s. u.) (HOFMANN, *B.* 18, 1825). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°; Siedep.: 290 bis 292° (H.). Schmelzp.: 170°; Siedep.: 294—295° (JACOBSEN, *B.* 22, 1222). Lässt sich nicht in Pentamethylbenzoësäure umwandeln. Koncentrirte Salzsäure erzeugt bei 220 bis 230° Pentamethylbenzol CO_2 und NH_3.

Isonitril $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_5.C_6.NC$. *B.* Aus Aminopentamethylbenzol, $CHCl_3$ und alkoholischem Natron (HOFMANN, *B.* 18, 1824). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Wandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, unter lebhafter Wärmeentwickelung, in das isomere Nitril um. Leicht löslich in Alkohol.

12. ***Turmerinsäure.*** *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, bei der Oxydation von Turmerol $C_{19}H_{28}O$ mit mäfsig koncentrirter Chamäleonlösung, in der Kälte (JACKSON, MENKE, *Am.* 6, 81). — *D.* Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird, nach dem Ansäuern mit H_2SO_4, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus und sättigt die in den Aether übergegangene Säure mit $CaCO_3$. Das erhaltene Calciumsalz reinigt man durch Krystallisation aus Wasser. — Oel, das langsam zu langen Nadeln erstarrt. Schmelzp.: 34—45°. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether u. s. w. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung bei 16° halten 1,27 Thle. wasserfreies Salz. Löslich in Alkohol. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. — Das amorphe Zinksalz ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$.

7. Säuren $C_{13}H_{18}O_2$.

1. ***Propylphenbutylsäure*** $C_3H_7.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. **Bromhydrocumenylcrotonsäure** $C_{13}H_{17}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_2H_4.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Cumenylcrotonsäure $C_{13}H_{16}O_2$ und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74) (PERKIN, *J.* 1877, 380). — Flache, schiefe Prismen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 148—150°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, sehr leicht in Aether, schwer in Ligroïn. Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und Isopropylallylbenzol $C_{12}H_{16}$.

2. ***1¹-Methopentylphenmethylsäure (1¹)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. **Isoamylbenzylcyanid** $C_{13}H_{17}N = C_6H_5.CH(C_5H_{11}).CN$. *B.* Beim Erhitzen von (13 g) Benzylcyanid mit (23 g) Isoamyljodid und (4,5 g) trockenem Natron (ROSSOLYMO, *B.* 22, 1236). — Flüssig. Siedep.: 276°.

8. Säuren $C_{14}H_{20}O_2$.

1. ***Pyrophotosantonsäure*** s. Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$.

2. ***Propylphenpentylsäure*** $C_3H_7.C_6H_4.C_4H_8.CO_2H$. **Bromhydrocumenylangelikasäure** $C_{14}H_{19}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_3H_6.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Cumenylangelikasäure $C_{14}H_{18}O_2$ und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74), in der Kälte (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Flache Prismen. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und Isopropylbutenylbenzol $C_{13}H_{18}$.

3. ***1¹-Methopentylphenmethylsäure (1¹)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CH_3).C_4H_9$. **Hexylbenzylcyanid** $C_{14}H_{19}N = C_6H_5.CH(C_6H_{13})CN$. *B.* Beim Erhitzen von (11 g) Benzylcyanid mit (20 g) Sekundärhexyljodid und (4 g) trockenem NaOH (ROSSOLYMO, *B.* 22, 1237). — Flüssig. Siedep.: 287°.

9. Säuren $C_{15}H_{22}O_2$.

1. ***Oktylphenylmethylsäure (1¹)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).C_7H_{15}$. **Heptylbenzylcyanid** $C_{15}H_{21}N = C_6H_5.CH(C_7H_{15}).CN$. *B.* Beim Erhitzen von (14,5 g) Benzylcyanid mit (28 g) Heptyljodid und (5 g) trocknem NaOH (ROSSOLYMO, *B.* 22, 1237). — Gelbes Oel. Siedepunkt: 327°.

2. *4-Oktylphenmethylsäure (1), Normal-p-Oktylbenzoësäure* $C_{15}H_{22}O_2 = C_8H_{17}.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Glühen von 1 Thl. p-Formaminooktylbenzol $C_8H_{17}.C_6H_4.NH.CHO$ mit 5 Thln. Zinkstaub im Wasserstoffstrome (BERAN, *B.* 18, 138). Man zerlegt das Nitril durch 10stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180—190°. — Feine Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag.

10. Säure $C_{16}H_{24}O_2$.

Oktylbenzylcyanid $C_{16}H_{23}N = C_6H_5.CH(C_8H_{17}).CN$. *B.* Aus (14 g) Benzylcyanid (29 g) Oktyljodid und (4,8 g) trocknem NaOH (ROSSOLYMO, *B.* 22, 1237). — Dickes, gelbes Oel. Siedep.: 328°.

11. Säure $C_{18}H_{28}O_2$ (?).

Axinsäure. *V.* Als Glycerid, neben Laurin, im Fett einer mexikanischen Coccusart (Coccus axin) (HOPPE, *J.* 1860, 324). — Braun, ölartig. Erstarrt etwas über 0°. Trocknet leicht ein. Verwandelt sich, durch Sauerstoffabsorption, in Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ (?) und das indifferente Aginin. Letzteres ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich bei 80°.

E. Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Eine allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ ist von PERKIN entdeckt worden. Sie beruht auf der Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf aromatische Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ bei 170—180°, in Gegenwart des entsprechenden Natriumsalzes. $C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na + (CH_3.CO)_2O = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2Na + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.CH(OC_2H_3O).CH_2.CO_2Na + CH_3.CO_2H = C_6H_5.CH:CH.CO_2Na + 2CH_3.CO_2H$. Statt des Säureanhydrides kann man auch ein Säurechlorid verwenden (EDELEANO, BUDISHTEANO, *Bl.* [3] 3, 193). $C_6H_5.CHO + CH_3.COCl + CH_3.CO_2Na = C_9H_8O_2 + NaCl + CH_3.CO_2H$. In den Reaktionen mit den Homologen der Essigsäure verliert das mit Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom Wasserstoff (FITTIG, *A.* 195, 171; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 187). $C_6H_5.CHO + CH_2\langle{}^{CH_3}_{CO_2H} = C_6H_5.CH:C\langle{}^{CH_3}_{CO_2H} + H_2O$.

Das Verhalten des Bittermandelöls gegen ein Gemenge von Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid, wobei das Anhydrid einer Säure $C_{11}H_{10}O_5$ (s. d.) entsteht, macht es wahrscheinlich, dass bei der PERKIN'schen Reaktion zunächst das Aldehyd und das Natriumsalz sich verbinden und das Essigsäureanhydrid dann wasserentziehend wirkt (FITTIG, *B.* 14, 1826). Man könnte zwar auch annehmen, dass die Reaktion immer zwischen Aldehyd und Säureanhydrid verläuft, indem, bei Gegenwart von Natriumsalzen der Homologen der Essigsäure und Essigsäureanhydrid, zunächst das Anhydrid der höheren Säure (oder auch ein gemischtes Acetanhydrid dieser Säure) entsteht, und dass das Natriumacetat wasserentziehend wirkt (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2061). $C_7H_6O + C_3H_5O_2.Na + (C_2H_3O)_2O = C_7H_6O + C_3H_5O_2.C_2H_3O + Na.C_2H_3O_2 = C_{10}H_{10}O_2 + Na.C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$.

Allein, da die Reaktion auch bei solchen Säuren gelingt, welche wie die Malonsäure oder Isobernsteinsäure, keine Anhydride bilden, und weil endlich Essigsäureanhydrid durch Eisessig ersetzt werden kann, so ist es jedenfalls wahrscheinlicher, zunächst eine Reaktion zwischen dem Aldehyd und Natriumsalz anzunehmen (FITTIG, *B.* 16, 1436). So entsteht aus einem Gemisch von Benzaldehyd, Natriummalonat und Eisessig, in der Kälte, Zimmtsäure. $C_7H_6O + Na_2.C_3H_2O_4 = Na.C_9H_7O_2 + Na.HCO_3$. Aus Benzaldehyd, Natriumbutyrat und Essigsäureanhydrid entsteht bei 100° nur Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2$, bei 180° aber wenig von dieser Säure, neben viel Zimmtsäure. Im ersteren Falle erfolgte eben die Reaktion nur zwischen Benzaldehyd und Natriumbutyrat. $C_7H_6O + Na.C_4H_7O_2 = C_{11}H_{11}O_2.Na + H_2O$. Bei der höheren Temperatur hatte aber das Essigsäureanhydrid auf das Natriumbutyrat zersetzend eingewirkt, und die Reaktion war gröfstentheils zwischen dem Benzaldehyd und Natriumacetat erfolgt. Dem gegenüber hebt PERKIN (*Soc.* 49, 320) hervor, dass beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumacetat und Isobuttersäureanhydrid auf 170° wenig Zimmtsäure entsteht, dagegen hauptsächlich CO_2 und Isobutenylbenzol. Umgekehrt erhält man durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumisobutyrat viel Zimmtsäure, neben wenig Isobutenylbenzol. Ferner wies REBUFFAT (*G.* 20, 158) nach, dass beim Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und phenylessigsaurem Natrium zunächst die Bildung von Zimmtaldehyddiacetat erfolgt $C_6H_5.C_2H_2.CHO + (C_2H_3O)_2O + C_6H_5.CH_2.CO_2Na = C_6H_5.C_2H_2.$

$CH(O.C_2H_3O)_2 + C_6H_5.CH_2.CO_2Na = C_6H_5.C_2H_2.CH(OC_2H_3O).CH(C_6H_5).CO_2H + C_2H_3O_2.Na = C_6H_5.C_2H_2.CH:C(C_6H_5).CO_2H + C_2H_4O_2 + C_2H_3O_2.Na$.

Aus m-Nitrobenzaldehyd, Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid entsteht m-Nitrophenylparakonsäure $C_6H_4(NO_2).CH.CH(CO_2H).CH_2.CO$ (O). Wendet man in dieser Reaktion, statt Natriumsuccinat, Bernsteinsäurediäthylester an, so erfolgt keine Einwirkung. Diese bleibt auch aus, wenn man blos m-Nitrobenzaldehyd mit Natriumsuccinat erhitzt. Daraus folgt, dass, im Allgemeinen, bei der Synthese von Säuren durch Kondensation von Aldehyden (sogen. Perkin'sche Reaktion), ein Natriumsalz und ein Anhydrid gleichzeitig die Reaktion veranlassen (Salomonson, *R.* 6, 29).

Die von Bertagnini aufgefundene Synthese der Zimmtsäure durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid scheint keiner sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig zu sein; wenigstens wird aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid nur sehr wenig einer Säure $C_{11}H_{12}O_2$ gewonnen.

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ entstehen natürlich bei der Oxydation der entsprechenden Alkohole $C_nH_{2n-8}O$, doch ist diese Bildungsweise nicht zur Darstellung der Säuren geeignet, da letztere selbst leicht der Oxydation unterliegen.

Einige Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ sind bei der Einwirkung von Natrium auf die Fettsäureester einiger aromatischer Alkohole erhalten worden.

$2C_2H_5.CO_2.CH_2.C_6H_5 + 2Na = C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2Na + C_7H_8 + C_2H_5.CO_2Na + H_2$.
Benzylpropionat — Phenylcrotonsäure — Toluol — Natriumpropionat.

Einige Alkoholsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ zerfallen, in höherer Temperatur, in Wasser und Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$. So wandelt sich Phenylmilchsäure $C_6H_5.C_2H_3(OH).CO_2H$ bei 180° in Zimmtsäure $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ um. Oxypropylbenzoësäure $OH.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$ zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in Wasser und Propenylbenzoësäure $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$.

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ sind fest, meist mit Wasserdämpfen flüchtig und wenig in Wasser löslich. Sie verbinden sich direkt mit Chlor, Brom und bei niederer Temperatur auch mit rauchender Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Ebenso nehmen sie (durch Natriumamalgam) zwei Atome Wasserstoff auf und gehen in Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über. Die Zimmtsäure verbindet sich aufserdem leicht mit HClO (zu $C_9H_9ClO_3$) und mit K_2SO_3 [zu $C_9H_8(SO_3K)O_2K$]. — Beim Glühen mit Kalk oder Baryt zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}. Chromsäuremischung oxydirt die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ schon in der Kälte. Zimmtsäure und alle Homologen mit einer Seitenkette liefern hierbei zunächst Bittermandelöl und dann Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitroderivate; mit rauchender Schwefelsäure entstehen Sulfonsäuren. Einige Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ (Atropasäure, Isopropenylbenzoësäure) gehen beim Erhitzen in isomere (oder polymere) Modifikationen über, die sich durch Indifferenz und geringe Löslichkeit auszeichnen. Dieselben nehmen keinen Wasserstoff auf, verbinden sich nicht mit Brom, in der Kälte, und widerstehen auch Oxydationsmitteln.

α-Cyansäuren entstehen durch Erhitzen von Aldehyden der aromatischen Reihe mit Cyanessigsäure. $C_6H_5.CHO + CN.CH_2.CO_2H = C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H + H_2O$. Diese Säuren zerfallen bei der trocknen Destillation in CO_2 und Nitrile. $C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CH:CH.CN$. Beim Kochen mit konc. Kalilauge zerfallen sie in NH_3, Malonsäure und aromatische Säuren. $C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H + 3KHO + H_2O = C_6H_5.CHO + CH_2(CO_2K)_2 + NH_3 + KHO = C_6H_5.CO_2K + CH_2(CO_2K)_2 + NH_3 + H_2$.

I. Säuren $C_9H_8O_2$.

1. ***Phenmethylenoäthylsäure, Atropasäure (α-Phenylakrylsäure)*** $CH_2:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Atropin mit Baryt (Kraut, *A.* 128, 282; vgl. Pfeiffer, *A.* 128, 273). Beim Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (Lossen, *A.* 138, 230). $C_{17}H_{23}NO_3$ (Atropin) = $C_9H_8O_2$ (Atropasäure) + $C_8H_{15}NO$ (Tropin). Beim Kochen von Atrolaktinsäure oder von Aethylätheratrolaktinsäure mit (50 Thln.) koncentrirter Salzsäure (Ladenburg, Rügheimer, *A.* 217, 109). $C_{11}H_{14}O_3 + HCl = C_2H_5Cl + H_2O + C_9H_8O_2$. Beim Kochen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ mit Natronlauge (Spiegel, *B.* 14, 237). — *D.* 50 g Atropin werden mit 100 g Barythydrat und 1 l Wasser 15 Stunden lang am Kühler gekocht, die Lösung etwas eingedampft, heifs filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die meiste Atropasäure krystallisirt aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Wasser (Fittig, Wurster, *A.* 195, 147). — Monokline (Fock, *B.* 23, 147) Tafeln (aus Alkohol), Blätter (aus wässerigem Alkohol) oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Destillirt nicht unzer-

setzt bei 267°; siedet bei 202—204° bei 75 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig (F., W.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 276. Molek. Verbrennungswärme = 1043,8 Cal.; (OSSIPOW, *Ph. Ch.* 3, 614; 4, 580). Löslich in 692,5 Thln. Wasser von 19,1° (K.). Leicht löslich in CS_2. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoësäure oxydirt; beim Schmelzen mit Aetzkali werden Ameisensäure und α-Toluylsäure gebildet. Wird von Natriumamalgam in Hydratropasäure übergeführt. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, in der Kälte oder bei 100°, zu β-Chlorhydratropasäure; bei 140° wird aber diese Säure wieder zerstört, ohne Atropasäure zu regeneriren. Verbindet sich mit HClO zu Chlortropasäure $C_9H_9ClO_3$. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu α- und β-Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$. bei 100° entsteht nur β-Säure. Verbindet sich mit Brom zu Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2$. In höherer Temperatur geht Atropasäure in α- und β-Isatropasäure über. Atropasaure Alkalien geben mit Manganlösung keine Fällung (Unterschied von Zimmtsäure) (K.). — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 5H_2O$. Große monokline Krystalle. Löslich in 42—44 Thln. Wasser von 18,1° (K.); hält $2H_2O$ (LOSSEN). — Ag.Ā. Warzen (K.).

Chloratropasäure $C_9H_7ClO_2$. *B.* Beim Behandeln von Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ mit PCl_5 und Eingießen des Produktes in Wasser (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Nadeln. Schmelzp.: 85°.

Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2 = C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibromhydratropasäure $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 162). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in kochendem Ligroïn.

2. ***Isoatropasäuren*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C(CO_2H).CH_2 \\ C_6H_4.CH.(CO_2H).CH_2 \end{matrix}$. *B.* Entstehen, neben Tropa- und Atropasäure, beim Erhitzen von Atropin mit Salzsäure im Rohr (LOSSEN, *A.* 138, 237). Atropasäure geht, bei längerem Erhitzen auf 140° oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in Isatropasäure über. Schon beim Umkrystallisiren von Atropasäure aus siedendem Wasser wird etwas Isatropasäure gebildet (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 148); hierbei wird wesentlich die α-Säure gebildet (FITTIG, *A.* 206, 34).

a. α-Säure. Ist das Hauptprodukt der Umwandlung von Atropasäure; erhitzt man diese Säure trocken für sich, nicht zu hoch, so wird wenig oder gar keine β-Säure gebildet (FITTIG). — *D.* Man erhitzt Atropasäure in verschlossenen Kölbchen 24—36 Stunden bei einer langsam von 140 auf 160° gesteigerten Temperatur, übergießt die erkaltete Säure mit wenig Eisessig oder Alkohol, erwärmt gelinde, lässt erkalten, gießt die gefärbte Flüssigkeit ab und krystallisirt die zurückgebliebene Säure aus Eisessig um (FITTIG). — Krusten oder kugelige Warzen. Schmelzp.: 237—237,5°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig; fast unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol, CS_2 (Unterschied von Atropasäure). Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit Brom. Natriumamalgam ist ohne Wirkung (KRAUT, *A.* 148, 246). Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht mit HBr. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure CO_2, Anthrachinon, o-Benzoylbenzoësäure und wenig einer dickflüssigen Säure. Zerfällt bei langsamer Destillation fast ganz in Atronol $C_{16}H_{14}$, CO, CO_2 und Wasser. Bei rascher Destillation entsteht daneben Atronsäure $C_{17}H_{14}O_2$; ein Theil der α-Isatropasäure geht unverändert über, und ein anderer Theil derselben wandelt sich in die β-Säure um. Beim Erwärmen mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 40—45° werden CO, Wasser und Isatronsäure gebildet; erhitzt man auf 90°, so erhält man Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinischer, pulvriger Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Wird erst bei 200° wasserfrei. — $Ba.C_{18}H_{14}O_4 + 2^1/_2H_2O$. Krusten; ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser.

Monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{15}O_4.C_2H_5$. *B.* Bei 48stündigem Stehen der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von 1 Thl. α-Isoatropasäure in 8 Thln. absol. Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 28, 141). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in warmem Benzol. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen α- und β-Isoatropasäure.

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Monoäthylester und β-Isoatropasäurediäthylester, bei 5stündigem Erhitzen auf 65°, der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von 1 Thl. α-Isoatropasäure in 8 Thln. absol. Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 28, 139). — Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78—79°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. β-Säure. Entsteht in relativ größerer Menge bei längerem Kochen von Atropasäure mit Wasser. Beim Umkrystallisiren des Säuregemenges aus Essigsäure (2 Vol. Eisessig, 1 Vol. Wasser) scheidet sich zunächst die α-Säure aus. Die Mutterlaugen geben, bei langsamem Verdunsten, größere Krystalle der β-Säure, die sich mechanisch auslesen

lassen (FITTIG). Entsteht, neben der α-Säure, beim Kochen von α-Isoatropasäure-Monoäthylester mit Kalilauge (von 33%) (LIEBERMANN, *B.* 28, 141). — Kleine, glänzende, quadratische Tafeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Essigsäure in dicken, vierseitigen Tafeln oder mit 1 Mol. Essigsäure ($C_{18}H_{16}O_4.C_2H_4O_2$) in grofsen Drusen oktaëdrischer (?) Krystalle. Die bei 130° getrocknete Säure schmilzt bei 206°. In siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol leichter löslich als die α-Säure. Wandelt sich, beim Erhitzen auf 220—225°, in die α-Säure um. Verhält sich gegen CrO_3 und Vitriolöl wie die α-Säure. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ langsam in kurzen, dicken, glänzenden Prismen ab. Beim Kochen der Lösungen fällt es sofort krystallinisch nieder. — Auch das in der Hitze bereitete Baryumsalz ist ein glänzender, krystallinischer Niederschlag.

Methylester. Schmelzp.: 91° (LIEBERMANN, *B.* 21, 2349).

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalze und C_2H_5J (LIEBERMANN, *B.* 28, 142). — Syrup.

3. ***Homococasäure*** $C_9H_8O_2$. *B.* Beim Erhitzen von rohem δ-Isatropylcocaïn mit verd. HCl (HESSE, *A.* 271, 194). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird beim Erwärmen mit Chamäleonlösung kaum angegriffen. Wandelt sich, beim Erhitzen mit HCl auf 140°, in β-Cocasäure um. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_9H_7O_2.CH_3$. Oel (H.).

Nitrohomococasäure $C_9H_7(NO_2)O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Homococasäure mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (HESSE, *A.* 271, 199). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 226°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether.

4. ***β-Cocasäure*** $C_{18}H_{16}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Homococasäure mit Salzsäure auf 140° oder besser durch Schmelzen dieser Säure mit Kali (HESSE, *A.* 271, 202). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 189°. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in absol. Alkohol und $CHCl_3$. Wird von $KMnO_4$-Lösung kaum angegriffen. — $Cu.C_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Blaugrüner, flockiger Niederschlag, der sich bald in grüne Krystalle umwandelt. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Methylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$. Oel (H.).

Nitro-β-Cocasäure $C_{18}H_{14}N_2O_8 = C_{18}H_{14}(NO_2)_2O_4$. *B.* Aus β-Cocasäure und HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (HESSE, *A.* 271, 205). — Blassgelbe Prismen (aus Essigsäure). Schmelzpunkt: 252°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

5. ***Homoisococasäure*** $C_9H_8O_2$ oder $C_{18}H_{16}O_4$. *B.* Entsteht, neben Homococasäure, beim Erhitzen von rohem δ-Isatropylcocaïn mit HCl (HESSE, *A.* 271, 201). Findet sich in der eisessigsauren Mutterlauge von der Darstellung (resp. Krystallisation) der Homococasäure. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Cu(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Grüner, flockiger Niederschlag.

6. ***Zimmtsäure, Phenpropenylsäure*** $\begin{matrix} H.C.C_6H_5 \\ \ddot{H.C}.CO_2H \end{matrix}$. *V.* Im flüssigen Storax, theils frei, theils als zimmtsaures Styryl (Styracin) (SIMON, *A.* 31, 266). Im Tolubalsam (FRÉMY, *A.* 30, 338; DEVILLE, *A.* 44, 304; E. KOPP, *A.* 60, 269) frei und an Benzylalkohol gebunden, neben Benzoësäure (BUSSE, *B.* 9, 830). Im Perubalsam theils frei, theils an Benzylalkohol gebunden, neben Benzoësäure (KRAUT, *B.* 2, 180; DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). In einigen Sorten Benzoëharz (Sumatrabenzoë) (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 119, 136; ASCHOFF, *J.* 1861, 400). In den Blättern und Stengeln von Globularia alypum und G. vulgaris (HECKEL, SCHLAGDENHAUFEN, *A. ch.* [5] 28, 69). In den Blättern von Enkianthus japonicus (Japan) (EYKMAN, *R.* 5, 297). — *B.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid auf 120—130° (BERTAGNINI, *A.* 100, 126). $C_7H_6O + C_2H_3OCl = C_9H_8O_2 + HCl$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd und Essigsäure mit Salzsäure oder mit Chlorzink (SCHIFF, *B.* 3, 412). $C_7H_6O + C_2H_4O_2 = C_9H_8O_2 + H_2O$. Beim Erhitzen von (2 Thln.) Bittermandelöl mit (1 Thl.) Natriumacetat und (3 Thln.) Essigsäureanhydrid. Statt des Natriumacetats kann auch Natriumvalerianat genommen werden (PERKIN, *J.* 1877, 789; vgl. TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 68). Hierbei setzt sich das Natriumvalerianat mit dem Essigsäureanhydrid zunächst um in Natriumacetat und Valeriansäureanhydrid. Auch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat auf 180° entsteht Zimmtsäure, neben etwas Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2$. Je niedriger die Temperatur ist, um so mehr bildet sich Phenylangelikasäure, und bei 100° wird überhaupt keine Zimmtsäure mehr gebildet (SLOCUM, *A.* 227, 55). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und malonsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig (FITTIG, *B.* 16, 1436). Aus Benzaldehyd und Malonsäure bei 130° (MICHAEL, *Am.* 5, 205). Der Aethylester entsteht, wenn man in eiskalten reinen Essigester, in welchem sich 1 Atom

Natrium in Drahtform befindet, allmählich 1 Mol. Benzaldehyd einfließen lässt (CLAISEN, *B.* 23, 977). Man lässt einige Zeit stehen und säuert dann mit Eisessig an. Benzylidencyanessigsäure $C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H$ zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Zimmtsäurenitril (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 12). Der Aethylester entsteht bei der Destillation des Kupfersalzes des Benzylidenoxalessigsäuremonoäthylesters (W. WISLICENUS, JENSEN, *B.* 25, 3449). $C_{11}H_7O_5(C_2H_5) = C_9H_7O_2.C_2H_5 + CO + CO_2$. Bei langsamer Destillation von Fumarsäurediphenylester entsteht Zimmtsäurephenylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1948). $C_4H_2O_4(C_6H_5)_2 = C_9H_7O_2.C_6H_5 + CO_2$. Bei der Destillation von γ-, δ- oder ε-Isoatropasäure (LIEBERMANN, *B.* 22, 125). — *D.* Aus Storax. Man filtrirt rohen Storax, im Dampfbade, durch ein Tuch und lässt je 600 g des filtrirten Storax mit 67 g NaOH und $1^1/_2$ l Wasser 2 Tage lang stehen. Dann gießt man die wässerige Schicht ab und sättigt sie mit CO_2, wodurch Storesin gefällt wird. Aus dem Filtrat davon schlägt man durch Salzsäure die Zimmtsäure nieder (MILLER, *A.* 188, 196). — Durch die kalte Natronlauge wird nur die freie Zimmtsäure des Storax ausgezogen. Den vom Natron nicht gelösten Rückstand verseift man durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge, solange noch ölige Tropfen (von Styron u. s. w.) übergehen. (Auf 3 Pfund Storax sind 2 l Natronlauge von 24° B. genügend.) Man gießt die Natronlösung ab und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Die vereinigten, wässerigen Flüssigkeiten werden dann mit Salzsäure gefällt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 123). — Zur Befreiung der gefällten Zimmtsäure vom beigemengten Harze krystallisirt man sie aus kochendem Ligroïn (Siedep.: 105—130°) um (RUDNEW, *A.* 173, 10). — Monokline Säulen (aus Alkohol) (SCHABUS, *J.* 1850, 392). Schmelzp.: 133° (KRAUT, *A.* 133, 93; 147, 112). Siedep.: 300° (red.); spec. Gew. = 1,0565 bei 133°/0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_3 69205.(t-133°) + 0{,}0_5 16428.(t-133°)^2$ (WEGER, *A.* 221, 73). Spec. Gew. = 1,195 (SCHABUS), = 1,245 (E. KOPP, *A.* 60, 269); = 1,2475 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 276. Molekular-Verbrennungswärme = 1042,3 Cal. (OSSIPOW, *Ph. Ch.* 3, 614; 4, 580; STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 136). Destillirt bei raschem Erhitzen größtentheils unzersetzt. Bei längerem Erhitzen für sich zerfällt die Zimmtsäure in CO_2 und Styrol (HOWARD, *J.* 1860, 303). Sie verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Löslich in 3500 Thln. Wasser von 17° (KRAUT), löslich in 4,3 Thln. absolutem Alkohol bei 20° (MITSCHERLICH). 1 Thl. Zimmtsäure löst sich bei 15° in 16,8 Thln. $CHCl_3$ und in 109,6 Thln. CS_2 (STOCKMEIER, *Dissertation,* 1883, S. 26). Sehr leicht löslich in Aether. 100 Thle. kalten Ligroïns lösen 0,095 Thle. Säure (LIEBERMANN, *B.* 23, 144). Zerfällt, beim Glühen mit Kalk oder Baryt, in CO_2, Styrol und Benzol (HOWARD) und beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Benzoësäure (CHIOZZA, *A.* 86, 264; KRAUT, *A.* 147, 113). Beim Schmelzen mit Natron werden hauptsächlich CO_2 und Benzol gebildet (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Durch Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäuregemisch — SIMON; Bleisuperoxyd — STENHOUSE, *A.* 55, 1) wird Zimmtsäure zunächst in Bittermandelöl (Unterschied der Zimmtsäure von der Benzoësäure) und dann in Benzoësäure übergeführt. Daher geht auch in den Organismus eingeführte Zimmtsäure, in den Harn, als Hippursäure über (ERDMANN, MARCHAND, *A.* 44, 344). Wird von $KMnO_4$ zu Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ oxydirt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser entsteht aus Zimmtsäure Hydrozimmtsäure. Mit rauchender Brom- oder Jodwasserstoffsäure verbindet sich Zimmtsäure, in der Kälte, zu Brom-, resp. Jodhydrozimmtsäure. Auch unterchlorige Säure wird von Zimmtsäure leicht aufgenommen und dabei Phenylchlormilchsäure erzeugt. Mit wässeriger Chlorjodlösung entsteht α-Jod-β-Phenylmilchsäure. N_2O_3 erzeugt 1^2-Phenylnitroäthylen $C_6H_5.CH:CH.NO_2$. Bei längerem Kochen von Zimmtsäure mit Kaliumsulfitlösung entsteht Phenylsulfopropionsäure. Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 50%) zerfällt Zimmtsäure in CO_2, Distyrol $C_{16}H_{16}$ und Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$. Beim gelinden Erwärmen mit Benzol und Vitriolöl entstehen ββ-Diphenylpropionsäure, Phenylendiphenyldipropionsäure $C_{24}H_{22}O_4$ und Phenylhydrinden. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein, auf 200° erhitztes, Gemisch von zimmtsaurem Natrium und Natriumäthylat entstehen ölige Säuren $C_{17}H_{24}O_2$, $C_{13}H_{16}O_2$ (?) (M. SCHRÖDER, *A.* 221, 50). Zimmtsäureester verbindet sich mit Natriumacetessigester, in der Kälte, zu $C_9H_7O_2.C_2H_5 + 2C_4H_4O_3(C_2H_5)Na$; beim Erhitzen des Gemenges mit Alkohol entsteht aber der Ester $C_{13}H_{11}O_4.C_2H_5$. Die Zimmtsäureester der Phenole zerfallen bei der Destillation an der Luft in CO_2 und Kohlenwasserstoffe (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). $C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + CO_2$. Die neutralen, löslichen zimmtsauren Salze fällen Manganlösungen sogleich (Unterschied der Zimmtsäure von der Atropasäure (KRAUT)].

Zimmtsaure Salze: E. KOPP, *J.* 1861, 418. — $NH_4.C_9H_7O_2$. — $NH_4.C_9H_7O_2 + C_9H_8O_2$. Krystallpulver (CARRICK, *J. pr.* [2] 45, 514). — $Na.\bar{A}$. Elektrolyse des Salzes: BRESTER, *J.* 1866, 87. — $Na.C_9H_7O_2 + C_9H_8O_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 789). — $K.\bar{A}$. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 608 Thln. Wasser von 17,5° oder in 601,2 Thln. Wasser von 13° (KRAUT). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 19°

in 430 Thln. Wasser (LIEBERMANN, *B.* 22, 125). — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer lösliches Pulver. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + xCu(OH)_2$. — $Ag.\bar{A}$. Kaum löslicher Niederschlag. Spec. Gew. = 2,073 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564).

Zimmtsäuredinitrür $C_9H_8O_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von NO_2 in eine Lösung von 1 Tbl. Zimmtsäure in 5 Thln. Benzol (GABRIEL, *B.* 18, 2438). — Sehr unbeständige, wasserklare Krystalle, die beim Uebergiefsen mit Wasser in CO_2, HNO_2 und Nitrostyrol zerfallen.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_9H_7O_2.CH_3$. Schmelzp.: 33,4°; Siedep.: 263° (i. D.) (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, 11, *B.* 1220). Schmelzp.: 36,0°; Siedep.: 259,6° (red.); spec. Gew. = 1,0415 bei 36°/0°; Ausdehnung $V_t = 1 + 0,0_375009.(t-36) + 0,0_510053.(t-36)^2 + 0,0_948165.(t-36)^3$ (WEGER, *A.* 221, 74). Mol.-Verbrennungswärme = 1213,6 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 346).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_9H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 271° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT). Spec. Gew. = 1,0656 bei 0° = 1,0498 bei 20,2° (KOPP, *A.* 95, 320). Schmelzp.: 12° (FRIEDLÄNDER, *A.* 221, 75); Siedep.: 271° (red.); spec. Gew. = 1,0662 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3807.t + 0,0_680135.t^2 + 0,0_811530.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 75). Brechungsvermögen: μ_α = 1,55216 (BRÜHL, *A.* 235, 19). Elektr. Leitungsfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 [2] 164. Kommt in kleiner Menge im Storax vor (MILLER, *A.* 188, 203).

Diäthylaminoäthylester (Cinnamyltriäthylalkeïn) $C_{15}H_{21}NO_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2O.CO.C_8H_7$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthyläthoxylamin $(C_2H_5)_2.N.C_2H_4(OH)$ mit Zimmtsäure und verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — $C_{15}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt (L., *B.* 15, 1144). — Pikrat: $C_{15}H_{21}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln (aus heifsem Wasser).

Normalpropylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_9H_7O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 283—284° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT). Siedep.: 285,1° (i. D.); spec. Gew. = 1,0435 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_384152.t + 0,0_658474t^2 + 0,0_813206.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 76).

Phenylester $C_{15}H_{12}O_2 = C_9H_7O_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenol und Zimmtsäurechlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). — Schmelzp.: 72,5°. Siedet bei 15 mm unzersetzt bei 205 bis 207°. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in CO_2 und Stilben.

Benzylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_9H_7O_2.CH_2.C_6H_5$. *V.* Im Perubalsam (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156; KRAUT, *B.* 2, 180). — *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit zimmtsaurem Natrium und Alkohol (GRIMAUX, *Z.* 1869, 157). — Prismen. Schmelzp.: 30° (G.). Lässt sich nur im Vakuum unzersetzt destilliren.

p-Kresylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_9H_7O_2.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 100—101°; Siedep.: 230° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). Zerfällt, bei der Destillation an der Luft. in CO_2 und Methylstilben $C_{15}H_{14}$.

Phenylpropylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_9H_7O_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *V.* Im Storax (MILLER, *A.* 189, 353). — *B.* Bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Styracindibromid $C_9H_7O_2.C_9H_9Br_2$ mit Zink und Schwefelsäure (MILLER). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Trägt man Brom in eine ätherische Lösung von zimmtsaurem Phenylpropylester ein, so entsteht Styracindibromid.

Thymylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_9H_7O_2.C_{10}H_{13}$. Schmelzp.: 69—70°; Siedep.: 239—240° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1946).

β-Naphtylester $C_{19}H_{14}O_2 = C_9H_7O_2.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 101—102° (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1946).

Brenzkatechinester $C_{24}H_{18}O_4 = (C_6H_5.CH:CH.CO_2)_2.C_6H_4$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3533).

Homobrenzkatechinester $C_{25}H_{20}O_4 = (C_6H_5.CH:CH.CO_2)_2.C_6H_3.CH_3$. Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 145° (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3533).

Styrylester (Zimmtsaurer Zimmtester, Styracin) $C_{18}H_{16}O_2 = C_9H_7O_2.C_3H_4.C_6H_5$. *V.* Im Storax. — *D.* Durch Filtriren, in der Wärme, gereinigter Storax wird kalt in Ligroïn (Siedep.: unter 100°) gelöst und die Lösung auf die Hälfte abdestillirt. Man giefst vom öligen Bodensatz ab und lässt die Lösung im Kolben einige Zeit stehen. — Oder: man wäscht filtrirten Storax so lange mit verdünnter Natronlauge, als diese sich noch stark färbt. Dann wäscht man mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (MILLER, *A.* 188, 200). — Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 14° (TÖL, *A.* 70, 1; MILLER). Spec. Gew. = 1,085 bei 16,5° (im flüssigen, unreinen Zustande, SCHARLING, *A.* 97, 91); = 1,1565 (im festen Zustande) (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Löslich in 3 Thln. kochendem und in 20—22 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,825); in 3 Thln. kaltem Aether (SIMON, *A.* 31, 273).

Tetrachlorstyracin $C_{18}H_{12}Cl_4O_2 = C_9H_6ClO_2.C_9H_6Cl_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Styracin (TÖL, *A.* 70, 6). — Gelbe, zähe, klebrige Masse, löslich in heifsem Alkohol und Aether. Liefert, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, Chlorzimmtsäure.

Styracindibromid $C_{18}H_{16}Br_2O_2 = C_9H_7O_2.CH_2.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Styracinlösung, oder in eine solche von zimmtsaurem Phenylpropylester $C_9H_7O_2.C_9H_{11}$ (MILLER, *A.* 189, 344). — Monokline Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in Zimmtsäure und Bromkalium. Wird von Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, zu Zimmtsäurephenylpropylester reducirt.

Styracintetrabromid $C_{18}H_{16}Br_4O_2 = C_9H_7Br_2O_2.C_9H_9Br_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Styracindibromid mit Brom (MILLER). — Zähes Harz. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Ligroïn. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydrozimmtsäurephenylpropylester $C_9H_9O_2.C_9H_{11}$ über.

Dizimmtweinsäureanhydrid $C_{22}H_{16}O_7 = \begin{matrix} C_9H_7O_2.CH.CO \\ C_9H_7O_2.CH.CO \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Beim Erhitzen von Weinsäure mit Zimmtsäurechlorid (FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 486). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 147—148° unter Bräunung. Für die Lösung in $CHCl_3$, bei c = 1,385 und t = 15°, ist $[\alpha]_D = 232,8°$.

Zimmtsäurechlorid (Cinnamylchlorid) $C_9H_7O.Cl$. Schmelzp.: 35—36°; Siedep.: 170—171° bei 58 mm (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 2124). Siedep.: 154° bei 25 mm (LIEBERMANN, *B.* 21, 3372). Nicht unzersetzt flüchtig (ROSTOSKI, *A.* 178, 214).

Cyanid $C_{10}H_7NO = C_9H_7O.CN$. *D.* Aus Zimmtsäurechlorid und AgCN bei 100° (CLAISEN, ANTWEILER). — Prismen (aus $CHCl_3$ oder Aether). Schmelzp.: 114—115°. Ziemlich leicht löslich in warmem Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2, wenig löslich in Ligroïn. Wird von Wasser nur sehr langsam, von warmer Kalilauge rasch in HCN und Zimmtsäure zerlegt.

Zimmtsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_9H_7O)_2O$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und wasserfreiem Kaliumoxalat (GERHARDT, *A.* 87, 76). Man erhitzt 3 Stunden lang 1 Thl. Zimmtsäure mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *B.* 21, 3373). Beim Kochen von Benzylidenmalonsäure mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *B.* 27, 284). Entsteht auch beim Eintragen von Zimmtsäurechlorid in ein Gemisch aus verd. Kalilauge und Methylanilin (oder Dimethylanilin) (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* 3, 83). — Krystallpulver. Schmelzp.: 130° (L.); 135° (E., Z.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Essigzimmtsäureanhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_9H_7O$. Sehr unbeständig (GERHARDT).

Benzoëzimmtsäureanhydrid $C_{16}H_{12}O_3 = C_7H_5O_2.C_9H_7O$. *B.* Aus Benzoylchlorid und zimmtsaurem Natrium (GERHARDT). — Oelig. Spec. Gew. = 1,184 bei 23°.

Zimmtsäureamid $C_9H_9NO = C_9H_7O.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). — Blätterige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 141,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem Alkohol, schwieriger in Aether. — $(C_9H_7O.NH)_2Hg$. Pulverig, wenig löslich.

β-Bromäthylamid $C_{11}H_{12}BrNO = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$, Zimmtsäurechlorid und Natronlauge (ELFELDT, *B.* 24, 3225). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—91°.

Brompropylamid $C_{12}H_{14}BrNO$. a. β-Brompropylderivat $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_3$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79—80° (ELFELDT, *B.* 24, 3226).

b. γ-Brompropylderivat $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2Br$. Sechseckige Blättchen. Schmelzp.: 74° (ELFELDT).

Allylamid $C_{12}H_{13}NO = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.C_3H_5$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 120—125° von 75 Thln. Zimmtsäure mit 50 Thln. Allylsenföl (KAY, *B.* 26, 2850). — Schmelzp.: 90—90,5°. Siedep.: 223—224° bei 14 mm.

Anilid $C_{15}H_{13}NO = C_9H_7O.NH.C_6H_5$. Feine Nadeln (CAHOURS, *A.* 70, 43). Schmelzpunkt: 151° (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* 3, 81).

p-Jodanilid $C_{15}H_{12}JNO = C_9H_7O.NH.C_6H_4J$. Schmelzp.: 204° (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* 3, 81). Schwer löslich in Alkohol.

Diphenylamid $C_{21}H_{17}NO = C_9H_7O.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Diphenylamin (BERNTHSEN, *B.* 20, 1554). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

Toluid $C_{16}H_{15}NO = C_9H_7O.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivat. Schmelzp.: 167° (EDELEANU, ZAHARIA).

b. p-Derivat. Schmelzp.: 168° (E., Z.).

Xylid $C_{17}H_{17}NO = C_9H_7O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. a. 4-Amino-1,2-Dimethylphenderivat. Schmelzp.: 175—176° (E., Z.).

b. 5-Amino-1,3-Dimethylphenderivat (E., Z.).

Zimmtsäurenitranisidin $C_{16}H_{14}N_2O_4 = C_9H_7O.NH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und Nitranisidin (o-Amino-p-Nitrophenolmethyläther) (CAHOURS, *A.* 74, 306). — Kleine, gelbliche Nadeln. Wenig löslich in Alkohol.

Zimmtaminothiophenol $C_{15}H_{11}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen vom Zimmtsäure mit o-Aminothiophenol (HOFMANN, *B.* 13, 1235). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Natronlauge. Löslich in konc. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

Zimmtsäurenitril $C_9H_7N = C_6H_5.C_2H_2.CN$. *B.* Aus dem Amid und PCl_5 (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). Beim Erwärmen von Zimmtsäure mit Bleirhodanid auf 190° (KRÜSS, *B.* 17, 1768). Bei der Destillation von α-Cyanzimmtsäure im Vakuum (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 463). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei + 11°. Siedep.: 254—255°. Siedep.: 158—159° bei 280 mm; spec. Gew. = 1,037 bei 0° (F.). Leicht löslich in Alkohol.

Dihydrojodid (Zimmtsäureamidjodid) $C_9H_9J_2N = C_6H_5.C_2H_2.CN.2HJ = C_6H_5.CH:CH.CJ_2.NH_2$. *B.* Aus Zimmtsäurenitril und konc. HJ (BILTZ, *B.* 25, 2544). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 105—110°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$.

Hydroxylaminderivate der Zimmtsäure. **Zimmthydroxamsäure** $C_9H_9NO_2 = N(C_9H_7O)(HO)H$. *B.* Bei der Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf Hydroxylamin entstehen Zimmt- und Dizimmthydroxamsäure. Aether nimmt nur die erstere auf. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit heifsem Wasser übergossen (wobei die meiste beigemengte Zimmtsäure zurückbleibt) und die wässerige Lösung mit $BaCO_3$ neutralisirt. Das zimmthydroxamsaure Baryum zerlegt man durch die äquivalente Menge Schwefelsäure (ROSTOSKI, *A.* 178, 214). — Krystalle. Schmelzp.: 110°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Benzin. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung. — $Na.C_9H_8NO_2 + C_9H_9NO_2$. Gelbe Blättchen. Unbeständig. — $K.C_9H_8NO_2 + C_9H_9NO_2$. Gelbe Krystalle. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2$. Gelbe Krystalle. Zerfällt beim Glühen in NH_3 und eine Base C_8H_7N (?). — $Pb(C_9H_8NO_2)_2$. Gelblichweifser Niederschlag.

Dizimmthydroxamsäure $C_{18}H_{15}NO_3 = (C_9H_7O)_2N(HO)$. Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 152° (ROSTOSKI). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, etwas leichter in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Destilliren, in Zimmtsäure, einen krystallisirten Körper $C_{17}H_{11}N_3O_4$, eine Base $C_{16}H_{15}N$ (?) und Harze. — $Na.C_{18}H_{14}NO_3$. Gelbe Krystalle. — K.Ā. Gelbes Pulver. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, Zimmtsäure. — Pb.Ā$_2$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. — Ag.Ā. Farbloser Niederschlag.

Phenylallenylamidoxim $C_9H_{10}N_2O = C_6H_5.CH:CH.C(NH_2):N.OH$. *B.* Man digerirt einige Tage lang bei 60—70° Zimmtsäurenitril mit $NH_3O.HCl$, Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (H. WOLFF, *B.* 19, 1507). Man verdunstet den Alkohol im Vakuum, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird im Vakuum vom Aether befreit, dann mit Na_2CO_3 neutralisirt, das gefällte Phenylallenylamidoxim abfiltrirt, in NaOH gelöst und daraus durch CO_2 gefällt. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn. — Stäbchenförmige, abgeschrägte Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit HCON Phenylallenyluramidoxim $C_6H_5.CH:CH.C(N.OH).NH.CO.NH_2$. Mit Chlorkohlensäureäthylester entsteht Phenylallenylamidoximkohlensäureäthylester $C_6H_5.CH:CH.C(NH_2).N.OCO_2.C_2H_5$. — $C_9H_{10}N_2O.HCl$ Flache Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 155°. — $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Löslich in Alkohol.

Methyläther $C_{10}H_{12}N_2O = C_8H_7.C(NH_2).N.OCH_3$. *B.* Aus Phenylallenylamidoxim, CH_3J und $C_2H_5O.Na$ (WOLFF, *B.* 19, 1510). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_{11}H_{14}N_2O = C_8H_7.C(NH_2).N.OC_2H_5$. Schmelzp.: 83° (WOLFF). Liefert, mit Salzsäure und $NaNO_2$, Phenylallenyläthoximchlorid; mit Schwefelsäure und $NaNO_2$ entsteht Phenylallenyläthoximnitrit.

Phenylallenyläthoximchlorid $C_{11}H_{12}NOCl = C_6H_5.CH:CH.C(N.OC_2H_5)Cl$. *B.* Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Phenylallenylamidoximäthyläther $C_6H_5.CH:CH.C(N.OC_2H_5)NH_2$ in überschüssiger Salzsäure mit $NaNO_2$ (WOLFF, *B.* 22, 2397). — Schwer löslich in Wasser, Ligroïn und CS_2, leichter in Alkohol u. s. w. Liefert, mit Brom, Phenyldibrompropenyloximäthylätherchlorid $C_6H_5.CHBr.CHBr.C(N.OC_2H_5)Cl$.

Nitrit $C_{11}H_{12}NO.NO$. *B.* Beim Versetzen einer stark gekühlten Lösung von (1 Mol.) Phenylallenylaminooximäthyläther in (2 Mol.) verdünnter Schwefelsäure mit (2 Mol.) $NaNO_2$ (WOLFF, *B.* 22, 2395). — Abgestumpfte Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Verliert leicht salpetrige Säure.

Phenylallenyluramidoxim $C_{10}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.CH:CH.C(N.OH).NH.CO.NH_2$. *B.* Aus (1 Thl.) Phenylallenylamidoximhydrochlorid, gelöst in (100 Thln.) Wasser, mit wässerigem KCON (WOLFF, *B.* 22, 2399). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 158—159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Ligroïn, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, mit koncentrirten Alkalien oder Säuren, in HCON und Phenylallenylamidoxim. — $(C_{10}H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch.

Phenylallenylphenyluramidoxim $C_{16}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.CH:CH.C(N.OH).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylallenylamidoxim mit Carbanil (WOLFF, *B.* 22, 2398). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Wenig löslich in heifsem Wasser, schwer in Ligroïn, leichter in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Sehr schwer löslich in Alkalien und Säuren.

Aethyläther $C_{18}H_{19}N_3O_2 = C_6H_5.CH:CH.C(N.OC_2H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylallenylamidoximäthyläther mit Phenylcarbonimid (WOLFF). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. Schwer löslich in heifsem Wasser und in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Kaum löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkalien.

Phenylallenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{12}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CH:CH.C(NH_2):N.O.CO_2C_2.H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (2 Mol.) Phenylallenylamidoxim in Benzol mit (1 Mol.) Chlorkohlensäureäthylester (WOLFF, *B.* 22, 2399). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 101°. Schwer löslich in Ligroïn. Unbeständig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, oder beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Phenylallenylimidoximcarbonyl und Alkohol.

Phenylallenylimidoximcarbonyl $C_{10}H_8N_2O_2 = C_6H_5.CH:CH.C\left\langle{NO \atop NH}\right\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylallenylamidoximkohlensäureäthylester (s. o.) über seinen Schmelzpunkt (WOLFF, *B.* 22, 2400). — *D.* Man erhitzt (2 Mol.) Phenylallenylamidoxim mit (1 Mol.) Chlorkohlensäureäthylester, extrahirt das Reaktionsprodukt mit heifsem Wasser, fügt zum Rückstande Salzsäure und filtrirt. Den Filterrückstand löst man in Natronlauge, fällt mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus verdünntem Alkohol um (W.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 199—200°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylallenylazoxymäthenyl $C_{11}H_{10}N_2O = C_8H_7.C\left\langle{NO \atop N}\right\rangle C.CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen äquivalenter Mengen Phenylallenylamidoxim und Essigsäureanhydrid (WOLFF, *B.* 19, 1509). — Schmelzp.: 78°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Phenylallenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{13}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7.C\left\langle{NO \atop N}\right\rangle C.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Phenylallenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (WOLFF, *B.* 19, 1511). Man löst das Produkt in verdünnter Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Glänzende, lange Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, wenig in Aether, Benzol und heifsem Wasser, schwer in Ligroïn. Sehr beständig. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

Benzoylphenylallenylamidoxim $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_8H_7.C(NH_2).N.O.C_7H_5O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Phenylallenylamidoxim in absolutem Aether mit einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid (WOLFF, *B.* 19, 1508). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren; wird durch Kochen mit Wasser in Phenylallenylazoximbenzenyl umgewandelt. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol und noch schwerer in Aether.

Phenylallenylazoximbenzenyl $C_{16}H_{12}N_2O = C_8H_7.C\left\langle{NO \atop N}\right\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylphenylallenylamidoxim oberhalb des Schmelzpunktes (WOLFF, *B.* 19,

1509). — Aeufserst feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102°. Schwer flüchtig in Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, äufserst leicht in Benzol.

Substitutionsprodukte der Zimmtsäure.

o-Fluorzimmtsäure $C_9H_7FlO_2 = C_6H_4Fl.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus o-Diazozimmtsäuresulfat und HFl (GRIESS, *B.* 18, 961). — Lange, glänzende Nadeln. Leicht flüchtig. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Chlorzimmtsäure $C_9H_7ClO_2$. a. ***o-Chlorzimmtsäure*** $C_6H_4Cl.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von o-Diazozimmtsäurenitrat mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2037). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Löslich in Alkohol und Aether, weniger in heifsem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn und heifsem Wasser. Wird, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Chlorhydrozimmtsäure umgewandelt.

b. ***m-Chlorzimmtsäure*** $C_6H_4Cl.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GABRIEL, HERZBERG). — Undeutliche, gelbliche Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 176°. In heifsem Wasser leichter löslich als die o-Säure. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Ligroïn.

c. ***p-Chlorzimmtsäure*** $C_6H_4Cl.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Analog der o-Säure (GABRIEL, HERZBERG). — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 240—242°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

d. ***1^1-Chlorzimmtsäure, Phenyl-β-Chlorakrylsäure*** $C_6H_5.CCl:CH.CO_2H$. Längliche Blättchen. Trimetrische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Schmelzp.: 114° (JUTZ); 110—111° (MICHAEL, PENDLETON). Wandelt sich, beim Destilliren, nicht in die α-Säure um (PLÖCHL, *B.* 15, 1945). 1 Thl. löst sich bei 17° in 312 Theilen Wasser (MICHAEL, PENDLETON).

e. ***1^2-Chlorzimmtsäure, Phenyl-α-Chlorakrylsäure*** $C_6H_5.CH:CCl.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenyldichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali entstehen Phenyl-α- und β-Chlorakrylsäure (JUTZ, *B.* 15, 788). Aus Benzaldehyd, monochloressigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (PLÖCHL, *B.* 15, 1945). Bei mehrstündigem Kochen von Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FORRER, *B.* 16, 854). Durch Oxydation des entsprechenden Aldehydes mit CrO_3 (und Eisessig) (NAAR, *B.* 24, 249). — Lange, dünne Nadeln. Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Schmelzp.: 138—139° (F., N); 136—137° (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 40, 64). 1 Thl. Säure löst sich bei 16° in 4230 Thln. Wasser (M., P.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. — K.Ā. Blättchen, schwer löslich in kaltem H_2O. In Alkohol schwerer löslich als jenes der β-Säure (Trennung der α- von der β-Säure). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (M., P.; N.).

f. ***β-Chlorzimmtsäure*** $C_6H_5.C_2HCl.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Allo-β-Chlorzimmtsäure, bei längerem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Phenylpropiolsäure in Eisessig (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 40, 65). — Dünne, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 132.5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. 1 Thl. Säure löst sich bei 16° in 2789 Thln. Wasser. — Das Kaliumsalz ist äufserst löslich in Wasser und sehr leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

g. ***Allo-β-Chlorzimmtsäure*** $C_6H_5.C_2HCl.CO_2H$. *B.* Siehe β-Chlorzimmtsäure (MICHAEL, PENDLETON). Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Benzoylessigsäureäthylester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit PCl_5 (+ $POCl_3$) (PERKIN, *Soc.* 47, 256). — Lange, dicke Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 142°. 1 Thl. Säure löst sich bei 16° in 5396 Thln. Wasser (M., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. — K.Ā. Sehr feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (Trennung vom Kaliumsalz der β-Säure). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Nadeln; wenig löslich in Wasser.

$1^1,1^2$-Dichlorzimmtsäure $C_9H_6Cl_2O_2 = C_6H_5.CCl:CCl.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von Phenylpropiolsäure in $CHCl_3$ (NISSEN, *B.* 25, 2665). — Blättchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $NH_4.C_9H_5Cl_2O_2$. Lange Nadeln. — Ag.Ā. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Methylester $C_{10}H_8Cl_2O_2 = C_9H_5Cl_2O_2.CH_3$. Oel (NISSEN).

Trichlorzimmtsäure $C_9H_5Cl_3O_2 = C_6H_2Cl_3.C_2H_2.CO_2H$. a. ***2,4,5-α-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von 2,4,5-Trichlorbenzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SEELIG, *A.* 237, 151). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°.

b. ***2,3,4-β-Säure.*** *B.* Aus 2,3,4-Trichlorbenzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SEELIG, *A.* 237, 151). — Kleine Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Bromzimmtsäure $C_9H_7BrO_2$. a. ***o-Bromzimmtsäure*** $C_6H_4Br.C_2H_2.CO_2H$. *D.* Man erwärmt langsam 1 Thl. o-Diazozimmtsäurenitrat mit 10 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, *B.* 15, 2295). — Feine, flache Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 212—212,5° (MIERSCH, *B.* 25, 2109). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Kochen mit HJ und Phosphor, o-Bromhydrozimmtsäure.

b. ***m-Bromzimmtsäure*** $C_6H_4Br.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Diazozimmtsäurenitrat mit HBr (GABRIEL). Bei 20stündigem Erhitzen auf 140—150° am Kühler von (60 g) m-Brombenzaldehyd mit (120 g) Essigsäureanhydrid und (20 g) Natriumacetat (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1890). — Lange, gelbliche Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 178—179°. Löslich in Aether und heifsem Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Eisessig, in heifsem Benzol und $CHCl_3$. Geht, beim Kochen mit HJ und Phosphor, in m-Bromhydrozimmtsäure über.

Phenylbromakrylsäure $C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf *αβ*-Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$ entstehen zwei Monobromzimmtsäuren. Man verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt, durch allmählichen Zusatz von Salzsäure, zunächst flockige, kalihaltige *α*-Säure. Im Filtrat davon wird, durch mehr Salzsäure, erst ein öliges Gemenge von *α*- und *β*-Säure niedergeschlagen, dann folgen Blättchen der reinen *β*-Säure (GLASER, *A.* 143, 330; BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 182). Zur Darstellung der Säuren zerlegt man am besten Phenyldibrompropionsäureäthylester mit alkoholischem Kali und trennt beide Bromzimmtsäuren durch kochendes Wasser, in welchem die *α*-Säure weniger löslich ist (KINNICUTT, *Am.* 4, 26). — STOCKMEIER (*Dissertation*, 1883, S. 52) giefst die heifse Lösung von 100 g Phenyldibrompropionsäure in 100 g Alkohol (von 95%) in eine kalte Lösung von (2 Mol.) KOH, gelöst in der dreifachen Menge Alkohol (von 95%). Man lässt erkalten, filtrirt, verdunstet das Filtrat und kocht den Rückstand mit Wasser, um Bromstyrol zu entfernen; dann wird durch HCl partiell gefällt. Beide Bromzimmtsäuren gehen durch Natriumamalgam in dieselbe Hydrozimmtsäure über und geben mit alkoholischem Kali dieselbe Phenylpropiolsäure; mit Brom liefern sie aber zwei verschiedene Tribromhydrozimmtsäuren. — Das Ammoniaksalz der *α*-Säure ist in Wasser schwer löslich, jenes der *β*-Säure zerfliefslich.

c. ***α-Säure, 1²-Bromzimmtsäure*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.H\\ Br.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$. Zur Reinigung führt man die gefällte Säure in das Ammoniaksalz über und fällt letzteres mit Salzsäure. Entsteht auch beim Kochen von *α*- oder *β*-Phenyltribrompropionsäure $C_6H_5.C_2HBr_3.CO_2H$ mit Wasser (KINNICUTT, *Am.* 4, 26; KINNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 385). Man reinigt die Säure durch Darstellung des Ammoniaksalzes. — Lange, vierseitige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 278. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. In jedem Verhältniss in Alkohol löslich, viel weniger in alkoholfreiem Aether. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 150° wird keine Spur Bromsilber gebildet. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; beim Lösen des Aethylesters in Vitriolöl und darauf folgendem Zusatz von H_2O entsteht aber Benzoylacetessigester. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Zimmtsäure reducirt (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 357; LIEBERMANN, *B.* 28, 135). Verbindet sich mit HBr, in der Kälte, zu *αβ*-Phenyldibrompropionsäure, Beim Erhitzen mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure auf 120° entstehen 1²-Bromstyrol, *β*-Phenylbrommilchsäure u. s. w. — $NH_4.\bar{A}$. Platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $Ba\bar{A}_2$. Dünne, rhombische Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen.

Methylester $C_{10}H_9BrO_2 = C_9H_6BrO_2.CH_3$. *B.* *β*-Bromzimmtsäuremethylester wandelt sich, beim Destilliren an der Luft, in den isomeren *α*-Ester um (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1383). — Siedep.: 158,5—159,5° bei 14 mm.

Aethylester $C_{11}H_{11}BrO_2 = C_9H_6BrO_2.C_2H_5$. *B.* Aus *α*-Bromzimmtsäure, Alkohol und HCl (BARISCH). Beim Destilliren des isomeren *β*-Esters an der Luft (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1384). — Flüssig. Siedep.: 293,5—295,5°; 159—160,5° bei 10 mm; 186,5 bis 188,5° bei 29,5 mm (A., L.). Wird von konc. NH_3, schon in 24 Stunden, in das Amid übergeführt. Phenylhydrazin wirkt heftig ein und erzeugt Cinnamylphenylazimid $C_{15}H_{11}N_3O$.

Chlorid $C_9H_6BrO.Cl$. *B.* Aus *α*- oder *β*-Bromzimmtsäure und PCl_5 (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1386). — Flüssig. Siedep.: 152,4—152,8° bei 12 mm. Wird von Wasser in *α*-Bromzimmtsäure umgewandelt.

Amid $C_9H_8BrNO = C_9H_6BrO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1387). — Perlmutterglänzende, sehr dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 118,5—119°. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Anilid $C_{15}H_{12}BrNO = C_9H_6BrO.NH(C_6H_5)$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 80° (ANSCHÜTZ, SELDEN).

d. ***β-Säure, 1²-α-Bromallozimmtsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ CO_2H.C.Br \end{matrix}$. Grofse, sechsseitige, trimetrische (HAUSHOEER, *J.* 1883, 1176), platte Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzpunkt: 120°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 278. Leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2, Benzol. Wandelt sich bei der Destillation für sich oder beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in α-Säure um. Diese Umwandlung erfolgt auch, wenn eine eisessigsaure Lösung von β-Bromzimmtsäure, mit Chlorwasserstoffgas oder Bromwasserstoffgas gesättigt, in der Kälte stehen bleibt (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 57). Beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure, im Rohr, auf 120° entstehen β-Phenylbrommilchsäure, 1²-Bromstyrol, 1¹-Bromstyrol, Styrolbromid u. s. w. Liefert mit Brom dieselbe Phenyltribrompropionsäure wie α-Bromzimmtsäure. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Zimmtsäure reducirt. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung der Verbindungen $C_{19}H_{12}O_4$ und $C_{17}H_{12}Br_2O_2$. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge auf 140° entstehen CO_2, HBr und ein bromfreies Oel. Giebt, beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure, den Ester der α-Bromzimmtsäure. — K.Ā. Feine, sehr zerfliefsliche und auch in Alkohol leicht lösliche Nadeln. — Das Baryumsalz bildet zerfliefsliche Nadeln (Unterschied von der α-Säure). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag, ziemlich löslich in kaltem Wasser. Zerfällt leicht, beim Kochen mit Wasser, in freie Säure und basisches Salz.

Methylester $C_{10}H_9BrO_2 = C_9H_6BrO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1383). — Flüssig. Siedep.: 145—147° bei 11 mm. Wandelt sich, beim Destilliren an der Luft, in α-Bromzimmtsäuremethylester um.

Aethylester $C_{11}H_{11}BrO_2 = C_9H_6BrO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (MICHAEL, BROWNE, *B.* 20, 551). — Siedep.: 173—174° bei 30 mm (M., BR.); 176,5—177° bei 30 mm (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1384). Wird von konc. NH_3 nur sehr langsam angegriffen.

Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{17}H_{12}Br_2O_2$, beim Auflösen von β-Bromzimmtsäure in Vitriolöl (LEUCKART, *B.* 15, 17). Man lässt die Lösung einige Zeit stehen, fällt dann mit möglichst kaltem Wasser und entzieht dem Niederschlage, durch kalte, verdünnte Sodalösung, die Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$. Man fällt die Sodalösung mit HCl, löst den Niederschlag in NH_3, fällt mit $CaCl_2$ und zerlegt das Calciumsalz durch verdünnte Salzsäure. Die freie Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$ wird aus einem Gemisch gleicher Volume Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 260°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen gelbe, in Wasser meist unlösliche Niederschläge.

Verbindung $C_{17}H_{12}Br_2O_2$. *B.* Siehe die Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$ (LEUCKART). Der in Soda unlösliche Antheil des Reaktionsproduktes wird mit Eisessig, hierauf mit absolutem Alkohol ausgekocht und dann in siedendem Phenol gelöst. Die ausgeschiedene Phenolverbindung wird aus Phenol wiederholt umkrystallisirt, nach einander mit sehr verdünnter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und endlich durch Kochen mit Buttersäureanhydrid vom Phenol befreit. — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in siedendem Phenol, Nitrobenzol, Anilin und Xylol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali, wobei zugleich eine charakteristische violette Färbung eintritt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäure und Zinkstaub, die

Verbindung $C_{17}H_{13}O_2$ (?). Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 127° (LEUCKART). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit rosenrother Farbe. Zersetzt sich, beim Kochen mit alkoholischem Kali, unter Violettfärbung der Lösung.

e. ***(1¹-)β-Bromallozimmtsäure, Phenylpropiolsäurehydrobromid*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.Br \\ CO_2H.C.H \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von Phenylpropiolsäure mit (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure (STOCKMEIER, *Dissertation*, S. 73; MICHAEL, BROWNE, *B.* 19, 1379; 20, 552). — Monokline Prismen und Tafeln (aus Benzol); Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 159—160°. In heifsem Wasser viel schwerer löslich als α- oder β-Bromzimmtsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in warmem Benzol, schwer in heifsem

Ligroïn. Zersetzt sich, beim Kochen mit Sodalösung, in Phenylacetylen, CO_2, HBr und daneben in 1^1-Bromstyrol, Phenylpropiolsäure u. s. w. Wird von Natriumamalgam in Hydrozimmtsäure übergeführt. Wird von rauchender Bromwasserstoffsäure, bei 80°, im Rohr, wesentlich in Acetophenon, HBr und CO_2 zerlegt; daneben entsteht etwas Phenylacetaldehyd. Sättigt man eine Eisessiglösung von Polybromzimmtsäure bei 0° mit Bromwasserstoffgas, so wird Phenylpropiolsäurehydrobromid gebildet. Bei mehrstündigem Stehen der Lösung in Vitriolöl entstehen Bromacetophenon $CH_2Br.CO.C_6H_5$ und Benzoylessigsäure. Beim Kochen mit Zink und Alkohol entsteht Allozimmtsäure. Nimmt direkt Brom auf. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_6BrO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (M., Br., *B.* 20, 551). — Flüssig. Siedep.: 150—152° bei 15 mm.

f. ***Bromzimmtsäure (?).*** *B.* Entsteht, neben Phenylpropiolsäurehydrobromid, aus Phenylpropiolsäure und HBr und findet sich in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Phenylpropiolsäurehydrobromids (Michael, Browne, *B.* 20, 552). Man neutralisirt die rohe Säure mit NH_3 und fällt mit $BaCl_2$, wodurch das Baryumsalz der Bromzimmtsäure gefällt wird. — Lange Nadeln (aus Wasser), dicke, rhombische Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Benzol, wenig in CS_2 und in heifsem Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 0,776 Thle. Salz.

$1^1,1^2$-Dibromzimmtsäure $C_9H_6Br_2O_2 = C_6H_5.C_2Br_2.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Chloroformlösungen von Phenylpropiolsäure und (1 Mol. wasserfreiem) Brom entstehen zwei Dibromzimmtsäuren (Roser, Haselhoff, *A.* 247, 139). Man lässt einige Zeit stehen, verdunstet dann die Lösung, löst den Rückstand in wenig $CHCl_3$ und versetzt die erwärmte Lösung mit Ligroïn bis zur bleibenden Trübung. Es scheiden sich dann zunächst Tafeln der α-Säure und hierauf Nadeln der β-Säure ab. Beide Säuren sind schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Beide werden von Basen leicht zersetzt.

1. α-Säure. Tafeln. Schmelzp.: 139°. Wird durch kaltes Vitriolöl nicht verändert. Versetzt man die Lösung in $CHCl_3$ mit etwas mehr als 1 Mol. Brom, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand aus $CHCl_3$ + Ligroïn um, so erhält man β-Dibromzimmtsäure, neben der α-Säure.

2. β-Säure. Gelbe, trimetrische (Müller, *B.* 25, 2665) Prismen. Schmelzp.: 100°. Wird durch Brom nicht verändert. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Dibromindon $C_9H_4Br_2O$ (s. Ketone $C_nH_{2n-12}O$).

Jodzimmtsäure $C_9H_7JO_2$. a. ***o-Jodzimmtsäure*** $C_6H_4J.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Diazozimmtsäurenitrat mit Jodwasserstoffsäure (Gabriel, Herzberg, *B.* 16, 2037). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 212—214°. Verhält sich analog der o-Chlorzimmtsäure.

b. ***m-Jodzimmtsäure*** $C_6H_4J.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (Gabriel, Herzberg). — Schmilzt unter Zersetzung bei 181 bis 182°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Benzol und Ligroïn und besonders in heifsem Alkohol.

c. ***p-Jodzimmtsäure*** $C_6H_4J.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (Gabriel, Herzberg). — Gelbliche, undeutlich krystallinische Masse. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 255°.

$1^1,1^2$-Dijodzimmtsäure $C_9H_6J_2O_2 = C_6H_5.CJ:CJ.CO_2H$. *D.* Man versetzt eine Lösung von (10 Thln.) Phenylpropiolsäure in CS_2 mit (1 Thl.) FeJ_2 und lässt 10 Tage mit einer Lösung von Jod in CS_2 stehen (Liebermann, Sachse, *B.* 24, 4113; Peratoner, *G.* 22 [2] 77). — Monokline (Fock, *B.* 24, 4114) Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen des Silbersalzes auf 70° entsteht Phenyljodacetylen $C_6H_5.C:CJ$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110° entsteht Phenylacetylenjodid $C_6H_5.CJ:CHJ$; bei 140° werden Jodphenylacetylenjodid $C_6H_5.CJ:CJ_2$ und Acetophenon gebildet. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 120° resultirt Triphenylbenzol. — $Na.C_9H_5J_2O_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Sodalösung. — $Ca.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen.

Methylester $C_{10}H_8J_2O_2 = C_9H_5J_2O_2.CH_3$. Silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 77° (L., S., *B.* 24, 2589).

Nitrozimmtsäure $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Auflösen von (1 Thl.) Zimmtsäure in (5 Thln.) Salpetersäure (48° B.) (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 163, 126). Beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Gabriel, Meyer, *B.* 14, 830). — *D.* Man giefst die Lösung von Zimmtsäure (in Salpetersäure) in Schnee und kocht den Niederschlag so

lange mit Alkohol aus, bis er aus reiner p-Säure besteht und den Schmelzpunkt 265° zeigt. Die in den Alkohol übergegangenen Antheile der Nitrosäuren werden, durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure, in Aethylester übergeführt, welche man durch kalten Alkohol trennt. o-Nitrozimmtsäureester ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, der Ester der p-Säure darin fast unlöslich (BEILSTEIN, KUHLBERG). — MORGAN (*J.* 1877, 788) leitet in die alkoholische Lösung beider Säuren Salzsäuregas und kühlt ab, wobei p-Nitrozimmtsäureester fast vollständig ausfällt. — Die freie o-Nitrozimmtsäure gewinnt man durch Kochen des Aethylesters mit koncentrirter Sodalösung (C. MÜLLER, *A.* 212, 128) oder besser mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig, Vitriolöl und Wasser (DREWSEN, *A.* 212, 151). E. FISCHER und KUZEL (*A.* 221, 265) versetzen ein Gemisch von 150 g des zerriebenen Esters und 375 g H_2O mit 750 g Vitriolöl, schütteln und versetzen die erhaltene Lösung nochmals mit 750 g H_2SO_4. Sobald eine Probe des Niederschlages sich völlig in NH_3 löst, fällt man das Gemisch durch viel Wasser. — o-Nitrozimmtsäure schmilzt bei 237° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2060), 240° (BAEYER, *B.* 13, 2257). Lässt sich zwischen Uhrgläsern nur theilweise sublimiren. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Die Lösung der o-Nitrozimmtsäure in Vitriolöl färbt sich beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen blau (charakteristisch) (BAEYER). Bei der Elektrolyse einer Lösung in Vitriolöl entsteht 6-Amino-3-Oxyzimmtsäure. Verbindet sich schwer mit Brom; der Aethylester nimmt aber beim Erwärmen leicht Brom auf. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser (B., K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. In kochendem Wasser weniger löslich als das Calciumsalz (B., K.).

Methylester $C_{10}H_9NO_4 = C_9H_6(NO_2)O_2.CH_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 72—73° (B., K.). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_4 = C_9H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Lange, dünne Nadeln. Rhombische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1879, 712). Schmelzp.: 42° (BEILSTEIN, KUHLBERG); 44° (BAEYER). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in warmem Alkohol, Aether, Benzol, CS_2. Liefert, mit wässerigem Schwefelammonium, Carbostyril C_9H_7NO, mit alkoholischem Schwefelammonium Carbostyril und Oxycarbostyril (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1916). Wird, in heifser, alkoholischer Lösung, von Sn und HCl zu o-Aminozimmtsäureester reducirt, während mit Zinkstaub und HCl, in der Kälte, Hydrocarbostyril gebildet wird.

Chlorid $C_9H_6NO_3Cl = C_6H_4(NO_2).CH:CH.COCl$. *D.* Man trägt in erwärmtes Phosphoroxychlorid allmählich (1—2 g) o-Nitrozimmtsäure und PCl_5 ein und destillirt das Produkt bei 100° im Vakuum (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 34). — Krystallinisch. Schmelzp.: 64,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

b. ***m-Säure.*** *B.* Beim Kochen eines Gemisches von (10 Thln.) m-Nitrobenzaldehyd, (14 Thln.) Essigsäureanhydrid und (6 Thln.) Natriumacetat (R. SCHIFF, *B.* 11, 1782; TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2060). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 196—197°. Geht, durch Oxydation, in m-Nitrobenzoësäure über. Liefert mit Salpeterschwefelsäure 3,1²-Dinitrozimmtsäure, welche aber schon unter 0° in CO_2 und 3,1²-Dinitrostyrol zerfällt. Bei der Elektrolyse einer Lösung in Vitriolöl entsteht 5-Aminocumarin. — Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 101. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_9H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Lange Spiefse. Schmelzp.: 78—79° (SCHIFF).

c. ***p-Säure.*** *B.* u. *D.* Siehe o-Säure. Zuerst von MITSCHERLICH (*J. pr.* [2] 22, 192) dargestellt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 285—286° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2059). Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und noch schwerer in siedendem Wasser oder Aether. Unlöslich in Ligroïn und CS_2. Geht, durch Oxydation, in p-Nitrobenzoësäure über. Beim Behandeln von p-Nitrozimmtsäure oder deren Ester mit Salpeterschwefelsäure entsteht p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$. Verhält sich gegen Brom wie die o-Säure.

Salze: E. KOPP, *J.* 1861, 410. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 101. — $K.\bar{A}$. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flache, kurze Nadeln. Löst sich, nach dem Trocknen, sehr schwer in siedendem Wasser (BEILSTEIN, KUHLBERG). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbliche Nadeln. — $Hg.\bar{A}_2$. — $2Hg.\bar{A}_2 + HgCl + 3H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{10}H_9NO_4 = C_9H_6(NO_2)O_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 161°; Siedep.: 281—286° (E. KOPP).

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_4 = C_9H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 138,5° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Alkohol, Aminozimmtsäure, CO_2 und p-Aminostyrol (BENDER, *B.* 14, 2359).

p-Nitrozimmtsäureanhydrid $C_{18}H_{12}N_2O_7 = [C_9H_6(NO_2)O]_2O$. Wenig löslich in Aether (CHIOZZA, *A.* 86, 261).

Amid $C_9H_8N_2O_3 = C_9H_6(NO_2)O.NH_2$. *B.* Aus dem Anhydrid und Ammoniak (CHIOZZA, *J.* 1853, 433). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 155—160°. Siedet bei 260° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aether.

Dinitrozimmtsäure $C_9H_6N_2O_6$. a. ***3,1²-(αm-)Dinitrozimmtsäure*** $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{10}N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von m-Nitrozimmtsäureäthylester in Salpeterschwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,5, 2 Thle. H_2SO_4) bei —20° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 235). — Dicke, glasglänzende, trikline Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Alkohol, Nitromethan und m-Nitrobenzaldehyd. Beim Kochen mit Salzsäure wird Hydroxylamin gebildet. Verbindet sich beim Erwärmen mit Alkoholen, z. B. mit Aethylalkohol, dabei den Ester $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).CH(NO_2).CO_2.C_2H_5$ bildend. Liefert mit Sn und HCl ein sehr unbeständiges Reduktionsprodukt.

b. ***4,1²-(αp-)Dinitrozimmtsäure (p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure)*** $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$. *B.* Man trägt eine Lösung von 1 Thl. p-Nitrozimmtsäure in Vitriolöl in 7 Thle. Salpeterschwefelsäure ein, so dass die Temperatur nicht über —10° steigt (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 224). — Glänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Die Lösung zersetzt sich schon bei 0° unter Bildung von CO_2 und Nitrophenylnitroäthylen $C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$. Wird von Sn + HCl zu p-Aminophenyl-α-Aminoakrylsäure reducirt; gleichzeitig entsteht etwas p-Aminobenzylcyanid. Bei länger dauernder Reduktion wird p-Aminophenylalanin $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ gebildet. Die Konstitution der 4,1²-Dinitrozimmtsäure ergiebt sich aus diesen Reaktionen, sowie aus jenen ihres Aethylesters (s. d.).

Methylester $C_{10}H_8N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.CH_3$. Schmelzp.: 127° (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 211). Leitet man NH_3 in eine ätherische Lösung des Esters, so fällt eine grünlichweiße Masse eines Ammoniaksalzes $C_{10}H_8N_2O_6 + NH_4(OH)$ (?) aus, welches mit Metalllösungen amorphe, unlösliche, sehr unbeständige Niederschläge erzeugt, z. B. mit $BaCl_2$: $(C_{10}H_7N_2O_6)_2Ba$; mit Silberlösung: $Ag.C_{10}H_7N_2O_6$.

Aethylester $C_{11}H_{10}N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.C_2H_5$. *D.* Man trägt portionenweise p-Nitrozimmtsäureäthylester in ein Gemenge von 4 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. Salpetersäure (von spec. Gew. = 1,5) ein, wobei die Temperatur nicht über 20—30° steigen darf. Dann fällt man mit Eis, wäscht den Niederschlag mit Wasser und sehr verdünnter Sodalösung, löst ihn dann in Benzol und fällt mit Ligroïn (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 210). ERLENMEYER und LIPP (*A.* 219, 224) tragen allmählich 100 g p-Nitrozimmtsäureester in ein Gemisch von 100 g Schwefelsäure (spec Gew. = 1,86) und 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 35°. Die ätherische Mutterlauge von der Darstellung des Esters giebt, bei der Destillation mit Wasser, erhebliche Mengen reinen p-Nitrobenzaldehyd. — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 109—110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Etwas schwieriger löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von CrO_3 und Eisessig glatt zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt; mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig oder mit Salpeterschwefelsäure entsteht p-Nitrobenzaldehyd. Zerfällt, beim Kochen mit (50 Thln.) Wasser, in CO_2, $C_2H_5.OH$, Nitromethan und p-Nitrobenzaldehyd (FR., M.). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, glatt in CO_2, p-Nitrobenzaldehyd, Alkohol und Hydroxylamin. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 110° werden CO, CO_2 und p-Nitrobenzaldoxim $C_6H_4(NO_2).CH:N.OH$ gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Sodalösung werden p-Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzoësäure, $NaNO_2$ und ein in feinen, flimmernden Blättchen krystallisirendes Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}N_2O_3$ (?) gebildet, das bei 188° schmilzt (FR., M.). Liefert, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, p-Nitrophenyl-α-Nitro-β-Aethoxylpropionsäureester $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).CH(NO_2).CO_2.C_2H_5$ (FR., M.). Wird von Sn + HCl zu p-Aminophenyl-α-Aminopropionsäure reducirt. Verbindet sich nicht mit Brom, bildet aber mit 1 Mol. HBr. ein krystallinisches, sehr leicht wieder zerfallendes Kondensationsprodukt (FR., M.).

Chlornitrozimmtsäure $C_9H_6ClNO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:CCl.CO_2H$. a. ***1²-Chlor-2-Nitrozimmtsäure.*** *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit CrO_3 (und Eisessig) (NAAR, *B.* 24, 250). — Glänzende Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmelzpunkt: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol.

b. ***1²-Chlor-3-Nitrozimmtsäure.*** *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit CrO_3 (und Eisessig) (NAAR, *B.* 24, 252). — Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 205—207°.

c. ***1^2-Chlor-4-Nitrozimmtsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von p-Nitrochlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 180° (LIPP, *B.* 19, 2646). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 224° (L.), 219—220° (N.). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

d. ***5-Chlor-2-Nitrozimmtsäure*** $C_6H_3Cl(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus 10 Thln. 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd, 14 g Essigsäureanhydrid und 6 g Natriumacetat bei 145° (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 153). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 174—175°. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Grünliche Warzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; Nädelchen (aus verd. Alkohol).

Aethylester $C_{11}H_{11}ClNO_4 = C_9H_6ClNO_4.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 62° (E., E.). Aeußerst löslich in Alkohol u. s. w.

Nitrophenyl-α-Bromakrylsäure $C_9H_6BrNO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2HBr.CO_2H$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus dem entsprechenden Aldehyd mit CrO_3 und Eisessig (NAAR, *B.* 24, 251). — Feine Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 211—212°. Schwer löslich in heißem Wasser.

b. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus dem entsprechenden Aldehyd mit CrO_3 und Eisessig (NAAR, *B.* 24, 252). — Kleine Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 211—213°.

c. ***p-Nitroderivat.*** *B.* Beim Behandeln des Aethylesters der p-Nitrophenyldibrompropionsäure mit (2 Mol.) Kali und Alkohol entsteht wesentlich der Ester der (a-)p-Nitrophenylbromakrylsäure, neben weniger des Esters der b-Säure und etwas Nitrophenylpropiolakrylsäure (C. MÜLLER, *A.* 212, 131). Man trennt beide Ester durch Alkohol, in welchem sich der b-Ester viel weniger löst. Gleichzeitig mit den Estern wird auch etwas der Kalisalze der beiden Nitrophenylbromakrylsäuren gebildet.

a-Säure. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in heißem Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser viel leichter löslich als die b-Säure (Trennung von der b-Säure). Das Baryumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, $BaBr_2$ und Nitrophenylacetylen. — $Ba.\bar{A}_2$. Gleicht dem Baryumsalz der b Säure.

Aethylester $C_{11}H_{10}BrNO_4 = C_9H_5BrNO_4.C_2H_5$. Gelbe, stark glänzende, dünne, rhombische (HAUSHOFER, *J.* 1881, 808) Prismen. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

b-Säure. *B.* Siehe die a-Säure (C. MÜLLER). Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds (NAAR, *B.* 24, 250). — Gelbliche, sehr feine Nädelchen. Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in heißem Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in kaltem CS_2, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und $CHCl_3$. Das Baryumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, $BaBr_2$ und Nitrophenylacetylen. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbliche, krystallinische Masse.

Aethylester $C_{11}H_{10}BrNO_4 = C_9H_5BrNO_4.C_2H_5$. Sehr feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2; in kaltem Alkohol etwas weniger löslich als der Ester der a-Säure.

5-Brom-2-Nitrozimmtsäure $C_9H_6BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 7—8 stündigem Erhitzen auf 145° von 5-Brom-2-Nitrobenzaldehyd mit 15,5 g Essigsäureanhydrid und 7 g geschmolzenem Natriumacetat (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 148). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

p-Nitrophenyldibromakrylsäure $C_9H_5Br_2NO_4 = C_6H_4(NO_2).CBr:CBr.CO_2H$.

Aethylester $C_{11}H_9Br_2NO_4 = C_9H_4Br_2NO_4.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitrophenylpropiolsäureäthylester und Brom (DREWSEN, *A.* 212, 157). — Krystalle. Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Ligroïn.

Cyanzimmtsäure $C_{10}H_7NO_2$. a. ***1^2-α-Cyanzimmtsäure (Phenpropenylsäure-1^2-Methylnitril)*** $C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei 24 stündigem Stehen von je 5 g Benzaldehyd mit (1 Mol.) Cyanessigsäureäthylester und 0,02 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol (CARRICK, *J. pr.* [2] 45, 501). Man verseift den Ester, in der Kälte, durch (1 Mol.) alkoholisches Kali (in Normallösung). Die freie Säure entsteht beim Aufkochen von Benzaldehyd mit (1 Mol.) Cyanacetylchlorid (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 11). Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von cyanessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 442). — Schmelzp.: 180°. Nimmt direkt kein Brom auf. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Zimmtsäurenitril. Wasser bewirkt bei 170° Spaltung in Benzaldehyd und Cyanessigsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in Benzoësäure, NH_3, Benzaldehyd und Malonsäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt p-Nitrobenzoësäure. — $NH_4.C_{10}H_6NO_2$. Aus der kalten, wässerigen Lösung fällt verd. Essigsäure das saure

Salz $NH_4.C_{10}H_6NO_2 + C_{10}H_7NO_2$ (C.). — Na.Ā (bei 100°). Nädelchen; wenig löslich in Alkohol (F.). — K.Ā. Essigsäure fällt das saure Salz $K.C_{10}H_6NO_2 + C_{10}H_7NO_2$. — $Ba.Ā_2 + H_2O$. — $Pb.Ā_2 + 4H_2O$. — $Cu.Ā_2$. Niederschlag; blaue Nadeln (aus heifsem Wasser). — Ag.Ā. Niederschlag. — Ag.Ā + K.Ā. Lange, seideglänzende Nadeln. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{10}H_7NO_2$ (C.).

Methylester $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$. Monokline (FREUNDLER, *A. ch.* [6] 29, 452) Tafeln. Schmelzp.: 70° (FIQUET).

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 50°; siedet nicht unzersetzt gegen 360° (CARRICK). Löslich in 8—9 Thln. kalten Alkohols, leicht in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Leicht flüchtig mit Alkoholdämpfen. Wird von verd. kalter, wässeriger Kalilauge zunächst in Cyanessigester und Benzaldehyd gespalten. Beständig gegen kalte Mineralsäuren. Nimmt kein Brom auf. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert.

Chlorid $C_{10}H_6ClNO = C_6H_5.CH:C(CN).COCl$. Zersetzt sich, bei mehrmonatlichem Aufbewahren, unter Abscheidung eines Körpers $C_6H_3ClN_2O_2$ (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 459). Derselbe krystallisirt aus Aether, zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 250° und reagirt sauer. Kalilauge zerlegt ihn in HCl, CO_2 und Essigsäure. Brom erzeugt daraus ein Nitril $C_3H_4ClBr_2.CN$.

Amid. Eine Verbindung $C_6H_5.CH:C(CN).CO.NH_2 + C_6H_5$ $CH:C(CN).CO_2.C_2H_5$ entsteht beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von α-Cyanzimmtsäureäthylester (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 452). — Schmelzp.: 187°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Verbindungen des Amids. 1. **Verbindung** $C_6H_5.CH:C(CN).CO.NH_2 + C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Stehen des Aethylesters mit alkoholischem NH_3 (CARRICK, *J. pr.* [2] 45, 510). — Lange Fasern. Schmelzp.: 168°. Löslich in 270 Thln. Aether und in 50—60 Thln. heifsen Alkohols. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

2. **Verbindung** $C_6H_5.CH:C(CN).CO.NH.CH_3 + C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht in 2 isomeren Modifikationen aus dem Aethylester und alkoholischem Methylamin (CARRICK). — Schmelzp.: 157° (unlöslich in Eisessig); — Schmelzp.: 188° (löslich in Eisessig).

b. ***o-Cyanzimmtsäure*** $C_6H_4(CN).CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 180° von (2 Thln.) 1¹,1¹-Dichlor-o-Toluylsäurenitril $CN.C_6H_4.CHCl_2$ mit (10 Thln.) Essigsäureanhydrid und (1 Thl.) Natriumacetat (DRORY, *B.* 24, 2574). Aus o-Aminozimmtsäure (KOMPPA, *B.* 27 [2] 262). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252° (D.); 225° (K.).

Methylester $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 57° (K.).

Nitro-α-Cyanzimmtsäure $C_{10}H_6N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CN).CO_2H$. a. ***o-Nitroderivat.*** *B.* Durch Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd mit Cyanessigsäure auf 160° (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 490). — Schmelzp.: 226°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

b. ***m-Nitroderivat.*** *B.* Wie das o-Nitroderivat (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 491). — Schmelzp.: 214—216°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

c. ***p-Nitroderivat.*** Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 208° (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 489).

Aethylester $C_{12}H_{10}N_2O_4 = C_{10}H_5N_2O_4.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 169—170° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Aminozimmtsäure $C_9H_9NO_2 = NH_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *D.* Man giefst eine heifse, ammoniakalische Lösung von 1 Thl. o-Nitrozimmtsäure in eine mit NH_3 übersättigte, siedend heifse Lösung von 9 Thln. krystallisirtem Eisenvitriol, lässt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade stehen und filtrirt dann. Das Filtrat wird koncentrirt und hierauf mit HCl gefällt (GABRIEL, *B.* 15, 2294; vgl. TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2061; E. FISCHER, KUZEL, *A.* 224, 266; GABRIEL, *B.* 15, 2294; FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 225, 241). Man verseift den Aethylester durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1422). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 158—159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sowie in Alkohol und Aether, die Lösungen fluoresciren intensiv blaugrün. Liefert mit $KNO_3 + H_2SO_4$ zwei isomere Nitroaminozimmtsäuren. — $C_9H_9NO_2.HCl$. Warzenförmig vereinigte Prismen; leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2$. Sehr lockere, sternförmig vereinigte Prismen; in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_2 = C_9H_8NO_2.C_2H_5$. *D.* Man reducirt o-Nitrozimmtsäureäthylester, in heifser, alkoholischer Lösung, durch Zinn und Salzsäure, entfernt das gelöste Zinn durch H_2S und fällt durch Natriumacetat den gebildeten Aminozimmtsäureester (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1422). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

Schmelzp.: 77—78°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. mit gelber Farbe und intensiv gelbgrüner Fluorescenz. Wird von alkoholischem Kali leicht verseift. Mit HCl entsteht bei 120° glatt Carbostyril. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln krystallisirendes Derivat, das bei 137° schmilzt und unzersetzt destillirt. Beim Behandeln mit einer Lösung von $NaNO_2$ in H_2SO_4 entstehen α-Nitro-o-Aminozimmtsäureäthylester und β-Nitrocarbostyril.

Methylpseudocarbostyril $C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{N(CH_3)}\rangle CO$ s. Oxychinolin Bd. III.

o-Aethylaminozimmtsäure $C_{11}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_5).C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *D.* Man kocht 3 Stunden lang ein Gemisch von 60 g o-Aminozimmtsäure, 60 g Aethyljodid, 96 ccm einer Kalilösung von 20% und 240 g Alkohol. Das erhaltene Rohprodukt wird so lange mit mäſsig verdünnter Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt. Dann säuert man mit HCl schwach an und fällt durch koncentrirte Natriumacetatlösung. Der nach einigen Stunden abfiltrirte Niederschlag wird wiederholt mit heiſsem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei freie Aminozimmtsäure zurückbleibt. Aus der Schwefelkohlenstofflösung krystallisirt, beim Verdunsten, zunächst Aethylaminozimmtsäure. Das gelöst bleibende Gemisch von Aethyl- und Diäthylaminozimmtsäure löst man in kalter, verdünnter Schwefelsäure und fällt mit verdünnter Natriumnitritlösung Nitrosoäthylaminozimmtsäure. Das Filtrat, hiervon giebt, beim Neutralisiren mit Soda, einen Niederschlag von Diäthylaminozimmtsäure (E. Fischer, Kuzel, *A.* 221, 267). — Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 125° (Friedländer, Weinberg, *B.* 15, 1423). Sehr schwer löslich in Wasser; löst sich leicht in Alkohol, Aether und CS_2 mit grüner Fluorescenz.

Aethylpseudocarbostyril $C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{N(C_2H_5)}\rangle CO$ s. Oxychinolin Bd. III.

Nitrosoäthylaminozimmtsäure $C_{11}H_{12}N_2O_3 = N(NO).(C_2H_5).C_6H_4.C_3H_3O_2$. *D.* Eine Lösung von 20 g o-Aethylaminozimmtsäure in 250 ccm H_2O und 17,5 g H_2SO_4 versetzt man bei 0° tropfenweise mit der berechneten Menge einer 4proc. Natriumnitritlösung. Der Niederschlag wird aus Alkohol von 25% oder aus $CHCl_3$ + Ligroïn umkrystallisirt (E. Fischer, Kuzel, *A.* 222, 270). — Schwachgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 150°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Löst sich nicht in erwärmten Säuren; beim Kochen damit erfolgt Zersetzung. Wird von Zinnchlorür in Aethylaminozimmtsäure zurückverwandelt. Wird von Natriumamalgam zu Nitrosoäthylaminohydrozimmtsäure reducirt. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aethylhydrazinzimmtsäure (Fischer, Tafel, *A.* 227, 332), die sich aber, schon an der Luft, zu Aethylchinazolcarbonsäure $C_{10}H_{11}N_2.CO_2H$ oxydirt.

Diäthylaminozimmtsäure $C_{13}H_{17}NO_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *D.* Siehe Aethylaminozimmtsäure (E. Fischer, Kuzel, *A.* 221, 269). — Groſse, schwach citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Alkalien und Säuren. Die alkoholische Lösung fluorescirt blaugrün.

o-Uraminozimmtsäure $C_{10}H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminozimmtsäurehydrochlorid und KCON, (Rothschild, *B.* 23, 3341). — Mikroskopische Nädelchen (aus Wasser).

o-Rhodanaminozimmtsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_2 = CNSH.NH_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer konc. wässerigen Lösung von o-Aminozimmtsäurehydrochlorid mit Rhodankaliumlösung (Rothschild, *B.* 23, 3342). — Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 152°. Leicht löslich in heiſsem Wasser und in Alkohol. Geht bei 120° in o-Thiouraminozimmtsäure über.

o-Thiouraminozimmtsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei 18stündigem Erhitzen auf 110—120° von o-Rhodanaminozimmtsäure (Rothschild, *B.* 23, 3342). — Schmelzp.: 236—239°. Leicht löslich in heiſsem Eisessig.

o-Allylthiouraminozimmtsäure $C_{13}H_{14}N_2SO_2 = C_3H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminozimmtsäure und überschüssigem Allylsenföl bei 100° (Rothschild). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 204—208° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

o-Phenylthiouraminozimmtsäure $C_{16}H_{14}N_2SO_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminozimmtsäure und überschüssigem Phenylsenföl bei 100° (Rothschild). — Krystallmasse. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°.

o-Carbostyryldithiocarbamidsäure $C_{10}H_9NS_2O_2 = (CS.SH).NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von o-Aminozimmtsäure mit überschüssigem CS_2 auf 100° (Rothschild, *B.* 23, 3344). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 185—187°.

Benzoylaminozimmtsäure $C_{16}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer siedenden, schwach alkalischen, Lösung von N-Benzoyltetrahydrochinaldin (WALTER, *B.* 25, 1263). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—193°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Rauchende HCl spaltet bei 180° in Indol, CO_2 und Benzoësäure. — $Ba(C_{16}H_{12}NO_3)_2$. Nadeln.

b. ***m-Säure.*** *B.* Durch Reduciren von m-Nitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Baryt, oder mit salzsaurem Zinnchlorür (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2064). — *D.* Man giefst die ammoniakalische Lösung von 1 Thl. m-Nitrozimmtsäure in eine mit NH_3 übersättigte, heifse Lösung von 9 Thln. Eisenvitriol, übersättigt, nach erfolgter Reduktion, mit HCl und erhitzt, bis Lösung erfolgt. Beim Erkalten krystallisirt salzsaure Aminozimmtsäure aus, die man mit verdünnter HCl wäscht, in heifsem Wasser löst und durch Natriumacetat zerlegt (GABRIEL, *B.* 16, 2038). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. — $C_9H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). Glänzende Blättchen. — $C_9H_9NO_2.HNO_3$. Nadeln. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag (MAZARRA, *J.* 1879, 712).

m-Rhodanaminozimmtsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_2 = CNSH.NH_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminozimmtsäure und wässeriger Rhodanwasserstoffsäure (ROTHSCHILD, *B.* 23, 3344). — Schmelzp.: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

c. ***p-Säure*** (TIEMANN, OPPERMANN). *D.* Man giefst eine heifse Lösung von 30 g p-Nitrozimmtsäure in 200 g verdünntem NH_3 in eine heifse Lösung, welche 270 g krystallisirten Eisenvitriol, 750 g H_2O und (etwa 200 g) NH_3 (im Ueberschuss) enthält. Man digerirt 10 Minuten lang bei 100° und übersättigt dann die filtrirte Lösung mit Essigsäure (GABRIEL, *B.* 15, 2299). Man löst 25 g p-Nitrozimmtsäureäthylester in möglichst wenig heifsem Alkohol und giebt zu der heifsen Lösung 120 g Zinn und 100 g Salzsäure (von 38%). Nach beendeter Reaktion versetzt man die abgegossene Flüssigkeit mit $^3/_4$ l Wasser und leitet H_2S ein. Die entzinnte Lösung dampft man zur Krystallisation ein (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 3234). — Feine, hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 175—176°. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, leicht in Alkohol und Aether. Sehr leicht zersetzbar; wandelt sich, schon beim Umkrystallisiren aus Aether, in ein rothes Harz um. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in p-Cumarsäure $C_9H_8O_3$ über. Liefert mit Salpeterschwefelsäure Dinitroaminostyrol $C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH:CH.NO_2$. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich. — $C_9H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). **Nadeln, in Wasser äufserst leicht löslich.**

Acetylderivat $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Aminozimmtsäure mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2041). — Lange Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 259—260°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Liefert mit rauchender Salpetersäure erst ein Nitroderivat und dann Dinitroacetaminostyrol.

p-Rhodanaminozimmtsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_2 = CNSH.NH_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminozimmtsäurehydrochlorid und Rhodankalium (ROTHSCHILD, *B.* 23, 3345). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt nicht bei 272°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Geht, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, in p-Thiouramidozimmtsäure über.

p-Thiouramidozimmtsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Man dampft eine wässerige Lösung von p-Rhodanaminozimmtsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand einige Minuten auf 100—110° (ROTHSCHILD, *B.* 23, 3346). — Schmilzt nicht **bei 273°. Unlöslich in heifsem Wasser und Alkohol.**

d. ***1^2-(α-) Aminozimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1^2-Benzoylaminozimmtsäure oder dem Anhydrid der Benzoyldiaminohydrozimmtsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$ mit Salzsäure (von 20%), im Rohr, auf 120° (PLÖCHL, *B.* 17, 1620). Man schüttelt die salzsaure Lösung mit Aether aus und fällt sie dann mit Soda oder Natriumacetat. — Silberglänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 240—250°. Liefert, bei raschem Erhitzem, Phenylvinylamin $C_6H_5.CH:CH.NH_2$. Wird durch Reduktionsmittel leicht in Phenylalanin $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ umgewandelt. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen. — $(C_9H_9NO_2)_2.HCl$. Platte Nadeln. Ziemlich schwer **löslich in kaltem Wasser und Alkohol.**

α-Acetaminozimmtsäure $C_{11}H_{11}NO_3 + 2H_2O = C_6H_5.CH:C(NH.C_2H_3O).CO_2H + 2H_2O$. *B.* Siehe das Anhydrid $C_{11}H_9NO_2$ (ERLENMEYER, FRÜSTÜCK, *A.* 284, 47). Man erwärmt das Anhydrid mit Natronlauge. — Krystalle. Schmelzp.: 185—186°. Die (bei 100°) entwässerte Säure schmilzt bei 190—191° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in

Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Natronlauge, in NH_3, Essigsäure und Phenylbrenztraubensäure.

Anhydrid $C_{11}H_9NO_2$ = $C_6H_5.CH:C\overset{N.CO.CH_3}{\wedge}CO$. *B.* Beim Erwärmen von α-Aminophenylmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2).CO_2H$ mit Essigsäureanhydrid (E., Fr., *A.* 284, 47). Bei zweitägigem Stehen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Glycin, 1 Mol. Natriumacetat und (3 Mol.) Essigsäureänhydrid (E., Fr.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—147°.

1²-Benzoylaminozimmtsäure $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CH:C(NH.C_7H_5O).CO_2H$. a. α-Derivat. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen eines Gemisches aus je 1 Mol. Hippursäure und Benzaldehyd mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid (Plöchl, *B.* 16, 2815) und 1 Mol. Natriumacetat (Erlenmeyer, *A.* 275, 3) ¾ Stunden lang auf 100°. $C_9H_9NO_3 + C_7H_6O = C_{16}H_{13}NO_3 + H_2O$. Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt das gefällte Anhydrid aus Weingeist um. Es wird durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien in die Säure übergeführt. — Glänzende, monokline (Haushofer, *J.* 1883, 1177) Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 225°, dabei Phenylacetaldehyd abspaltend. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, zunächst in Phenylbrenztraubensäure und Benzamid. Geht, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, in das Anhydrid über. Verbindet sich mit NH_3 zu Benzoyldiaminohydrozimmtsäure.

Aethylester $C_{18}H_{17}NO_3 = C_{16}H_{12}NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid (2,4 g) mit (12 g) absol. Alkohol und (1,2 g) H_2SO_4 (Erlenmeyer, *A.* 275, 11). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Anhydrid $C_{16}H_{11}NO_2$ (Rebuffat, *G.* 19, 55). *D.* Siehe oben. — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 165—166°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in heißem Alkohol, leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Geht, durch Erwärmen, mit Alkalien, in die Säure über.

b. Isoderivat. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoyldiaminohydrozimmtsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$, in essigsaurer Lösung, mit (etwas mehr als 1 Mol.) verdünnter Salzsäure (Plöchl, *B.* 17, 1619). Entsteht, neben Benzamid und Benzoyldiaminohydrozimmtsäure, beim Erhitzen der isomeren Benzoylaminozimmtsäure (s. o.) mit koncentrirtem Ammoniak, im Rohr (Plöchl). — Nadeln oder Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; löslich in heißem Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (von 20%) auf 120°, in Benzoësäure, α-Aminozimmtsäure, NH_3, Ameisensäure und Phenylessigsäure.

3,4-Diaminozimmtsäure $C_9H_{10}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. Beim Eintragen von 3-Nitro-4-Aminozimmtsäure in eine heiße Lösung von Zinnoxydulkali (Gabriel, Herzberg, *B.* 16, 2042). — Braungelbe Nadeln. Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 167—168°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. — Das Hydrochlorid bildet schwer lösliche, gelbe Körner.

Nitroaminozimmtsäure $C_9H_8N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. a. ***α-Nitro-o-Aminozimmtsäure.*** *B.* Entsteht, neben der isomeren β-Säure, beim Eintragen der Lösung von 3 Thln. KNO_3 in 10 Thln. H_2SO_4 in eine Lösung von 1 Thl. o-Aminozimmtsäure in 5 Thln. H_2SO_4 bei höchstens 0° (Friedländer, Lazarus, *A.* 229, 242). Auf Zusatz von Eis wird aus der Lösung die β-Säure gefällt; die α-Säure fällt man durch annäherndes Neutralisiren des sauren Filtrates mit Natron. — Hellbraunrothe Nädelchen. Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Ziemlich leicht löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren und daraus durch Natriumacetat fällbar. Wandelt sich, beim Erhitzen mit HCl auf 130°, in Nitrocarbostyril um.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_4 = C_9H_7N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen einer schwefelsauren Lösung von o-Aminozimmtsäureäthylester in eine Lösung von 3 Thln. $NaNO_3$ in 10 Thln. H_2SO_4 bei höchstens +10° (Friedländer, Lazarus, *A.* 229, 243). Man behandelt das Produkt mit Alkohol und verdunstet die alkoholische Lösung. — Dunkelbraunrothe Nadeln. Schmelzp.: 158—160°. Liefert, mit verdünntem, alkoholischem Natron, α-Nitro-o-Aminozimmtsäure.

b. ***β-Nitro-o-Aminozimmtsäure.*** *B.* Entsteht in kleinerer Menge als die α-Nitro-o-Aminozimmtsäure (s. d.) (Friedländer, Lazarus, *A.* 229, 243). — Bräunlichgelb. Schmelzpunkt: 254°. Fast unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren. Wandelt sich, beim Erhitzen mit HCl auf 150°, in β-Nitrocarbostyril um.

c. ***3-Nitro-4-Aminozimmtsäure.*** *B.* Beim Erwärmen des zugehörigen Acetylderivates (siehe unten) mit Natronlauge (Gabriel, Herzberg, *B.* 16, 2042). — Rothe

Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 224,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Liefert mit Aethylnitrit m-Nitrozimmtsäure. Wird von alkalischer Zinnoxydullösung in Diaminozimmtsäure übergeführt.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von p-Acetaminozimmtsäure in rauchende Salpetersäure bei —12 bis —14° (GABRIEL, HERZBERG). Man fällt die Lösung mit Eis, löst den Niederschlag in NH_3, fällt die ammoniakalische Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 261—266°.

o-Hydrazinzimmtsäure $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *D.* Man reibt sulfohydrazinzimmtsaures Natrium mit koncentrirter Salzsäure zum Brei an, den man auf dem Wasserbade erhitzt, bis er braun und dünnflüssig wird. Dann lässt man erkalten und neutralisirt die Lösung nahezu mit Natron (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 309). Man fällt, durch wenig Natriumacetat, harzige Beimengungen, versetzt die filtrirte Lösung mit 10 Thln. Natriumacetat und verdampft sie dann auf die Hälfte des Volumens. Die ausgeschiedene Hydrazinzimmtsäure wird mit heifsem Alkohol gewaschen (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 276). — Schwachgelbe Krystalle. Schmilzt bei 171° unter Bildung von Essigsäure und Indazol $C_7H_6N_2$. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser; zersetzt sich beim Eindampfen mit Wasser. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Ziemlich leicht löslich in heifser Essigsäure; diese Lösung bleicht Lackmus und Indigo. Reducirt FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, leicht an der Luft zu Indazolessigsäure. — $C_9H_{10}N_2O_2.HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Anhydrid $C_9H_8N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N(NH_2)\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Entsteht, neben Hydrazinzimmtsäure, beim Zersetzen von sulfohydrazinzimmtsaurem Natrium durch heifse, verdünnte HCl (FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 278). Beim Uebersättigen der Lösung mit Natron fällt das Anhydrid aus. — Feine Nadeln. Schmelzp: 127°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung oder ammoniakalisches Silbernitrat. Löst sich leicht in koncentrirter warmer Salzsäure, unter Bildung eines krystallirten, wenig beständigen, salzsauren Salzes. Giebt mit salpetriger Säure Carbostyril.

Sulfohydrazinzimmtsäure $C_9H_{10}N_2SO_5 = SO_3H.NH.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von diazosulfozimmtsaurem Natrium (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 274). — *D.* Eine Lösung von o-Diazozimmtsäuresalz (dargestellt mit 10 Thln. o-Aminozimmtsäure) wird in eine kalte, gesättigte Lösung von (2½ Mol.) Natriumsulfit eingetragen und die erhaltene Lösung mit (1 Mol.) rauchender Salzsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, versetzt. Man fügt nun sofort, in der Kälte, Zinkstaub hinzu, filtrirt, sobald die Lösung schwach gelb geworden ist, und sättigt das Filtrat bei 100° mit NaCl. Nach dem Erkalten wird, durch Zusatz von 20 g Eisessig, das saure Natriumsalz der Sulfohydrazinzimmtsäure gefällt. — Das Salz $C_9H_9N_2SO_5.Na$ bildet hellgelbe, feine Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, fast gar nicht in gesättigter Kochsalzlösung. Reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung und HgO. Wird durch kalte HCl in H_2SO_4 und Hydrazinzimmtsäure zerlegt; beim Zerlegen durch warme Salzsäure entsteht daneben das Anhydrid der Hydrazinzimmtsäure.

Thiolzimmtsäure $C_9H_8OS = C_6H_5.C_2H_2.CO.SH$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und Bleimercaptid $Pb(SC_2H_5)_2$ entsteht thiolzimmtsaurer Aethylester $C_9H_7O.SC_2H_5$, ein über 250°, unter theilweiser Zersetzung, siedendes Oel. Durch Kochen mit alkoholischem KHS wird daraus das in Warzen krystallisirende Kaliumsalz $C_9H_7OS.K$ gebildet (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 359).

Thionzimmtsäureamid $C_9H_9NS = C_6H_5.C_2H_2.CS.NH_2$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von H_2S in eine, mit NH_3 versetzte, alkoholische Lösung von Zimmtsäurenitril (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). — Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 112° (KRÜSS, *B* 17, 1768).

Sulfozimmtsäuren $C_9H_8SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Aus Zimmtsäure und SO_3 (MARCHAND, *J. pr.* 16, 60) oder rauchender Schwefelsäure (HERZOG, *J. pr.* 29, 51) entstehen p- und m-Sulfozimmtsäure (RUDNEW, *A.* 173, 8). — *D.* Man trägt, in kleinen Antheilen, 60 Thle. Zimmtsäure in 200 g rauchende Schwefelsäure (mit 20% Anhydrid) ein, giebt dann das 5fache Volumen Wasser hinzu und neutralisirt so lange mit $BaCO_3$, bis die Lösung mit $CaCl_2$ keinen Niederschlag mehr giebt. Aus der Lösung wird dann aller Baryt, durch H_2SO_4, genau ausgefällt, die eine Hälfte der Lösung mit Baryt neutralisirt und dann die andere Hälfte der Lösung hinzugefügt. Es krystallisirt nun zunächst das saure Baryumsalz der p-Säure fast vollständig aus. Gelöst bleibt das saure Salz der m-Säure (RUDNEW).

a. ***m-Säure (o-Säure?)*** $C_9H_8SO_5 + 3H_2O$ (RUDNEW). Kleine, prismatische Krystalle. Das Krystallwasser entweicht zum gröfsten Theile über Schwefelsäure. Zersetzt sich schon bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in m-Oxybenzoësäure über. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wurden nur Aldehyd und Essigsäure erhalten. — $Ca.C_9H_6SO_5 + 1^1/_2 H_2O$. Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$. Warzen. 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 4,54 Thle. trockenes Salz. — $Ba.C_9H_6SO_5 + 1^1/_2 H_2O$. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 41,07 Thle. trockenes Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_9H_6SO_5$.

Der Analogie nach sollte bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Zimmtsäure, aufser der p-Sulfonsäure, eine o-Sulfonsäure entstehen. RUDNEW bezeichnet die zweite Säure als ***Meta-Säure,*** weil sie beim Schmelzen mit Kali in m-Oxybenzoësäure übergeht. Dieser Versuch ist nicht beweisend, da bei Schmelzungen von Sulfonsäuren mit Kali häufig molekulare Umlagerungen eintreten. Die vorliegende Säure könnte also wohl eine o-Säure sein. Das Verhalten der Säure gegen Chromsäuregemisch spricht durchaus zu Gunsten dieser Voraussetzung.

Die wahre ***m-Sulfozimmtsäure*** entsteht bei 8—9stündigem Kochen, am Kühler, von (6 Thln.) m-benzaldehydsulfonsaurem Natrium mit (3 Thln.) entwässertem Natriumacetat und (10 Thln.) Essigsäureanhydrid (KAFKA, *B.* 24, 796). — $Ba(C_9H_7SO_5)_2$ Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

b. ***p-Sulfozimmtsäure*** $C_9H_8SO_5 + 5H_2O$. Grofse, monokline Prismen. Luftbeständig. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. Aetherificirt sich leicht. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in p-Oxybenzoësäure über. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Sulfobenzoësäure oxydirt. — $K_2.C_9H_6SO_5 + {}^1/_2 H_2O$. Warzen (aus Alkohol) (R.). — $Ca.C_9H_6SO_5 + {}^1/_2 H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 1,20 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.C_9H_6SO_5 + H_2O$. Krystallrinden. 1000 Thle. Wasser von 18° lösen 3,95 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu(C_9H_7SO_5)_2 + 6H_2O$. Lange, grünliche Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{10}N_2SO_3 = NH_2.SO_2.C_6H_4.C_2H_2.CO.NH_2$. *D.* Aus dem Chlorid und NH_3 (PALMER, *Am.* 4, 163). — Nadelbüschel (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Sulfamidbenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$.

Sulfamidzimmtsäure $C_9H_9NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Sulfozimmtsäureamid mit Natronlauge (PALMER). — Lange Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,058 Thle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Sulfamidbenzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln; nicht sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dicke Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

c. ***Isozimmtsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ CO_2H.C.H \end{matrix}$ (?). *V.* In den Cocablättern und im Storax (LIEBERMANN, *B.* 23, 141). — *D.* Wird von der Zimmtsäure getrennt durch Ligroïn (welches die meiste Zimmtsäure ungelöst lässt) und durch Darstellung des Kalksalzes. Das zimmtsaure Salz ist in Wasser viel weniger löslich (L.). — Fällt, aus den Salzen, zunächst ölig aus. Monokline (FOCK, *B.* 23, 147) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57°. Die aus Ligroïn abgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 45—47°. Siedep.: 265°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *B.* 23, 516; BADER, *Ph. Ch.* 6, 315. Geht, beim Sieden, in Zimmtsäure über, gleichzeitig entsteht Styrol. Die Umwandlung in Zimmtsäure erfolgt auch bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser auf 260° oder mit Jod. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn u. s. w. Verbindet sich mit Salzsäure zu Phenyl-β-Chlorpropionsäure. Brom erzeugt Phenyl-$\alpha\beta$-Dibrompropionsäure. Natriumamalgam reducirt zu Hydrozimmtsäure. $KMnO_4$ erzeugt anfangs Benzaldehyd. Wandelt sich, beim Aufbewahren, theilweise in Allozimmtsäure um. — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 3H_2O$. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 8 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (L., *B.* 23, 515). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Anilinsalz $C_6H_7N.2C_7H_8O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 83° (LIEBERMANN, *B.* 23, 2515).
Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_9H_7O_2.CH_3$. Oel (LIEBERMANN, *B.* 23, 513).

d. ***Allozimmtsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ CO_2H.C.H \end{matrix}$. *V.* In den Cocablättern (LIEBERMANN, *B.* 23, 2511). Zur Reinigung stellt man (durch Lösen von 10 Thln. Säure in Ligroïn oder 15 Thln. Benzol + 7 Thln. Anilin) das Anilinsalz dar (LIEBERMANN, *B.* 24, 1102; 27, 2038). — *B.* Beim Kochen von Phenylpropiolsäurehydrobromid mit (2 Thln.) Zinkfeile und

(10 Thln.) Alkohol (LIEBERMANN, SCHOLZ, *B.* 25, 950). Entsteht in kleiner Menge, neben viel Zimmtsäure, beim Erhitzen von Benzalmalonsäure auf 195° (LIEBERMANN, *B.* 26, 1572). — Monokline (FOCK, *B.* 23, 2511; 24, 1105; 27, 2048) Tafeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *B.* 24, 1106. Mol.-Verbrennungswärme = 1047,6 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 418). Verhält sich ganz wie Isozimmtsäure, ist aber in kaltem Ligroïn schwerer löslich. Beim Stehen mit Phenol (+ Vitriolöl und Eisessig) entstehen Oxydiphenylpropionsäure $C_{15}H_{14}O_3$ und Phenylhydrocumarin $C_{15}H_{12}O_2$. Wird, in Benzol gelöst, durch Anilin gefällt (Unterschied von Hydrozimmtsäure). — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt bei 90°. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 9,5 Thln. Wasser (L., *B.* 24, 1104). — Ag.Ā. Niederschlag. — **Saures allozimmtsaures Anilin** $C_6H_7N.2C_9H_8O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Ligroïn. — **Saures allozimmtsaures p-Toluidin** $C_7H_9N.2C_9H_8O_2$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 79—80°.

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_9H_7O)_2O$. *B.* Man kocht 5 Thle. Allozimmtsäure 10 Minuten lang mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid und verjagt dann das überschüssige Essigsäureanhydrid bei höchstens 100° (LIEBERMANN, *B.* 27, 2045). — Oel. Geht, beim Erhitzen, in Zimmtsäureanhydrid über.

4. ***2-Aethenylphenmethylsäure (1), o-Vinylbenzoësäure*** $CH_2:CH.C_6H_4.CO_2H$.

2²-Chlor-o-Vinylbenzoësäure $C_9H_7ClO_2 = CHCl:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Monochlor-o-Vinylbenzoylcarbonsäure, gelöst in Eisessig, mit überschüssiger CrO_3 (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2761). — Blätter und Schuppen (aus verd. Essigsäure). Schmelzpunkt: 151—152°. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

2¹,2²(?)-Dichlorvinylbenzoësäure $C_9H_6Cl_2O_2 = C_2HCl_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Phenylentrichloräthylenketon in Natronlauge (ZINCKE, FRÖHLICH, *B.* 20, 2895). $C_6H_4\left\langle{CO \atop CHCl}\right\rangle CCl_2 + H_2O = C_9H_6Cl_2O_2 + HCl$. Bei der Oxydation von o-Dichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure $C_{10}H_6Cl_4O_2$, von o-Trichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure $C_{10}H_5Cl_5O_2$ oder von o-Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3556). — Lange, feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 120—121°. Wird von Natriumamalgam in o-Aethylbenzoësäure übergeführt.

Methylester $C_{10}H_8Cl_2O_2 = C_9H_5Cl_2O_2.CH_3$. Dicke Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt: 47° (Z., FR.).

2¹,2²,2²-Trichlorvinylbenzoësäure $C_9H_5Cl_3O_2 = CCl_2:CCl.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylendichloracetylenketonchlorid mit schwacher, alkoholhaltiger Natronlauge (ZINCKE, FRÖHLICH, *B.* 20, 2055). $C_6H_4\left\langle{CO \atop CCl_2}\right\rangle CCl_2 + H_2O = C_9H_5Cl_3O_2 + HCl$. Tetrachlordiketohydronaphtalin $C_6H_4\left\langle{CO.CO \atop CCl_2.CCl_2}\right.$ löst sich in Natronlauge unter Bildung von Dichlordiketooxyhydrindocarbonsäure und Trichlorvinylbenzoylcarbonsäure $CCl_2:CCl.C_6H_4.CO.CO_2H$. Letztere Säure wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu Trichlorvinylbenzoësäure oxydirt (ZINCKE, *B.* 21, 499; ZINCKE, ARNST, *A.* 267, 337). — Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 163° (Z., F.); 160° (KÖNIG, *A.* 275, 347). Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Natriumamalgam in o-Aethylbenzoësäure umgewandelt.

Methylester $C_{10}H_7Cl_3O_2 = C_9H_4Cl_3O_2.CH_3$. Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 68° (Z., FR.).

Heptachlor-o-Vinylbenzoësäure $C_9HCl_7O_2 = CCl_2:CCl.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Man übergiefst Perchlor-α-Hydrindon C_9Cl_8O mit Natronlauge (von 10%) und etwas Alkohol (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 269). — Glänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzpunkt: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Methylester $C_{10}H_3Cl_7O_2 = C_9Cl_7O_2.CH_3$. Schmelzp.: 77—78° (ZINCKE, GÜNTHER).

2¹,2²-Dichlor-2²-Bromvinylbenzoësäure $C_9H_5Cl_2BrO_2 = CClBr:CCl.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylendichloracetylenketonbromid $C_6H_4\left\langle{CO \atop CClBr}\right\rangle CClBr$ mit schwacher, alkoholhaltiger Natronlauge (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2056). — Nadeln. Schmelzpunkt: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Natriumamalgam in o-Aethylbenzoësäure umgewandelt.

Methylester $C_{10}H_7Cl_2BrO_2 = C_9H_4Cl_2BrO_2.CH_3$. Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 82° (Z., FR.).

2¹,2²,2²-Tribromvinylbenzoësäure $C_9H_5Br_3O_2 = C_2Br_3.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen einer koncentrirten, alkoholischen Lösung von Tetrabromhydrindon in über-

schüssige Natronlauge (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 144). $C_6H_4\langle{CO \atop CBr_2}\rangle CBr_2 + H_2O = C_9H_5Br_3O_2 + HBr$. — Rautenförmige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—198°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

5. ***3-Aethenylphenmethylsäure, m-Styrylcarbonsäure*** $CH_2:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminostyrol u. s. w. (KOMPPA, *B.* 26 [2] 677). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 95°.

2. Säuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***Phen-1¹-Butenylsäure, βγ-Phenylcrotonsäure (β-Benzalpropionsäure)*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat (PERKIN, *J.* 1877, 790). $C_7H_6O + C_4H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2$. Bei der Destillation von *Vic*-Phenyltrimethylen-2,2,3-Dicarbonsäure $C_{12}H_{10}O_6$ im Vakuum (BUCHNER, DESSAUER, *B.* 25, 1155). — *D.* Man erhitzt ein Gemisch von 94 g Benzaldehyd, 160 g Natriumsuccinat und 102 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 108—110°, löst dann die Masse in siedendem Wasser, verjagt den Benzaldehyd durch Wasserdampf, filtrirt heifs, versetzt das Filtrat mit HCl und verdunstet im Wasserbade. Der Rückstand wird mit heifsem Wasser behandelt, die filtrirte Lösung mit HCl stark angesäuert und mit Aether geschüttelt, welcher Phenylcrotonsäure und Phenylparakonsäure aufnimmt. Diese beiden Säuren werden durch CS_2 getrennt, in welchem sich nur Phenylcrotonsäure löst (JAYNE, *A.* 216, 100; LEONI, *A.* 256, 64). Die Phenylparakonsäure zerfällt, bei der Destillation, zum gröfsten Theile in CO_2 und Phenylcrotonsäure (J., *A.* 216, 113). Man behandelt das Destillat mit Soda, reinigt es durch Schütteln mit Aether und fällt dann die Sodalösung durch HCl. Die gefällte Säure wird aus CS_2 umkrystallisirt (H. ERDMANN, *A.* 227, 258). — Lange, dünne Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 86°. Destillirt fast unzersetzt bei 302°. Zerfällt aber beim Sieden, für sich, in Wasser und α-Naphtol. Mol.-Verbrennungswärme = 1196 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 418). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, leicht in CS_2, sehr leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit HBr zu Phenyl-1²-Brombuttersäure. Bei längerem Kochen mit Natronlauge (von 10%) entstehen Phen-1²-Butenylsäure und Phenyl-1²-Oxybuttersäure. Wandelt sich, bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O), in das isomere Anhydrid der Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$ um, während bei längerem Kochen die Säure $C_{20}H_{20}O_4$ entsteht. Liefert, mit koncentrirter Salpetersäure, Phenylnitroäthylen $C_6H_5.CH:CH(NO_2)$. Wird von $KMnO_4$ zu Phenyldioxybuttersäure oxydirt.

Salze: JAYNE. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Verdampfen der Lösung gummiartig ab, krystallisirt aber bei freiwilligem Verdunsten in langen Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Trocknen bei 100°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$ (P.).

p-Chlorphenylcrotonsäure $C_{10}H_9ClO_2 = C_6H_4Cl.C_3H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von p-Chlorphenylparakonsäure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 65). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 108—109°. Liefert, beim Kochen, 7-Chlor-1-Naphtol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen.

Dichlorphenylcrotonsäure $C_{10}H_8Cl_2O_2 = C_6H_3Cl_2.C_3H_4.CO_2H$. — a. 3,4-Dichlorphenylcrotonsäure. *B.* Beim Erhitzen der 3,4-Dichlorphenylparakonsäure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 78). — Nädelchen. Schmelzp.: 63—64°. Liefert, bei der Destillation, 7,8- und 6,7-Dichlor-1-Naphtol.

b. 2,4-Dichlorphenylcrotonsäure. *B.* Beim Erhitzen der 2,4-Dichlorphenylparakonsäure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 77). — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 120 bis 121°. Liefert, bei der Destillation, 5,7-Dichlor-α-Naphtol.

c. 2,5-Dichlorphenylcrotonsäure. *B.* Beim Erhitzen von 2,5-Dichlorphenylparakonsäure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 77). — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 148—149°. Liefert, beim Sieden, 5,8-Dichlor-α-Naphtol.

Phenyl-α-Aminocrotonsäure $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Das Baryumsalz entsteht bei 10stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) Styrylhydantoïnäthyläther mit einer koncentrirten Lösung von (6 g) Barythydrat (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 689). $C_6H_5.CH:CH.CH\langle{CO.N.C_2H_5 \atop NH.CO}\rangle + 2H_2O = C_{10}H_{11}NO_2 + CO_2 + C_2H_5.NH_2$. Man zersetzt das Baryumsalz durch CO_2. — Pulver (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240—250°. Sublimirbar. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Phenyl-α-Anilinocrotonsäure $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus dem Nitril der Phenyl-α-Oxycrotonsäure und Anilin (PEINE, *B.* 17, 2116). — Feine, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 154°.

Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, etwas schwerer in Benzol. Löslich in Alkalien und Säuren. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°).

Amid $C_{16}H_{16}N_2O = C_{16}H_{14}NO.NH_2$. *B.* Beim Auflösen des Nitrils in Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (PEINE, *B.* 17, 2116). — Dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Nitril $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Bei kurzem Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Nitrils der Phenyl-α-Oxycrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CN$ mit Anilin (PEINE, *B.* 17, 2115). Man versetzt 35 g HCN (von 90 %) mit 30 g Zimmtsäureanilid bei 0° (JUNGMANN, *B.* 25, 2052). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130 bis 131°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenyl-p-Anisidinocrotonsäure-Nitril $C_{17}H_{16}N_2O = C_6H_5.CH:CH.CH(NH.C_6H_4.OCH_3)CN$. *B.* Beim Stehen von Anhydrozimmtaldehyd-p-Anisidin $C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.OCH_3$ mit konc. HCN (ROHDE, *B.* 25, 2057). — Blättchen. Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Alkohol und Benzol.

m-Nitrophenyl-p-Anisidinocrotonsäure-Nitril $C_{17}H_{15}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH(NH.C_6H_4.OCH_3).CN$. *B.* Aus Anhydro-m-Nitrozimmtaldehyd-p-Anisidin und konc. HCN (ROHDE, *B.* 25, 2057). — Blättchen. Schmelzp.: 106°.

Polyphenylcrotonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ (?). *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid der Phenyloxybuttersäure, bei 12stündigem Kochen von 10 g Phenylcrotonsäure mit 40 ccm Wasser und 20 ccm Vitriolöl (H. ERDMANN, *A.* 227, 258). $2C_{10}H_{10}O_2 = C_{20}H_{20}O_4$. Entsteht, neben dem Anhydrid der Phenyloxybuttersäure, beim Kochen von Phenylparakonsäure $C_{11}H_{10}O_4$ (ERDMANN, *A.* 228, 177), oder Phenylitakonsäure (FITTIG, LEONI, *A.* 256, 74) $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ mit verdünnter H_2SO_4. — Kleine Nadeln (aus verdünntem Aceton). Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in Wasser, CS_2 und Aether, leicht in Alkohol. Nimmt kein Brom auf. — Das Calciumsalz ist amorph, leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{20}H_{19}O_4$. Gelblicher Niederschlag, mäfsig löslich in heifsem Wasser.

2. ***Phen-1²-Butenylsäure (αβ-Phenylcrotonsäure)*** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, bei 12stündigem Kochen von (1 Mol.) Phen-1¹-Butenylsäure mit (10 Mol.) Natronlauge von (10 %) (FITTIG, LUIB, *A.* 283, 302). Man säuert an, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die Aetherlösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um, wodurch die meiste Phen-1¹-Butenylsäure entfernt wird. Die Mutterlauge wird zum Trocknen verdunstet und der Rückstand mit CS_2 behandelt, welcher Phenyloxybuttersäure hinterlässt. Man verdunstet den CS_2 und bindet die rückständigen Säuren an Baryt. Beim Umkrystallisiren scheidet sich zunächst das Salz der 1¹-Säure aus. — Grofse, glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 65°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln (aus starken Lösungen). Scheidet sich, aus heifser Lösung, in schleimigen Fäden ab. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schleimige Fäden (aus heifser Lösung); feine Tafeln (aus kalter Lösung).

3. ***1¹-Propenylphen-1¹-Methylsäure, Methylatropasäure*** $CH_3.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 50stündigem Erhitzen auf 110° von 52 g α-toluylsaurem Natrium mit 20 g Paraldehyd und 100 g Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, *G.* 15, 514). Man kocht das Produkt mit Wasser, lässt erkalten und filtrirt. Das Ungelöste wird mit Soda behandelt, die filtrirte Sodalösung mit Aether ausgeschüttelt und dann mit HCl gefällt. — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Wenig löslich in kaltem Wasser.

4. ***Phen-1²-Methopropenylsäure, Phenylmethakrylsäure (Phenylcrotonsäure, α-Methylzimmtsäure, α-Benzalpropionsäure)*** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat oder Natriumacetat auf 150° (PERKIN, *J.* 1877, 789). Aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumpropionat bei 100° (SLOCUM, *A.* 227, 57). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und isobernsteinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid in der Kälte oder von Benzaldehyd, Natriumpropionat und Eisessig bei 200° (STUART, *Soc.* 43, 404). $C_7H_6O + C_4H_4O_4.Na_2 = C_{10}H_9O_2.Na + NaH.CO_3$. Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds durch Ag_2O (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 527). Entsteht, neben Benzylpropionsäurebenzylester, bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 314). $2C_2H_5.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na_2 = C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2Na + C_7H_8 + C_2H_5.CO_2Na + H_2$. — *D.* Man erhitzt 1 Mol. Benzylidenchlorid mit 4 Mol. Natriumpropionat 8—10 Stunden lang auf 150°, destillirt das Produkt mit Wasser (um freie Propionsäure zu entfernen), übersättigt den Rückstand mit Soda und filtrirt. Das

Filtrat wird mit HCl neutralisirt, mit $BaCl_2$ gefällt, der Niederschlag durch Säure zerlegt und die freie Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (H. ERDMANN, *A.* 227, 248). — Diamantglänzende, lange Nadeln (aus 1 Vol. $CHCl_3$ + 1 Vol. Ligroïn). Kurze, monokline (?) Prismen (aus wässerigem Alkohol). Krystallisirt (aus Ligroïn) in Nadeln, die bei 74° schmelzen, und in warzenförmig vereinigten, monoklinen Täfelchen, die bei 81 — 82° schmelzen (RAIKOW, *B.* 20, 3397). Durch wiederholtes Umkrystallisiren gehen die Täfelchen vollständig in die bei 74° schmelzenden Nadeln über; das Umgekehrte gelingt aber nicht. Wenn bei der Darstellung der Säure auf 130° erhitzt wurde, so entstehen beide Modifikationen in gleicher Menge; bei 175° werden aber nur die bei 74° schmelzenden Nadeln gebildet. Siedep.: 288° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 189). Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom zu $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp.: 135°). Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2 und Methronol $C_{18}H_{20}$. N_2O_3 erzeugt bei —18° 1²-Phenylnitropropylen $C_6H_5.CH:C(CH_3)NO_2$. — $Ba.\bar{A}_2$ + $2^1/_2H_2O$ (H., C.). Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (P.). Bei langsamem Krystallisiren scheiden sich kleine Nadeln eines Salzes mit $4H_2O$ aus (STUART). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln oder Prismen (aus heifsem Wasser). 100 Thle. kochendes Wasser lösen 0,374 Thle. Salz (C., B.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_9O_2.CH_3$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 39°; Siedep.: 254° (EDELEANO, *B.* 20, 620).

Amid $C_{10}H_{11}NO = C_{10}H_9O.NH_2$. Prismatische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128° (EDELEANO, *B.* 20, 619). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

m-Chlorphenylmethakrylsäure $C_{10}H_9ClO_2$. a. 3-Chlorphenylmethakrylsäure $C_6H_4Cl.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B* Bei 2tägigem Erhitzen auf 150—170° von (25 g) m-Chlorbenzaldehyd mit (46,4 g) Propionsäureanhydrid und (17,1 g) Natriumpropionat (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1895). — Dicke Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. — $Ba.(C_{10}H_8ClO_2)_2$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

b. *α*-Methyl-*β*-Chlorzimmtsäure $C_6H_5.CCl:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht, bei allmählichem Eintragen von 25 g PCl_5 in ein eiskaltes Gemisch aus 10 g Methylbenzoylessigester $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ und 50 g $POCl_3$ (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 157). Man lässt eine Stunde lang stehen, erwärmt dann kurze Zeit und fällt hierauf mit Eis. Der ausgeschiedene Ester wird durch Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung, durch Soda, von freier Methylchlorzimmtsäure befreit und dann destillirt. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Kann in kleinen Mengen unzersetzt destillirt werden. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

α-Methyl-β-Bromzimmtsäure $C_{10}H_9BrO_2 = C_6H_5.CBr:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim schwachen Erwärmen von Phenyldibromisobuttersäure $C_6H_5.CBrH.CBr(CH_3).CO_2H$ mit alkoholischer Kalilauge (KÖRNER, *B.* 21, 276). — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 124°.

Nitrophenylmethakrylsäure $C_{10}H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_3H_4.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *B.* Der Methylester entsteht, neben dem Methylester der p-Nitrosäure, beim allmählichen Eintragen von je 5 g Phenylmethakrylsäuremethylester in 25 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (EDELEANO, *B.* 20, 620). Man giefst das Gemisch in Eiswasser und löst den Niederschlag in 33,3 g heifsem Alkohol (von 90 %). Beim Erkalten krystallisirt der Methylester der p-Nitrosäure aus. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand mit heifsem Ligroïn ausgezogen. Man verdampft die Ligroïnlösung, übergiefst den Rückstand (1 Thl.) mit 4 Thln. H_2O, hierauf sehr vorsichtig, mit 7 Thln. Vitriolöl und dann mit 1 Thl. Eisessig. Man erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und fällt schliefslich mit Wasser. — Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt.

b. m-Nitrosäure. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1900). — Pulver. Schmelzp.: 197,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn.

c. p-Nitrosäure. *B.* Siehe die o-Nitrosäure (ENDELANO, *B.* 20, 620). Man übergiefst 1 Thl. des Methylesters mit 3 Thln. H_2O, fügt 9 Thle. Vitriolöl hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit Ag_2O (BIEHRINGER, *Privatmitth.*). — Rhomben (aus Eisessig). Schmelzp.: 208°. Sehr wenig oder gar nicht löslich in kalten Lösungsmitteln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig. Wird von $KMnO_4$ zu p-Nitrobenzoëzäure oxydirt. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Methylester $C_{11}H_{11}NO_4 = C_{10}H_8NO_4.CH_3$. Rechteckige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (ED.).

m-Aminophenylmethakrylsäure $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_4(NH_2).C_3H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von m-Nitrophenylmethakrylsäure mit $FeSO_4 + NH_3$ (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1900). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das **Benzoylderivat** schmilzt bei 190—191° (M., R.).

α-Benzal-β-Cyanpropionsäureamid $C_{11}H_{10}N_2O$ s. Benzalbernsteinsäure $C_{11}H_{10}O_4$.

5. ***2¹-Aethenylphenmethysäure (1) (o-Propenylbenzoësäure)*** $CH_3.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$. **Methylisocarbostyril** $C_{10}H_9NO = C_6H_4\langle{CH.C.CH_3 \atop CO.NH}$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) 3-Methylisocumarin $C_6H_4\langle{CH.C.CH_3 \atop CO.O}$ mit (10 Thln.) alkoholischem NH_3 (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 3569). Beim Kochen von 4-Cyan-3-Methylisocarbostyril mit Schwefelsäure (G., N., *B.* 25, 3569). $C_6H_4\langle{C(CN).C.CH_3 \atop CO — NH} + 2H_2O = C_{10}H_9NO + CO_2$. — Rechtwinklige Säulen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 211°. Beim Kochen mit $POCl_3$ entsteht 3-Methyl-1-Chlorisochinolin. Beim Glühen mit Zinkstaub resultirt 3-Methylisochinolin.

2,3-Dimethylisocarbostyril $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{CH:C.CH_3 \atop CO.N.CH_3}$. Bei einstündigem, gelindem Kochen von 5 g 2,3-Dimethyl-4-Cyanisocarbostyril $C_6H_4\langle{C(CN).C.CH_3 \atop CO \quad N.CH_3}$ mit 25 ccm Wasser und 50 ccm Vitriolöl (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 3568). — Glasglänzende Täfelchen und Säulen (aus Wasser). Scmelzp.: 103°. HCl spaltet bei 230° in 3-Methylisocumarin und Methylamin.

6. ***Methylphenpropenylsäure (2), o-Methylzimmtsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 145—150° von (5 Thln.) o-Toluylaldehyd mit (12 Thln.) Essigsäureanhydrid und (6 Thln.) geschmolzenem Natriumacetat (KRÖBER, *B.* 23, 1029). Man trägt 10 g o-Tolylaldehyd, unter guter Kühlung, in ein Gemisch aus 2 g Natrium und überschüssigem Essigäther ein, fügt nach einiger Zeit für je 1 Atom Natrium 1 Mol. Eisessig hinzu und verdünnt sofort mit Wasser. Den gebildeten Aethylester nimmt man mit Aether auf (YOUNG, *B.* 25, 2103). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 169°.

Der **Aethylester** siedet bei 250—275° (YOUNG).

Nitril. *B.* Bei der Destillation von α-Cyan-o-Methylzimmtsäure (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 487). — Schmelzp.: 169°.

α-Cyan-o-Methylzimmtsäure (**Methylphen-2-Propenylsäure-2²-Methylnitril**) $C_{11}H_9NO_2 = CH_3.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluylaldehyd mit Cyanessigsäure auf 200° (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 484). — Schmelzp.: 202°. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und o-Methylzimmtsäurenitril.

Methylester $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{11}H_8NO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 89—90° (F.).

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_2 = C_{11}H_8NO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 60° (F.).

7. ***Methylphenpropenylsäure (3), m-Methylzimmtsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem, gelindem Sieden von 4 Thln. m-Toluylaldehyd mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (BORNEMANN, *B.* 17, 1474; MÜLLER, *B.* 20, 1213). Man gielst das Produkt in schwefelsäurehaltiges Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Kalilauge gekocht und die alkalische Lösung durch H_2SO_4 gefällt. Die freie Säure wird an Kalk gebunden. — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1899). Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. In der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes bewirkt Eisenchlorid eine eigelbe, in Wasser unlösliche Fällung. Wird von $KMnO_4$ zu m-Toluylaldehyd und m-Toluylsäure oxydirt. — Ag.Ā. Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und fällt beim Erkalten, als Krystallpulver aus.

Nitril $C_{10}H_9N = CH_3.C_6H_4.CH:CH.CN$. *B.* Durch Destillation von α-Cyan-m-Methylzimmtsäure (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 478). — Flüssig. Siedep.: 170° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,03 bei 0°.

α-Cyan-m-Methylzimmtsäure $C_{11}H_9NO_2 = CH_3.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit m-Toluylaldehyd auf 150° (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 473). — Schmelzp.: 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und m-Methylzimmtsäurenitril.

Methylester $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{11}H_8NO_2.CH_3$. Schmelzp.: 95° (F.).

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_2 = C_{11}H_8NO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 85° (F.).

8. ***Methylphenpropenylsäure (4), p-Methylzimmtsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (KRÖBER, *B.* 23, 1033). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 197° (K.), 195,5° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1897). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Nitril $C_{10}H_9N = CH_3.C_6H_4.C_2H_2.CN$. Schmelzp.: 79—80° (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 483.

α-Cyan-p-Methyzimmtlsäure $C_{11}H_9NO_2 = CH_3.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Wie bei α-Cyan-o-Methylzimmtsäure (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 480). — Schmelzp.: 214°.

Methylester $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{11}H_8NO_2.CH_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 110—112° (F.).

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_2 = C_{11}H_8NO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 94° (F.).

9. ***2[1]-Methoäthenylphenmethylsäure (1), o-Propenylbenzoësäure*** $CH_2:C(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 250—260° von o-Oxyisopropylbenzoësäure-anhydrid mit KCN (KOTHE, *A.* 248, 64). $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O + KCN = C_{10}H_9O_2.K + HCN$. Man löst das Produkt in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade und schüttelt mit Aether aus. — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 60—61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ag.C_{10}H_9O_2$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

10. ***3[1]-Methoäthenylphenmethylsäure (1), m-Propenylbenzoësäure*** $CH_3.C(CH_2).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben m-Oxyisopropylbenzoësäure, bei der Oxydation von m-Isocymol durch kalte Chamäleonlösung (WALLACH, *A.* 275, 160). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 99°.

11. ***4[1]-Methoäthenylphenmethylsäure (1), p-Propenylbenzoësäure*** $CH_2:C(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von p-Oxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$ mit verdünnter Salzsäure (2 Thle. H_2O, 1 Thl. rauchende Salzsäure) (R. MEYER, ROSICKI, *A.* 219, 270). — Atlasglänzende Blättchen (aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser). Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Natriumamalgam in Cuminsäure übergeführt. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf, dabei eine Säure $C_{10}H_9BrO_2$ (?) bildend. — $NH_4.\bar{A}$. Grofse, durchsichtige Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Amorpher, hellblauer Niederschlag. Unlöslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_9O_2.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Oxypropylbenzoësäure in Holzgeist (MEYER, ROSICKI, *A.* 219, 275). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 53°; Siedep.: 254° (kor.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Vielleicht ist mit obiger Säure die **Allylphenylameisensäure** $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$ identisch, welche CZUMPELIK (*B.* 3, 480) durch Erhitzen der Brompropylphenylameisensäure $C_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cuminsäure in der Hitze) erhielt. Ihr Baryumsalz war $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + H_2O$.

2,5-Dibrompropenylbenzoësäure $C_{10}H_8Br_2O_2 = C_3H_5.C_6H_2Br_2CO_2H$. *B.* Bei 3 bis 4stündigem Kochen von Oxypropyl-2,5-Dibrombenzoësäure mit einem Gemisch aus 1 Thl. rauch. HCl und 2 Thln. H_2O (FILETI, BONISCONTRO, *G.* 21 [2] 396). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, mäfsig in Ligroïn. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen, wenig löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln.

Amid $C_{10}H_9Br_2NO = C_{10}H_7Br_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 201—203° (F., B.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aether.

m-Nitropropenylbenzoësäure $C_{10}H_9NO_4 = CH_2:C(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von m-Nitrooxypropylbenzoësäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NO_2).CO_2H$ mit HCl (spec. Gew. = 1,10) oder beim Auflösen derselben in Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (WIDMAN, *B.* 15, 2551). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 154—155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Kalk, eine kleine Menge Indol C_8H_7N.

Salze: WIDMAN, *B.* 16, 2569. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 16° in 180 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 235 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2,5-Dibromnitropropenylbenzoësäure $C_{10}H_7Br_2NO_4 = C_3H_5.C_6HBr_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. 2,5-Dibrompropenylbenzoësäure in 20 Thln. Salpetersäure

(spec. Gew. = 1,52) (FILETI, BONISCONTRO, *G.* 21 [2] 398). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 176—177°.

Aminopropenylbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_2:C(CH_3).C_6H_3.(NH_2).CO_2H$.

a. 2-Aminosäure. *B.* Beim Kochen von o-Aminooxypropylbenzoësäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH_2).CO_2H$ mit verdünnter HCl (WIDMAN, *B.* 19, 272). Man verdunstet zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Natriumacetat. — Mussivgoldähnliche Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 122° schmelzendes Acetylderivat.

b. 3-Säure. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 42 g Eisenvitriol in eine heifse, ammoniakalische Lösung von 5 g m-Nitropropenylbenzoësäure. (Von Schwefelammonium oder $SnCl_2$ wird diese Säure nicht angegriffen) (WIDMAN, *B.* 16, 2573). Man fällt die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure. Entsteht auch beim Kochen von m-Aminooxypropylbenzoësäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH_2).CO_2H$ mit Salzsäure (WIDMAN). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn. Liefert, mit salpetriger Säure, Methylcinnolincarbonsäure $C_{10}H_8N_2O_2$. — $C_{10}H_{11}NO_2.HCl$ (über H_2SO_4 getrocknet). Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Acetat $C_{10}H_{11}NO_2.C_2H_4O_2 + xH_2O$. Kurze, glänzende Prismen (aus Aether). Schmilzt, unter Gasentwickelung, bei 160°. Verliert das Krystallwasser rasch beim Liegen an der Luft.

Formylderivat $C_{11}H_{11}NO_3 = C_{10}H_9O_2.NH(CHO)$. *B.* Beim Kochen von Aminopropenylbenzoësäure mit überschüssiger Ameisensäure (WIDMAN, *Cuminreihe*, Upsala [1885] 66). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Aufkochen mit Salzsäure.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_3 = C_{10}H_9O_2.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Aminopropenylbenzoësäure und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 16, 2575). — Platte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210—212°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, das Diacetat $C_{10}H_8O(OC_2H_3O)(NH.C_2H_3O)$. Wandelt sich, beim Kochen mit HCl, in die isomere Methylcumazonsäure (s. Oxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$) um (?).

Propionylderivat $C_{13}H_{15}NO_3 = C_{10}H_9O_2.NH(C_3H_5O)$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183° (WIDMAN, *Cuminreihe*, 69). Leicht löslich in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{17}H_{15}NO_3 = C_{10}H_9O_2.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus Aminopropenylbenzoësäure und Benzoylchlorid (WIDMAN, *Cuminreihe*, 70). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Alkohol.

Methylcinnolincarbonsäure $C_{10}H_8N_2O_2 = OH.CO.C_6H_3\langle{C(CH_3) \atop N:N}\rangle CH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurer 3-Aminopropenylbenzoësäure mit Kaliumnitrit (WIDMAN, *B.* 17, 723). $C_{10}H_{11}NO_2 + HNO_2 = C_{10}H_8N_2O_2 + 2H_2O$. Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, kleine Tafeln oder dicke, rhomboëdrische Krystalle (aus kalten, alkoholischen Lösungen). Schmilzt bei 230° unter theilweiser Zersetzung zu einer dunkel rothvioletten Flüssigkeit. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, schwer in kochendem Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien.

12. ***Isopropenylbenzoësäure.*** *B.* Bei längerem Kochen von p-Propenylbenzoësäure mit koncentrirter Salzsäure. Entsteht auch, neben etwas Propenylbenzoësäure, beim Kochen von p-Oxypropylbenzoësäure mit koncentrirter Salzsäure (MEYER, ROSICKI, *A.* 219, 281). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 255—260°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (Trennung von der Propenylbenzoësäure). Nicht sublimirbar. Nimmt sehr langsam Brom auf. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,586) und Phosphor auf 160°, in Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Kugelige Aggregate von Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Fast amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer, undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Undeutlich krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_9O_2.CH_3$. Schmelzp.: 83°. Nicht unzersetzt destillirbar (M., R.).

13. ***Aethenylphenäthylsäure*** $C_2H_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. **o-Dichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure** $C_{10}H_6Cl_4O_2 = C_2HCl_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer kalten Lösung von 2 g β-Pentachlor-β-Ketolhydronaphtalin in 40 g absol. Alkohol mit 5—6 ccm Kalilauge von 25 %, bis die Lösung bräunlich oder schmutzig-grün wird, giefst

dann sofort verd. HCl hinzu und schüttelt mit Aether aus (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3555). $C_6H_4\langle{}^{CCl_2.CO}_{CHCl.\dot{C}Cl_2} + H_2O = C_{10}H_6Cl_4O_2 + HCl$. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 130—131°. Wird von Kalilauge in Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ umgewandelt. Geht, durch Oxydationsmittel, in Dichlorvinylbenzoësäure über.

Methylester $C_{11}H_8Cl_4O_2 = C_{10}H_5Cl_4O_2.CH_3$. Feine Nädelchen. Schmelzp.: 99—100° (ZINCKE, KEGEL). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Trichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure $C_{10}H_5Cl_5O_2 = C_2Cl_3.C_6H_4.CCl_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Hexachlor-β-Ketohydronaphtalin mit konc. Kalilauge (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3558). $C_6H_4\langle{}^{CCl_2.CO}_{CCl_2.\dot{C}Cl_2} + H_2O = C_{10}H_5Cl_5O_2 + HCl$. —Nadeln oder Tafeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Oxydationsmitteln in Trichlorvinylbenzoësäure umgewandelt.

Methylester $C_{11}H_7Cl_5O_2 = C_{10}H_4Cl_5O_2.CH_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 83—84° (ZINCKE, KEGEL).

14. ***Hydrindoncarbonsäure (o-Hydrindonaphtencarbonsäure)*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Beim raschen Erhitzen von o-Hydrindendicarbonsäure auf 200° (PERKIN, *Soc.* 53, 8; 65, 233). Zur Reinigung löst man die Säure in Baryt, oder man stellt den Methylester dar und reinigt diesen durch Destillation im Vakuum. — *D.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. (2 Atomen) Natrium in 8 Thln. absolutem Alkohol mit 3 Thln. absolutem Aether, dann mit (1 Mol.) Acetessigsäureäthylester und hierauf mit (1 Mol.) $1^1,2^1$-Dibrom-o-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$, gelöst in der fünffachen Menge absoluten Aethers. Man lässt einige Stunden stehen, destillirt dann den Aether ab und kocht den Rückstand 1 Stunde lang mit alkoholischem Kali. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand durch verdünnte H_2SO_4 zerlegt und die freie Säure aus Wasser umkrystallisirt (SCHERKS, *B.* 18, 378). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 130°. Destillirt unzersetzt. Löslich in 120 Thln. kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem. Bei der trockenen Destillation des Baryumsalzes entsteht Inden C_9H_8. Brom wirkt, in der Kälte, substituirend. Beim Erhitzen mit Brom (+ $CHCl_3$) auf 100° entsteht Indencarbonsäure $C_{10}H_8O_2$. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, die Säure $C_9H_6O_5$ und etwas Phtalsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Nadeln (P., A., *Soc.* 65, 234). Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (P.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_9O_2.CH_3$. Zu Tafeln erstarrendes Oel. Siedep.: 170° bei 60 mm (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 234).

Chlorid $C_{10}H_9OCl$. Prismen. Schmelzp.: 35—38°; Siedep.: 180° bei 100 mm (PERKIN, RÉVAY).

Amid $C_{10}H_{11}NO = C_9H_9.CO.NH_2$. Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 178° (P., R.).

Anilid $C_{16}H_{15}NO = C_9H_9.CO.NH.C_6H_5$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 182° (P., R.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetrabromhydrindencarbonsäure $C_{10}H_6Br_4O_2 = C_9H_5Br_4.CO_2H$. Bei 5tägigem Stehen von Hydrindencarbonsäure mit Brom im Exsiccator (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 237). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 248—250°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

3. Säuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***Phen-1¹-Pentenylsäure*** $C_6H_5.CH:CH.C_2H_4.CO_2H$. **Phen-1³, 1⁴-Dibrom-1¹-Pentenylsäure** $C_{11}H_{10}Br_2O_2 = C_6H_5.C_2H_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Cinnamenylakrylsäure, gelöst in Aether + CS_2, mit (1 Mol.) Brom (gelöst in CS_2) bei 0° (FITTIG, PERRIN, *A.* 283, 337). — Krystalle (aus CS_2). Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Ligroïn. Unbeständig.

Aethylcarbostyril $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C_4H_6}_{NH}\rangle CO$ — s. 3-Aethylchinolin.

2. ***Phen-1²-Pentenylsäure, Cinnamenylpropionsäure (Hydrocinnamenylakrylsäure)*** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$ und Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 792), in der Kälte und unter häufigem Neutralisiren des Natrons (FITTIG, HOFFMANN, *A.* 283, 308). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 31° (MAYER, *A.* 268, 51). Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure zu Phen 1³-Brompentylsäure. Wird nicht von Natriumamalgam, aber von HJ in eine Säure $C_{11}H_{14}O_2$ übergeführt (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 122). Wird von $KMnO_4$ zu Phenyldioxy-

valeriansäure oxydirt. Wandelt sich, bei zweitägigem Kochen mit Natronlauge (von 10%), in Phen-1³-Pentenylsäure und Phenyl-1³-Oxyvaleriansäure um. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Lange Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser (F., H.). — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag.

o-Aminocinnamenylpropionsäure $C_{11}H_{13}NO_2 + H_2O = NH_2.C_6H_4.CH:CH.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei 3—4tägigem Behandeln einer Lösung von o-aminocinnamenylakrylsaurem Alkali in (50 Thln.) Wasser mit (5procentigem) Natriumamalgam, wobei die Lösung, durch H_2SO_4, annähernd neutral zu halten ist (DIEHL, EINHORN, *B.* 20, 378). Schmelzp.: 59° Leicht löslich in Lösungsmitteln; scheidet sich aus ihnen meist ölig aus. Die ätherische Lösung fluorescirt grün. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ entsteht Benzaldehyd. Nimmt direkt keinen Wasserstoff auf, wohl aber (2 Atome) Brom, und behandelt man das Bromadditionsprodukt mit Natriumamalgam, so resultirt o-Aminophenylvaleriansäure $C_{11}H_{13}(NH_2)O_2$.

3. ***Phen-1³-Pentenylsäure*** $C_6H_5.C_2H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Phenyl-1³-Oxyvaleriansäure, bei 1—2tägigem Kochen von (1 Mol.) Phen-1²-Pentenylsäure mit (10 Mol.) Natronlauge (von 10%) (FITTIG, HOFFMANN, *A.* 283, 309). Man säuert an, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aetherauszug und kocht den Rückstand mit CS_2, welcher nur die 1³-Phenpentenylsäure löst. Die beigemengte, unveränderte 1²-Phenpentenylsäure entfernt man durch Umkrystallisiren aus Aether. Bei der Destillation von Phenyl-β-Oxyvaleriansäure (F., H.). — Trimetrische (BURWELL, *A.* 283, 310) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Aether, in warmem CS_2, in $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich mit HBr zu Phen-1³-Brompentylsäure. Wird von Natriumamalgam in Phenpentylsäure übergeführt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

1¹,1²,1³-Tribrom-4-Nitrophenpentenylsäure, p-Nitrophenyl-$\gamma\delta$-Dibromäthyl-β-Bromakrylsäure $C_{11}H_8Br_3NO_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CBr:CH.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Nitrophenyltetrabromvaleriansänre $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit Soda (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 360). Bei 1—2stündigem Stehen von p-Nitrophenylbutin-ω-Dicarbonsäure $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$ mit überschüssigem Brom (E., G.). — Seideglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und noch schwerer in Benzol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Silberglänzende Blättchen.

Aethylester $C_{13}H_{12}Br_3NO_4 = C_{11}H_7Br_3NO_4.C_2H_5$. Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 124° (E., G.).

4. ***Phen-1³-Methobutenylsäure α-Methylphenylisocrotonsäure,*** $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Phenylbuten, Methylnaphtol u. A., bei der Destillation von α-Methylphenylparakonsäure $C_6H_5.CH.CH(CO_2H).CH.CH_3$ (mit Brücke —O— CO) (LIEBMANN, *A.* 255, 262). — Grofse, dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 110,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

5. ***Phen-1²-Methobutenylsäure, β-Methylphenylisocrotonsäure*** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Methylnaphtol, etwas Benzaldehyd u. s. w., bei der Destillation von β-Methylphenylparakonsäure $C_6H_5.CH.C(CH_3,CO_2H)CH_2$ (mit Brücke —O—CO) (LIEBMANN, *A.* 255, 270). — Sehr dünne Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und CS_2. — $Ba._2\bar{A}_2$. Feine Nadeln.

6. ***1³-Butenylphenmethylsäure (1¹), Allylphenylessigsäure*** $C_3H_5.CH(C_6H_5).CO_2H$. **Nitril** (Allylbenzylcyanid) $C_{11}H_{11}N = C_3H_5.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Benzylcyanid, festem Natron und Allyljodid bei 150—160° (BUDDEBERG, *B.* 23, 2068). — Oel. Siedep.: 260—270°.

7. ***1¹-Butenylphen-1²-Methylsäure (Phenylangelikasäure, Benzalbuttersäure)*** $C_6H_5.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid bei 120 bis 130° (FITTIG, BIEBER, *A.* 153, 364; GERNET, *Privatmitth.*), unter Zusatz von 3 Mol. Natriumacetat (EDELEANO, *Bl.* [3] 5, 171). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (PERKIN, *J.* 1877, 789) oder bei 60stündigem Erhitzen eines Gemenges von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat auf 100° (SLOCUM, *A.* 227, 53). Erhitzt man höher, so entsteht daneben Zimmtsäure. Der Aethylester entsteht, wenn man zu eiskaltem Buttersäureäthylester, in welchem sich (1 Atom) Natrium in Drahtform befindet, (1 Mol.) Benzaldehyd hinzufliefsen lässt (CLAISEN, *B.* 23, 978). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. 100 Thle. Ligroïn lösen bei 20°

1,57 Thle. (GERNET). Wird von Chromsäuregemisch in Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt. — Mg.$\bar{A}_2$ + H_2O (GERNET). — Ca.$\bar{A}$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.$\bar{A}$.

Chlorid $C_{11}H_{11}O.Cl$. Oelig.

Amid $C_{11}H_{13}NO = C_{11}H_{11}O.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (PERKIN). Leicht löslich in Alkohol, wenig in kochendem Wasser.

Wahrscheinlich ist mit obiger Säure identisch die Phenylangelikasäure, welche, neben Benzylbuttersäurebenzylester, bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylbutyrat entsteht (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 319). Sie schmilzt bei 82°, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

8. ***γ-Methylhydrinden-β-Carbonsäure*** $C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)}_{CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer kochenden, alkalischen Lösung von γ-Methylinden-β-Carbonsäure $C_{11}H_{10}O_2$ mit viel Natriumamalgam (ROSER, *A.* 247, 165). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 80°; Siedep.: 300—330°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Krystallinisches Pulver.

Dibrommethylhydrindencarbonsäure $C_{11}H_{10}Br_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{CBr(CH_3)}_{CH_2}\rangle CBr.CO_2H$. *B.* Aus γ-Methylinden-β-Carbonsäure mit Brom (ROSER, *A.* 247, 161). — Krusten (aus Aether). Schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

Methylester $C_{12}H_{12}Br_2O_2 = C_{11}H_9Br_2O_2.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in Holzgeist.

9. ***Ar-α-Tetrahydronaphtoësäure*** $C_{10}H_{11}.CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 630). — Feine, glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 128°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 400. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Ag.C_{11}H_{11}O_2$. Flockiger Niederschlag.

Amid $C_{11}H_{13}NO = C_{10}H_{11}.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Nitril mit alkoholischem Kali bei 160—170° (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 630). — Atlasglänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 182°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Nitril $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_{11}.CN$. Beim Eintröpfeln einer mit Soda neutralisirten Lösung von Diazo-α-Tetrahydronaphtylaminchlorid [aus 9,2 g α-$C_{10}H_{11}.NH_2$,HCl, 80 g Wasser, 6,5 g Salzsäure (von 38 %) und 3,5 g $NaNO_2$, gelöst in 10 g Wasser, bei 0°] in eine siedende Lösung von 12,5 g Kupfersulfat in 25 g Wasser und 14 g Cyankalium (von 96 %), gelöst in Wasser (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 628). Man destillirt mit Wasserdämpfen über, fängt das Destillat in verd. Natronlauge auf und schüttelt letztere mit Aether aus. Man verjagt den Aether und fraktionnirt den Rückstand. — Oel. Siedep.: 277—279°.

α-Tetrahydronaphtoëthiosäureamid $C_{11}H_{13}NS = C_{10}H_{11}.CS.NH_2$. Bei mehrtägigem Erwärmen auf 30—40° von α-Tetrahydronaphtoësäurenitril mit alkoholischem Schwefelammonium (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 629). Man giefst in Wasser und behandelt das ausgeschiedene Oel mit einer Lösung von Natriumsulfit. — Dunkelgelbes Oel. Zerfällt, beim Erwärmen, in H_2S und Tetrahydronaphtonitril.

10. ***Ac-Tetrahydro-α-Naphtoësäure*** $C_6H_4\langle{}^{CH(CO_2H).CH_2}_{CH_2 \quad\quad CH_2}$ (?). *B.* Durch Reduktion von (7 g) α-Naphtoësäure, gelöst in (80 g) Fuselöl mit (6 g) Natrium (SOWINSKI, *B.* 24, 2358; SCHODER, *A.* 266, 184). Beim Kochen der stabilen α-Dihydronaphtoësäure mit Natriumamalgam (S.). — Trikline (HAUSHOFER, *A.* 266, 185) Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 85° (SCH.) 1 Thl. löst sich in 1052 Thln. kalten Wassers. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die, mit $KMnO_4$ versetzte, Lösung in Soda wird erst nach zwei Minuten entfärbt. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag.

Amid $C_{11}H_{13}NO$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116° (SCHODER).

Dibromtetrahydro-α-Naphtoësäure $C_{11}H_{10}Br_2O_2$. 1. l-Form. *B.* Aus 1 g der labilen α-Dihydronaphtoësäure, gelöst in 25 g CS_2 und 1,5 g Brom, gelöst in 10 ccm CS_2, im Kältegemisch (SCHODER, *A.* 266, 179). — Krystallpulver. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether und CS_2, schwerer in Benzol und Ligroïn. Wird von Zinkstaub und Eisessig in lab. α-Dihydronaphtoësäure zurückverwandelt. Mit alkoholischem Kali entsteht α Naphtoësäure.

2. st-Form. *B.* Aus der stabilen α-Dihydronaphtoësäure, gelöst in CS_2 und Brom, gelöst in CS_2 (SCHODER, *A.* 266, 182). — Krystalle. Schmelzp.: 152°. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht stabile α-Dihydronaphtoësäure. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen α-Naphtoësäure und α-Dihydronaphtoësäure.

11. *β-Tetrahydronaphtoësäure* $C_{10}H_{11}.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von β-Naphtoësäure in Fuselöl mit Natrium oder beim Kochen der stabilen β-Naphtoësäure mit Natriumamalgam (Sowinski, *B.* 24, 2361; Besemfelder, *A.* 266, 198). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 94°. 1 Thl. Säure löst sich bei 14° in 1661 Thln. Wasser (B.). Die Lösung in Soda wird von $KMnO_4$ nicht sofort oxydirt. — Ag.Ā.

Dibromtetrahydronaphtoësäure $C_{11}H_{10}Br_2O_2$. *B.* Aus der stabilen β-Dihydronaphtoësäure, gelöst in $CHCl_3$ und Brom (gelöst in $CHCl_3$) bei 0° (Besemfelder, *A.* 266, 196). — Monokline (Haushofer, *A.* 266, 194) Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzpunkt: 208°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether + Ligroïn. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht β-Naphtoësäure.

4. Säuren $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***Methoäthylphen-4-Propenylsäure, p-Cumenylakrylsäure (Cuminalessigsäure)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 8stündigem Erwärmen auf 150 bis 160° von 1 Thl. Cuminaldehyd mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und ½ Thl. Natriumacetat (Perkin, *Soc.* 31, 388). Widman (*B.* 19, 255) wendet 1 Thl. Cuminaldehyd, 1½ Thle. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat an und krystallisirt die gebildete Säure aus Benzol um. Beim Erhitzen von Cuminalmalonsäure $C_3H_7.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$ auf 160° (Widman, *B.* 22, 2268). — Nadeln. Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und kochendem Eisessig, wenig in kochendem Wasser. Zerfällt bei Siedehitze unter Abgabe von CO_2. Liefert, mit kalter, rauchender Salpetersäure, o-Nitrocumenylakrylsäure, o-Nitro-p-Propylbenzoësäure und p-Nitrozimmtsäure. — Ca.$\bar{A}_2$. Schwer löslich in kochendem Wasser. — Sr.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Wenig löslicher Niederschlag. — Ag.Ā.

Chlorid $C_{12}H_{13}O.Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 25° (Perkin).

Amid $C_{12}H_{13}O.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186° (Perkin).

o-Chlorcumenylakrylsäure $C_{12}H_{13}ClO_2 = (CH_3)_2.CH.C_6H_3Cl.CH:CH.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminocumenylakrylsäure durch Austauschen von NH_2 gegen Cl (Widman, *B.* 23, 3078). — Glänzende Blätter (aus Essigsäure). Schmelzp.: 133—134°.

o-Bromcumenylakrylsäure $C_{12}H_{13}BrO_2 = (CH_3)_2.CH.C_6H_3Br.CH:CH.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminocumenylakrylsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (Widman, *B.* 23, 3076). — Lange, platte Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt gegen 134°. Wird von Jodwasserstoffsäure zu o-Bromcumenylpropionsäure reducirt.

Nitrocumenylakrylsäure $C_{12}H_{13}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *B.* Entsteht, neben p-Nitrozimmtsäure, beim Eintragen von 1 Thl. Cumenylakrylsäure in 20 Thle. eiskalte, rauchende Salpetersäure (Einhorn, Hess, *B.* 17, 2016; Widman, *B.* 17, 2283). Man lässt einige Zeit bei 0° stehen, gießt dann in Wasser und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol, welcher p-Nitrozimmtsäure ungelöst lässt. Man reinigt die Nitrocumenylakrylsäure durch Darstellung des Baryumsalzes. Widman (*B.* 19, 258) verwendet auf 1 Thl. Cumenylakrylsäure 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), fällt mit Eiswasser und kocht den gebildeten Niederschlag wiederholt mit Benzol aus, wobei p-Nitrozimmtsäure ungelöst bleibt. — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156 — 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Giebt mit $KMnO_4$ o-Nitrocuminaldehyd $C_{10}H_{11}(NO_2)O$. — Das Baryumsalz krystallisirt in langen Nadeln.

Der **Methylester** krystallisirt in Nadeln (E., H.). — Der **Aethylester** ist flüssig (Widman).

b. m-Nitrosäure. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 170—175° von 4 Thln. m-Nitrocuminaldehyd mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (Widman, *B.* 19, 413). Man übergießt das Produkt mit Wasser und Alkohol, verdunstet das Gemenge, löst den Rückstand in Kalilauge, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt dann die kalische Lösung durch HCl. — Längliche, schiefwinkelige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141°. Aeußerst löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Benzol, unlöslich in Ligroïn. — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. — Na.Ā + $3H_2O$. Platte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — K.Ā (bei 100°). — Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $5\frac{1}{2}H_2O$. Dünne, vierseitige, seideglänzende Blätter. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1900 Thln. kalten Wassers.

Aethylester $C_{14}H_{17}NO_4 = C_{12}H_{12}NO_4.C_2H_5$. Glänzende, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59° (Widman, *B.* 19, 414). Leicht löslich in Alkohol.

Aminocumenylakrylsäure $C_{12}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C_2H_2.CO_2H$. a. o-Säure. *B.* Beim Eintragen von 7,5 Thln. krystallisirtem Eisenvitriol in eine Lösung von 1 Thl. o-Nitrocumenylakrylsäure in überschüssigem, verdünntem Ammoniak (Widman, *B.* 19,

262). Man erwärmt einige Zeit und fällt dann die filtrirte Lösung mit Essigsäure. — Lange, gelbe, starkglänzende, platte Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark blaugrün. Wird von Natriumamalgam in o-Aminocumenylpropionsäure $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(NH_2).C_2H_4.CO_2H$ übergeführt. Geht beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, in α-Oxycumochinolin (s. u.) über. — $C_{12}H_{15}NO_2.HCl + 3H_2O$. Nadeln. Verliert über H_2SO_4, im Vakuum, ein Molekül Wasser. Schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{14}H_{17}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NH.C_2H_3O).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminocumenylakrylsäure und Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 263). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 220°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anhydrid (**Cumostyril, α-Oxycumochinolin**) $C_{12}H_{13}NO = \frac{CH:CH.C.}{(CH_3)_2.CH.\dot{C}:CH.\ddot{C}.}\frac{CH:CH}{N:\dot{C}.OH}$. *B.* Beim Kochen von o-Aminocumenylakrylsäure mit salzsäurehaltigem Wasser (WIDMAN, *B.* 19, 264). — Feine, lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 168—169°. Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Salzsäure. Wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt. Liefert mit PCl_5 α-Chlorcumochinolin $C_{12}H_{12}ClN$. Bleibt beim Kochen mit einem Gemisch aus Kali, Holzgeist und CH_3J unverändert.

b. **m-Säure.** *B.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 39 g krystallisirtem Eisenvitriol in eine Lösung von 5 g m-Nitrocumenylakrylsäure in 250 g H_2O und überschüssigem Ammoniak (WIDMAN, *B.* 19, 415). Man fällt die filtrirte Lösung mit Essigsäure. Die meiste Aminocumenylakrylsäure fällt hierbei aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether. — Durchsichtige, glänzende, sechseckige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Sehr schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. — $C_{12}H_{15}NO_2.HCl$. Glasglänzende, platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.. — $(C_{12}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen oder platte Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{15}NO_2)_2.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{14}H_{17}NO_3 = C_{12}H_{13}O_2.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Zusammenreiben von 2 Thln. Aminocumenylakrylsäure mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 416). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{16}H_{19}NO_4 = C_{12}H_{13}O_2.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von m-Aminocumenylakrylsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19. 417). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

2. ***1¹-Pentenylphen-1²-Methylsäure, α-Propylzimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(C_3H_7).CO_2H$. **α-Propyl-β-Chlorzimmtsäure** $C_{12}H_{13}ClO_2 = C_6H_5.CCl:C(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht, neben etwas freier Propylchlorzimmtsäure, beim allmählichen Eintragen von 18 g PCl_5 in ein Gemisch aus 10 g Propylbenzoylessigester $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$ und 35 g $POCl_3$ (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 162). — Trikline (HAUSHOFER, *Soc.* 49, 163) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure, schwer in kaltem Ligroïn. — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{17}ClO_2 = C_{12}H_{12}ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 247—249° bei 300 mm (PERKIN, CALMAN).

5. Säuren $C_{13}H_{16}O_2$.

1. ***Methoäthylphen-4²-Methopropenylsäure, Cumenylcrotonsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Cuminaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Ligroïn. — Ag.Ä.

2. ***2-Phenylcyclohexanmethylsäure (1), Phenylhexamethylencarbonsäure*** $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.CH(C_6H_5)\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylhexamethylendicarbonsäure auf 160° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 316). Beim Kochen von Phenylacetylhexamethylencarbonsäureester $C_6H_5.C_5H_9:C(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Kali (K., P.). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 104—105°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt

destilliren. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Holzgeist, $CHCl_3$ und Aether. — Ag.Ā. Niederschlag.

3. ***4-Phenylcyclohexanmethylsäure (1), Hexahydro-p-Phenylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Natrium in die siedende Lösung von 3 g Biphenyl-p-Carbonsäure in 300 g Fuselöl (Rassow, *A.* 282, 147). — Glänzende Blättchen (aus Essigsäure von 50%). Schmelzp.: 202°. Beim Erwärmen mit Chamäleonlösung entsteht Oxyhexahydrophenylbenzoësäure und dann Benzoësäure. Wandelt sich, durch Erhitzen mit rauch. HCl auf 170°, in eine isomere Säure um. — Ag.Ā. Niederschlag.

4. ***Isohexahydro-p-Phenylbenzoësäure.*** *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 175° von 1 Thl. Hexahydro-p-Phenylbenzoësäure mit 6 Thln. rauch. HCl (Rassow, *A.* 282, 150). Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Behandeln von Biphenyl-p-Carbonsäure mit Fuselöl und Natrium (R.). — Glänzende Nädelchen. Schmilzt gegen 113°. Löslich in etwa 1000 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Bei langem Kochen mit $KMnO_4$ entsteht Benzoësäure. Wandelt sich, bei 8stündigem Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, gröfstentheils in Hexahydrophenylbenzoësäure um. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

6. Säuren $C_{14}H_{18}O_2$.

1. ***Methoäthyl-4¹-Butenylphenmethylsäure (4²), Cumenylangelikasäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Cuminaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat (Perkin, *J.* 1877, 791). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

2. ***Urushinsäure.*** *V.* Bildet den Hauptbestandtheil des „Urushi", eines Milchsaftes, welcher durch Einschnitte in den Stamm von Rhus vernicifera (Japan) gewonnen wird und zur Darstellung von Firniss (Lack) dient (Yoshida, *Soc.* 43, 475). Daneben ist im Urushi Gummi (Arabinsäure) enthalten. — *D.* Man behandelt das Urushi mit absolutem Alkohol und verdunstet die filtrirte Lösung. — Zähe Masse. Spec. Gew. = 0,9851 bei 23°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aether und CS_2, weniger leicht in Fuselöl und Ligroïn. Zersetzt sich oberhalb 200°. Wird von CrO_3 (und Schwefelsäure) in Oxyurushinsäure $C_{14}H_{18}O_3$ umgewandelt, die auch beim Eintrocknen des rohen Urushi an der Luft entsteht und ein bräunliches, unlösliches Pulver bildet. Das rasche Eintrocknen (Firnissbildung) des Urushi erfolgt durch die Wirkung eines im Urushi enthaltenen Fermentes (von der Zusammensetzung der Albuminate, nur stickstoffärmer) auf die Urushinsäure, welche dabei, unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, in Oxyurushinsäure übergeht. Chlor und Brom wirken substituirend auf Urushinsäure; ebenso Salpetersäure. Wandelt sich, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in eine isomere Säure um, die bräunlich und fest ist und von Salpetersäure nicht angegriffen wird. — Die Salze der Urushinsäure sind unlöslich in Wasser. — $Pb(C_{14}H_{17}O_2)_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat. Schmilzt bei 110—115°. — $Fe(C_{14}H_{17}O_2)_3 + 9C_{14}H_{18}O_2 + 2H_2O$ und $Fe(C_{14}H_{17}O_2)_3 + 3C_{14}H_{18}O_2$ entstehen durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Eisenchlorid. Es sind tiefschwarze Niederschläge, die bei 105—110° schmelzen.

Hexabromurushinsäure $C_{14}H_{12}Br_6O_2$. *D.* Man versetzt eine Lösung von Urushinsäure in CS_2 mit überschüssigem Brom (Yoshida, *Soc.* 43, 478). — Dunkle, halbflüssige Masse.

Dinitrourushinsäure $C_{14}H_{16}(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Urushinsäure mit HNO_3, in der Kälte (Yoshida). — Hellgelb. Löslich in Benzol, Aether und CS_2. Die Salze lösen sich in Alkohol. — $Fe(C_{14}H_{15}N_2O_6)_3$.

7. Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$.

V. Im Harze von Pinus Abies und überhaupt von „Abietineen" (Maly, *A.* 129, 102; Mach, *M.* 14, 190). Bei der Destillation von Terpentin, für sich oder mit Wasser, geht Terpentinöl über, während Colophonium zurück bleibt. Dies besteht wesentlich aus Abietinsäure (Maly, *J.* 1861, 389). — *D.* Man lässt Colophonium 2 Tage lang mit Alkohol (von 70%) in Berührung, krystallisirt das Ungelöste aus möglichst wenig heifsem Eisessig um, löst die Krystalle hierauf in heifsem Alkohol und setzt wenig Wasser zu (Emmerling, *B.* 12, 1441). Man krystallisirt die Säure aus Holzgeist um (Mach). — Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Colophonium scheidet sich Abietinsäure aus (Flückiger, *J.* 1867, 727). — Das durch Destillation von Fichtenharz gewonnene Harzöl enthält viel Abietinsäure, welche man dem

Oele durch Natronlauge entziehen kann. Durch NaCl wird aus der Lauge abietinsaures Natrium gefällt, dasselbe bei 70—80° getrocknet, mit Aether gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit HCl zerlegt (KELBE, *B.* 13, 888). — Blättchen oder monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 990; GRABER, *M.* 15, 629) (aus Eisessig). Schmelzp.: 153 bis 154° (MACH). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in $CHCl_3$ (+ wenig Essigsäureanhydrid) wird durch wenig Vitriolöl purpurroth, dann blau. Beim Eindampfen mit 3 Vol. konc. HCl + 1 Vol. $FeCl_3$-Lösung tritt Violettfärbung ein. Natriumamalgam erzeugt Hydrabietinsäure. Für die alkoholische Lösung, bei c = 3,2448 ist $[\alpha]_D = 66,66°$ (MACH). Brechungsvermögen (in alkoholischer Lösung) n = 1,3645 (MEAD, KREMERS, *Privatmittheilung*). Liefert, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, einen bei 320—333° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$ (?) (LIEBERMANN, *B.* 17, 1885; 18, 2167). Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Toluol, m-Aethyltoluol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylanthracen (CIAMICIAN, *B.* 11, 269). Bei der Destillation mit $ZnCl_2$ wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen erhalten (Siedep.: 70—250°), in welchen Heptylen nachgewiesen wurde (E.). Wird beim Schmelzen mit Kali kaum angegriffen. Bei der Oxydation durch eine alkalische Chamäleonlösung entsteht eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$. Mit Brom (+ Natronlauge) entsteht die Verbindung $C_{10}H_{10}O_4$. Chromsäure liefert, neben etwas Trimellithsäure, wesentlich Essigsäure (E.). Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert (K.), beim Erhitzen damit auf 160° entsteht aber ein öliges Acetylderivat (?) (E.).

Die Salze sind meist amorph. Sie sind unlöslich in Aether; ist denselben aber Harzöl oder Petroleum beigemengt, so lösen sie sich in Aether (LIVACHE; KELBE).

Salze: MALY, *A.* 129, 96. — $NH_4.C_{19}H_{27}O_2 + C_{19}H_{28}O_2$. *B.* Bei 4stündigem Erwärmen auf 60° von 5 g Abietinsäure mit 10 g $(NH_4)_2CO_3$ und 35 ccm Alkohol (MACH). — Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. — $Na.C_{19}H_{27}O_2$ (?). Sehr kleine Nadeln (aus Alkohol) (KELBE). — $K.C_{19}H_{27}O_2$. *B.* Bei 170stündigem Kochen von 18 g Abietinsäure mit 4,4 g K_2CO_3, 120 ccm absol. Alkohol und 100 ccm Aether (M.). — Lange, seideglänzende Krystalle. — $K.C_{19}H_{27}O_2 + 3C_{19}H_{28}O_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 183° (MACH). — $Mg(C_{19}H_{27}O_2)_2 + 2C_{19}H_{28}O_2$ (?). Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $MgCO_3$ und Fällen der Lösung mit Wasser. — $Mg(C_{19}H_{27}O_2)_2$ (?). *D.* Aus dem Kaliumsalz und $MgCl_2$. — Flockiger Niederschlag, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Pulver. Löst sich nach MALY leicht in Alkohol, nach KELBE sehr schwer. — $Ba(C_{19}H_{27}O_2)_2$ (im Vakuum getrocknet). Niederschlag, erhalten aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$. — $Zn.\bar{A}_2$. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether (?) (MALY). — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag, leicht löslich in CS_2 und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Pulver, leicht löslich in Aether (MALY, *J.* 1861, 30). — Trimethylaminsalz $N(CH_3)_3.C_{19}H_{28}O_2$. Prismen (aus absol. Alkohol) (MACH).

Aethylester. Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (MALY, *Z.* 1866, 33). — Zähe Masse, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Glycerinester. *B.* Bei längerem Stehen einer mit Glycerin versetzten alkoholischen Abietinsäurelösung (MALY). — Krystallinisch. Schmelzp.: 125°. Löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid (?). Das aus Fichten- und Lärchenbäumen u. s. w. freiwillig ausfließende Harz ist, nach dem Trocknen bei 100°, reines Abietinsäureanhydrid(?) (MALY, *A.* 132, 252). — Gelbes, sprödes Harz. Ist bei 100° dickflüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Das **Amid** schmilzt bei 63° (MACH).

Dichlorabietinsäure $C_{19}H_{26}Cl_2O_2$ (?). *D.* Durch Behandeln von Abietinsäure mit trockenem Chlor (MALY, *J.* 1861, 391). — Schmelzp.: 124°.

Bromabietinsäure $C_{19}H_{27}BrO_2$ (?). *D.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung der Säure in CS_2 (EMMERLING, *B.* 12, 1443). — Rothes Pulver. Schmelzp.: 134°. Löslich in CS_2 und in Alkohol.

Abietinsäure und PCl_5. Phosphorchlorid erzeugt kein Säurechlorid, sondern wirkt blos wasserentziehend. Es entsteht ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das von 295° bis über 350° siedet (MALY, *Z.* 1866, 34). Das Produkt ähnelt dem hochsiedenden Harzöl (KELBE, *B.* 13, 888). Der Hauptbestandtheil des Gemenges ist α-Abieten $C_{44}H_{60}$ (?), Siedep.: 295—303°. Stark fluorescirende Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Schwerer als Wasser. Liefert mit Brom die öligen Verbindungen $C_{44}H_{58}Br_2$ und $C_{44}H_{57}Br_3$. — Die höher siedenden Antheile des Einwirkungsproduktes von PCl_5 auf Abietinsäure enthalten β-Abieten $C_{44}H_{58}$ und $C_{44}H_{56}$, $C_{44}H_{54}$, $C_{44}H_{52}$, $C_{44}H_{50}$ (?).

Säure $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 20 g $KMnO_4$, gelöst in 1 l Wasser, in die Lösung von 20 g Abietinsäure in 1 l Kalilauge (von 2%) (MACH, *M.* 15,

638). Die filtrirte Lösung wird mit CO_2 gesättigt und verdampft. Den Rückstand extrahirt man mit heifsem, absol. Alkohol, verdampft den alkoholischen Auszug und zerlegt den Rückstand durch verd. H_2SO_4. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Kalilauge und NH_3, unlöslich in Wasser. Liefert, mit Brom (+ Kalilauge), CBr_4.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_4$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Brom in eine Lösung von 5 g Abietinsäure in verd. Natronlauge (MACH, *M.* 15, 639). Man entfernt das freie Brom durch SO_2 und fällt durch verd. H_2SO_4. — Pulver. Zersetzt sich bei 137°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in Ligroïn.

8. Säuren $C_{20}H_{30}O_2$.

1. ***Copaivasäure.*** *V.* Im Copaivabalsam. — *D.* Man schüttelt Copaivabalsam mit $^1/_6$—$^1/_{10}$ Vol. einer konc. Lösung von kohlensaurem Ammoniak und fällt die wässerige Lösung mit Essigsäure (FLÜCKIGER, *J.* 1867, 727). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Einbasische Säure.

Salze: H. ROSE, *A.* 13, 177; 40, 310. — $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit NH_3 und $CaCl_2$. — $Pb.\bar{A}_2$ und $Ag\bar{A}$ sind krystallinische Niederschläge.

2. ***Dextropimarsäure.*** Im Galipot sind drei verschiedene Säuren enthalten (CAILLOT, *Bl.* 21, 387; VESTERBERG, *B.* 18, 3331; vgl. LAURENT, *A.* 34, 272; DUVERNOY, *A.* 148, 144; SIEWERT, *J.* 1859, 510; BRUYLANTS, *B.* 11, 448; HALLER, *B.* 18, 2167). Man behandelt zerriebenes Galipot wiederholt mit Alkohol von 70% in der Kälte und dann einmal mit Alkohol von 80%, um amorphe Beimengungen zu entfernen. Dann trägt man die abgepresste und gepulverte Masse möglichst rasch in, auf 60° erwärmten, Alkohol (von 85%) ein und kühlt die filtrirte Lösung ab. Die ausgeschiedene Säure wird in warmer Natronlauge (von 3%) gelöst, das erhaltene Natriumsalz aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt, die freie Säure krystallisirt man wiederholt aus Eisessig um (VESTERBERG, *B.* 19, 2167). — Grofse, rhombische (BRÖGGER, *B.* 19, 2168; 20, 3252) Blättchen oder Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—211°. Destillirt im Vakuum fast unzersetzt. Eine bei 15° gesättigte Lösung in Alkohol (von 98%) hält 3,8% Säure und ist rechtsdrehend (α_D = 72,5°). Unlöslich in Wasser, löst sich in Aether leichter als in Alkohol. Ziemlich schwer löslich in heifsem Ligroïn. Schwer löslich in heifsem Ammoniak, leicht in heifser Natronlauge. Wird durch Salzsäure in eine isomere Modifikation umgewandelt (?). Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Colophenhydrür $C_{20}H_{34}$. — Salze: VESTERBERG, *B.* 19, 2169. — Die ätherische Lösung der Säure scheidet, beim Schütteln mit NH_3, feine Nadeln des Ammoniaksalzes ab (charakt.). Das sehr unbeständige Ammoniaksalz ist in Ammoniak sehr schwer löslich (Unterschied von β-Pimarsäure). Es löst sich, wie alle Alkalisalze, leicht in Alkohol. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$ (?). Wird durch Lösen der Säure in heifser, 1procentiger Natronlauge in perlmutterglänzenden Blättern erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 80%) gewinnt man es in feinen Nadeln, die $5H_2O$ enthalten. Schwer löslich in kaltem Wasser, unter theilweiser Zersetzung. Wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl oder Natron gefällt. Die wässerige Lösung wird durch CO_2 zerlegt. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Sehr feine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Gleicht dem Baryumsalze. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Beim Versetzen einer kochenden, 2procentigen Lösung des Natriumsalzes in Alkohol (von 70%) mit der Lösung von $AgNO_3$ in Alkohol (von 70%) entsteht ein amorpher Niederschlag, der sich bald in kleine Prismen umwandelt. Unlöslich in Wasser.

Nach LIEBERMANN (*B.* 17, 1885) ist Pimarsäure identisch mit Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$.

Methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{20}H_{29}O_2.CH_3$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz mit CH_3J, verdunstet das überschüssige Methyljodid, zieht den Rückstand mit heifsem Alkohol aus, lässt erkalten und krystallisirt das Ausgeschiedene aus verdünntem Alkohol um (VESTERBERG, *B.* 19, 2171). — Lange Prismen. Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{20}H_{29}O_2.C_2H_5$. Sehr lange, platte Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 52° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Sehr beständig.

Chlorid $C_{20}H_{29}O.Cl$. *D.* Man trägt (1 Mol.) PCl_5 in eine Lösung von Dextropimarsäure in CS_2 ein, verdunstet die Lösung, bei gelinder Wärme, unter vermindertem Druck und presst den Rückstand ab (VESTERBERG). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 64—66°. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

3. ***Lävopimarsäure.*** *B.* Im Galipot (VESTERBERG, *B.* 20, 3248). — Lange, rhombische, sphenoïdisch-hemiëdrische Prismen (BRÖGGER, *B.* 20, 250) (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 140—150°. Unlöslich in Wasser. 1 Thl. löst sich bei 15° in 10,8 Thln. Alkohol (von 98%). Für eine Lösung von 3,174 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = -272°$. In Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als Dextropimarsäure. Leicht löslich in heifsem NH_3.

4. ***Sylvinsäure.*** *V.* In kleiner Menge im Fichtenharz (MALY, *A.* 161, 116). — *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Abiëtinsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäuregas (MALY, *J.* 1861, 391). Bei der Destillation von Pimarsäure im Vakuum (DUVERNOY, *A.* 148, 147; LAURENT, *J.* 1847/48, 573). Nach CAILLIOT (*Bl.* 21, 389) ist Pyromarsäure identisch mit dem Destillationsprodukt der Pimarsäure. Eine direkt aus Colophonium bereitete Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ hat SIEWERT (*J.* 1859, 509) genauer untersucht; ihrer Darstellungsart nach dürfte sie wesentlich aus Abiëtinsäure bestanden haben. — Sylvinsäure krystallisirt in Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 162°; (SIEWERT); 145° (CAILLIOT); 129° (DUVERNOY). Nach LIEBERMANN (*B.* 17, 1885) ist Sylvinsäure verschieden von Pimarsäure, verhält sich aber wie diese Säure gegen HJ. Sie erweicht bei 145° und schmilzt bei 161—162° (HALLER, *B.* 18, 2166). Links drehend, für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -53°$ (HALLER).

5. ***Isosylvinsäure.*** *B.* Beim Kochen des Anhydrids (s. d.) mit Kali (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 1921). — Pulver. Schmelzp.: 60,5—62,5°.

Anhydrid $C_{40}H_{58}O_3$. *B.* Bei der Destillation von Colophonium im Vakuum (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 1921). — Mikrokrystallinische Masse. Siedep.: 248—250°. $[\alpha]_D = +63°$. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

F. Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

Diese Säuren lassen sich aus den Aldehyden $C_nH_{2n-10}O$ ebenso darstellen wie die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ (PERKIN). $C_9H_8O + Na.C_2H_3O_2$ $(C_2H_3O)_2O = Na.C_{11}H_9O_2 + 2C_2H_4O_2$.

Die Bildungsweisen der Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2$: 1. $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H - HBr = C_6H_5.C:C.CO_2H$. — 2. $C_6H_5.C:CNa + CO_2 = C_6H_5.C:C.CO_2Na$ werden sich jedenfalls auch auf Homologe anwenden lassen.

Die Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$ nehmen direkt Wasserstoff und Brom auf: die Phenylpropiolsäure je 4 Atome, während Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$ sich nur mit H_2 verbindet.

1. Phenpropinylsäure, Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C:C.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von 1²-Bromstyrol C_8H_7Br mit Natrium und Kohlensäure: $C_8H_7Br + Na_2 + CO_2 = C_9H_5O_2.Na + NaCl + H_2$; beim Kochen von 1²-Bromzimmtsäure mit alkoholischem Kali; bei der Einwirkung von CO_2 auf Natriumacetenylbenzol C_8H_5Na (GLASER, *A.* 154, 140). Aus 1¹-Chlorstyrol mit CO_2 und Natrium (ERLENMEYER, *B.* 16, 152). Aus 1¹-Bromzimmtsäure und alkoholischem Kali (BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 180). — *D.* Phenyldibrompropionsäureäthylester $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$ wird in (genau 3 Mol.) alkoholisches Kali eingetragen, das Gemisch 6—8 Stunden lang am Kühler gekocht, dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 versetzt. Die ausgeschiedene Phenylpropiolsäure löst man in Soda, fällt mit H_2SO_4 aus und krystallisirt die freie Säure aus Wasser um (PERKIN, *Soc.* 45, 172). — Trimetrische Prismen. Schmilzt bei 136—137°. Schmilzt unter Wasser bei etwa 80°. Sublimirbar. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 279. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, oder beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in CO_2 und Acetenylbenzol. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in Zimmtsäure umgewandelt (ARONSTEIN, HOLLEMANN, *B.* 22, 1181). Mit Natriumamalgam entsteht Hydrozimmtsäure. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure zu Bromzimmtsäure. Liefert mit 1 Mol. Brom zwei Dibromzimmtsäuren. Hydrazinhydrat erzeugt 3-Phenylpyrazolon. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom zu. Beim Stehen mit Jod und FeJ_2 entsteht 2,3-Dijodzimmtsäure. Der Aethylester löst sich in Vitriolöl; aus dieser Lösung wird durch Eis Benzoylessigsäureester $C_9H_7O_3.C_2H_5$ gefällt. — $K.\bar{A}$ (GL.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (GL.). Breite Blätter. Entsteht bei niederer Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in Nadeln. Aus heifsen Lösungen scheidet es sich mit $\frac{1}{2}H_2O$ in quadratischen Tafeln ab. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine blaue, rhombische Blättchen (aus Wasser). Verliert schon bei 80—90° Kohlensäure. — $Ag.\bar{A}$. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_9H_6O_2$ (LIEBERMANN, SCHOLZ, *B.* 25, 951).

Methylester $C_{10}H_8O_2 = C_9H_5O_2.CH_3$. Oel (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24, 2589).

Aethylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_9H_5O_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PERRIN, *Soc.* 45, 174). — Flüssig. Destillirt, bei raschem Erhitzen, fast unzersetzt bei 260—270°.

Chlorid $C_9H_5ClO = C_6H_5.C:C.COCl$. Erstarrt im Kältegemisch zu einer Krystallmasse; Siedep.: 130—133° bei 25—30 mm (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3537).

Amid $C_9H_7NO = C_6H_5.C:C.CO.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 99—100° (STOCKHAUSEN, GATTERMANN).

Anilid $C_{15}H_{11}NO = C_6H_5.C:C.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125 bis 126° (STOCKHAUSEN, GATTERMANN).

Nitrophenylpropiolsäure $C_9H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *D.* Man lässt die Lösung von o-Nitrophenyldibrompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$ in überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen und fällt dann mit HCl (BAEYER, *B.* 13, 2258). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich plötzlich bei 155—156°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 280. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; sehr schwer löslich in $CHCl_3$, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn (C. MÜLLER, *A.* 212, 142). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und o-Nitrophenylacetylen und mit Alkalien oder Erden in CO_2 und Isatin. Wandelt sich, mit Vitriolöl in Berührung, in die isomere Isatogensäure um. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure und Indoxyl oder Indoxylsäure entsteht durch H_2SO_4 Indoïn und durch Soda Indigblau. Schwefelammonium reducirt den o-Nitrophenylpropiolsäureester zu Indoxylsäureester. Wird von H_2S oder $FeSO_4$, aber nicht von Sn und HCl, in Indigblau übergeführt. Auch beim Erwärmen mit Alkalien und Traubenzucker entsteht Indigblau. Wird von einem Gemenge von $FeSO_4$ und NH_3 zu Aminophenylpropiolsäure und γ-Oxycarbostyril reducirt. — Die Alkalisalze krystallisiren schlecht; sie lösen sich leicht in Wasser, schwer in überschüssiger Alkalilauge. — Die Salze der Erden sind schwerer löslich und lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der beim Erhitzen sehr heftig explodirt.

Aethylester $C_9H_4NO_4.C_2H_5$. Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 60—61° (B.).

Isatogensäure $C_9H_5NO_4 = C_6H_4\langle{}^{CO.C.CO_2H}_{N<\dot{O}}$. *B.* o-Nitrophenolpropiolsäureester wandelt sich, beim Schütteln mit Vitriolöl, in den isomeren Isatogensäureester um, und auch die freie Nitrophenolpropiolsäure erleidet durch H_2SO_4 eine gleiche Umwandlung (BAEYER, *B.* 14, 1741). — Die freie Isatogensäure ist äufserst unbeständig; versetzt man ihre Lösung in H_2SO_4 mit Wasser, so finden sich darin nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin $C_8H_5NO_2$ (= $C_9H_5NO_4 - CO_2$). Wird zu der Lösung von Isatogensäure in H_2SO_4 Eisenvitriol gefügt, so werden CO_2 und Indoïn gebildet. Reduktionsmittel führen den Isatogensäureester in Indoxylsäureester über. Liefert, beim Kochen mit $NH_4.HSO_3$, isatogenschweflige Säure.

Aethylester $C_{11}H_9NO_4 = C_9H_4NO_4.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 115°. Wird von schwachen Reduktionsmitteln, selbst H_2S, in Indoxylsäureester umgewandelt. Beim Behandeln mit einer wässerigen Eisenoxydulsalzlösung wird Indoxanthinsäureester gebildet (BAEYER, *B.* 15, 780). Löst sich in Barytwasser; die Lösung scheidet bald $BaCO_3$ ab und hält dann eine ölige, in Wasser leicht lösliche Säure (Azophenylglyoxylsäure?). Bleibt die Lösung in Barytwasser längere Zeit stehen, so verschwindet diese ölige Säure, und die Lösung hält dann o-Azobenzoësäure. Mit Soda liefert der Ester o-Azobenzoësäure und Isatin (BAEYER, *B.* 15, 55). Liefert, beim Kochen mit Alkalidisulfitlösung, eine Sulfitverbindung, welche von Reduktionsmitteln in Indoxylsäureäthylester übergeführt wird.

Indoïn $C_{32}H_{20}N_4O_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in H_2SO_4 mit Eisenvitriol. Man versetzt die Lösung mit Wasser, behandelt den Niederschlag erst mit Alkohol und dann mit $CHCl_3$. Indoïn wird auch sofort gebildet, wenn eine Lösung von Indoxyl C_8H_7NO oder Indoxylsäure in H_2SO_4 mit o-Nitrophenylpropiolsäure zusammengebracht wird (BAEYER, *B.* 14, 1742). Entsteht auch beim Behandeln von Dinitrodiphenyldiacetylen $C_6H_4(NO_2).C:C.C:C.C_6H_4(NO_2)$ oder des isomeren Diisatogens $C_{16}H_8N_2O_4$ mit Eisenvitriol und koncentrirter Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 15, 52). Beim Behandeln von isatogenschwefliger Säure mit Vitriolöl (BAEYER, *B.* 15, 56). — Dem Indigo ähnliche Masse. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfonsäure. Löslich mit blauer Farbe in kaltem Anilin und in wässeriger, schwefliger Säure. Verbindet sich mit SO_2. Giebt, mit alkalischen Reduktionsmitteln, eine Küpe.

Indoxylsäure $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C.CO_2H$. *B.* Indoxylsäureester entsteht bei der Reduktion von Isatogensäureester oder beim Behandeln von o-Nitrophenylpropiolsäureester mit Schwefelammonium (Baeyer, *B.* 14, 1742). Um die freie Säure zu erhalten, trägt man 1 Thl. des Aethyläthers langsam in (4 Thle.) Natron ein, das mit wenig Wasser versetzt und auf 170—180° erhitzt ist. Während des Abkühlens giebt man Wasser bis zur Bildung eines dünnen Breies hinzu und trägt diesen in einen großen Ueberschuss verdünnter und stark abgekühlter Schwefelsäure ein (Forrer, *B.* 17, 976). — Krystallinischer Niederschlag, in Wasser schwer löslich. Sublimirt bei 122—123° unter starker Gasentwickelung. Wird von Oxydationsmitteln glatt in Indigblau übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Indoxyl.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_3 = C_9H_6NO_3.C_2H_5$. Farblose, dicke Prismen. Schmelzp.: 120—121° (Baeyer).. Unzersetzt löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Liefert beim schnellen Erhitzen etwas Indigblau. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, glatt in Indigosulfonsäure über. Die essigsaure Lösung giebt, auf Zusatz von Natriumnitrit, drei in Alkalien unlösliche Körper, von denen der eine bei 120°, der andere unter Zersetzung bei 143° schmilzt. Das Hauptprodukt $C_{22}H_{18}N_4O_8$ (?) ist gelblich, krystallinisch, sehr schwer löslich und schmilzt bei 172° unter Zersetzung (Baeyer, *B.* 15, 782). Indoxylsäureester wird von Eisenchlorid zu Indoxanthinsäureester oxydirt. Mit Chromsäuregemisch entsteht zunächst Indoxanthinsäureester und dann Oxalylanthraniläthylestersäure $CO_2H.C_6H_4:NH.CO.CO_2.C_2H_5$. Saure Oxydationsmittel erzeugen außerdem Indoxanthidsäureester $C_{22}H_{20}N_2O_6$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle C.CO_2H$. Der Aethylester entsteht durch Behandeln des Kaliumsalzes des Indoxylsäuresters mit Aethyljodid (Baeyer, *B.* 14, 1743). — Die freie Aethersäure, durch Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Baryt bereitet, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 160°. Zerfällt, beim Schmelzen, in CO_2 und Indoxyläthyläther. Wird in alkalischer Lösung nicht zu Indigblau oxydirt, wohl aber beim Erwärmen mit Salzsäure und Eisenchlorid. Liefert mit HNO_2 Nitrosoindoxyl. Starke Säure.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_3 = C_9H_5(OC_2H_5)NO_2 . C_2H_5$. Große, farblose Krystalle. Schmelzp.: 98° (B.). Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, ein (aus Aether) in kurzen Prismen krystallisirendes Nitrosoderivat, das bei 121° schmilzt, sich schwer in Aether löst und von Zinkstaub und Essigsäure gleichzeitig zu Indoxylsäureester und Indoxanthinsäureester reducirt wird (Baeyer, *B.* 15, 781).

Acetindoxylsäureäthylester. *B.* Aus Indoxylsäureester und Essigsäureanhydrid (B.). — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

Indoxyl C_8H_7NO — s. Isatin.

Isatogenschweflige Säure. *B.* Man kocht o-Nitrophenylpropiolsäure mit Natriumdisulfitlösnng, fällt die schweflige Säure durch Baryumacetat, dann den Baryt durch $(NH_4)_2CO_3$, neutralisirt hierauf mit Essigsäure und fällt mit Bleiessig. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt (Baeyer, *B.* 15, 56). — Gelber Syrup. Wird von Vitriolöl in Indoïn übergeführt. Mit Zinkstaub und NH_3 entsteht Indoxyl.

Indoxanthinsäure $C_9H_7NO_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(OH).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{11}NO_4 = C_9H_6NO_4.C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Indoxylsäure- oder Isatogensäureäthylester mit Eisenchlorid (Baeyer, *B.* 15, 775). — *D.* In ein auf 60° erwärmtes Gemenge von 1 Thl. Indoxylsäureester, 4 Thln. Aceton und dem aus 2 Thln. krystallisirtem Eisenchlorid frisch gefällten Eisenoxydhydrat trägt man die auf 60° erwärmte Lösung von 4 Thln. krytallisirtem Eisenchlorid in 4 Thln. Aceton auf einmal ein. Man gießt dann viel Wasser von 60° hinzu, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit wenig Aether gewaschen und aus Aether umkrystallisirt (B.). — Strohgelbe Nadeln oder lange, monokline Prismen. Fängt bei 102° an zusammen zu sintern und ist bei 107° geschmolzen. Löslich mit intensiv gelber Farbe, aber ohne Fluorescenz, in Wasser. Zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser. Wird von Chromsäuregemisch in Oxalylanthraniläthylestersäure übergeführt. HJ, sowie Zinkstaub und Essigsäure, bewirken Rückbildung von Indoxylsäureester. Wässerige Alkalien bewirken totale Zersetzung unter Abscheidung von Anthranilsäure. Koncentrirte Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag $C_{22}H_{20}N_2O_7$ (?) aus, der sich in Alkalien mit schmutziggrüner, rasch hellgelb werdender Farbe löst. Säuren fällen aus dieser Lösung indigblaue Flocken (empfindliche Reaktion auf Indoxanthinsäureester).

Nitrosoindoxanthinsäureester $C_{11}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4\langle{CO \atop N(NO)}\rangle C(OH).CO_2.C_2H_5$. *D.* Man trägt Natriumnitrit in eine wässerige Indoxanthinsäureesterlösung ein, fügt H_2SO_4 hinzu und krystallisirt den bald entstehenden Niederschlag aus Aether um (BAEYER, *B.* 15, 777). — Gelbliche Nadeln oder Tafeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 113°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 die LIEBERMANN'sche Reaktion. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Indoxanthinsäureester zurück verwandelt.

b. ***p-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von p-Nitrophenyldibrompropionsäureäthylester mit (3 Mol.) alkoholischer Kalilauge (C. MÜLLER, *A.* 212, 138; DREWSEN, *A.* 212, 154). — *D.:* PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 441. Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 181° (M.), 198° (D.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und Wasser, sehr schwer in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, quantitativ in CO_2 und p-Nitrophenylacetylen. Nimmt direkt nur (2 At.) Brom auf. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, in CO_2 und p-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$. Geht, beim Erwärmen mit viel Vitriolöl auf 35°, in p-Nitrobenzoylessigsäure über. — Das Baryumsalz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln. — Ag.Ā. Amorphes, gelbliches Pulver, schwer löslich in Wasser. Verpufft heftig beim Erhitzen. Entzündet sich beim Uebergiefsen mit konc. HNO_3 (D.).

Aethylester $C_{11}H_9NO_4 = C_9H_4NO_4.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (D.). — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 126°.

o-**Aminophenylpropiolsäure** $C_9H_7NO_2 = NH_2.C_6H_4.C{:}C.CO_2H$. *B.* Aus o-Nitrophenylpropiolsäure mit NH_3 und Eisenvitriol (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2147). — *D.* Man trägt eine ammoniakalische Lösung von (1 Thl.) o-Nitrophenylpropiolsäure allmählich in eine mit NH_3 übersättigte Lösung von (11 Thln.) Eisenvitriol ein, lässt 1—2 Stunden stehen und übersättigt dann die filtrirte Lösung schwach mit HCl (RICHTER, *B.* 16, 679). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, bei 123°, unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von wenig o-Aminophenylacetylen. Fast unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol. Schwer löslich in Aether; leicht in heifsem Alkohol, fällt aber nicht beim Erkalten aus und wird auch nicht durch Wasser niedergeschlagen. Verdunstet man die alkoholische Lösung, so scheidet sich die Säure roth und verharzt aus. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und o-Aminoacetophenon. Kocht man die Säure kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann HCl hinzu, so färbt sich die Lösung fuchsinroth. Ueberschüssige Salzsäure zerstört die Färbung; durch Alkali wird sie wieder hergestellt. Liefert, mit salpetriger Säure, Oxycinnolincarbonsäure $C_9H_6N_2O_3$. Liefert, beim Kochen mit HCl, HBr oder HJ, γ-Chlor-, resp. Brom- oder Jodcarbostyril (C_9H_6JNO). Bildet mit HCl ein in kleinen, glänzenden Prismen krystallisirendes, äufserst unbeständiges Salz, das durch Wasser in seine Komponenten gespalten wird. Beim Erhitzen des Salzes auf 105° tritt momentane Zerlegung in γ-Chlorcarbostyril und Wasser ein. Auch beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich Chlorcarbostyril ab. Durch Erhitzen von o-Aminophenylpropiolsäure mit Vitriolöl auf 145° entsteht γ-Oxycarbostyril $C_9H_7NO_2$; erhitzt man auf 220°, so wird Oxycarbostyrilsulfonsäure gebildet.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_6NO_2 . C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BAEYER, BLOEM). — Gelbliche Nadeln (aus kaltem Alkohol). Schmelzp: 55°.

2. Säuren $C_{10}H_8O_2$.

1. ***Methylphenpropenylsäure (3), m-Methylphenylpropiolsäure*** $CH_3.C_6H_4.C{:}C.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibrom-m-Tolylpropionsäure $CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (MÜLLER, *B.* 20, 1215). — Schmelzp.: 109,5°. — Das Silbersalz ist ein explosiver Niederschlag.

2. ***Indencarbonsäure*** $C_6H_4\langle{CH \atop CH_2}\rangle C.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4,5 g Lösung von Hydrindencarbonsäure $C_9H_{10}O_2$ mit 20 ccm $CHCl_3$ und 4,1 g trockenem Brom auf 100° (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 238). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt gegen 230°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

3. Säuren $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***Phen-1¹,1³-Pentadiënylsäure, Cinnamenylakrylsäure*** $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$. Aus Zimmtöl, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791).

Beim Erhitzen von Phenylbutindicarboxylsäure auf 210° (STUART, *Soc.* 49, 366). C_6H_5.CH:CH.CH:C$(CO_2H)_2$ = $C_{11}H_{10}O_2$ + CO_2. — Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{12}O_2$ über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in neutraler Lösung unterhalb 4°, entstehen Benzaldehyd und Traubensäure (DÖBNER, *B.* 23, 2374). — Das Natriumsalz ist amorph, in Wasser nicht sehr löslich. Es giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ Niederschläge, die aus Wasser krystallisiren. — Ag.Ā.

Nitril $C_{11}H_9N$ = $C_6H_5.C_4H_4$.CN. *B.* Bei der Destillation von α-Cyancinnamenylakrylsäure (FIQUES, *A. ch.* [6] 29, 497). — Flüssig. Siedep.: 285°; 159° bei 285 mm; spec. Gew. = 1,037 bei 0°.

Nitrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_9NO_4$ = $C_6H_4(NO_2)$.CH:CH.CH:CH.CO_2H. a. o-Nitroderivat. *B.* Beim Eintragen von Methyl-o-Nitrocinnamenylvinylketon in eine auf 80—90° erwärmte Lösung von NaClO (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2331). CH_3.CO.CH:CH.CH:CH.$C_6H_4(NO_2)$ + 3HClO = $C_{11}H_9NO_4$ + $CHCl_3$ + $2H_2O$. Sowie die Entwickelung von $CHCl_3$ aufhört, kühlt man ab, filtrirt das ausgeschiedene Salz ab und zerlegt es durch SO_2. Entsteht auch beim Erhitzen von o-Nitrozimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (D., E.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether. Die Salze sind intensiv gelb.

b. p-Nitroderivat (p-Nitrophenylbutincarbonsäure). *B.* Bei der Oxydation von Methyl-p-Nitrocinnamenylvinylketon durch NaClO; aus p-Nitrozimmtaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 358). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 271°. — Cu.$\bar{A}_2$. Kleine, gelbgrüne Krystalle. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_4$ = $C_{11}H_8NO_4.C_2H_5$. Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzpunkt: 118° (E., G.).

p-Nitrophenyldibrombutincarbonsäure $C_{11}H_7Br_2NO_4$ = $C_6H_4(NO_2)$.C_2HBr.CBr:CH.CO_2H. *B.* Beim Erwärmen von 1 g p-Nitrophenyl-γδ-Dibromäthyl-β-Bromakrylsäure $C_6H_4(NO_2)$.CHBr.CHBr.CBr:CH.CO_2H mit 11 g einer 30procentigen, wässerigen Lösung von K_2CO_3 (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 368). Man fällt das gebildete Kaliumsalz durch K_2CO_3 aus. — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 242—244°. Leicht löslich in Alkohol. — Cu.$\bar{A}_2$ (bei 100°). Hellgrüne Kryställchen.

1⁴-(α-)Cyancinnamenylakrylsäure $C_{12}H_9NO_2$ = C_6H_5.CH:C_2H_2:C(CN).CO_2H. *B.* Beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit Zimmtaldehyd (FIQUET, *A. ch.* [6] 29. 493). Der Aethylester entsteht beim Eintragen von (0,01 g) Natrium, gelöst in absol. Alkohol, in eine Lösung von (6 g) Zimmtaldehyd und 5 g Cyanessigester in ca. 25 g absol. Alkohol (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 13). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 212° (FIQUET); 196° (BECHERT). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Kalilauge, in NH_3, Zimmtsäure u. s. w. Rauchende Salpetersäure erzeugt p-Nitrobenzoësäure. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und Cinnamenylakrylsäurenitril. — $Cu(C_{12}H_8NO_2)_2$ (bei 100°). Grüngelber, amorpher Niederschlag. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{13}H_{11}NO_2$ = $C_{12}H_8NO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 145° (FIQUET).

Aethylester $C_{14}H_{13}NO_2$ = $C_{12}H_8NO_2.C_2H_5$. Grofse Nadeln. Schmelzp.: 118—120° (F.); 114° (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 12).

Bromderivat $C_{14}H_{13}Br_2NO_2$ = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C(CN).$CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Aethylester und Brom (BECHERT). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 95°.

o-Aminocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{11}NO_2$ = $NH_2.C_6H_4.C_4H_4.CO_2H$. *B.* Man versetzt die Lösung von 2,19 Thln. o-Nitrocinnamenylakrylsäure in verdünntem NH_3 mit einer Lösung von 16,68 Thln. reinem, krystallisirtem Eisenvitriol, schüttelt, bei Luftabschluss, ¼ Stunde lang und verdunstet dann die filtrirte Lösung, wobei die freie Aminosäure auskrystallisirt (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2332). — Gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 176,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Die ätherische Lösung fluorescirt stark grün. — Die Verbindungen mit Säuren sind farblos, jene mit Basen intensiv gelb gefärbt.

Acetylderivat $C_{13}H_{13}NO_3$ = $NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_4H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Amminocinnamenylakrylsäure mit Essigsäureanhydrid (DIEHL, EINHORN). — Kleine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit HJ, Chinolin. C_9H_7N (?).

2. *γ-Methylinden-β-Carbonsäure (Dihydronaphtoësäure)* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Benzylacetessigsäureester mit 8 Thln. Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 16, 516; ROSER, *A.* 247, 157). $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5 = C_{11}H_{10}O_2 + C_2H_5.OH$. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Krystallisirt aus Essigsäure mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in Prismen, die schon an der Luft die Essigsäure verlieren. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 399. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Beim Erwärmen mit konc. Kalilauge und etwas Braunstein entsteht eine blaue Lösung. Zerfällt, bei längerem Kochen für sich oder glatter durch Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Methylinden $C_{10}H_{10}$. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetarsäure oder mit $KMnO_4$, Phtalsäure. Nimmt direkt Brom auf; verdunstet man die Lösung der Säure in Eisessig mit (1 Mol.) Brom, so hinterbleibt α-Brom-α-Methylindencarbonsäure. Wird von Natriumamalgam in Methylhydrindencarbonsäure $C_{11}H_{12}O_2$ umgewandelt.

Methylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_{11}H_9O_2.CH_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 78° (ROSER).

Chlormethylindencarbonsäure $C_{11}H_9ClO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\CHCl\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$ (?). **Methylester** $C_{12}H_{11}ClO_2 = C_{11}H_8ClO_2.CH_3$. *B.* Man leitet Salzsäure in eine Lösung von α-Brom α-Methylindencarbonsäure in Holzgeist und kocht (ROSER, *A.* 247, 163). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in warmer, alkoholischer Natronlauge mit blauer Farbe.

α-Brom-α-Methylindencarbonsäure $C_{11}H_9BrO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CBr(CH_3)\\CH\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Methylindencarbonsäure mit (1 Mol.) Brom und Eisessig (ROSER, *A.* 247, 162). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Aether. Beim Kochen mit Holzgeist und HCl entsteht Chlormethylindencarbonsäuremethylester.

Methylester $C_{12}H_{11}BrO_2 = C_{11}H_8BrO_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holgeist und HBr; beim Verdunsten einer mit (1 Mol.) Brom versetzten Lösung von Methylindencarbonsäuremethylester in $CHCl_3$ (ROSER). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 98—100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. *α-Dihydronaphtoësäure.* a. Labile Form $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2H)\\CH:CH\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (300 g) Natriumamalgam (von 3 %) in eine auf 0° gekühlte Lösung von (10 g) α-Naphtoësäure in (300 g) verd. Soda, indem man gleichzeitig einen CO_2-Strom durchleitet (SOWINSKI, *B.* 24, 2355; SCHODER, *A.* 266, 176). — Nadeln und auch monokline (HAUSHOFER, *A.* 266, 178) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91°. 1 Thl. löst sich in 552 Thln. kalten Wassers (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2, weniger in Ligroïn und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zerstört. Geht, beim Kochen mit verd. Natron, in die stabile Form über. Trockenes Brom erzeugt ein Dibromid $C_{11}H_{10}O_2.Br_2$ (Schmelzp.: 132°). — Ag.Ā. Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser).

b. Stabile Form $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Bei 3stündigem Kochen der labilen Form mit verd. Natronlauge (SOWINSKI, *B.* 24, 2357; SCHODER, *A.* 266, 180). Durch Reduktion von α-Naphtoësäure bei Zimmertemperatur (S.; SCH.). — Monokline (HAUSHOFER, *A.* 266. 181) Prismen (aus Essigäther). Schmelzp: 125°. 1 Thl. löst sich in 3512 Thln. kalten Wassers. Wird von $KMnO_4$ zu Hydrozimmt-o-Carbonsäure oxydirt. Brom erzeugt ein bei 152° schmelzendes Dibromid $C_{11}H_{10}O_2.Br_2$. — Ag.Ā. Nadeln.

4. *β-Dihydronaphtoësäure.* a. Labile Form. *B.* Durch Reduktion von β-Naphtoësäure, gelöst in Soda, mit Natriumamalgam bei 0° im CO_2-Strom (SOWINSKI, *B.* 24, 2360; BESEMFELDER, *A.* 266, 188). Bei fraktionnirter Fällung der alkalischen Lösung durch HCl fällt zuerst die stabile Form aus. — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 104—105°. 1 Thl. Säure löst sich bei 14° in 1734 Thln. Wasser (B.). Geht, beim Kochen mit verd. Natronlauge, z. Th. in die stabile Form über. Wird von rothem Blutlaugensalz und Natron zu β-Naphtoësäure oxydirt. $KMnO_4$ oxydirt zu Phtalsäure. Beim Versetzen der Lösung in CS_2 mit Brom entsteht das Säureanhydrid $C_{11}H_9BrO_2$, das bei 140°, unter Zersetzung schmilzt. — Ag.Ā. Niederschlag.

b. Stabile Form. *B.* Beim Kochen der labilen Form mit verd. Natron (SOWINSKI, *B.* 24, 2361; BESEMFELDER, *A.* 266, 192). Durch Reduktion von β-Naphtoësäure mit Natriumamalgam bei Zimmertemperatur (S.; B.). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 161°. Löslich bei 14° in 1318 Thln. Wasser (B.); in warmem Wasser löslicher als die labile Form. Leicht lösllich in Alkohol, Aether, schwer in Ligroïn und Benzol, sehr schwer in CS_2. Beim Kochen mit Natriumamalgam entsteht

β-Tetrahydronaphtoësäure. $KMnO_4$ wirkt sofort ein, unter Bildung von Phtalsäure. Mit rothem Blutlaugensalz (+ Natron) entsteht β-Naphtoësäure. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

4. Cinnamenylcrotonsäure $C_{12}H_{12}O_2$. *B.* Aus Zimmtöl, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Schiefe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol.

5. Säuren $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***Cinnamenylangelikasäure.*** *B.* Aus Zimmtaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (PERKIN, *J.* 1877, 791). Entsteht auch aus Zimmtaldehyd. Butyrylchlorid (1 Mol.) und 3 Mol. Natriumacetat bei 120° (EDELEANO, *Bl.* [3] 5, 172). — Schmelzp.: 125—127°. — Ag.Ā.

2. ***Tetrahydro-p-Phenylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH}\rangle C.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oxyhexahydro-p-Phenylbenzoësäure $C_{13}H_{16}O_3$ mit Wasser (RASSOW, *A.* 282, 149). — Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol. — Ag.Ā.

6. Dihydrosantinsäure $C_{15}H_{18}O_2$ =

C.CH₃ CH₂ / C / CH — CH₂ / CH — C.CH(CH₃).CO₂H / C / C.CH₃ CH

$$\begin{array}{c} C.CH_3\ \ CH_2 \\ C \\ CH \qquad\qquad CH_2 \\ CH \qquad\qquad C.CH(CH_3).CO_2H \\ C \\ C.CH_3\ \ CH \end{array}$$

B. Beim Sättigen eines Gemenges von 20 g Hyposantonin oder Isohpyposantonin in 500 ccm Alkohol (von 90%) mit Salzsäuregas entstehen die Ester zweier Dihydrosantinsäuren (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [2] 24). Man verjagt den Alkohol im Vakuum und verseift den Rückstand durch alkoholische Barytlösung. Die durch verd. HCl gefällten Säuren löst man in Alkohol von 90%. Beim Verdunsten krystallisirt erst die Dihydrosantinsäure. — Schmelzp.: 120—121° $[\alpha]_D = +61°$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Brom erzeugt ein Monobromderivat. Jod oxydirt zu Santinsäure $C_{15}H_{16}O_2$. Wird von HJ oder alkoholischer Salzsäure in Isodihydrosantinsäure umgewandelt. Beim Erhitzen mit Barythydrat entstehen Dihydrodimethyläthylnaphtalin und Dimethyläthylnaphtalin.

Isodihydrosantinsäure. *B.* Siehe Dihydrosantinsäure (GUCCI, GRASSI). — Krystallkrusten. Schmelzp.: 96—97°. Löslicher als Dihydrosantinsäure. Inaktiv. Wird von Jod zu Isosantinsäure oxydirt.

Bromdihydrosantinsäure $C_{15}H_{17}BrO_2$. *B.* Durch Vermischen von 2 g Dihydrosantinsäure (gelöst in 40 ccm CCl_4) und 1,5 g Brom (gelöst in 40 ccm CCl_4) entstehen zwei Säuren $C_{15}H_{17}BrO_2$ (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [2] 28).

1. α-Säure. Hexagonale (BUCCA, *G.* 22 [2] 30) Pyramiden. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 150—151°.

2. β-Säure. Monokline (BUCCA) Prismen. Schmelzp.: 145—146°.

G. Säuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

Die beiden Naphtoësäuren $C_{11}H_8O_2$ stehen in derselben Beziehung zum Naphtalin, wie die Benzoësäure zum Benzol. Wie sich die Benzoësäure auf verschiedenem Wege aus Benzol herstellen lässt und beim Glühen mit Kalk wieder in CO_2 und Benzol zerfällt, ebenso entstehen aus dem Naphtalin die beiden isomeren Naphtoësäuren. Sie verhalten sich vollkommen analog der Benzoësäure.

7. Säuren $C_{11}H_8O_2$.

1. ***α-Naphtoësäure(1)*** $C_{10}H_7.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Destilliren von α-Naphtylamin mit Oxalsäure und Kochen des Destillates mit koncentrirter Salzsäure (HOFMANN, *B.* 1, 39). $C_2H_2O_4 + C_{10}H_7.NH_2 = C_{10}H_7NH(CHO) + CO_2 + H_2O$ und $C_{10}H_7.NH(CHO) = C_{10}H_7.CN + H_2O$. Das Nitril entsteht auch beim Destilliren von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit KCN (MERZ, *Z.* 1868, 34); beim Ueberleiten von α-Bromnaphtalin über ein glühendes Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und Sand (MERZ, WEITH, *B.* 10, 748); beim Durchleiten eines Gemenges von Cyan und Naphtalindampf durch eine schwach glühende Röhre (Naphtalin und Bromcyan setzen sich bei 250° nur in Bromnaphtalin und HCN um) (MERZ, WEITH); beim Erhitzen von

α-Thiocarbonaphtalid mit Kupferpulver (WEITH, *B.* 6, 967). $CS(NH.C_{10}H_7)_2 = C_{10}H_7.CN + C_{10}H_7.NH_2 + S$. Das Nitril entsteht beim Erhitzen von α-Trinaphtylphosphat $PO_4(C_{10}H_7)_3$ mit KCN (HEIM, *B.* 16, 1779) und beim Kochen von Formyl-α-Naphtalid mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1007). Naphtoësaures Natrium bildet sich beim Schmelzen von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (V. MEYER, *A.* 156, 274). Den Aethylester erhält man beim Behandeln eines Gemenges von α-Bromnaphtalin und Chlorameisenester mit Natriumamalgam (EGHIS, *Z.* 1869, 630). Das Amid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Naphtalin, CS_2 und $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, *A.* 244, 56). — Darstellung im Grofsen aus dem Nitril: MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 709. Man destillirt ein Gemenge aus 2 Thln. entwässertem gelben Blutlaugensalz und 3 Thln. entwässertem α-naphtalinsulfonsaurem Natrium, in Portionen von 250 g, aus schmiedeeisernen Röhren. Das erhaltene Naphtylcyanid wird durch Fraktionniren gereinigt und durch Erhitzen mit dem gleichen Volumen roher, koncentrirter Salzsäure, auf 200°, zerlegt (BÖSSNECK, *B.* 16, 639). Besser ist es, je 12 g Nitril mit 7,5 g NaOH und 55 ccm Alkohol (von 90 %) auf 160° zu erhitzen (M., W.; BAMBERGER, PHILIP, *B.* 20, 242). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Mol.-Verbrennungswärme = 1232,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 137). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 399. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Naphtalin. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Phtalsäure (VIETH, *A.* 180, 326). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhielten CARSTANJEN und SCHERTEL *J. pr.* [2] 4, 49) eine kleine Menge einer bei 156° schmelzenden, sehr schwer löslichen Säure. Liefert, beim Chloriren und Nitriren, 1,5- und 1,8-Derivate.

Salze: HOFMANN. — $Ca(C_{11}H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln. 1 Thl. löst sich in 93 Thln. Wasser von 15° (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 72). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Kaum krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{11}H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 309° (kor.) (HOFMANN).

Chlorid $C_{11}H_7O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 297,5° (HOFMANN).

Cyanid $C_{12}H_7NO = C_{10}H_7.CO.CN$. *D.* Man digerirt α-Naphtoylchlorid $C_{10}H_7.COCl$ mit etwas mehr als der theoretischen Menge $Hg(CN)_2$ 10 Stunden lang im Wasserbade, giebt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus (BÖSSNECK, *B.* 15, 3065). Das erhaltene Cyanid wird im Vakuum destillirt (B., *B.* 16, 640). — Gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 101°; Siedep.: 230° bei 85 mm. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, leichter durch Natronlauge in HCN und α-Naphtoësäure. Mit NH_3 entsteht Naphtoylamid, mit salzsäurehaltigem Eisessig (in der Kälte) Naphtylglyoxylsäureamid.

Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{11}H_7O)_2O$. Kleine prismatische Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 145° (HOFMANN). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

Amid $C_{11}H_9NO = C_{11}H_7O.NH_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol) (H.); atlasglänzende, grofse Tafeln (aus Alkohol) (B., PH.). Schmelzp.: 202° (HOFMANN, *C. r.* 66, 476; LEONE, *G.* 14, 122). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. Liefert mit rauchender Salpetersäure 1,5-Nitronaphtoësäure und das Amid der 1,8-Nitronaphtoësäure.

Anilid $C_{17}H_{13}NO = C_{11}H_7O.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Naphtalin bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 310). — Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 160° (HOFMANN). Leicht löslich in Alkohol.

α-**Naphtalid** $C_{21}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH(C_{10}H_7)$. Krystallpulver. Schmelzp.: 244° (kor.) (HOFMANN). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

Dibenzoylnaphtoyläthylendiamin $C_{27}H_{22}N_2O_3 = C_{10}H_7.CO.N(C_7H_5O).C_2H_4.NH.C_7H_5O$. *B.* Beim Schütteln von Diäthylen-α-Naphtenylamidin $C_{13}H_{12}N_2$ mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (FORSSEL, *B.* 25, 2141). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°.

α-**Naphtursäure** $C_{13}H_{11}NO_3 = C_{10}H_7.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Tritt im Harne von Hunden (aber nicht von Kaninchen) auf, denen α-naphtoësaures Natrium eingegeben wurde (COHN, *H.* 18, 129; *B.* 27, 2911). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153°.

Naphtylhydroxamsäure $C_{11}H_9NO_2 = C_{11}H_7O.NH.OH$. *B.* Aus (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin, vermischt mit der 7—10 fachen Menge Wasser, (½ Mol.) Soda und (1 Mol.) α-Naphtoylchlorid (EKSTRAND, *B.* 20, 1355). Man wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 186—187° unter Gasentwickelung. Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und in kochendem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief weinroth gefärbt. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Alkalien oder Soda, unter Abscheidung von α-Naphtylamin. Mit α-Naphtoylchlorid entstehen ab-Dinaphtylcarbamid $CO(NH.C_{10}H_7)_2$ (Schmelzp.: 270°) und Dinaphthydroxamsäure.

Dinaphthydroxamsäure $C_{22}H_{15}NO_3 = (C_{11}H_7O)_2N.OH$. *B.* Aus (2 Mol.) Naphtoylchlorid, $NH_3O.HCl$ und Soda (EKSTRAND, *B.* 20, 1358). Man wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit kaltem Aether und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 150°. Ziemlich löslich in Aether und Benzol. In Alkohol löslicher als Naphtylhydroxamsäure. Etwas löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — $K.C_{22}H_{14}.NO_3$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Unbeständig.

Nitril (*α*-**Naphtylcyanid**) $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$. Atlasglänzende, breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 33,5°; Siedep.: 296,5° (kor.) (HOFMANN). Schmelzp.: 37,5°; Siedep.: 297—298° (kor.) (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 71). Liefert, beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360°, Hexachlornaphtonitril (?) (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2887). Beim Eintragen von Natrium in eine heiſse, alkoholische Lösung von *α*-Naphtoënitril entstehen Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10}$, *α*-Tetrahydronaphtobenzylamin $C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$, NH_3, HCN und *α*-Naphtoësäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1708).

Dihydrojodid (*α*-**Naphtamidjodid**) $C_{11}H_9J_2N = C_{10}H_7.CN.2HJ = C_{10}H_7.CJ_2.NH_2$. Unbeständig (BILTZ, *B.* 25, 2544).

Naphtenylamidoxim $C_{11}H_{10}N_2O = C_{10}H_7.C(NH_2).N.OH$. *B.* Aus *α*-Naphtoënitril, $NH_3O.HCl$, Soda und Alkohol (EKSTRAND, *B.* 20, 223; RICHTER, *B.* 22, 2451). — Groſse Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Kaum löslich in kalten Alkalien, leicht in verdünnten Säuren. — $C_{11}H_{10}N_2O.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 160°. — $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe, prismatische Nadeln.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_7.C(NH_2).N.OC_2H_3O$. *B.* Aus *α*-Naphtenylamidoxim und Essigsäureanhydrid (RICHTER, *B.* 22, 2457). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht, durch Kochen mit Wasser oder Alkalien, oder durch Auflösen, in Vitriolöl, in Naphtenylazoximäthenyl über.

Naphtenylazoximäthenyl $C_{13}H_{10}N_2O = C_{10}H_7.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Naphtenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *B.* 20, 224). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 36°.

Naphtenylamidoximkohlensäureester $C_{14}H_{14}N_2O_3 = C_{10}H_7.C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Naphtenylamidoxim und Chlorameisensäureester (RICHTER, *B.* 22, 2458). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Naphtenylimidoximcarbonyl $C_{12}H_8N_2O_2 = C_{10}H_7.C\langle{N.O \atop NH}\rangle CO$. *B.* Durch Kochen von Naphtenylamidoximkohlensäureester mit Wasser oder Natronlauge (RICHTER, *B.* 22, 2458). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

α-**Naphtoylnaphtenylamidoxim** $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_7.C(NH.C_{11}H_7O):N.OH$. *B.* Beim Erwärmen von Naphtenylamidoxim mit *α*-Naphtoylchlorid (EKSTRAND, *B.* 20, 224). — Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 228°. Fast unlöslich in Salzsäure.

Naphtoëisonitril (**Naphtylcarbylamin**) $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.NC$. *B.* Aus *α*-Naphtylamin, $CHCl_3$ und alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *B.* 16, 1640). — Fast amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Chlornaphtoësäure $C_{11}H_7ClO_2 = C_{10}H_6Cl.CO_2H$. a. 2-Chlornaphtoësäure. *B.* Das Chlorid entsteht durch 8stündiges Erhitzen auf 180—190° von (1 Mol.) 2-Oxy-1-Naphtoësäurechlorid mit (3 Mol.) PCl_5 (RABE, *B.* 22, 394). Man lässt das Chlorid an feuchter Luft stehen. — Schmelzp.: 152—153°. Löslich in 1000 Thln. Wasser von 20° oder in 126 Thln. Wasser von 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Natriumamalgam *α*-Naphtoësäure. — $Ca(C_{11}H_6ClO_2)_2 + 2H_2O$. Löslich in 150 Thln. kalten oder 75 Thln. heiſsen Wassers.

Methylester $C_{12}H_9ClO_2 = C_{11}H_6ClO_2.CH_3$. Breite Prismen (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 50° (RABE).

b. 5-Chlornaphtoësäure. *B.* Entsteht, neben 1,8-Chlornaphtoësäure, beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, eisessigsaure Lösung von *α*-Naphtoësäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 148). S. auch das Nitril. Aus 5-Nitro-*α*-Naphtoësäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 148). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 245°. Sublimirt, schon vor dem Schmelzen, in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in 116 Thln. kalten Wassers.

Aethylester $C_{13}H_{11}ClO_2 = C_{11}H_6ClO_2.C_2H_5$. Quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 149).

Amid $C_{11}H_8ClNO = C_{10}H_6Cl.CO.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Nitrils mit alkoholischem Kali (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 148). — Blätter oder Tafeln. Schmelzpunkt: 239°. Sehr schwer löslich in warmem Alkohol.

Nitril $C_{11}H_6ClN = C_{10}H_6Cl.CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, kalte Lösung von α-Naphtoësäurenitril in CS_2 (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 147). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°.

c. 8-Chlornaphtoësäure. *B.* Aus 1,8-Amino-α-Naphtoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 150). — Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 167°. Sublimirt in Tafeln. — $Ca.A_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in 42 Thln. kalten Wassers.

Aethylester $C_{13}H_{11}ClO_2 = C_{11}H_6ClO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 50° (EKSTRAND).

5,8-Dichlornaphtoësäure $C_{11}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_5Cl_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von α-Naphtoësäure oder 1,8-Monochlornaphtoësäure (und etwas Jod) in Eisessig (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 151). Entsteht auch aus der 8-Chlor-5-Nitronaphtoësäure durch Austausch von NO_2 gegen Chlor (EKSTRAND). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ca(C_{11}H_5Cl_2O_2)_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}Cl_2O_2 = C_{11}H_5Cl_2O_2.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 61° (E.).

Trichlor-α-Naphtoësäure $C_{11}H_5Cl_3O_2 = C_{10}H_4Cl_3.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben einer isomeren (?) Säure (Schmelzp.: 282°), beim Einleiten von Chlor in die, bei der Darstellung von 5-Monochlor-α-Naphtoësäure erhaltene, Mutterlauge (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 153). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163—164°.

α-**Bromnaphtoësäure** $C_{11}H_7BrO_2 = C_{10}H_6Br.CO_2H$ (HAUSAMANN, *B.* 8, 1516). B. Durch Erhitzen des Nitrils mit Alkohol und Natron auf 140°; aus α-naphtoësaurem Silber und Brom. — *D.* Man trägt, mit etwas Jod vermischtes, Brom in eine heifse, koncentrirte Lösung von α-Naphtoësäure in Eisessig ein. — Krystallinische Körner (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 242° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 155). Sublimirbar. Fast unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol. — $K.C_{11}H_6BrO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Körner; löslich in 66,5 Thln. Wasser von 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln; löslich in 59 Thln. Wasser von 21°. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{11}BrO_2 = C_{11}H_6BrO_2.C_2H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 48—49° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 155).

Amid $C_{11}H_8BrNO = C_{11}H_6BrO.NH_2$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240 bis 241° (HAUSAMANN, *B.* 9, 1518). Mäfsig löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Nitril $C_{11}H_6BrN = C_{10}H_6Br.CN$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von α-Naphtoësäurenitril in CS_2 (HAUSAMANN, *B.* 9, 1516). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Benzol und in heifsem Aether oder Eisessig.

Tetrabromnaphtoësäure $C_{11}H_4Br_4O_2 = C_{10}H_3Br_4.CO_2H$. *D.* Durch Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Brom und etwas Jod, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN, *B.* 9, 1522). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 239°. Sublimirt in feinen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, fast gar nicht in kaltem Benzol. — $Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$. Pulver; unlöslich in Wasser.

Nitronaphtoësäure $C_{11}H_7NO_4 = C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$. a. ***α-(Peri-) 8-Nitronaphtoësäure.*** *B.* Beim Eintragen eines Gemenges von α-Naphtoësäure und Salpeter in Vitriolöl (KÜCHENMEISTER, *B.* 3, 740). Entsteht, neben der 1,5-Säure und etwas Nitronaphtalin, bei gelindem Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtoësäure mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,41) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 156). Man zieht die gebildeten Säuren mit Soda aus und trennt dieselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Zuerst krystallisirt die 1,5-Säure. Entsteht auch beim Nitriren von α-Naphtoëamid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 277). — Ziemlich grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 215° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 157). 1 Thl. löst sich in 2590 Thln. kalten Wassers und in 21,5 Thln. Alkohol. Leicht löslich in warmem Eisessig, schwer in Aether und Benzol. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entsteht 1,8-Dinitronaphtalin. Mit $NHO_3 + H_2SO_4$ entstehen Trinitronaphtoësäure und β-Trinitronaphtalin. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung, Oxyphtalsäure $C_8H_6O_5$. Wird von ammoniakalischer Eisenoxydullösung zu Naphtostyril (siehe

Aminonaphtoësäuren) reducirt. Wird von $(NH_4)_2S$ nicht verändert. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140°, Dichlornaphtostyril $C_{11}H_5Cl_2NO$. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 160—170° entsteht Dibromnaphtostyril. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung der Säure mit rauchender Salzsäure und Sn entsteht Chlornaphtostyril.

Salze: Ekstrand, *J. pr.* [2] 38, 158. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Langgestreckte Tafeln. Löslich in 159 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe Prismen. Löslich in 248 Thln. kalten Wassers.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (Ekstrand). — Gelbe Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp: 68—69°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{11}H_8N_2O_3 = C_{10}H_6(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Entsteht, neben der 1,5-Nitronaphtoësäure, beim Erwärmen des Amids der α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] 38, 276). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert, mit Zinn und Salzsäure, Chlornaphtostyril $C_{11}H_6ClNO$. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° in Dichlornaphtostyril $C_{12}H_5Cl_2NO$ umgewandelt.

Nitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *B.* Durch Nitriren von α-Naphtoësäurenitril (Welkow, *B.* 2, 407). — Schmelzp.: 81°.

b. (β-) ***5-Nitronaphtoësäure.*** *B.* Siehe die 8-Nitronaphtoësäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] 38, 241). Entsteht, neben dem Amid der 8-Nitronaphtoësäure, beim Erhitzen von α-Naphtoësäureamid mit rother, rauchender Salpetersäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] 38, 276). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 241—242° (Graeff, *B.* 16, 2250). Sublimirt in glänzenden Flittern. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Löslich in 4820 Thln. kalten Wassers und in 187 Thln. käuflichen Alkohols (Ekstrand, *J. pr.* [2] 38, 241). Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ 3-Nitrophtalsäure (Graeff, *B.* 15, 1127). Mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entsteht 1,5-Dinitronaphtalin. — $Na.C_{11}H_6NO_4 + 5H_2O$. Gelbe, feine Nadeln (Ekstrand). — $K.\bar{A} + H_2O$. Krystallkrusten (Graeff). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen. Löslich in 160 Thln. kalten Wassers (E., *B.* 18, 77). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser (E.). — $5Ba.\bar{A}_2 + BaO + 10H_2O$. Warzen; ziemlich schwer löslich (Gr.). — $Pb.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (E.).

Methylester $C_{12}H_9NO_4 = C_{11}H_6NO_4.CH_3$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 109 bis 110° (Graeff). Leicht löslich in Weingeist.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (Ekstrand, *B.* 12, 1395).

Isopropylester $C_{14}H_{13}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.CH(CH_3)_2$. Glänzende Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101,5° (Graeff). Schwer löslich in Alkohol.

Nitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Nitrilen, beim Nitriren von α-Naphtylcyanid (Graeff, *B.* 16, 2246). — *D.* Man löst 20 g α-Naphtylcyanid in einem kalten Gemisch aus 50 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 200 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Man erwärmt die Lösung und fällt dann durch Wasser. Der Niederschlag hinterlässt, beim Behandeln mit Aether, das 5-Nitril. Durch fraktionnirtes Ausziehen der in Aether löslicheren Antheile mit Ligroïn hinterbleibt das Nitril der γ-Säure (Graeff, *B.* 14, 1065; 16, 2246). — Feine Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in Aether, CS_2, Ligroïn; leicht in heißem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Kalilauge sehr schwer verseift, leicht durch rauchende Salzsäure bei 120°.

c. ***γ-Nitronaphtoësäure.*** *D.* Man erhitzt das zugehörige Nitril 5 Stunden lang mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure auf 150—160° (Graeff, *B.* 16, 2252). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 255°. Ziemlich leicht löslich in Lösungsmitteln.

Ist vielleicht Dinitronaphtoësäure (?).

Nitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *B.* Siehe das Nitril der 5-Säure (Graeff, *B.* 16, 2248). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Löst sich in kochendem Wasser etwas leichter als das 5-Nitril. Sehr schwer löslich in Ligroïn, etwas leichter in CS_2, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, ungemein leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Dinitronaphtoësäure $C_{11}H_6N_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)_2.CO_2H$. a. ***α-4,5-Dinitronaphtoësäure.*** *B.* Entsteht, neben 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin und zwei isomeren Dinitro-α-Naphtoësäuren, beim Eintragen von α-Naphtoësäure in rauchende Salpetersäure (Ekstrand,

J. pr. [2] 38, 256). Entsteht leichter beim Erwärmen von 5-Nitro-α-Naphtoësäure mit rauchender HNO_3 (EKSTRAND). — Kleine Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 265°. Schwer löslich in Aether, Benzol und heifsem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Eisessig. Sublimirbar. Liefert mit Schwefelammonium oder mit alkalischer Zinnchlorürlösung Diazinnaphtoësäure $C_{11}H_6N_2O_2$. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und koncentrirter HCl, in CO_2 und 1,5-Naphtylendiamin. In eisessigsaurer Lösung entsteht, mit Zinn und etwas Salzsäure, daneben noch Diimino-α-Naphtoësäure $C_{11}H_8N_2O_2$. — $Na.C_{11}H_5N_2O_4 + 6H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löst sich in 138 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, gelbe Prismen. Leicht löslich in warmem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J oder beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure (E., *J. pr.* [2] 38, 257). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°.

b. ***β-Dinitronaphtoësäure.*** *B.* Entsteht, neben der 4,5-Säure und etwas 1,5-Dinitronaphtalin, bei gelindem Erhitzen von α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 267). Siehe die 4,5-Säure. — Kleine, seideglänzende Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Eisessig und in warmem Aether, schwer in Ligroïn und Benzol. Liefert mit Schwefelammonium eine Nitroaminonaphtoësäure. — Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{11}H_5N_2O_6)_2$ (bei 150°) kleine Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 137° (EKSTRAND).

c. (γ-)***5,8-Dinitronaphtoësäure.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben zwei isomeren Säuren, beim Eintragen von α-Naphtoësäure in rauchende Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 267). Man lässt einige Tage stehen, filtrirt dann von der ausgeschiedenen 4,5-Dinitronaphtoësäure ab, verdünnt das Filtrat mit viel Wasser und digerirt den gebildeten und abfiltrirten Niederschlag mit Sodalösung. Die Lösung der Natriumsalze wird verdunstet, das auskrystallisirte Natriumsalz durch HCl zerlegt und die freien Säuren mit Alkohol und HCl behandelt. Dadurch wird nur die Säure vom Schmelzpunkt: 215° ätherificirt (E.). — Tiefgelbe, trimetrische (BACKSTRÖM, *B.* 20, 221) Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Aufblähen, bei 218°. Löslich in heifsem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Alkohol + HCl nicht ätherificirt. Wird durch Sn und HCl in Aminonaphtostyril $C_{11}H_8N_2O$ umgewandelt. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Dünne, breite, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (E., *J. pr.* [2] 38, 268). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Trinitronaphtoësäure $C_{11}H_5N_3O_8 = C_{10}H_4(NO_2)_3.CO_2H$. a. ***α-Säure.*** *B.* Entsteht, neben β-Trinitronaphtalin beim Eintragen von 1,8-Nitronaphtoësäure in ein abgekühltes Gemisch von Vitriolöl und rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 272). — Grofse, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 283°. Schmeckt intensiv bitter. Leicht löslich in warmem Aether. — $Ca.(C_{11}H_4N_3O_8)_2 + 5H_2O$. Blätter oder Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_9N_3O_8 = C_{11}H_4N_3O_8.C_2H_5$. Kleine, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (EKSTRAND).

b. ***β-Säure.*** *B.* Entsteht, neben der γ-Trinitro-α-Naphtoësäure, beim Erwärmen von 4,5-Dinitro-α-Naphtoësäure mit Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 274). Man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit wenig Alkohol. Es löst sich nur die β-Säure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_9N_3O_8 = C_{11}H_4N_3O_8.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 191° (E.).

c. ***γ-Säure.*** *B.* Siehe die β-Säure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 275). — Kleine, kubische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 293°. Schwer löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_4N_3O_8.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150° (E.).

Chlornitronaphtoësäure $C_{11}H_6ClNO_4 = C_{10}H_5Cl(NO_2).CO_2H$. a. ***5-Chlor-8-Nitronaphtoësäure.*** *B.* Entsteht, neben β-Chlordinitronaphtalin, beim Auflösen von 5-Chlor-α-Naphtoësäure in rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 170). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 224—225°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. — $Ca(C_{11}H_5ClNO_4)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_{10}ClNO_4 = C_{11}H_5ClNO_4.C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (EKSTRAND). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

b. *β-Säure.* Aus 8-Chlor-α-Naphtoësäure und rother, rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 253). — Breite Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 227°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_{10}ClNO_4 = C_{11}H_5ClNO_4.C_2H_5$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 84° (E.).

5,8-Dichlornitro-α-Naphtoësäure $C_{11}H_5Cl_2NO_4 = C_{10}H_4Cl_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Aus 5,8-Dichlor-α-Naphtoësäure und rother, rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 255). — Hellgelbe Krystallkrusten (aus Eisessig). Schmilzt gegen 165°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmeckt intensiv bitter.

5-Brom-8-Nitronaphtoësäure $C_{11}H_6BrNO_4 = C_{10}H_5Br(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Uebergiefsen von 5 Brom-α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 173). — Kleine, gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 260°.

Aminonaphtoësäure $C_{11}H_9NO_2 = NH_2.C_{10}H_6.CO_2H$. a. *α-(Peri-)8-Aminonaphtoësäure.* Versetzt man eine koncentrirte ammoniakalische Lösung von 1,8-Nitronaphtoësäure mit der berechneten Menge $FeSO_4$ und säuert dann das Filtrat vom Eisenoxyde mit Essigsäure an, so scheidet sich Naphtostyril, ein Anhydrid der Aminonaphtoësäure, aus (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 159). Durch Kochen mit Natronlauge geht das Anhydrid in Aminonaphtoësäure über. Versetzt man die alkalische Lösung mit HCl, so scheidet sich salzsaure Aminonaphtoësäure aus (BAMBERGER, PHILIP, *B.* 20, 243). — Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol geht die Säure in das Anhydrid über. Beim Austausch der Aminogruppe gegen CO_2H entsteht 1,8-Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. — Ca. $(C_{11}H_8NO_2)_2 + 9^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Naphtostyril (Amino-α-Naphtoid) $C_{11}H_7NO = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{NH}$. *B.* Siehe die Säure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 160). — Feine, grünliche Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 180—181°. Sublimirt in gelben Nadeln. Etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist, ziemlich schwer in Aether. Unlöslich in kalter Sodalösung; löst sich in kochender Natronlauge, dabei in Aminonaphtoësäure übergehend. Unverändert löslich in warmer Schwefelsäure und Salzsäure.

Acetylderivat $C_{13}H_9NO_2 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{N.C_2H_3O}$. *B.* Beim Kochen von Naphtostyril mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 167). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

Benzoylnaphtostyril $C_{18}H_{11}NO_2 = C_{10}H_6.CO.N.C_7H_5O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 168). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig.

Naphtoylnaphtostyril $C_{22}H_{13}NO_2 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{N.C_{11}H_7O}$. a. α-Naphtoylderivat. *B.* Beim Erhitzen von Naphtostyril mit α-Naphtoylchlorid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 168). — Nadeln und Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

b. β-Naphtoylderivat. Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197—198° (EKSTRAND). In Alkohol schwerer löslich als das α-Naphtoylderivat.

Nitril (?) $C_{11}H_8N_2 = NH_2.C_{10}H_6.CN$. *B.* Durch Reduktion von $8\text{-}C_{10}H_6(NO_2).CN$ (WELKOW, *B.* 2, 407). — $C_{12}H_8N_2.HCl$.

b. *β-5-Aminonaphtoësäure.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von 5-Nitro-α-Naphtoësäure mit $FeSO_4$ (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 244). — Nadeln (aus Alkohol), die sich violett färben und bei 211—212° schmelzen. Sublimirt in Nadeln, die bei 196° schmelzen. Etwas löslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in Aether, mehr in Eisessig und Alkohol. Aus einer siedenden, wässerigen Lösung krystallisiren Nadeln vom Schmelzpunkt 198—199°. Beim Einleiten von Chlor in eine heifse, eisessigsaure Lösung entsteht Dichlornaphtochinon-α-Carbonsäure $C_{11}H_{14}Cl_2O_4$. Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$.

Salze und Derivate: EKSTRAND. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $C_{11}H_9NO_2.HCl$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_9NO_2.HNO_3$. Lange, violette Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{11}H_9NO_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

Dimethyl-α-Naphtylamincarbonsäure $C_{13}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2N.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Bei 3—4stündigem Erwärmen auf 60—70° von (2 Mol.) Dimethyl-α-Naphtylamin mit (1 Mol.) $COCl_2$ (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3126). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 163—165°. — $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Diäthylnaphtylamincarbonsäure $C_{15}H_{17}NO_2 = (C_2H_5)_2N.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Bei 3—4stündigem Erwärmen auf 60—70° von (2 Mol.) Diäthyl-α-Naphtylamin mit (1 Mol.) $COCl_2$ (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3130). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. — $(C_{15}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{13}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 5-Aminonaphtoësäure mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 245). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 280°.

Verbindung $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$. *B.* In einen abgekühlten dünnen Brei von 1 Mol. 5-Aminonaphtoësäure und 2 Mol. H_2SO_4 gieſst man die Lösung von 1 Mol. KNO_2 und erhitzt hierauf anhaltend (EKSTRAND, *B.* 19, 1983). — Braunrothes Pulver. Schmelzp.: 285°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Wird durch Sn + HCl nicht verändert.

Diaminonaphtoësäure $(NH_2)_2.C_{10}H_5.CO_2H$. a. ***5, 8-Diamino-α-Naphtoësäure.*** Existirt nicht im freien Zustande. Behandelt man die entsprechende Dinitronaphtoësäure mit Sn und HCl, so scheidet sich **5-Aminonaphtostyrilhydrochlorid**(8) $C_{11}H_8N_2O.HCl = NH_2.C_{10}H_5\langle{NH \atop CO}\rangle HCl$ aus (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 269).

Dasselbe **Aminonaphtostyril** entsteht aus 8-Nitronaphtostyril(5) (Schmelzp.: 300°) mit Sn und HCl (E., *J. pr.* [2] 38, 181). Es bildet rothe, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 239—240°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{11}H_8N_2O.HCl$. Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

8-Amino-5-Acetaminonaphtoësäureanhydrid (**Acetaminonaphtostyril**) $C_{13}H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_5\langle{NH \atop CO}$. *B.* Beim Behandeln von 8-Nitro-5-Acetamino-α-Naphtoësäure mit Eisenvitriol und NH_3 entsteht eine Aminosäure, die aber schon bei 110° in das Anhydrid übergeht (EKSTRAND, *Privatmitth.*). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280°.

b. ***β-Säure.*** *B.* Beim Kochen von β-Dinitro-α-Naphtoësäure (Schmelzp.: 215°) mit Zinn und Salzsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 271). — $C_{11}H_{10}N_2O_2.2HCl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 250°.

c. ***4, 5-Diaminonaphtoësäure.*** **Diiminonaphtoësäure** $C_{11}H_8N_2O_2 = CO_2H.C_{10}H_5\langle{NH \atop NH}$. *B.* Entsteht, neben β-Diaminonaphtalin bei der Reduktion von 4, 5-Dinitro-α-Naphtoësäure, in eisessigsaurer Lösung, durch Zinn und etwas rauchende Salzsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 264). — Schwarzes, unschmelzbares Pulver. Unlöslich in Salzsäure. Schwer löslich in Ammoniak, leichter in Natronlauge.

Chloraminonaphtoësäure $C_{11}H_8ClNO_2 = NH_2.C_{10}H_5Cl.CO_2H$. a. ***α-5-Chlor-8-Aminonaphtoësäure.*** *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Chlornitronaphtoësäure mit Eisenvitriol und NH_3 (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 172). — Wandelt sich, schon beim Erwärmen mit Alkohol, in ein Anhydrid $C_{11}H_6ClNO$ um, das aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirt und bei 270° schmilzt.

b. ***β-Säure.*** *B.* Aus β-Chlornitro-α-Naphtoësäure (Schmelzp.: 227°) mit $FeSO_4$ und Ammoniak (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 254). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 210° zu schmelzen, ist aber erst bei 285° vollständig geschmolzen.

Chlornaphtostyril $C_{11}H_6ClNO = C_{10}H_5Cl\langle{NH \atop CO}$. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitronaphtamid mit Zinn und Salzsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 277). — Gelbgrüne Nadeln. Schmilzt gegen 265°. Sublimirt leicht.

Dichlornaphtostyril $C_{11}H_5Cl_2NO = C_{10}H_4Cl_2\langle{NH \atop CO}$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von 1, 8-Nitronaphtoësäure mit überschüssiger, rauchender Salzsäure auf 140—150° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 174). Beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser übergossenes 1, 8-Naphtostyril (EKSTRAND). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 264 bis 265°. Sublimirt leicht. Unlöslich in NH_3, schwer löslich in heiſsem Alkohol.

4-Bromnaphtostyril (CO : NH = 1 : 8) $C_{11}H_6BrNO = C_{10}H_5Br\langle{NH \atop CO}$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-8-Nitro-α-Naphtoësäure mit NH_3 und Eisenvitriol (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 173). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 257°.

1, 8-Dibromnaphtostyril $C_{11}H_5Br_2NO = C_{10}H_4Br_2\langle{NH \atop CO}$. *B.* Beim Erhitzen von

8-Nitro-α-Naphtoësäure mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) auf 160—170° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 177). Beim Erhitzen von 1,8-Naphtostyril mit Brom und Wasser auf 100° (EKSTRAND). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 268 bis 270°. Ziemlich löslich in heifsem Eisessig. Liefert, mit rauchender Salpetersäure, das Anhydrid $C_{10}H_4(NO_2)_2\langle{}^{CO}_{NH}$, das in gelben Prismen krystallisirt und oberhalb 290° schmilzt.

Acetylderivat $C_{13}H_7Br_2NO_2 = C_{10}H_4Br_2\langle{}^{N.C_2H_3O}_{CO}$. *B.* Durch Kochen von Dibromnaphtostyril mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 179). — Kleine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in verd. Kalilauge.

Nitroamino-α-Naphtoësäure $C_{11}H_8N_2O_4 = NH_2.C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Dinitro-α-Naphtoësäure mit Schwefelammonium (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 271). — Nadeln. Schmilzt gegen 110°.

8-Nitro-5-Acetamino-α-Naphtoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von 5-Acetamino-α-Naphtoësäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 247 und *Privatmitth.*). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 262° unter Aufbläben. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln.

Aethylester $C_{15}H_{14}N_2O_5 = C_{13}H_9N_2O_5.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 173° (EKSTRAND). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Nitronaphtostyril $C_{11}H_6N_2O_3 = C_{10}H_5(NO_2)\langle{}^{NH}_{CO}$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 1,8-Naphtostyril $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{CO}$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) bilden sich zwei isomere Naphtostyrile (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 180). Man trennt dieselben durch Alkohol.

a. 5-Nitro-8-Naphtostyril. Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 300°. Fast unlöslich in Alkohol.

b. Entsteht in kleiner Menge. Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt um 235°. Löslich in Alkohol.

Dinitronaphtostyril $C_{11}H_5N_3O_5 = C_{10}H_4(NO_2)_2\langle{}^{NH}_{CO}$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitronaphtostyril mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 182). Aus 1,8-Naphtostyril und rauchender Salpetersäure (E.). — Gelbe Nadeln. Rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 290°.

Nitroacetaminonaphtostyril $C_{13}H_9N_3O_4 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_4(NO_2)\langle{}^{NH}_{CO}$. *B.* Beim Behandeln von 5,8-Acetaminonaphtostyril (Schmelzp.: 280°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (EKSTRAND, *Privatmitth.*). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmilzt, unter Aufschäumen, gegen 250°.

4,5-Diazinnaphtoësäure $C_{11}H_6N_2O_2 = CO_2H.C_{10}H_5\langle{}^{N}_{N}$. *B.* Beim Behanden von 4,5-Dinitro-α-Naphtoësäure mit Schwefelammonium oder Zinnoxydulkali (EKSTRAND, *B.* 19, 1985; 20, 219, *J. pr.* [2] 38, 259). [Die durch $(NH_4)_2S$ dargestellte Säure enthielt stets Schwefel und entsprach vielleicht der Formel $S(C_{10}H_5N_2.CO_2H)_3$.] — Flocken, die zu einem schwarzblauen Pulver mit bräunlichem Metallglanz austrocknen. Nicht schmelzbar. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; löst sich in Alkalien und Soda mit violetter Farbe. Schwer löslich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe. Wird von Sn + HCl nicht angegriffen.

Thionaphtoësäureamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7.CS.NH_2$. *B.* Beim Digeriren von α-Naphtylcyanid $C_{10}H_7.CN$ mit alkoholischem Schwefelammonium bei 30—35°, im verschlossenen Gefäfse (HOFMANN, *B.* 1, 40; BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 54). — Krystalle. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert, mit Zinkstaub und HCl, Naphtobenzylamin $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$ und etwas Dinaphtyläthan $C_{22}H_{18}$. Liefert, mit Aethylendiamin, Diäthylen-α-Naphtenylamidin $C_{13}H_{12}N_2$.

α-Sulfonaphtoësäure $C_{11}H_8SO_5 = CO_2H.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von α-Naphtoësäure in rauchende Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf 60—70° entstehen drei Sulfonsäuren, welche man durch Darstellung der Baryumsalze trennt. Erst krystallisirt das Salz der β-Säure, dann jenes der α-Säure. Die Mutterlauge theilt man in zwei gleiche Theile, fällt aus dem einen Theile genau allen Baryt durch H_2SO_4

und giebt dann den anderen Theil hinzu. Es scheidet sich nun das saure Baryumsalz der γ-Säure aus (STUMPF, *A.* 188, 1).

a. α-(αα-) ***Sulfonsäure.*** Entsteht in gröfserer Menge als die anderen Säuren (BATTERSHALL, *A.* 168, 119). Krystallisirt, im Exsiccator, in Prismen oder Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235°. Sehr leicht löslich in Wasser; nicht zerfliefslich. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, α-Oxynaphtoësäure. — $K_2.C_{11}H_6SO_5 + 2H_2O$. Dünne Tafeln (B.). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Dünne Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser (B.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Krystalle; ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 2H_2O$. Prismen, in Wasser viel löslicher als das neutrale Salz (S.).

b. β-(αβ-)***Säure.*** Krystallinische Masse. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 218—222°. In Wasser noch leichter löslich als die α-Säure. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, β-Oxynaphtoësäure. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 3^1/_2H_2O$. Dicke Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, aber leichter als das Salz der α-Säure. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 4H_2O$. Warzenförmige Aggregate. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz.

c. γ-(αβ-)***Säure.*** Kleine Nadeln; leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 182—185°; zersetzt sich bei 187°. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, γ-Oxynaphtoësäure. — $K_2.C_{11}H_6SO_5$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Zerfliefslich. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinische Masse; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + H_2O$. Kleine Warzen (aus heifsem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem.

Naphtonitrisulfonsäure $CN.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 20 g SO_3HCl in eine Lösung von 25 g α-Naphtonitril in wenig CS_2 (DUTT, *B.* 16, 1251). — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne Tafeln.

2. ***β-Naphtoësäure (Isonaphtoësäure)*** (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 70; VIETH, *A.* 180, 305). *B.* Bei längerem Kochen von β-Methylnaphtalin mit koncentrirter Salpetersäure (CIAMICIAN, *B.* 11, 272). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von β-Trinaphtylphosphat mit KCN (HEIM, *B.* 16, 1777) und beim Erhitzen von Formyl-β-Naphtalid mit Zinkstaub (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1008). Bei der Oxydation von β-Naphtylchlorid $C_{10}H_7.CH_2Cl$ mit $KMnO_4$ (SCHULZE, *B.* 17, 1530). — *D.* Man destillirt β-naphtalinsulfonsaures Natrium mit gelbem Blutlaugensalz und kocht das Destillat mit alkoholischer Kalilauge. Die freie Säure wird an Kalk gebunden, das Calciumsalz umkrystallisirt und durch HCl zerlegt (VIETH). Man reinigt die Säure durch Darstellung des Natriumsalzes (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 145). — Breite, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Monokline (HAUSHOFER, *A.* 266, 188) Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 182° (184° kor.); destillirt oberhalb 300°. Mol.-Verbrennungswärme = 1228,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 137). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 399; BADER, *Ph. Ch.* 6, 311. Wenig löslich in heifsem Wasser und Ligroïn, fast gar nicht in der Kälte; leicht in Alkohol und Aether. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Trimellithsäure $C_9H_6O_6$ oxydirt. — Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $Na.C_{11}H_7O_2 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Täfelchen; äufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (V.). — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Grofse Blättchen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (V.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Pulver; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol (V.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich in 1800 Thln. Wasser von 15° (M., M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in 1400 Thln. Wasser von 15° (M., M.). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (V.).

Methylester $C_{12}H_{10}O_2 = C_{11}H_7O_2.CH_3$. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 77°; Siedep.: 290° (VIETH, *A.* 180, 319). Mol.-Verbrennungswärme = 1402,4 Cal. (STOHMANN, u. A., *J. pr.* [2] 40, 347). Leicht löslich in Holzgeist, Benzol u. s. w.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{11}H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Erstarrt in der Kälte blätterig und schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 308—309° (VIETH).

Naphtoylchlorid $C_{11}H_7O.Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 43°; Siedep.: 304 bis 306° (V.).

Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{11}H_7O)_2O$. Zu Blättchen verwachsene Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 133—134° (HAUSAMANN, *B.* 9, 1515). Ziemlich leicht löslich in siedendem Aether, wenig in kaltem, leicht in heifsem Benzol.

αβ-Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3$. *D.* Aus α-Naphtoylchlorid und β-Kaliumnaphtoat (HAUSAMANN). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 126°.

Amid $C_{11}H_9NO = C_{11}H_7O.NH_2$. Täfelchen. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w.; destillirt unzersetzt (VIETH; LEONE, *G.* 14, 123).

Acetyl-β-Naptamid $C_{13}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7.CO.NH.C_2H_3O$. Beim Kochen von β-Naphtiminoäthyläther mit Essigsäureanhydrid (KLEIN, PINNER). $C_{11}H_7(NH).OC_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = C_{13}H_{11}NO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$. Entsteht, neben β-Naphtamid und β-Naphtimidin $C_{22}H_{17}N_3$, bei anhaltendem Kochen von β-Naphtenylamidinhydrochlorid mit (4—5 Thln.) Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* 25, 1437). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

Diacetylnaphtoyläthylendiamin $C_{17}H_{18}N_2O_3 = C_{10}H_7.CO.N(C_2H_3O).C_2H_4.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylen-β-Naphtenylamidin mit Essigsäureanhydrid (FORSSEL, *B.* 25, 2139). — Harzartig.

Naphtoylharnstoff $C_{12}H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_{11}H_7O$. *D.* Aus β-Naphtoylchlorid und Harnstoff (VIETH). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 215°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anilid $C_{17}H_{13}NO = C_{11}H_7O.NH.C_6H_5$. Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170° (VIETH). Leicht löslich in Alkohol und in warmem Chloroform oder Benzol, schwerer in Aether.

p-Toluid $C_{18}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 191° (VIETH). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Benzol.

α-Naphtalid $C_{21}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH.C_{10}H_7$. Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 157° (VIETH). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

β-Naphtursäure $C_{13}H_{11}NO_3 = C_{10}H_7.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* β-naphtoësaures Natrium, Kaninchen (aber nicht Hunden) eingegeben, geht zum Theil, als β-Naphtursäure, in den Harn über (COHN, *H.* 18, 125; *B.* 27, 2910). — Lange, sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 169—170°. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag; lange, feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Naphthydroxamsäure $C_{11}H_9NO_2 = C_{11}H_7O.NH.OH$. *B.* Aus β-Naphtoylchlorid, $NH_3O.HCl$ und Soda (EKSTRAND, *B.* 20, 1359). — Warzenförmige, kleine, quadratische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Wenig löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird durch $FeCl_3$ weinroth gefärbt. Wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. — $K.C_{11}H_8NO_2$. Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

Dinaphthydroxamsäure $C_{22}H_{15}NO_3 = (C_{11}H_7O)_2.N.OH$. a. ββ-Derivat. *B.* Aus β-Naphtoylchlorid und Hydroxylamin (EKSTRAND, *B.* 20, 1360). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Spurenweise löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. In Aether und Benzol viel leichter löslich als β-Naphthydroxamsäure. — $K.C_{22}H_{14}NO_3$ (bei 100°). Kleine, glänzende Schuppen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von ab-β-Dinaphtylharnstoff.

b. αβ-Derivat. *B.* Aus β-Naphthydroxamsäure und α-Naphtoylchlorid (EKSTRAND, *B.* 20, 1360). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

β-Naphtoësäurenitril $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 304—305° (kor.) (MERZ, MÜHLHÄUSER). Leicht löslich in Alkohol und Aether. In Alkohol schwerer löslich als das α-Nitril (WELKOW, *B.* 2, 407). Liefert, beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360°, Perchlorbenzol (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2887). Verhält sich gegen Alkohol und Natrium wie α-Naphtoënitril (BAMBERGER, BÖKMANN, *B.* 20, 1711).

Dihydrojodid (**β-Naphtamidjodid**) $C_{11}H_9J_2N = C_{10}H_7.CN.2HJ = C_{10}H_7.CJ_2.NH_2$ (BILTZ, *B.* 25, 2544).

Naphtiminoäther $C_{10}H_7.C(NH).OR$. **Aethyläther** $C_{13}H_{13}NO = C_{10}H_7.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Man erhält die salzsaure Verbindung dieses Aethers durch Einleiten von über etwas 1 Mol. HCl in eine Lösung von 2 Thln. β-$C_{10}H_7$.CN in 1 Thl. absol. Weingeist und zwei Thln. absol. Aether (PINNER, *Imidoäther*, S. 72). — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Zerfällt, beim Erhitzen, glatt in C_2H_5Cl und β-Naphtoësäureamid. Ammoniak scheidet aus dem salzsauren Salz den freien Naphtiminoäther ab. Derselbe ist flüssig. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Salzsaurer **Naphtiminoisobutyläther** $C_{15}H_{17}NO.HCl = C_{10}H_7.C(NH)OC_4H_9.HCl$. Krystalle (KLEIN, PINNER). — Der freie Naphtiminoisobutyläther krystallisirt (aus Aether) in langen Nadeln. Schmelzp.: 38°.

Isonitril (**Naphtylcarbylamin**) $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.NC$. *B.* Aus β-Naphtylamin, $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (LIEBERMANN, *B.* 16, 1640). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Naphtenylamidoxim $C_{11}H_{10}N_2O = C_{10}H_7.C(NH_2):N.OH$. *B.* Aus β-Naphtoënitril, $NH_3O.HCl$, Soda und Alkohol (EKSTRAND, *B.* 20, 225; RICHTER, *B.* 22, 2451) — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. — $C_{11}H_{10}N_2O.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 178°.

Aethyläther $C_{11}H_9N_2O.C_2H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 74—75° (RICHTER, *B.* 22, 2455). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_{11}H_9N_2O.C_2H_3O$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 154° (RICHTER, *B.* 22, 2453). Schwer löslich in kaltem Alkohol u. s. w.

Naphtenylazoximäthenyl $C_{13}H_{10}N_2O = C_{10}H_7.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Durch Kochen von β-Naphtenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *B.* 20, 226). Durch längeres Kochen von Acetylnaphtamidoxim mit Wasser (RICHTER, *B.* 20, 227). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87° (E.); 85° (R.).

Naphtenylamidoximkohlensäureester $C_{14}H_{14}N_2O_3 = C_{10}H_7C(NH_2):N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorameisensäureester in eine Lösung von Naphtenylamidoxim in $CHCl_3$ (RICHTER, *B.* 22, 2453). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Naphtenylamidoximcarbonyl $C_{12}H_8N_2O_2 = C_{10}H_7.C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen von Naphtenylamidoxim mit Chlorameisensäureester (RICHTER, *B.* 22, 2454). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 216°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in NH_3.

Naphtenylazoximacetäthenyl $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_7.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 3—4stündigem Sieden von Naphtenylamidoxim mit Acetessigsäureester (RICHTER, *B.* 22, 2457). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 108—109°. Unlöslich in Ligroïn.

Dicyannaphtenylamidoxim $C_{13}H_{10}N_4O = C_{10}H_7.C(N.OH).NH.C(NH).CN$. *B.* Aus β-Naphtenylamidoxim, gelöst in Alkohol, und Cyangas (O. NORDENSKJÖLD, *B.* 23, 1463). — Krystallinisch. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 118—119°. Essigsäureanhydrid erzeugt Acetylnaphtenylamidoxim.

Benzoylnaphtenylamidoxim $C_{18}H_{14}N_2O_2 = C_{11}H_9N_2O.C_7H_5O$. Seideglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 179° (RICHTER, *B.* 22, 2451). Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

β-Naphtenylazoximbenzenyl $C_{18}H_{12}N_2O = C_{10}H_7.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Benzoylnaphtenylamidoxim mit Wasser (RICHTER, *B.* 22, 2452). Oder: die Lösung von Benzoylnaphtenylamidoxim in Vitriolöl wird, nach 24stündigem Stehen, durch Wasser gefällt (R.). — Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Naphtazoxim $C_{22}H_{14}N_2O = C_{10}H_7.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphtenylamidoxim und β-Naphtoylchlorid (EKSTRAND). — Breite Nadeln und Blätter (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 175°.

Aethylidennaphtenylamidoxim. *B.* Aus Naphtenylamidoxim und Acetaldehyd (RICHTER, *B.* 22, 2456). — Nadeln. Schmelz-p.: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Chlornaphtoësäure $C_{11}H_7ClO_2 = C_{10}H_6Cl.CO_2H$. a. ***1-Chlornaphtoësäure.*** *B.* Bei ¼stündigem Kochen von α-Chlornaphtotrichlorid $C_{10}H_6Cl.CCl_3$ (s. u.) mit Eisessig und wenig Wasser (WOLFFENSTEIN, *B.* 21, 1190). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 196°. Unzersetzt flüchtig. Wird von Natriumamalgam in β-Naphtoësäure umgewandelt. — $Ca(C_{11}H_6ClO_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

α-**Chlornaphtotrichlorid** $C_{11}H_6Cl_4 = C_{10}H_6Cl.CCl_3$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Dichlorphosphorsäureoxynaphtochlorid $Cl_2.PO_2.C_{10}H_6.CCl_3$ (s. α-Oxynaphtoësäure) mit (1¼ Mol.) PCl_5 auf 180° (WOLFFENSTEIN, *B.* 21, 1190). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, beim Kochen mit Essigsäure, 1-Chlor-β-Naphtoësäure.

b. ***3-Chlornaphtoësäure.*** *B.* Das Chlorid entsteht bei der Destillation von 1 Thl. 3-Oxynaphtoësäure(2) (Schmelzp.: 216°) mit 10 Thln. PCl_5 (HOSAEUS, *B.* 26, 668). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 193°. — $Ca(C_{11}H_6ClO_2)_2 + 2H_2O$.

c. ***α-5- oder 8-Chlornaphtoësäure.*** *B.* Siehe das Nitril. Man erhitzt das Nitril mehrere Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 150° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 411). Entsteht auch aus β-Aminonaphtoësäure (Schmelzp.: 232°) durch Austauschen von

NH_2 gegen Cl (EKSTRAND). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 263°. — $Na.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Löslich in 4430 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}ClO_2 = C_{11}H_6ClO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 45° (EKSTRAND).

Amid $C_{11}H_8ClNO = C_{10}H_6Cl.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 186—187° (EKSTRAND).

Nitril $C_{11}H_6ClN = C_{10}H_6Cl.CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit etwas Jod versetzte, essigsaure Lösung von β-Naphtoënitril (EKSTRAND). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°.

d. ***5- oder 8-δ-Säure.*** *B.* Aus δ-Aminonaphtoësäure (Schmelzp.: 219°) durch Austausch von NH_2 gegen Cl (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 417). — Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 260°. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_{11}ClO_2 = C_{11}H_6ClO_2.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 29° (E.).

Dichlornaphtoësäure $C_{11}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_5Cl_2.CO_2H$. a. ***5, 8-Dichlornaphtoësäure.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, heiſse, eisessigsaure Lösung von β-Naphtoësäure (EKSTRAND, *B.* 17, 1605; *J. pr.* [2] 43, 419). Durch wiederholtes Auskochen mit wenig Alkohol entfernt man aus dem Rohprodukte die beigemengte Monochlornaphtoësäure. Entsteht beim Chloriren der beiden Chlornaphtoësäuren (Schmelzp.: 263° und 260°) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 421). — Nadeln. Schmelzpunkt: 291°. Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Eisessig. Sublimirbar. Bei der Oxydation durch eine alkalische Chamäleonlösung entstehen 3, 6-Dichlorphtalsäure und etwas Trimellithsäure. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich in 3018 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_5Cl_2.CO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66° (EKSTRAND, *B.* 17, 1605).

Amid $C_{11}H_7Cl_2NO = C_{10}H_5Cl_2.CO.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218° (EKSTRAND).

Nitril $C_{11}H_5Cl_2N = C_{10}H_5Cl_2.CN$. Nädelchen. Schmelzp.: 140° (E.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

b. ***Dichlor-β-Naphtoësäure.*** *B.* Aus Dinitronaphtoësäure (Schmelzp.: 226°) durch Austausch von NO_2 gegen Cl (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 424). — Nadeln. Schmelzp.: 282°. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 3,680 Thln. kalten Wassers.

Aethylester $C_{13}H_{10}Cl_2O_2 = C_{11}H_5Cl_2O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 72° (E.).

c. ***Dichlornaphtoësäure.*** *B.* Aus Dinitro-β-Naphtoësäure (Schmelzp.: 248°) durch Austausch von NO_2 gegen Cl (EKSTRAND). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 254°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Aethylester $C_{13}H_{10}Cl_2O_2 = C_{11}H_5Cl_2O_2.C_2H_5$. Lange, breite Nadeln. Schmelzp.: 86—87° (E.).

Bromnaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_2 = C_{10}H_6Br.CO_2H$. *D.* Aus β-Naphtoësäure und Brom, wie bei Brom-α-Naphtoësäure (HAUSAMANN, *B.* 9, 1518). — Körner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 256°. Kaum löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. — $K.C_{11}H_6BrO_2 + 2^1/_2 H_2O$. Amorph. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Körner; löslich in 5000 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 4300 Thln. Wasser bei 21°. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{11}BrO_2 = C_{10}H_6BrO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 53—54° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 427).

Nitril $C_{11}H_6BrN = C_{10}H_6Br.CN$. *D.* Durch Bromiren von β-$C_{10}H_7.CN$ (HAUSAMANN, *B.* 9, 1517). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

1, 6-Dibrom-β-Naphtoësäure $C_{11}H_6Br_2O_2 = C_{10}H_5Br_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 54). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 245°.

Nitril $C_{11}H_5Br_2N = C_{10}H_5Br_2.CN$. *B.* Aus 1, 6-Dibrom-2-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen CN (CLAUS, PHILIPSON). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Tribromnaphtoësäure $C_{11}H_5Br_3O_2 = C_{10}H_4Br_3.CO_2H$. *D.* Durch Erhitzen von β-Naphtoësäure mit jodhaltigem Brom, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN, *B.* 9, 1521). — Feine

Nadeln. Schmelzp.: 269—270°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. — Die Alkalisalze krystallisiren in Blättchen; sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heifsem. — $Ba(C_{11}H_4Br_3O_2)_2$. Pulver, unlöslich in Wasser.

Tetrabromnaphtoësäure $C_{11}H_4Br_4O_2 = C_{10}H_3Br_4.CO_2H$. *D.* Wie Tribromnaphtoësäure, unter Anwendung von 4—5 Mol. Brom (Hausamann, *B.* 9, 1523). — Körnige Krystalle (aus Eisessig). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in feinen Nadeln. Schmelzpunkt: 259—260°. — $Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$ (bei 120°). Unlösliches Pulver.

Nitronapthtoësäuren $C_{11}H_7NO_4 = C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$. Beim Erwärmen von 1 Thl. β-Naphtoësäure mit 27 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,42) entstehen mehrere Mononitrosäuren (Ekstrand, *J. pr.* [2] 42, 273; vgl. Küchenmeister, *B.* 3, 741).

a. ***α-Säure (?).*** Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und in warmem Alkohol. — $Ca(C_{11}H_6NO_4)_2$ (bei 140°). Kleine Nadeln. Löslich in 388 Thln. kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 82° (Ekstrand).

b. ***β-5- oder 8-Nitronaphtoësäure.*** *B.* Man erhitzt das entsprechende Nitril mit bei 0° gesättigter Salzsäure 5 Stunden lang auf 150—160° (Graeff, *B.* 16, 2252). — *D.* Man durchfeuchtet β-Naphtoësäure mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,41) und erhitzt hierauf gelinde, oder man kocht kurze Zeit eine Eisessiglösung von β-Naphtoësäure mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure und fällt mit Wasser. Der Niederschlag wird an Natron gebunden und die Lösung verdunstet, wobei zunächst das Salz der β-Säure auskrystallisirt (Ekstrand, *J. pr.* [2] 42, 273). — Nadeln. Schmelzp.: 295° (Graeff). Sublimirt in kleinen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroïn, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löslich in 600 Thln. kalten Alkohols. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Dünne, goldglänzende Tafeln (E.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr kleine, stark glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E.) — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln (Ekstrand). — $6Ba.\bar{A}_2 + C_{11}H_7NO_4 + 24H_2O$ (?). Sehr kleine, glänzende Blätter (G.).

Methylester $C_{12}H_9NO_4 = C_{11}H_6NO_4.CH_3$. Grofse, hellgelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 112° (Graeff). Ziemlich schwer löslich in Weingeist.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Grofse, tiefgelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 110—111° (Ekstrand). Leicht löslich in Weingeist.

Isopropylester $C_{14}H_{13}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.CH(CH_3)_2$. Ziemlich lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 75—76° (Graeff). Leicht löslich in Weingeist.

Nitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *B.* Durch Nitriren von β-Naphtylcyanid (Welkow, *B.* 2, 408). — *D.* Man löst 20 g β-Naphtoësäurenitril in einem Gemisch aus 150 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), fällt mit Wasser und entfernt aus diesem Gemisch isomere Nitrile durch Behandeln mit Ligroïn (Graeff, *B.* 16, 2218). — Goldglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Sublimirt in fast farblosen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und CS_2, noch leichter in Benzol, äufserst leicht löslich in $CHCl_3$.

c. ***γ-Säure.*** *B.* Beim Nitriren von β-Naphtoësäure (Ekstrand, *B.* 18, 1205; *J. pr.* [2] 43, 409). — *D.* Siehe die β-Säure. Die Mutterlauge des Natriumsalzes der β-Säure wird durch HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol gekocht und die erhaltene Lösung (ungelöst bleibt die δ-Säure) mit Salzsäuregas gesättigt. Den erhaltenen Aethylester kocht man mit wenig Ligroïn aus, wodurch der Ester der γ-Säure gelöst wird, jener der δ-Säure zurückbleibt. — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 279°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E.).

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 92° (Ekstrand, *B.* 18, 1206; *J. pr.* [2] 43, 409).

d. ***5- oder 8-Nitronaphtoësäure.*** *B.* Siehe die γ-Säure (Ekstrand, *J. pr.* [2] 42, 292) Zur Reinigung stellt man das Ammoniaksalz dar. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 288°. Sublimirbar. Löslich in 390 Thln. kalten Alkohols. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Trimellithsäure oxydirt (Ekstrand). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine, grünlichgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Löslich in 630 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange Nadeln (E.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 121° (Ekstrand). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.

e. ε-*Säure*. *B.* Bildet sich in kleiner Menge beim Behandeln von β-Naphtoësäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 304). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 285°.

Aethylester $C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 75° (E.).

f. ζ-*Säure*. *B.* Beim Nitriren von β-Naphtoësäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 410).

Aethylester $C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 131° (E.). Wird durch Vitriolöl leicht verkohlt (Unterschied von den isomeren Estern).

Dinitronaphtoësäure $C_{11}H_6N_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von β-Naphtoësäure in rauchender Salpetersäure entstehen zwei Dinitrosäuren (EKSTRAND, *B.* 17, 1603). Man lässt eine alkoholische Lösung des Gemenges langsam verdunsten und trennt beide Säuren mechanisch.

a. α-*Säure*. *B.* Siehe oben. Wird leicht rein erhalten durch Erwärmen von δ-Nitronaphtoësäure mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 300). — Lange, feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, wenig in Benzol. Löslich in 57 Thln. kalten Alkohols. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. Löslich in 285 Thln. kalten Wassers. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Löst sich bei 14° in 1740 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 141° (EKSTRAND). Leicht löslich in warmem Alkohol, viel weniger in kaltem.

b. ***1,8- oder 4,5-Dinitronaphtoësäure***. *B.* Siehe oben. Wird leicht rein erhalten durch Auflösen von β-Nitronaphtoësäure in warmer, rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 286). — Kleine, rektanguläre Prismen. Schmelzp.: 248°. Schwer löslich in Benzol, leicht in warmem Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich in 61 Thln. kalten Alkohols. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Löslich in 35 Thln. kalten Wassers. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. Kleine, keilförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 165° (E.). Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol.

Chlornitronaphtoësäure $C_{11}H_6ClNO_4 = C_{10}H_5Cl(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von α-Chlornaphtoësäure (Schmelzp.: 263°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 414). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 271°. Leicht löslich in warmem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}ClNO_4 = C_{11}H_5ClNO_4.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 118° (E.).

Chlordinitronaphtoësäure $C_{11}H_5ClN_2O_6 = C_{10}H_4Cl(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtoësäure (Schmelzp.: 263°) mit rauch. Salpetersäure, unter Zusatz von Vitriolöl (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 415). — Nadeln. Schmelzp.: 243°.

Aethylester $C_{13}H_9ClN_2O_6 = C_{11}H_4ClN_2O_6.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 132°.

Chlortrinitronaphtoësäure $C_{11}H_4ClN_3O_8 = C_{10}H_3Cl(NO_2)_3.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Chlor-β-Naphtoësäure (Schmelzp.: 263°) mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND). — Krystalle (aus Eisessig. Schmilzt, unter Aufschäumen, bei 260 bis 261°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_8ClN_3O_8 = C_{11}H_3ClN_3O_8.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 188° (E.).

Dichlordinitronaphtoësäure $C_{11}H_4Cl_2N_2O_6 = C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Dichlornaphtoësäure (Schmelzp.: 291°) mit Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 423). — Rhombische Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 283°. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, haarfeine Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_8Cl_2N_2O_6 = C_{11}H_3Cl_2N_2O_6.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 128° (E.).

Aminonaphtoësäure $C_{11}H_9NO_2 = NH_2.C_{10}H_6.CO_2H$. a. ***3-Aminonaphtoësäure(2), 3-Anilino-2-Naphtoësäure*** $C_{17}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben ihrem Anilid und β-Naphtolcarbonsäureanilid, bei 8stündigem Kochen von β-Naphtolcarbonsäure mit überschüssigem Anilin (SCHÖPFF, *B.* 25, 2741). Man giefst das heifse Produkt in verd. HCl und kocht auf. Den Niederschlag behandelt man mit Alkohol (wobei Naphtolcarbonsäureanilid ungelöst bleibt) und versetzt die alkoholische Lösung mit Wasser. Dem entstandenen Niederschlag entzieht Soda die Säure, während das Anilid im Rückstande bleibt. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235 237°. Sublimirt unzersetzt. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 200° entsteht Phenonaphtakridon $C_{17}H_{11}NO$. — $Na.C_{17}H_{12}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Acetylderivat $C_{19}H_{15}NO_3 = C_6H_5N(C_2H_3O).C_{10}H_6.CO_2H$. Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 225—227° (SCHÖPFF, *B.* 26, 2595).

Anilid $C_{23}H_{18}N_2O = NH(C_6H_5).C_{10}H_6.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Siehe die Säure (SCHÖPFF). — Tafeln oder Stäbchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 168—169,5°.

b. ***5- oder 8-Aminonaphtoësäure.*** *B.* Beim Behandeln von β-Nitronaphtoësäure mit Eisenvitriol und NH_3 (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 280). — Kleine, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 232°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kurze Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_9NO_2.HCl$ (bei 130°). Lange, violette Nadeln. — $C_{11}H_9NO_2.HNO_3$. Grofse Nadeln. — $(C_{11}H_9NO_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

Acetylderivat $C_{13}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.CO_2H$. Tafeln oder Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 291° (EKSTRAND). Sehr schwer löslich in Alkohol.

c. ***γ-Säure.*** *B.* Bei der Reduktion der γ-Nitronaphtoësäure (EKSTRAND, *B.* 18, 1206). — Nadeln. Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in Alkohol.

d. ***δ-5- oder 8-Aminonaphtoësäure.*** *B.* Bei der Reduktion der δ-Nitronaphtoësäure mit $FeSO_4 + NH_3$ (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 295). — Haarfeine Nadeln (aus verd. Weingeist). Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert, beim Glühen mit Kalkhydrat, α-Naphtylamin. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Braunrothe Tafeln oder Blättchen (E.). — $C_{11}H_9NO_2.HCl$ Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 260°.

Acetylderivat $C_{13}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.CO_2H$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 258° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 296). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{15}H_{13}NO_4 = N(C_2H_3O)_2.C_{10}H_6.CO_2H$. Krystalle. Schmelzp.: 181° (E.). In Alkohol löslicher als das Monoacetylderivat.

Aminonaphtoësäureanhydrid (?) $C_{22}H_{16}N_2O_2 = NH_2.C_{10}H_6.CO.CO.C_{10}H_6.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von (α- oder β-?) Nitro-α-Naphtoësäure mit Zinn und Salzsäure (RAKOWSKY, *B.* 5, 1020). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl.

Diäthylaminonaphtoësäure $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Benzollösung von Diäthyl-α-Naphtylamin entsteht ein Niederschlag, welcher aus zwei isomeren Säurechloriden $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.COCl$ und dem Amide $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_5(CO.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2]_2$ besteht. Diese drei Körper lassen sich durch fraktionnirtes Destilliren trennen. Sie werden von verdünnten Säuren oder kochenden Alkalien nicht angegriffen (B. SMITH, *Soc.* 41, 185).

Chloride $C_{15}H_{16}NOCl = N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.CO.Cl$. a. α-Chlorid. Kleine, quadratische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

b. β-Chlorid. Hexagonale Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 225°.

Amid $C_{44}H_{47}N_3O_2 = N(C_2H_5)_2.C_{10}H_5[CO.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen des α- oder β-Chlorides $C_{15}H_{16}NOCl$ mit Diäthyl-α-Naphtylamin auf 180—200° (SM.). — Rhomben (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser.

Diaminonaphtoësäure $C_{11}H_{10}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_{10}H_5.CO_2H$. a. ***α-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von α-Dinitronaphtoësäure (Schmelzp.: 226°) mit NH_3 und Eisenvitriol (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 302). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 230°. — $Ca.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. — $C_{11}H_{10}N_2O_2.2HCl$. Lange Nadeln oder auch Prismen.

b. ***β-Säure.*** *B.* Beim Behandeln von β-Dinitronaphtoësäure (Schmelzp.: 248°) mit NH_3 und Eisenvitriol (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 291). — Grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 202°. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 150°). — $C_{11}H_{10}N_2O_2.HCl$. Blätter. Schmilzt oberhalb 285°.

α-Nitroaminonaphtoësäure $C_{11}H_8N_2O_4 = NH_2.C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Dinitronaphtoësäure mit Schwefelammonium (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 302). — Nadeln. Schmelzp.: 235°. — $C_{11}H_8N_2O_4.HCl$. Nadeln. Schmilzt nicht bei 285°.

Nitroacetaminonaphtoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer koncentrirten eisessigsauren Lösung von Acetamino-β-Naphtoësäure (Schmelzp.: 258°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 297). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 270°.

β-Naphtoëthiamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7.CS.NH_2$. *B.* Aus β-Naphtoësäurenitril und Schwefelammonium bei 35—40° (BAMBERGER, BOEKMANN, *B.* 20, 1116). — Goldgelbe, seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in heifsem Wasser unter Zersetzung; zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in H_2S und β-Naphtonitril. Liefert, mit Aethylendiamin, Diäthylen-β-Naphtenylamidin $C_{13}H_{12}N_2$.

Sulfonaphtoësäure $C_{11}H_8SO_5 = SO_3H.C_{10}H_6.CO_2H$. a. *α-(βα-)Säure.* *D.* Man löst β-Naphtoësäure in erwärmter, rauchender Schwefelsäure und führt die gebildete Sulfonsäure in das saure Baryumsalz über (BATTERSHALL, *A.* 168, 123; STUMPF, *A.* 188, 10). — Krystallinische Masse. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 229—230°. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + H_2O$. Monokline oder trikline Krystalle (B.). Krystallisirt mit $6^1/_2 H_2O$ in langen Nadeln (S.). — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln oder Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem.

b. *β-Säure.* *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Sulfonsäure (STUMPF). — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 2H_2O$. Scheidet sich in Häuten ab; ist in Wasser schwerer löslich als das saure Salz. — Das saure Baryumsalz krystallisirt in Prismen und ist erheblich löslicher als das saure Baryumsalz der α-Sulfonsäure.

3-Amino-5,7-Disulfo-2-Naphtoësäure $C_{11}H_9NS_2O_8 = (SO_3H)_2.C_{10}H_4(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des Monokaliumsalzes der 5,7-Disulfo-3-Oxy-2-Naphtoësäure mit konc. NH_3 (2 Thle.) auf 240—280° (J. SCHMID, *B.* 26, 1120). — Nädelchen. Leicht löslich in Wasser.

2. Naphtenäthylsäure (α), α-Naphtylessigsäure $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7.CH_2.CO_2H$.

B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 4 Thln. α-Naphtoylameisensäure $C_{10}H_7.CO.CO_2H$ mit 25 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 3 Thln. rothem Phosphor auf 160° (BÖSSNECK, *B.* 16, 641). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und α-Methylnaphtalin.

Amid $C_{12}H_{11}NO = C_{12}H_9O.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (BÖSSNECK). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, in Aether, CS_2 und Benzol, leicht löslich in Eisessig. Sehr beständig gegen alkoholisches Kali.

Durch Erhitzen von Methyl-α-Naphtylketon mit gelbem Schwefelammonium und Schwefel auf 210—230° erhielt WILLGERODT (*B.* 20, 2468; 21, 534) ein **Naphtylacetamid** $C_{10}H_7.CH_2.CO.NH_2$, das bei 154° schmolz.

Nitril $C_{12}H_9N = C_{10}H_7.CH_2.CN$. *D.* Aus dem Amid mit P_2O_5 (B.) — Oel. Siedet oberhalb 300°.

Aminonaphtylessigsäure $NH_2.C_{10}H_6.CH_2.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{12}H_9NO$ s. α- und β-Naphtoxindol S. 623.

3. Säuren $C_{13}H_{12}O_2$.

1. *Naphtenpropylsäure (α), α-Naphtylpropionsäure* $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Man versetzt (1 g) unter Wasser befindliche α-Naphtozimmtsäure $C_{10}H_7.CH:CH.CO_2H$ mit Natriumamalgam in kleinen Portionen, und lässt 2—3 Tage stehen (BRANDIS, *B.* 22, 2156). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°.

Naphten-1¹-Brompropylsäure, α-Naphtyl-β-Brompropionsäure $C_{13}H_{11}BrO_2 = C_{10}H_7.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei $2^1/_2$—3stündigem Erhitzen auf 100° von (3 g) α-Naphtylakrylsäure mit (30 g) einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig (BRANDIS, *B.* 22, 2157). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 216°. Liefert mit Soda α-Naphtalinstyrol $C_{10}H_7.CH_2:CH_2$.

Naphten-1¹,1²-Dibrompropylsäure, α-Naphtyldibrompropionsäure $C_{13}H_{10}Br_2O_2 = C_{10}H_7.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von (1 g) α-Naphtylakrylsäure, gelöst in wenig $CHCl_3$, unter Kühlen mit einer Lösung von überschüssigem Brom in $CHCl_3$ (BRANDIS, *B*, 22, 2156). — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 189°. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht α-Naphtylakrylsäure.

2. *Aethylnaphtenmethylsäure, α-Aethylnaphtoësäure* $C_2H_5.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Das Amid dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von $NH_2.COCl$ und α-Aethylnaphtalin (GATTERMANN, HARRIS, *A.* 244, 57). — Lange Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 132°.

Amid $C_{13}H_{13}NO = C_{12}H_{11}.CONH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166° (GATTERMANN, HARRIS).

4. Säuren $C_{15}H_{16}O_2$.

1. *Hexahydro-γ-Anthracencarbonsäure.* *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Erhitzen von γ-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und amorphem Phosphor auf 220—230° (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2612). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 232°. Die Lösungen fluoresciren schwach blau.

2. ***Santinsäure (1,4-Dimethylnaphten-7-Methoäthylsäure, Dimethylnaphtylpropionsäure)*** $(CH_3)_2.C_{10}H_5.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von Hyposantonin, Isohyposantonin oder von 5 g Dihydrosantinsäure, gelöst in 100 ccm Eisessig, mit 6 g Jod (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [2] 35. Man bindet die erhaltene Säure an Baryt. — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 132—132,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Sublimirbar. $[\alpha]_D = +63°$. Beim Erhitzen mit Barythydrat entsteht Dimethyläthylnaphtalin. — $Ag.C_{15}H_{15}O_2$. Amorpher Niederschlag.

3. ***Isosantinsäure.*** *B.* Beim Kochen von Isodihydrosantinsäure, gelöst in Eisessig, mit Jod (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [2] 39). — Schmelzp.: 132,5°—133°. Inaktiv. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

H. Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ können aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} in derselben Weise dargestellt werden, wie die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. Aus Biphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ entsteht, durch Einführung von CO_2, Biphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$. Die Alkylderivate des Biphenyls liefern, bei der Oxydation, Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$. Ferner entstehen diese Säuren durch Sauerstoffentziehung (vermittelst HJ) aus den Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$, $C_nH_{2n-18}O_3$ und durch Anlagerung von Wasserstoff an die Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$. In der Phenylbromessigsäure kann (durch Behandeln mit Benzol oder Toluol u. s. w. und Zinkstaub) das Brom gegen ein Radikal C_nH_{2n-7} ausgetauscht werden. $C_6H_5.CHBr.CO_2H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.CO_2H + HBr$. Eine allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ beruht auf dem Zusammenbringen von Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Vitriolöl, bei niederer Temperatur. $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6 = C_{15}H_{14}O_2 + H_2O$. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ entstehen durch Kondensation von Nitrilen der Alkoholsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} (und P_2O_5 oder $SnCl_4$) $C_6H_5.CH(OH).CN + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH.CN + H_2O$. Zimmtsäure verbindet sich, in Gegenwart von etwas Vitriolöl, mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} zu Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$. $C_6H_5.CH:CH.CO_2H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH.CH_2.CO_2H$.

Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ von der Form $C_nH_{2n-7}.CH_2[1]C_6H_4.CO_2H[2]$ liefern, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anthrachinon, resp. dessen Homologe.

I. Säuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***o-Biphenylcarbonsäure (Biphenylmethylsäure)(2), Phenylbenzoësäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Biphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ mit Kali (FITTIG, OSTERMAIER, *A.* 166, 374). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (R. Richter, *J. pr.* [2] 28, 305). Aus o-Diazobiphenyl und Kaliumkupfercyanür (KAISER, *A.* 257, 100). Beim Kochen von 2-Methylbiphenyl mit Chromsäuregemisch (ODDO, CURATOLO, *G.* 25 [1] 133). — *D.* Man trägt, während 1 Stunde, 50 g Fluorenon, in ein auf 180° erhitztes, Gemenge von 150 g KOH und 3 ccm Wasser ein, lässt, unter Umrühren, etwas erkalten und erhitzt die Masse, sobald sie anfängt fest zu werden, abermals zum Schmelzen. Dann löst man in Wasser, neutralisirt nahezu mit H_2SO_4 und fällt das Filtrat durch H_2SO_4 (SCHMITZ, *A.* 193, 120; PICTET, ANKERSMIT, *A.* 266, 143; GRAEBE, RATEANU, *A.* 279, 260). — Kleine Nädelchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 110 bis 111°; Siedep.: 343—344°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. Das Calciumsalz zerfällt, beim Glühen mit $Ca(OH)_2$, in CO_2, Biphenyl und Biphenylenketon. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Fluorenon. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Verbrennt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, vollständig zu CO_2 und H_2O.

Salze: SCHMITZ. — $K.C_{13}H_9O_2 + H_2O$. Kleine Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in mäfsig koncentrirter Kalilauge. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Krystalle, ziemlich schwer löslich in Wasser. Giebt bei der trockenen Destillation Biphenylenketon und nur sehr wenig Biphenyl (F., O.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt, aus der Lösung in lauwarmem Wasser, in wasserhellen Nadeln.

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_{13}H_9O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 308° (GRAEBE, RATEANU, *A.* 279, 260).

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{13}H_9O_2.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (SCHMITZ). — Dickes Oel. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 314° (G., R.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-biphenylmethylsaurem Natrium mit Rhodanammonium (GRAEBE, RATEANU, *A.* 279, 263). Bein Einleiten von NH_3 in rohes Biphenylmethylsäurechlorid, gelöst in Benzol (G., R.). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 177°. Destillirt unzersetzt. Kaum löslich in Aether.

Anilid $C_{19}H_{15}NO = C_6H_5.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 115° von (1 Mol.) o-Biphenylmethylsäure mit (1 Mol.) Anilin (GRAEBE, RATEANU, *A.* 279, 265). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Dibrombiphenylcarbonsäure $C_{13}H_8Br_2O_2 = C_{12}H_7Br_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von β-Dibrombiphenylenketon mit Kali (HOLM, *B.* 16, 1082). — Nadeln. Schmelzpunkt: 212°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2$. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Nitrobiphenylcarbonsäure $C_{13}H_9(NO_2)O_2$. *D.* Durch Eintragen von Biphenylcarbonsäure in rauchende Salpetersäure bei 0° (SCHMITZ, *A.* 193, 123). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ca(C_{13}H_8NO_4)_2$. Kleine Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen, leicht löslich in Wasser.

Benzidin-m-Carbonsäure, 4.4'-Diaminobiphenylmethylsäure(2) $C_{13}H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Azobenzol-o-Carbonsäure mit Sn + HCl (PAAL, *B.* 24, 3062). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 210°, unter Zerfall in Benzidin und CO_2. Fast unlöslich in Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_2O_2.HCl$. *B.* Beim Uebergiefsen des neutralen Salzes mit Wasser (PAAL). — Kurze Nadeln. — $C_{13}H_{12}N_2O_2.2HCl$. Glänzende Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_{13}H_{11}N_2O_2$. Niederschlag.

2. ***Biphenylmethylsäure(3), m-Biphenylcarbonsäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Isodiphenylbenzol mit CrO_3 und Essigsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 132). Bei der Oxydation von m-Methylbiphenyl mit CrO_3 (und Essigsäure) (ADAM, *Bl.* 49, 98), oder mit verd. HNO_3 (PERRIER, *Bl.* [3] 7, 182). Entsteht, neben der p-Säure und anderen Säuren, beim Schmelzen von 1 Thl. Benzoësäure mit 6 Thln. Aetzkali (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 808). Bei 34stündigem Stehen von Brombiphenylcarbonsäure, gelöst in Natronlauge (von 25%), mit Zinkstaub (OLGIATI, *B.* 27, 3390). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Isophtalsäure. Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker gefällt.

Salze: BARTH, SENHOFER. — Das Ammoniaksalz verliert, beim Stehen über H_2SO_4 oder auch schon an der Luft, allmählich alles NH_3. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Undeutlich krystallinische Masse; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Büschelförmig vereinigte Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Unterschied und Trennung der m- von der p-Biphenylcarbonsäure). Hält $4^1/_2H_2O$ (SCHM., SCH.). — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{13}H_9O_2.C_2H_5$. Dickliches Oel. Destillirt unzersetzt (BARTH, SCHREDER).

Brombiphenylcarbonsäure $C_{13}H_9BrO_2 = C_6H_5.C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Man trägt CrO_3, gelöst in Eisessig, in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Brom-m-Diphenylbenzol in Eisessig ein, lässt einige Stunden bei 15° stehen und erwärmt dann einige Zeit auf 100° (OLGIATI, *B.* 27, 3387). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 242°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $Ca(C_{13}H_8BrO_2)_2 + 4H_2O$. Amorpher Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser). — $Ba(C_{13}H_8BrO_2)_2 + 7^1/_2H_2O$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend. — $Ag.C_{13}H_8BrO_2$. Amorpher Niederschlag; wird beim Stehen krystallinisch.

Methylester $C_{14}H_{11}BrO_2 = C_{13}H_8BrO_2.CH_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67° (OLGIATI). Leicht löslich in Aether und Benzol.

Aethylester $C_{15}H_{13}BrO_2 = C_{13}H_8BrO_2.C_2H_5$. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln (OLGIATI). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. ***Biphenylmethylsäure(4), p-Biphenylcarbonsäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von biphenylsulfonsaurem Kalium mit KCN (DOEBNER, *A.* 172, 111) oder mit gelbem Blutlaugensalz (RASSOW, *A.* 282, 143). Man verseift das Nitril, durch alkoholisches Kali, im Autoklaven. Die Säure entsteht bei der Oxydation von p-Diphenylbenzol (SCHULTZ, *A.* 174, 213) oder von p-Phenyltolyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (CARNELLEY, *B.* 8, 1467). Beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 808). Aus p-Diazobiphenyl und Kaliumkupfercyanür (KAISER, *A.* 257, 100). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—219°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Subli-

mirt leicht in Nadeln. Beim Behandeln mit Natrium und Fuselöl entsteht Hexahydrophenylbenzoësäure.

Salze: DÖBNER. — Die Salze sind meist schwer oder unlöslich in Wasser. — $Mg(C_{13}H_9O_2)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in dünnen Blättchen krystallisirend.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{13}H_9O_2.C_2H_5$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (DOEBNER). Leicht löslich in Alkohol.

Anilid $C_{19}H_{15}NO = C_{13}H_9O.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Biphenyl, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 309). Bei zweitägigem Stehen einer mit HCl-Gas gesättigten Lösung von p-Phenylbenzophenonoxim in Eisessig (KOLLER, *M.* 12, 504). — Nadeln. Schmelzp.: 212° (L.); 224° (K.). Unlöslich in Alkohol und Aether.

Nitril $C_{13}H_9N = C_{12}H_9.CN$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (DOEBNER). Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

4¹-Bromphenylbenzoësäure $C_{13}H_9BrO_2 = C_6H_4Br.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Oxydiren von p-Bromphenyltolyl $C_6H_4Br.C_6H_4.CH_3$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 51, 88). Durch Oxydation von p-Brom-p-Diphenylbenzol mit CrO_3 und Eisessig (OLGIATI, *B.* 27, 3394). — Nadeln. Schmelzp.: 193—194°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

Bromphenylbrombenzoësäure $C_{13}H_8Br_2O_2 = C_6H_4Br.C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α- oder p-Dibromphenyltolyl $C_{13}H_{10}Br_2$ mit CrO_3 und Eisessig entstehen zwei Säuren $C_{13}H_8Br_2O_2$ (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 589; 51, 89).

a. α-2 (oder 3),4¹-Säure. Kleine, nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 202—204°. Sublimirbar. Mäfsig löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

b. β-2 (oder 3),4¹-Säure. Schmelzp.: 231—232°. Sublimirbar.

p-Nitrophenylbenzoësäure $C_{13}H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen von Acetylchlorid in ein Gemenge aus p-Nitrophenylnitrosaminnatrium und Benzoësäureäthylester (KÜHLING, *B.* 28, 525). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 189°. Unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

3.4¹-Dinitrobiphenylcarbonsäure $C_{13}H_8N_2O_6 = C_6H_4(NO_2).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Thl. p-Biphenylcarbonsäure mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure (STRASSER, SCHULTZ, *A.* 210, 192). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. — Das in kleinen Nadeln krystallisirende Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{10}N_2O_6 = C_{13}H_7N_2O_6.CH_3$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 156° (ST., SCH.).

3,4¹-Diaminobiphenylcarbonsäure $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NH_2).C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3,4¹Dinitrobiphenylcarbonsäure mit Zinnchlorür (STRASSER, SCHULTZ). — Leicht löslich in Wasser.

4. ***α-Naphtenpropenylsäure, α-Naphtylakrylsäure*** $C_{10}H_7.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtaldehyd $C_{11}H_8O$ mit ½ Thl. Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid (LUGLI, *G.* 11, 394; BRANDIS, *B.* 22, 2153). Man steigert die Temperatur sehr allmählich von 145—180°. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—207° (L.); 211—212° (Br.). Schwer flüchtig. 1 Thl. Säure löst sich in ca. 7000 Thln. siedenden Wassers; äufserst leicht löslich in Aether. Wird von $KMnO_4$ zu α-Naphtaldehyd oxydirt. Bromwasserstoff erzeugt, in der Hitze, α-Naphtyl-β-Brompropionsäure. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

5. ***Acenaphtoësäure*** $C_{12}H_9.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $NH_2.COCl$ und Acenaphten (GATTERMANN, HARRIS, *A.* 244, 58). — Nadeln. Schmelzp.: 217°.

Amid $C_{13}H_{11}NO = C_{12}H_9.CO.NH_2$. Blätter. Schmelzp.: 198° (G., H.).

2. Säuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***Diphenylmethanmethylsäure(1), Diphenylessigsäure*** $(C_6H_5)_2.CH.CO_2H$. *B.* Man kocht 1 Stunde lang 50 g Benzilsäure mit 200 g Eisessig, 12 g HJ und 12 g rothen Phosphor (JENA, *A.* 155, 84; ZINSER, *B.* 24, 3556; KLINGEMANN, *A.* 275, 84). Beim Behandeln eines Gemenges von 1 Thl. Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ und 2 Thln. Benzol mit Zinkstaub (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 122); die hierbei erhaltene Säure wird zunächst an Baryt gebunden und dann in den Aethylester übergeführt. Das Nitril entsteht beim

Erhitzen von Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2.CHBr$ mit Cyanquecksilber auf 165° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 590). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146° (J.); 148° (F., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, heicht in heifsem, in Aether, Alkohol und Chloroform. Wird von Chromsäuregemisch langsam zu Benzophenon oxydirt. Brom, über erhitzte Diphenylessigsäure geleitet, erzeugt Diphenylbromessigsäure $(C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$. Das Baryumsalz zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Diphenylmethan. — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln; in heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem (S., Z.). — $Ba.A_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löst sich leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt aus der Lösung, mit 2 Mol. Alkohol, in monoklinen Krystallen (S., Z.). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln; schmilzt unter heifsem Wasser (S., Z.). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, löslich in viel heifsem Wasser (S., Z.).

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{14}H_{11}O_2.CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 59—60° (RATTNER, *B.* 21, 1317).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_{14}H_{11}O_2.C_2H_5$. Rektanguläre Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 57—58° (SYMONS, ZINCKE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Amid $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.CH.CO.NH_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 2 g Diphenylacetonitril $(C_6H_5)_2.CH.CN$ mit 6 g KHO und 100 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 347). Durch 6stündiges Erhitzen des diphenylessigsauren Ammoniums im Rohr, auf 230° (NEURE, *A.* 250, 141). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°.

Anilid $C_{20}H_{17}NO = C_{13}H_{11}.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180° (KLINGEMANN, *A.* 275, 84).

Nitril $C_{14}H_{11}N = (C_6H_5)_2.CH.CN$. *B.* Aus Diphenylbrommethan und Cyanquecksilber bei 165° (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 349; vgl. FRIEDEL, BAHLSOHN, *Bl.* 33, 590). Beim Behandeln des Dinitrits $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (s. Diphenyläthan S. 232) mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, ROMIG). Aus dem Amid und PCl_5 (NEURE, *A.* 250, 142). Aus Diphenylessigsäure und Rhodanblei (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2845). Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) Mandelsäurenitril und (2 Thln.) Benzol mit (1 Thl.) P_2O_5 (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1615). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 71 bis 72°; Siedep.: 181—184° bei 12 mm (A., R.). Schmelzp.: 75—76° (N.). Siedet gegen 200° bei 45 mm (M., J.). Ziemlich schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether. Liefert, mit Benzylchlorid und Natriumäthylat, ein Benzylderivat. Wird von salpetriger Säure in einen isomeren Körper umgewandelt. Wird von Jod oder Isoamylnitrit und Natriumäthylat in Tetraphenylbernsteinsäurenitril $(C_6H_5)_4.C_2(CN)_2$ umgewandelt. Liefert mit Natrium (und Alkohol) Diphenylmethan und β-Diphenyläthylamin $(C_6H_5)_2.CH.CH_2.NH_2$.

Diphenylchloressigsäure $(C_6H_5)_2.CCl.CO_2H$. **Aethylester** $C_{16}H_{15}ClO_2 = C_{14}H_{10}ClO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Alkohol (BICKEL, *B.* 22, 1537). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 43—44°. Beim Erhitzen mit Silberpulver auf 120° entsteht Tetraphenylbernsteinsäureester.

Chlorid $C_{14}H_{10}Cl_2O = (C_6H_5)_2.CCl.COCl$. *B.* Aus Benzilsäure und 2 Mol. PCl_5 bei 120° (BICKEL, *B.* 22, 1539). — Grofse Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50°. Mit Alkohol entsteht, in der Kälte, Diphenylchloressigsäureester und beim Erwärmen, Benzilsäureester.

Amid. Schmelzp.: 154° (BICKEL).

Diphenylbromessigsäure $C_{14}H_{11}BrO_2 = (C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$. *D.* Man leitet Bromdampf, bei 150°, über Diphenylessigsäure (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 131). — Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$.

Bis-2,4-Dinitrophenylessigsäure $[C_6H_3(NO_2)_2]_2.CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_{16}H_{12}N_4O_{10} = C_{14}H_7N_4O_{10}.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und überschüssigem (RICHTER, *B.* 21, 2471) Brom-2,4-Dinitrobenzol (HECKMANN, *A.* 220, 137). $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2C_6H_3Br(NO_2)_2 + C_2H_5.OH = [C_6H_3(NO_2)_2]_2.C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + NaBr + HBr + C_2H_5.OH = C_{16}H_{12}N_4O_{10} + C_2H_3O_2.C_2H_5 + NaBr + HBr$. Beim Behandeln von Natrium-2,4-Dinitrophenylcarbonsäureester $C_6H_3(NO_2)_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Brom-2,4-Dinitrobenzol (RICHTER). Aus der Natriumverbindung des 2,4-Dinitrophenylessigesters $C_6H_3(NO_2)_2.CHNa.CO_2.C_2H_5$ und Brom-2,4-Dinitrobenzol (RICHTER, *B.* 21, 2475). — Blättchen (aus heifsem Alkohol), Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 150,5° (H.), 153—154° (R.). Unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Benzol, leicht in siedendem Benzol und $CHCl_3$. Unlöslich in Soda, löslich in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe; wird aus der alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirtem, alkoholischem Kali, in NH_3, HNO_2 und die Säure $C_{48}H_{32}N_6O_{19}$ (s. Phenylacetessigsäure $C_{10}H_{10}O_3$). — $Na.C_{16}H_{11}N_4O_{10}$ Metallglänzende, goldschimmernde Blättchen (R.). Schwer löslich in verd. Natronlauge. — $K.C_{16}H_{11}N_4O_{10}$. Goldglänzende Blättchen, er-

halten durch Schütteln von alkoholischem Kali mit einer überschüssigen Lösung des Esters in Benzol. Wenig beständig. Löst sich in Wasser mit blauer Farbe.

Diphenylanilinoessigsäure $C_{20}H_{17}NO_2 = (C_6H_5)_2.C(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Diphenylchloressigsäureäthylester (dargestellt durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung von Benzilsäure) und Anilin (KLINGER, STANDKE, *B.* 22, 1213). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 168°. Unbeständig.

Methylester $C_{21}H_{19}NO_2 = C_{20}H_{16}NO_2.CH_3$. Monokline (JENSSEN, *B.* 22, 1213) Krystalle. Schmelzp.: 106—107° (KLINGER, STANDKE).

Aethylester $C_{22}H_{21}NO_2 = C_{20}H_{16}NO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 114—115° (KLINGER, STANDKE).

Nitril $C_{20}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2.C(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Beim Stehen von Diphenylmethylenanilin $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_5$ mit überschüssiger konc. HCN (ROHDE, *B.* 25, 2056). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146,5°. Schwer löslich in warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Die Lösung in Vitriolöl ist carminroth.

Diphenylcyanessigsäureäthylester $C_{17}H_{15}NO_2 = (C_6H_5)_2.C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylchloressigsäureester und $Hg(CN)_2$ bei 120° (BICKEL, *B.* 22, 1537). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Zersetzt sich meist unter Bildung von Abkömmlingen der Diphenylessigsäure.

Tetramethyldiaminodiphenylessigsäure $C_{18}H_{22}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (WEIL, *B.* 27, 1407). Man verseift das Nitril durch längeres Kochen mit verd. HCl. — Beim Versetzen mit PbO_2 und Essigsäure wird Tetramethyldiaminobenzhydrol gebildet.

Nitril $C_{18}H_{21}N_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2CH.CN$. *B.* Bei eintägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit verdünnter Blausäure (WEIL). — Krystalle. Schmelzp.: 124°.

Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigsäure $C_{18}H_{23}N_3O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(NH_2).CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei 12stündigem Stehen von (100 g) Hydrocyanauramin (s. u.) mit (1000 g) Vitriolöl (ALBRECHT, *B.* 27, 3296). Man fällt mit Eis und verseift das gefällte Amid (1 Thl.) durch 10stündiges Kochen mit (20 Thln.) alkoholischer Kalilauge (von 25%). — Krystallinisch. Schmilzt bei 171° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Wird von Eisessig tiefblau gefärbt. Mit HNO_2 entsteht Auramin.

Amid $C_{18}H_{24}N_4O$ (bei 100°) $= C_{18}H_{22}N_3O.NH_2$. *B.* Siehe die Säure (ALBRECHT). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°.

Nitril, Hydrocyanauramin $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C(NH_2).CN$. *B.* Man versetzt die filtrirte und abgekühlte Lösung von 162 g Auramin in 2400 ccm Alkohol (von 96%) mit der Lösung von 62 g KCN und lässt 12 Stunden stehen (ALBRECHT, *B.* 27, 3294). — Schmilzt bei 130°, dabei in HCN und Auramin zerfallend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Mit HCl (und 1 Mol.) $NaNO_2$ entstehen grünschimmernde Nädelchen $(CH_3)_2N.C_6H_4.CCl(CN).C_6H_4N(CH_3)_2$.

2. ***Diphenylmethanmethylsäure(2), o-Benzylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei längerem Behandeln von o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* 1875, 598). Siehe das Nitril. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 114°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Anthranol $C_{14}H_{10}O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiges Pulver; krystallisirt (aus wässerigem Alkohol) mit $3^1/_2 H_2O$ in langen Nadeln (ZINCKE, ROTERING, *B.* 9, 633). — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger, unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{14}H_{11}O_2.CH_3$. Dicke Flüssigkeit (R.).

Amid $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Man erhitzt ein bei 0° mit HCl-Gas gesättigte Lösung von 5 g des Nitrils in 30 ccm Essigsäure (von 75%) 12 Stunden lang auf 100° (CASSIRER, *B.* 25, 3022). — Blätter oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 163°.

Nitril (o-Cyandiphenylmethan) $C_{14}H_{11}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Kochen einer mit 10 g $AlCl_3$ versetzten Lösung von 10 g o-Cyanbenzylchlorid in 50 ccm Benzol (CASSIRER, *B.* 25, 3021). Aus o-Aminodiphenylmethan durch Austausch von NH_2 gegen CN (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2788). — Krystallmasse. Schmelzp.: 19°; Siedep.: 313—314° (CASSIRER): 300—305° bei 147 mm (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2789). Unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Anthranol und Anthrachinon.

3,4,5,6-Tetrachlorbenzylbenzoësäure $C_{14}H_8Cl_4O_2 = C_6H_5.CH_2.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 180—190° von o-Tetrachlorbenzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor (KIRCHER, *A.* 238, 343). — Haarförmige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — Na.Ā + $4H_2O$. Haarförmige Nädelchen. — Ag.Ā. Niederschlag, aus Nädelchen bestehend.

Nitrobenzylbenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_4$. **Nitril (Nitro-o-Cyandiphenylmethan)** $C_{13}H_{10}(NO_2).CN$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 g o-Benzylbenzonitril in 5 ccm gekühlte rauchende HNO_3 (CASSIRER, *B.* 25, 3022). — Schmelzp.: 110°.

o-Benzylthiobenzamid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 100° einer mit H_2S gesättigten Lösung von (3 g) o-Benzylbenzonitril in (15 ccm) alkoholischem NH_3 (CASSIRER, *B.* 25, 3024). — Schmelzp.: 153°.

3. ***Diphenylmethanmethylsäure(3), m-Benzylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen von m-Benzhydrylbenzoësäure $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 170° (SENFF, *A.* 220, 244). Entsteht auch bei der Oxydation von m-Benzyltoluol mit verdünntem HNO_3 und beim Behandeln eines Gemisches aus gebromter m-Toluylsäure $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H$ und Benzol mit $AlCl_3$, doch eignen sich diese Reaktionen nicht zur Darstellung der Säure (SENFF). — Kurze, feine Nadeln (aus Wasser); kleine Blättchen (aus heifsem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107—108°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch Chromsäuregemisch glatt zu m-Benzoylbenzoësäure oxydirt.

Salze: SENFF, *A.* 220, 245. — Ca.$Ā_2$ + H_2O. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Federartige Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in heifsem Wasser oder Alkohol und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

4. ***Diphenylmethanmethylsäure(4), p-Benzylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Benzyltoluol durch verdünnte Salpetersäure (ZINCKE, *A.* 161, 106). Bei der Reduktion von p-Benzhydrylbenzoësäure $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit HJ (ZINCKE), von p-Benzoylbenzoësäure mit HJ und Phosphor (GRAEBE, *B.* 8, 1054) oder mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* 1875, 599). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser); glänzende Blättchen oder Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Sublimirt in breiten Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoylbenzoësäure. Die Salze scheiden sich meist in Körnern oder Krusten ab (ZINCKE). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 150°). Krystallinischer Niederschlag. In Wasser leichter löslich als das Baryumsalz (Z.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2.C_{14}H_{12}O_2$. Scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes ab (ROTERING). — Ba.$Ā_2$ (bei 120°). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwieriger in verdünntem Alkohol. Leichter in Wasser löslich als benzoylbenzoësaures Baryum (Trennung der Benzyl- von der Benzoylbenzoësäure) (Z.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen (ROTERING). — Ag.Ā. Niederschlag.

5. ***3-Methylbiphenylmethylsäure(3¹), m-Tolylbenzoësäure*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-Bitolyl und verd. HNO_3 (PERRIER, *Bl.* [3] 7, 183). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204°. — Ag.Ā.

6. ***4-Methylbiphenylmethylsäure(4¹), p-Phenyltolylcarbonsäure*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Bitolyl mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *J.* 1877, 384). — Schmelzp.: 243—244°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_{14}H_{11}O_2$.

7. ***2-Methylbiphenylmethylsäure(4¹), op-Phenyltolylcarbonsäure*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von flüssigem op-Bitolyl mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *J.* 1877, 385). — Schmelzp.: 176°; 179—180° (C., *Soc.* 37, 707). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heifsem Alkohol. Geht, bei der Oxydation, in Terephtalsäure über.

3. Säuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***Diphenyläthanmethylsäure(1), Phenylbenzylessigsäure (Dibenzylcarboxylsäure, α-Phenylhydrozimmtsäure, αβ-Diphenylpropionsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam (WÜRTZ, *A. Spl.* 8, 51). Die Säure erhält man beim Behandeln von Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (OGLIALORO, *J.* 1878, 821). Siehe das Nitril. Man erhitzt (1 Thl.) des Nitrils

mit 2 Thln. rauchender Salzsäure 3 Stunden lang auf 130° (JANSSEN, *A.* 250, 133). — Existirt in 3 physikalisch isomeren Formen (MILLER, ROHDE, *B.* 25, 2018; vgl. A. MEYER, *B.* 21, 1311).

a. α-Form. Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 88—89°. Spec. Gew. = 1,1481.

b. β-Form. *B.* Durch wiederholtes Schmelzen der α-Form. Mikroskopische Täfelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 95—96°. Spec. Gew. = 1,1495.

c. γ-Form. *B.* Bei raschem Abkühlen der geschmolzenen α-Form. Krystallinisch. Schmelzp.: 82°. Siedep.: 330—340° (MEYER). Spec. Gew. = 1,1430. Geht leicht, schon beim Reiben, theilweise in die β-Form über. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in Stilben $C_{14}H_{12}$ und Bibenzyl. Beim Schütteln mit Vitriolöl entsteht Phenylhydrindon $C_{15}H_{12}O$. — Die Salze krystallisiren schwer (WÜRTZ). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol (MEYER). — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln; leicht löslich in H_2O und Alkohol (MEYER). — $Zn.\bar{A}_2$. Krystalle (M.). — $Pb.\bar{A}_2$. Dicker Niederschlag. Schmelzpunkt: 146°. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_{15}H_{13}O_2.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34° (A. MEYER, *B.* 21, 1313).

Aethylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{15}H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep: 325° (A. MEYER).

Propylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_{15}H_{13}O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 338—339° (A. MEYER).

Amid $C_{15}H_{15}NO = C_{14}H_{13}.CO.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133 bis 134° (A. MEYER, *B.* 21, 1314). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitril (Benzylbenzylcyanid) $C_{15}H_{13}N = C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Benzylcyanid, festem Natron und Benzylchlorid (JANSSEN, *A.* 250, 129). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°; Siedep.: 335°. Leicht löslich in verd. Alkohol und Aether.

Körper $[C_{11}H_{11}N]_2$ (?). *B.* Entsteht, neben dem Nitril, aus Natrium, Benzylcyanid und Benzylchlorid und unterscheidet sich von ihm durch die Unlöslichkeit in Aether (A. MEYER, *B.* 21, 1310). — Seideglänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp: 182°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Dichlorphenylhydrozimmtsäurenitril $C_{15}H_{11}Cl_2N = C_6H_5.CHCl.CCl(C_6H_5).CN$. *B.* Beim Stehen einer mit Chlor gesättigten Lösung von α-Phenylzimmtsäurenitril in CS_2 (FROST, *A.* 250, 158). — Nadeln. Schmelzp.: 167—168°.

α-Phenylzimmtsäurehydrobromid $C_{15}H_{13}BrO_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 120° von α-Phenylzimmtsäure mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure (MÜLLER, *B.* 26, 661). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in Stilben, HBr und CO_2.

1,2-Dibromphenyldihydrozimmtsäure, α-Phenylzimmtsäuredibromid $C_{15}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CBr(C_6H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_{16}H_{14}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CBr(C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer schwachsiedenden Lösung von Brom in $CHCl_3$ mit der Lösung von (1 Mol.) α-Phenylzimmtsäuremethylester in $CHCl_3$ (CABELLA, *G.* 14, 115; MÜLLER, *B.* 26, 662). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 111°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst β-Brom-α-Phenylzimmtsäuremethylester, dann α-Phenylzimmtsäure.

Nitril $C_{15}H_{11}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CBr(C_6H_5).CN$. *B.* Aus α-Phenylzimmtsäurenitril, gelöst in CS_2 und Brom (FROST, *A.* 250, 158). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp. 129—130°.

1,2-Dibrom-2³-Nitrodiphenyläthanmethylsäure(1)-Nitril $C_{15}H_{10}Br_2N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CBr(C_6H_5).CN$. *B.* Aus dem Nitril der α-Phenyl-m-Nitrozimmtsäure und Brom (FROST, *A.* 250, 160). — Strohgelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 127—128° unter Zersetzung.

Aminophenylhydrozimmtsäure $C_{15}H_{15}NO_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$.
a. o-Aminoderivat. *B.* Entsteht, neben Hydrophenylcarbostyril, beim Behandeln von o-Nitrophenylzimmtsäure mit Natriumamalgam, in wässerig-alkoholischer Lösung und unterscheidet sich von jenem durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol u. s. w. (BAKUNIN, *G.* 25 [1] 180). — Kanariengelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 147—149°.

Hydrophenylcarbostyril $C_{15}H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH.C_6H_5}_{NH.CO}$. *B.* Beim Behandeln von α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(C_6H_5).CO_2H$ mit Natriumamalgam (OGLIALORO, ROSINI, *G.* 20, 400; BAKUNIN, *G.* 25 [1] 178). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und noch weniger in Ligroïn.

b. m-Aminoderivat. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von m-Nitrophenylzimmtsäure in wässerigem Alkohol mit Natriumamalgam (BAKUNIN, *G.* 25 [1] 181). — Pulver. Verharzt leicht.

c. p-Aminoderivat. Analog dem o-Aminoderivat (BAKUNIN, *G.* 25 [1] 183). — Mikroskopische Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $C_{15}H_{15}NO_2.HCl$. Seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{15}H_{15}NO_2)_2.H_2SO_4$. Seideglänzende Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol.

2. ***Phenylbenzylessigsäure*** $C_6H_5.CH.(CH_2.C_6H_5).CO_2H$ (?) *B.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht, neben α-toluylsaurem Natrium und anderen Produkten, beim Erwärmen von α-toluylsaurem Benzylester mit Natrium (HODGKINSON, *Soc.* 37, 485). — Scheidet sich aus der wässerigen Lösung amorph aus, wandelt sich aber, nach mehrwöchentlichem Stehen, in feine Nadeln um. Schmelzp.: 120°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung gummiartig ab. Wandelt sich mit der Zeit in Krystallwarzen um, die unter Wasser bei 90° schmelzen.

Der angenommenen Formel nach müsste diese Säure identisch sein mit der obigen Phenylbenzylessigsäure aus Benzylchlorid und Chlorameisenester.

3. ***Diphenyläthanmethylsäure(1²), o-Dibenzylcarbonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Thl. α- oder β-o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ mit 6 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und $^1/_2$ Thl. rothem Phosphor auf 190° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1019; 18, 2446). Wird leichter erhalten durch einstündiges Kochen von Benzylidenphtalid $C_{15}H_{10}O_2$ mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 18, 2444). — Schiffförmige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schwache Säure. Das Silbersalz entwickelt in der Hitze Bibenzyl. — $Ag.C_{15}H_{13}O_2$. Niederschlag.

4. ***Diphenylmethylmethanmethylsäure(1), Methyldiphenylessigsäure (α-Diphenylpropionsäure)*** $CH_3.C(C_6H_5)_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Methyldiphenylaceton $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ (Schmelzp.: 41°) mit Chromsäuregemisch (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1993). Beim Eintragen von Benzol in ein bei —10° bereitetes Gemisch von 1 Vol. Brenztraubensäure und 10 Vol. Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1595). $CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_6 = C_{15}H_{14}O_2 + H_2O$. — Farnkrautartig verzweigte Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173° (TH., Z.); destillirt fast unzersetzt oberhalb 300° (B.). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, Toluol, in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure, CO_2 und Benzophenon. — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalz (TH., Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus viel siedendem Wasser in langen Nadeln (TH., Z.). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Der **Methylester** ist flüssig.

5. ***Diphenylmethanäthylsäure(1), β-Diphenylpropionsäure*** $(C_6H_5)_2CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylisobernsteinsäure auf 180° (HENDERSON, *Soc.* 59, 734). Entsteht, neben wenig Phenylendiphenyldipropionsäure $C_{24}H_{22}O_4$ und Phenylhydrindon, bei 1—2stündigem Erwärmen auf 50° von 25 g Zimmtsäure oder Allozimmtsäure (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 960) mit 50 g Benzol und 137 g H_2SO_4 (von 90%) (L., H., *B.* 25, 2124). Man giefst in Wasser und schüttelt mit Aether. Man verdunstet die Aetherbenzolschicht und kocht den Rückstand mit Soda, wobei Phenylhydrindon zurückbleibt. Die alkalische Lösung säuert man an und nimmt die abgeschiedenen Säuren in Aether auf. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit wenig Aether behandelt, wobei sich zunächst Diphenylpropionsäure löst. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 151° (HEND.); 149° (L., H.). Leicht löslich in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Benzophenon oxydirt. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{15}H_{13}O_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 63° (HENDERSON). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

6. ***4-Methophenylphenylmethanmethylsäure(1), p-Phenyltolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben einer kleinen Menge o-Phenyltolylessigsäure, beim Behandeln eines Gemenges von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ und Toluol mit Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 10, 996). Bei 6stündigem Kochen des Nitrils mit konc. alkoholischem Kali (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1617). — Dünne, gezackte Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, weniger in Ligroïn. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Phenyltolylketon und dann p-Benzoylbenzoësäure. Die Salze der Alkalien

und Erden werden durch CO_2 theilweise zerlegt. — $Na.C_{15}H_{13}O_2 + 6H_2O$. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Große, monokline Tafeln. — $Ca.A_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in heißem Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{15}H_{13}O_2 . C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34°. (ZINCKE).

Amid $C_{15}H_{15}NO = C_{15}H_{13}O.NH_2$. Warzenförmig vereinigte, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (Z.).

Nitril $C_{15}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus dem Amid und PCl_5 (NEURE, *A.* 250, 149). Beim Erhitzen auf 100° von Mandelsäurenitril mit (1 Mol.) Toluol und $SnCl_4$ (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1616). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 59° (N.); 61°; Siedep.: 240° bei 40 mm (M., J.). Leicht löslich in heißem, verd. Alkohol und in Aether.

7. ***Phenyltolylmethan-o-Carbonsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **Amid** $C_{15}H_{15}NO = CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100° einer bei 0° mit HCl-Gas gesättigten Lösung von 3 g des Nitrils in 15 ccm Essigsäure (von 75%) (CASSIRER, *B.* 25, 3025). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitril (o-Cyanphenyltolylmethan) $C_{15}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Bei 11—12stündigem Kochen einer Lösung von 10 g o-Cyanbenzylchlorid in 40—50 g Toluol mit 15—20 g $AlCl_3$ (CASSIRER). — Oel. Siedep.: 325—326° bei 750 mm; 296° bei 89 mm.

8. ***4-Methophenylphenylmethanmethylsäure(2¹), p-Methyl-o-Benzylbenzoësäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei etwa 8stündigem, gelindem Erwärmen der Lösung von 1 Thl. p-Toluolphtaloylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ in 5 Thln. konc. NH_3 und 5 Thln. H_2O mit 2 Thln. Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 236). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133,5—134°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

9. ***Tetrahydro-γ-Anthracencarbonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von γ-Anthracencarbonsäure mit Natriumamalgam (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2612). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Hydroanthracencarbonsäure $C_{15}H_{12}O_2$ (s. d.). — Glänzende, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 164—165°. Die Lösungen fluoresciren nicht.

4. Säuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***Diphenyläthylmethanmethylsäure(1), Aethyldiphenylessigsäure*** $(C_6H_5)_2.C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Das Nitril entstand einmal durch Kochen von Diphenylessigsäurenitril mit Natriumäthylat und C_2H_5J (KLINGEMANN, *A.* 275, 85). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 173—174°.

Nitril $C_{16}H_{15}N = (C_6H_5)_2.C(C_2H_5).CN$. Dickes Oel. Siedep.: 183° bei 13 mm (KLINGEMANN).

2. ***4-Methodiphenylmethanmethylsäure(1), Phenyl-p-Tolylpropionsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch aus 5 g Zimmtsäure, 100 g Toluol und 5 g Vitriolöl 10 Stunden lang auf dem Wasserbade (KARSTEN, *B.* 26, 1579). — Krystallpulver. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Chamäleonlösung entstehen Phenyl-p-Tolylketon und p-Benzoylbenzoësäure. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{16}H_{15}O_2.CH_3$. Oel (KARSTEN).

3. ***2,4-Dimethodiphenylmethanmethylsäure(2¹), m-Dimethyl-o-Benzylbenzoësäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von m-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 237). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Wenig löslich in Wasser.

4. ***1-Methyldiphenyläthanmethylsäure(1), Benzylhydratropasäure*** $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das Nitril entsteht aus Hydratropasäurenitril mit Benzylchlorid und festem Natron (JANSSEN, *A.* 250, 137). Man verseift das Nitril durch rauchende Salzsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol) Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und in Aether. — $Na.C_{16}H_{15}O_2 + 7H_2O$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 45°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 120°). — $Ba.\bar{A}_2$. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 130°). Hellgrüner Niederschlag. Schmelzp.: 73°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Unlösliches Pulver.

Nitril $C_{16}H_{15}N = \frac{C_6H_5}{CH_3}>C<\frac{CH_2.C_6H_5}{CN}$. *B.* Siehe die Säure (JANSSEN, *A.* 250, 137). Erstarrt nicht —17°. Siedep.: 335—337°.

5. ***1²-Methophenyläthanphenylmethylsäure(1), Benzyl-o-Tolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (PÄPCKE, *B.* 21, 1333). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95,5°. — Ag.Ā.

Nitril $C_{16}H_{15}N = CH_3.C_6H_4.CH(C_7H_7).CN$. *B.* Man vermischt die Lösung von 1 Thl. Natrium in 10 Thln. absol. Alkohol mit o-Tolylessigsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CH_2C.N$, erwärmt kurze Zeit und giebt dann allmählich Benzylchlorid hinzu (PÄPCKE, *B.* 21, 1333). — Weingelbes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 340—350°.

6. ***1³-Methophenyläthanphenylmethylsäure(1), Benzyl-m-Tolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (PÄPCKE, *B.* 21, 1332). — Scheidet sich ölig aus und erstarrt langsam krystallinisch. Schmelzp.: 79—80°. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

Nitril $C_{16}H_{15}N = CH_3.C_6H_4.CH(C_7H_7).CN$. *B.* Aus m-Tolylessigsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CH_2.CN$, C_2H_5ONa und Benzylchlorid (PÄPCKE). — Erstarrt sehr langsam krystallinisch und krystallisirt dann aus Alkohol in Tafeln. Schmelzp.: 53°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 350—360°.

7. ***1⁴-Methophenyläthanphenylmethylsäure(1), Benzyl-p-Tolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (PÄPCKE, *B.* 21, 1334). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. — Ag.Ā.

Nitril $C_{16}H_{15}N = CH_3.C_6H_4.CH(C_7H_7).CN$. *B.* Aus p-Tolylessigsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CH_2C.N$, C_2H_5ONa und Benzylchlorid (PÄPCKE). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

8. ***Diphenylpropanmethylsäure(2), Dibenzylessigsäure*** $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht, neben Benzylessigsäureester, wenn man das Reaktionsprodukt zwischen Essigäther und Natrium mit Benzylchlorid (schliefslich auf 200°) erhitzt. Die Hauptmenge des gebildeten Produktes siedet oberhalb 300° und besteht aus Dibenzylessigsäureester (SESEMANN, *B.* 6, 1086; MERZ, WEITH, *B.* 10, 759). Beim Behandeln von Benzylzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_2$ mit Natriumamalgam (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 70). Beim Erhitzen von Dibenzylmalonsäureester mit alkoholischem Kali (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 439; BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 100). Beim Erhitzen von Dibenzylmalonsäure (B., S.). — Prismatische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85° (S.); 87° (M., P.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Dibenzylmethan. — $Ca(C_{16}H_{15}O_2)_2 + H_2O$ (M., W.). — Ba.Ā₂. Niederschlag; schwer löslich in heifsem Wasser und daraus in feinen Nadeln krystallisirend (M., W.). — Ag.Ā. Flockiger, unlöslicher Niederschlag (M., W.).

Amid $C_{16}H_{17}NO = C_{16}H_{15}O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 128—129° (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1328. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitril $C_{16}H_{15}N = (C_6H_5.CH_2)_2.CH.CN$. *B.* Aus dem Amid mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1328). Beim Schmelzen von Dibenzylcyanessigsäure (CASSIRER, *B.* 25, 3028). — Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 89—91°.

Dibenzylcyanessigsäure $C_{17}H_{15}NO_2 = (C_6H_5.CH_2)_2.C(CN).CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2,3 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol mit 11,3 g Cyanessigsäureäthylester und darauf mit 12,5 g Benzylchlorid und kocht. Man destillirt den Alkohol ab, fügt zum Rückstand Wasser und kocht den gefällten Aethylester mit alkoholischem Kali (CASSIRER, *B.* 25, 3027). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmilzt bei 188—189° unter Zerfall in Dibenzylessigsäurenitril und CO_2.

Di-o-Cyanbenzylessigsäurenitril $C_{18}H_{13}N_3 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2.CH.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Di-o-Cyanbenzylcyanessigsäure auf 160° (CASSIRER, *B.* 25, 3027). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Di-o-Cyanbenzylcyanessigsäure $C_{19}H_{13}N_3O_2 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2C(CN).CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2,3 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol mit 11,3 g Cyanessigsäureäthylester und darauf mit einer Lösung von 15,1 g o-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm Alkohol und kocht (CASSIRER, *B.* 25, 3026). Den entstandenen Aethylester kocht man mit alkoholischem Kali. — Schmilzt bei 160° unter Zerfall in Di-o-Cyanbenzylessigsäurenitril und CO_2.

Aethylester $C_{21}H_{17}N_3O_2 = C_{19}H_{12}N_3O_2.C_2H_5$. Siehe die Säure (CASSIRER). — Rhombische Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 122—123°.

Bis-Nitrobenzylessigsäure $C_{16}H_{14}N_2O_6 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2CH.CO_2H$.

a. oo-Derivat. *B.* Siehe den Diäthylester. Man erhitzt 8 g desselben mit 36 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) 3 Stunden lang auf 190° (Reissert, *B.* 27, 2248). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $NH_3.C_{16}H_{14}N_2O_6 + {}^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol-Aether). Schmilzt gegen 120° unter Zersetzung (Reissert).

Aethylester $C_{18}H_{18}N_2O_6 = C_{16}H_{13}N_2O_6.C_2H_5$. *B.* Man trägt (16 g) Malonsäureester in eine Lösung von 2,3 g Natrium in 23 g absol. Alkohol ein, setzt allmählich eine warme, alkoholische Lösung von 17,5 g o-Nitrobenzylchlorid zu, dann abermals die Lösung von 2,3 g Natrium in 23 g absol. Alkohol und 17,5 g o-Nitrobenzylchlorid, gelöst in Alkohol, und lässt 24 Stunden stehen (Reissert, *B.* 27, 2248). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 62°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure entsteht Δ^N-Tetrahydro-α-Naphtinolin $C_{16}H_{14}N_2$.

b. op-Derivat. *B.* Analog dem oo-Derivat (Reissert, *B.* 27, 2250). — Flache Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

c. pp-Derivat. *B.* Analog dem oo-Derivat (Reissert, *B.* 27, 2251). — Bräunliche Nädelchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Phenylsulfondibenzylessigsäureäthylester $C_{24}H_{24}SO_4 = C_6H_5.SO_2.C(C_6H_5.CH_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylsulfonbenzylessigsäureäthylester $C_6H_5.SO_2.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$, Natriumäthylat und Benzylchlorid (Michael, Palmer, *Am.* 7, 69). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali bei 160° zerlegt in Benzylzimmtsäure, Benzolsulfinsäure und Alkohol.

9. ***Aethylbenzylbenzoësäure (Pyroamarsäure).*** *B.* Amarsäure zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Pyroamarsäure (Zinin, *J.* 1877, 813). $C_{23}H_{22}O_3 + 2KHO = C_{16}H_{15}O_2.K + C_7H_5O_2.K + H_2O + H_2$. — Grofse, dicke, rhombische Platten oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Säure und ihre Salze schmecken sehr bitter. — $Ag.C_{16}H_{15}O_2$. Niederschlag.

10. ***Methophenylphenylmethylmethanmethylsäure(1)*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. **Carboxylphenyltolyltrichloräthan** $C_{16}H_{13}Cl_3O_2 = CH_3.C_6H_4.CH(CCl_3).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Ditolyltrichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$ mit Chromsäuregemisch (O. Fischer, *B.* 7, 1192). — Tafelförmige Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Geht, beim Kochen mit Alkalien, in die Säure $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$ über. — Die Alkalisalze krystallisiren gut. Die Salze der Erden sind flockige, schwer lösliche Niederschläge.

5. Säuren. $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***Bis-4-Methophenylmethylmethanmethylsäure(1), α-Ditolylpropionsäure*** $(CH_3.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Toluol in ein kalt gehaltenes Gemisch von Brenztraubensäure und Vitriolöl (Böttinger, *B.* 14, 1596). — *D.* Man tröpfelt in 150 g, auf —10° abgekühltes, Vitriolöl 10 g abgekühlte Brenztraubensäure und setzt dann allmählich 30 g Toluol hinzu. Nach 1 Stunde giebt man 40 g auf —5° abgekülten Alkohol hinzu, schüttelt gut durch und filtrirt die gebildete Ditolylpropionsäure ab (Haiss, *B.* 15, 1474). — Grofse, glänzende, monokline (Friedländer, *J.* 1882, 367) Würfel (aus Aether oder Alkohol). Schmelzp.: 151—152°. Verflüchtigt sich unzersetzt. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und p-Ditolyläthan. Wird von verdünnter HNO_3 nicht angegriffen. Mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Ditolylketon, Carbonylphenylmethylphenylketon und Benzophenondicarbonsäure; mit $KMnO_4$: Diphenyläthantricarbonsäure $C_{17}H_{14}O_6$. — Das Baryum- und Bleisalz sind pulverige Niederschläge; das Kupfersalz ein blaugrüner Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{22}O_2 = C_{17}H_{17}O_2.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 145° (Haiss).

Bromditolylpropionsäure $C_{17}H_{17}BrO_2$. *D.* Man erwärmt eine Lösung der Ditolylpropionsäure in $CHCl_3$ mit Brom, destillirt dann das $CHCl_3$ (und Brom) ab und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um (Haiss, *B.* 15, 1478). — Krystalle. Schmelzp.: 143 bis 144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dinitroditolylpropionsäure $C_{17}H_{16}(NO_2)_2O_2$. *D.* Man trägt Ditolylpropionsäure in ein, auf —5° abgekühltes, Gemisch aus gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher

Salpetersäure ein, fällt mit Eis und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (HAISS). — Gelbliche Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — Ba.$\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Drusen.

Tetranitroditolylpropionsäure $C_{17}H_{14}(NO_2)_4O_2 + xH_2O$. *D.* Durch Eintragen von Ditolylpropionsäure in ein auf 15° abgekühltes, Gemisch von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Vitriolöl (HAISS). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol), welche durch Liegen an der Luft opak werden, unter Verlust von Krystallwasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 223—225°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich; das Zinksalz ist ein in Wasser schwer lösliches Pulver.

Diaminoditolylpropionsäure $C_{17}H_{20}N_2O_2 = C_{17}H_{16}(NH_2)_2O_2$. *D.* Aus Dinitroditolylpropionsäure mit Zinn und Salzsäure (HAISS). — Flockiger Niederschlag. — Das salzsaure Salz wird, aus der wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol in Nadeln gefällt. — $C_{17}H_{20}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Wird (mit alkoholischen Lösungen) als gelber Niederschlag erhalten, der sich leicht in Wasser löst.

2. ***2,4-Dimethophenylphenylmethanäthylsäure (1), β-Phenyl-β-m-Xylylpropionsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Man tröpfelt zu einer Lösung von (5 g) Zimmtsäure oder Allozimmtsäure in (100 g) m-Xylol langsam (5 g) Vitriolöl und erwärmt dann 4 Stunden lang auf dem Wasserbade (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 959; KARSTEN, *B.* 26, 1581). — Schmelzp.: 111—112°. Beim Erwärmen mit Chamäleonlösung entstehen Phenylcarboxytolylpropionsäure $C_{17}H_{16}O_4$ und Phenyldicarboxyphenylpropionsäure $C_{17}H_{14}O_6$. — Ca.$\bar{A}_2$ (bei 120°). — Ag.$\bar{A}$.

3. ***2,4,5-Trimethophenylphenylmethanmethylsäure(2¹), (1,2,4)Trimethyl-o-Benzylbenzoësäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub und NH_3 (GRESLY, *A.* 234, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 184—186°.

4. ***2,4,6-Trimethophenylphenylmethanmethylsäure(1), Phenyltrimethylphenylessigsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2CH(C_6H_5).CO_2H$.

Nitril $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_2.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 100° von (3 Thln.) Mandelsäurenitril mit (2 Thln.) Mesitylen und (1 Thl.) $SnCl_4$ (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1617). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 91°. Siedep.: 220—230° bei 40 mm.

5. ***2,4,6-Trimethophenylphenylmethanmethylsäure(2¹), (1,3,5)Trimethyl-o-Benzylbenzoësäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Mesitylenphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub und NH_3 (GRESLY, *A.* 234, 238). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 221°.

6. ***Diphenylbutanmethylsäure(1), Diphenylvaleriansäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Tetrahydrocornicularsäure $C_{17}H_{18}O_3$ durch HJ (SPIEGEL, *B.* 15, 1548). — Dickflüssiges Oel.

6. Säuren $C_{18}H_{20}O_2$.

1. ***Isobutylbenzylbenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Schmelzen von Isobutylamarsäure mit Kali (ZININ, *J.* 1877, 815). $C_{50}H_{50}O_6 + 4KOH = 2C_{18}H_{19}O_2.K + 2C_7H_5O_2.K + 2H_2O + H_2$. — Schiefe, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 172°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether; löslich in 6 Thln. siedendem Alkohol. — Das Calcium- und Baryumsalz sind flockige Niederschläge. — Ag.$C_{18}H_{19}O_2$. Käsiger Niederschlag.

2. ***Propylphenylbenzylessigsäure*** $(C_6H_5,C_3H_7)C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$.

Nitril $C_{17}H_{19}.CN$. *B.* Beim Erhitzen von (5 g) Propylbenzylcyanid $C_6H_5.CH(C_3H_7).CN$ mit (4,5 g) Benzylchlorid und (1,5 g) trockenem NaOH (ROSSOLYMO, *B.* 22, 1236). Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°. Siedep.: 330—340°.

7. Diäthylphenylpropionsäure $C_{19}H_{22}O_4 = (C_2H_5.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$.

B. Aus Aethylbenzol, Brenztraubensäure und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1597). — Vierseitige, längliche Tafeln (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

8. Säure $C_{20}H_{24}O_2$.

Isoamylbenzylcyanid $C_{20}H_{23}N = C_6H_5.C(C_5H_{11}.CH_2.C_6H_5).CN$. *B.* Beim Erhitzen von (5 g) Isoamylbenzylcyanid $C_6H_5.CH(C_5H_4).CN$ mit (3,4 g) Benzylchlorid und (1,1 g)

trockenem NaOH (Rossolymo, *B.* 22, 1236). — Drusen (aus Alkohol). Schmelzp.: 73 bis 74°; Siedep: 330—350°.

9. Aethyloktoäthenylisopropylessigsäure $C_{23}H_{30}O_2$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Säuren und Ketonen, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd, bei 160°, über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat (Loos, *A.* 202, 325). — Dickflüssig. Siedet oberhalb 360°.

I. Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. α-Naphtenpropinylsäure, α-Naphtylpropiolsäure $C_{13}H_8O_2 = C_{10}H_7.C{:}C.CO_2H$. Man behandelt, unter Aether befindliches Kalium-α-Naphtylacetylen mit CO_2, unter Druck (Leroy, *Bl.* [3] 7, 645). — Seideglänzende Nadeln (aus CS_2). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 138—139°. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***Fluorenmethylsäure(1), Fluorensäure*** $CH_2\left<\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_3.CO_2H\end{matrix}\right.$ =

CH2
9 CO2H
8 1
7 2
6 5 4 3

B. Beim Behandeln von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ mit Natriumamalgam (Fittig, Liepmann, *A.* 200, 13). — Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 245—246°. Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol, weniger in kaltem. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Fluoren. Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht Diphenylenketoncarbonsäure. — $Ca(C_{14}H_9O_2)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_9O_2.C_2H_5$. Lange Prismen. Schmelzp.: 53,5° (F., L.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, viel weniger in kaltem.

2. ***Fluorenmethylsäure(4), Fluorencarbonsäure*** $CH_2\left<\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_3.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Behandeln des Trichlorids $CCl_2\left<\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_3.COCl\end{matrix}\right.$ der Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_4O_3$ (Schmelzp.: 227°) mit Zink und Essigsäure (Graebe, Aubin, *A.* 247, 283). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 175°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos.

Methylester. Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 64° (Graebe, Aubin).

3. ***Fluorenmethylsäure(9), Diphenylenessigsäure*** $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\right>CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylenglykolsäure $C_{12}H_8.C(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140° (Friedländer, *B.* 10, 536). — Kleine, undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—222°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt, bei längerem Erhitzen für sich, glatt beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Fluoren. — $Ag.C_{14}H_9O_2$. Leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_9O_2.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (F.).

3. Säuren $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Diphenyläthylenmethylsäure(1), α-Phenylzimmtsäure*** $C_6H_5.CH{:}C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch 8stündiges Erhitzen von (16 Thln.) Benzaldehyd mit (26 Thln.) trockenem α-toluylsaurem Natrium und (60 Thln.) Essigsäureanhydrid auf 150—160° (Oglialoro, *J.* 1878, 820). Man reinigt die rohe Säure durch Umkrystallisiren aus kochendem Ligroïn. Siehe das Nitril. — Feine, lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzpunkt: 169—170° (O.); 172° (Müller, *B.* 26, 659). Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Phenylbenzylessigsäure $C_{14}H_{15}O_2$ über. Verbindet sich mit HBr erst bei 125°. Verbindet

sich nicht mit Brom. Das Natriumsalz liefert mit Brom Bromstilben. — $Ba(C_{15}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$ und $Ag.\bar{A}$ sind Niederschläge.

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{15}H_{11}O_2.CH_3$. Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 77—78° (CABELLA, *G.* 14, 115).

Der **Aethylester** ist flüssig.

Nitril $C_{15}H_{11}N = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus 10 g Benzylcyanid mit 9,5 g Benzaldehyd und 5 ccm Natriumäthylat (mit 20 % Na) (V. MEYER, *A.* 250, 124; FROST, *A.* 250, 157). $C_6H_5.CH_2.CN + C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CN$. Beim Erhitzen auf 170° von Benzylcyanid mit 2 Mol. Benzylchlorid und festem Natronhydrat (JANSSEN, *A.* 250, 129). Entsteht auch aus Benzylidenchlorid, Benzylcyanid und festem Natron (NEURE, *A.* 250, 155. — Blättchen (aus siedendem Alkohol) Schmelzp.: 86°. Siedep.: 359—360° (korr.) (FROST). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird von alkoholischem Kali zu α-Phenylzimmtsäure verseift. Bei der Reduktion mit Natrium (und Alkohol) entstehen Dibenzyl- und Diphenylpropylamin $C_{15}H_{17}N$.

Bromphenylzimmtsäure $C_{15}H_{11}BrO_2$. a. ***2-Bromphenylzimmtsäure*** $C_6H_5.CBr:C(C_6H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_{16}H_{13}BrO_2 = C_{15}H_{10}BrO_2.CH_3$. *B.* Beim Vermischen der warmen alkoholischen Lösungen von (1 Mol.) α-Phenylzimmtsäuredibromidmethylester und (1 Mol.) KOH (MÜLLER, *B.* 26, 663). — Nadeln. Schmelzp.: 70°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht α-Phenylzimmtsäure.

b. ***4-Bromphenylzimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(C_6H_4Br).CO_2H$. **Nitril** $C_{15}H_{10}BrN = C_6H_5.CH:C(C_6H_4Br).CN$. *B.* Aus Benzaldehyd mit p-Brombenzylcyanid und Natriumäthylat (FROST, *A.* 250, 161). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°.

α-Phenylnitrozimmtsäure $C_{15}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:C(C_6H_5).CO_2H$.

a. α-o-Nitroderivat. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, ROSINI, *G.* 20, 396). Zur Reinigung stellt man das Baryumsalz dar (BAKUNIN, *G.* 25 [1] 138). — Kleine, trikline (SCACCHI, *G.* 25 [1] 310) Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslich in Alkohol, leicht in heifsem $CHCl_3$, wenig in kaltem. Wird durch Natriumamalgam in Hydrophenylcarbostyril $C_{15}H_{13}NO$ übergeführt.

Salze: BAKUNIN. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Glänzende, trikline (SCACCHI) Täfelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Scheidet sich, bei raschem Abkühlen der gesättigten, wässerigen Lösung, in seideglänzenden Nadeln ab. Beim Stehen der verdünnten Lösung scheidet sich das Salz mit $8H_2O$ in glasglänzenden Nadeln ab. — $Ag.\bar{A}$. Gelblichweisser Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{13}NO_4 = C_{15}H_{10}NO_4.CH_3$. Trimetrische (SCACCHI) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—76° (BAKUNIN).

b. β-o-Nitroderivat. *A.* Bildet sich, neben dem α-Nitroderivat, aus o-Nitrobenzaldehyd, α-toluylsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid und wird von jener Säure durch Auslesen getrennt (BAKUNIN, *G.* 25 [1] 138). — Kurze, monokline (SCACCHI, *G.* 25 [1] 312) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—147°.

Methylester $C_{16}H_{13}NO_4 = C_{15}H_{10}NO_4.CH_3$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (BAKUNIN).

Nitril $C_{15}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:C(C_6H_5).CN$. a. o-Nitroderivat. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd mit Benzylcyanid und Natriumäthylat (FROST, *A.* 250, 160). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127—128°.

c. α-m-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben dem β-m-Nitroderivat, aus m-Nitrobenzaldehyd, α-toluylsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (BAKUNIN, *G.* 25 [1] 142). Man trennt sie durch Darstellung der Magnesiumsalze und dann der Methylester. — Glänzende, trikline (SCACCHI, *G.* 25 [1] 313), längliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 181 bis 182. — $Na.\bar{A} + 6H_2O$. Seideglänzende, feine Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende, feine Nädelchen. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{16}NO_4 = C_{15}H_{13}NO_4.CH_3$. Glänzende, lange, trikline (SCACCHI) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79° (B.).

d. β-m-Nitroderivat. *B.* Siehe das α-m-Nitroderivat (BAKUNIN). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196° (?). Etwas löslicher in Alkohol u. s. w. als das α-m-Nitroderivat. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Glänzende, trikline (SCACCHI), kurze Prismen.

Methylester $C_{15}H_{10}NO_4.CH_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 115—116° (BAKUNIN). Löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

Nitril $C_6H_4(NO_2).CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd mit Benzylcyanid und Natriumäthylat (FROST, *A.* 250, 160). — Gelb. Krystallinisch. Schmelzpunkt: 133—134°.

e. α-p-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben dem β-p-Nitroderivat, aus p-Nitrobenzaldehyd, α-toluylsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (BAKUNIN, *G.* 25 [1] 146). Man trennt die Säuren durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol. — Büschelförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. — Na.Ā + $4H_2O$. Kanariengelbe, lange, seideglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ + H_2O. Glänzende, monokline (SCACCHI, *G.* 25 [1] 321) Täfelchen. — Ag.Ā + H_2O. Perlmutterglänzende Blättchen.

Methylester $C_{15}H_{10}NO_4.CH_3$. Glänzende, monokline (SCACCHI) Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142° (B.).

f. β-p-Nitroderivat. *B.* Siehe das α-p-Nitroderivat (BAKUNIN). — Krystallisirt (aus Wasser), mit $1H_2O$, in kanariengelben, glasglänzenden, trimetrischen (SCACCHI) Nadeln. Krystallisirt (aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6, in glänzenden Blättchen. Die getrocknete Säure schmilzt bei 138—142°. — Na.Ā + $3^1/_2$ (?)H_2O. Tiefgelbe, feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Goldglänzende Nadelbüschel. — Ag.Ā. Kanariengelber, pulveriger Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{10}NO_4.CH_3$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 147—148,5° (B.).

Nitril $C_6H_4(NO_2).CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd mit Benzylcyanid und Natriumäthylat (FROST, *A.* 250, 161). — Orangerothes Pulver. Schmelzp.: 117—118°. Verbindet sich nicht mit Brom.

Nitril $C_{15}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).C(CN):CH.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (1 Mol.) p-Nitrobenzylcyanid in wenig Alkohol erst mit (1 Mol.) Benzaldehyd und dann mit Natriumäthylat bis zur eintretenden Blaufärbung (REMSE, *B.* 23, 3184). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Müsste mit dem vorhergehenden Nitril identisch sein.

Dinitrophenylzimmtsäurenitril $C_{15}H_9N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).C(CN):CH.C_6H_4(NO_2)$.
a. 2,4[1]-Derivat. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzylcyanid und Natriumäthylat (REMSE, *B.* 23, 3134). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 184—185°.

b. 3,4[1]-Derivat. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd mit p-Nitrobenzylcyanid und Natriumäthylat (REMSE, *B.* 23, 3135). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°.

2. ***Diphenyläthylenmethylsäure(1²), Stilben-o-Carbonsäure*** $C_6H_5.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von α-Benzylphtalid $C_6H_5.CH_2.\overset{\text{O—CO}}{CH.C_6H_4}$ auf 212° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2506). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 158—160°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

3. ***Dihydro-γ-Anthracencarbonsäure*** $C_6H_4.C_2H_4.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von γ-Anthracencarbonsäure mit Natriumamalgam, auf dem Wasserbade, unter zeitweiligem Neutralisiren des Natrons durch Essigsäure (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2612). Die Lösung wird abdestillirt, der Rückstand mit HCl gefällt, der Niederschlag in warmer Sodalösung gelöst und durch Säuren gefällt. Man löst die freie Säure in Alkohol, versetzt die kalte Lösung mit Wasser bis zur Trübung und erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Säure wird in gleicher Weise wiederholt in Alkohol gelöst und durch wenig Wasser ausgeschieden. — Blättchen. Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in Lösungsmitteln; die Lösungen fluoresciren schwach blau. Die Salze der Alkalien sind leicht, jene der Erden schwer löslich in Wasser.

4. α-***Dihydroanthracencarbonsäure*** $C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop CH_2}\right\rangle C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen auf 180—190° von 4 g des Anhydrides der o-Benzhydroldicarbonsäure $OH.CH(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit 5—6 g Jodwasserstoffsäure (von 50 %) und 1 g rothem Phosphor (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 256). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 209°. Gut löslich in Alkohol und Aether. Geht, durch Oxydation, in eine bei 288° schmelzende Anthrachinoncarbonsäure über.

4. Diphenylpropen(1)-Methylsäure(2), Benzylzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH:C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$.

B. Beim Erhitzen von Phenylsulfondibenzylessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali auf 160° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 69). $C_6H_5.SO_2.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_{16}H_{13}O_2.K + C_6H_5.SO_2K + C_2H_5.OH + H_2O$. Bei 6stündigem Erhitzen auf 160° von Benzaldehyd mit hydrozimmtsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, *G.* 20, 163). — Lange Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, mäſsig löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Dibenzylessigsäure übergeführt. — Na.Ā. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

5. Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 25 g Zimmtsäure mit 100 g H_2SO_4 und 104 g Wasser (E. Erdmann, *A.* 216, 180). $2C_9H_8O_2 = C_{17}H_{16}O_2 + CO_2$. Wenn die Flüssigkeit beim Erkalten keine Zimmtsäure mehr abscheidet, wird sie mit Aether verdünnt, die ätherische Schicht abgehoben und wiederholt mit Sodalösung geschüttelt. In die Soda geht die Distyrensäure über, während das Distyrol im Aether gelöst bleibt. Die Sodalösung wird durch Schütteln mit frischem Aether gereinigt, dann vom Aether, durch Erwärmen, befreit und mit HCl gefällt. Man löst die gefällte Säure in NH_3, fällt mit $CaCl_2$ und kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, um den mitgefällten zimmtsauren Kalk auszuziehen. Dann wird das Calciumsalz mit Soda zersetzt und die Lösung durch HCl gefällt. — Amorph. Erweicht beim Erwärmen und ist bei 50° völlig geschmolzen. Destillirt fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig; bedeutend schwerer in Ligroïn. Wird von Natriumamalgam und beim Kochen mit Schwefelsäure (von 50%) nicht verändert. Verbindet sich nicht direkt mit Brom. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, CO_2 und Benzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure, durch $BaCl_2$, als weiche, teigige Masse gefällt, die beim Stehen hart wird und in Wasser weit leichter löslich ist als das Calciumsalz. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_{17}H_{15}O_2.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (Erdmann). — Dickflüssiger, ätherisch riechender Syrup.

6. Säuren $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***Diäthylcarbobenzoësäure*** $C_{18}H_{18}O_2$. *B.* Entsteht, neben Toluylenhydrat, beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit alkoholischer Kalilauge (Limpricht, Schwanert, *A.* 155, 66). $3C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 + 2C_2H_5.OH = 2C_{14}H_{14}O$ (Toluylenhydrat) $+ C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$. — *D.* Man erhitzt je 5 Thle. Desoxybenzoïn mit 1 Thle. KOH und 10 Thln. Alkohol (von 85%) auf 150°, destillirt den Alkohol ab, zerlegt den Rückstand mit Essigsäure und krystallisirt die freie Säure aus Alkohol um (Zagumenny, *A.* 184, 163). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 102°; Siedep.: 238—240° bei 11 mm (Anschütz, Berns, *B.* 20, 1392). Leicht löslich in Aether und Eisessig, ziemlich in kochendem Weingeist, viel weniger in kaltem. Unlöslich in NH_3 und in Soda. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 200°, in Benzoësäure und Phenylvaleriansäure. $C_{18}H_{18}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_{11}H_{14}O_2 + H_2$. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Mit Jodwasserstoffsäure (und Phosphor), oder beim Kochen mit verd. H_2SO_4, entsteht Isodiäthylcarbobenzoësäure. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Stilben. Salpetersäure erzeugt einen Körper $C_8H_{16}O_3$ (s. u.). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder mit Phenylhydrazin. — $Ag.C_{18}H_{17}O_2$. Amorpher Niederschlag (Z.).

Aethylester $C_{20}H_{22}O_2 = C_{18}H_{17}O_2.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (Zagumenny). — Flüssig.

Isomerer (?) ***Aethylester*** $C_{20}H_{22}O_2 = C_{18}H_{17}O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylcarbobenzoësäure mit Alkohol und HCl-Gas (Anschütz, Berns, *A.* 261, 300). — Flüssig. Siedep.: 207—209° bei 11 mm.

Dinitrodiäthylcarbobenzoësäure $C_{18}H_{16}(NO_2)_2O_2$. *D.* Durch Eintragen von 1 Thl. Diäthylcarbobenzoësäure in 5 Thle. rauchende Salpetersäure bei 0° (Zagumenny, *A.* 184, 170). — Lange, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. 1 Thl. löst sich in 26 Thln. siedendem Alkohol (von 95%) auf. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, ein gut krystallisirtes Zinnchlorürdoppelsalz des Diaminoderivates (?).

Körper $C_{18}H_{16}O_8$. *B.* Bei 3tägigem Kochen von Diäthylcarbobenzoësäure mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) (Anschütz, Berns, *A.* 261, 302). — Schmelzp.: 120°.

2. ***Isodiäthylcarbobenzoësäure.*** *B.* Bei 2stündigem Kochen von Diäthylcarbobenzoësäure mit Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. Wasser) (Limpricht, Schwanert, *A.* 155, 67). Beim Kochen von Diäthylcarbobenzoësäure mit Jodwasserstoffsäure (und rothem Phosphor) (Anschütz, Berns, *A.* 261, 301). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—134°.

3. ***Isopropylphenylzimmtsäure, 1^4-Methoäthylphenylphenyläthylenmethylsäure(1)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 180° von 15 g trockenem, homocuminsaurem Natrium mit 8 g Benzaldehyd und 50 g Essigsäureanhydrid (Magnanini, *G.* 15, 509). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ca.\bar{A}_2$. Unlöslich. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

4. ***Diphenylpropenyl(1)-Methanmethylsäure(1), Allylphenylbenzylessigsäure*** $CH_2:CH.C(C_6H_5,CH_2.C_6H_5).CO_2H$. **Nitril** (**Allylbenzylcyanid**) $C_{18}H_{17}N = C_3H_5.C(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5).CN$. *B.* Aus Allylbenzylcyanid $C_6H_5.CH(C_3H_5).CN$, Natriumäthylat und Benzylchlorid (BUDDEBERG, *B.* 23, 2069). — Flüssig. Schmelzp.: 320—330°.

5. ***Retensäure.*** *B.* Entsteht, neben Dioxyretisten und einer Säure $C_{16}H_{16}O_3$, beim Behandeln von Reten mit Chromsäuregemisch (EKSTRAND, *A.* 185, 111). Man fällt das Produkt mit Wasser, entzieht dem Niederschlage, durch Soda, die Säuren und trennt diese durch Darstellung der Baryumsalze. Retensaures Baryum ist viel weniger löslich als das Salz der Säure $C_{16}H_{16}O_2$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $Na.C_{18}H_{17}O_2$. Große Blätter; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Das Baryumsalz wird durch Fällung, aus verdünnten Lösungen, in kleinen Schuppen erhalten. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

7. Säure $C_{19}H_{20}O_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzyl-p-Tolylketon mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 92,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$.

8. Dipropylcarbobenzoësäuren $C_{20}H_{22}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Desoxybenzoïn mit 11 Thln. einer Lösung von 1 Thl. KOH in 10 Thln. Normalpropylalkohol auf 150° (ZAGUMENNY, A. 184, 166). (Ein Gemenge von Isopropylalkohol und Kali wirkt auf Desoxybenzoïn nicht ein — Z.) Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei isomeren Säuren, die sich durch ungleiche Löslichkeit in Alkohol und Aether unterscheiden.

a. α-Säure. Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 139°. 1 Thl. löst sich in 5 Thln. siedenden Alkohols (von 95%).

Dinitrosäure $C_{20}H_{20}(NO_2)_2O_2$. *D.* Durch Auflösen der α-Säure in kalter, rauchender Salpetersäure (ZAGUMENNY). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. 1 Thl. löst sich in 40 Thln. siedendem Alkohol (von 95%), sehr wenig in kaltem.

b. β-Säure. Oktaëdrische Krystalle. Schmelzp.: 90°. Löslich in ½ Thl. siedenden Alkohols (von 95%). In kaltem Aether viel leichter löslich als die α-Modifikation. Verharzt beim Nitriren.

9. Diisobutylcarbobenzoësäure $C_{22}H_{26}O_2$. *B.* Entsteht, neben Toluylenhydrat, beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit Kali und Isobutylalkohol (ZAGUMENNY, *A.* 184, 169). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 148°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. siedenden Alkohol von 95%.

10. Diisoamylcarbobenzoësäure $C_{24}H_{30}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit KOH und Fuselöl auf 136° (ZAGUMENNY). — Feine lange Nadeln. 1 Thl. löst sich in 28 Thln. siedenden Alkohols von 95%.

K. Säuren $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Säuren $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***9-(α-)Anthracencarbonsäure*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Das Chlorid $C_{15}H_9O.Cl$ dieser Säure entsteht durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 180—200° (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 2, 678). — Lange, seideglänzende, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 206°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen für sich, rascher beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Anthracen. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Anthrachinon. Beim Einleiten von Chlor (resp. Brom) in eine Chloroformlösung der Säure entsteht erst Chloranthracencarbonsäure und dann Dichloranthracen (Schmelzp.: 209°) (resp. Dibromanthracen). — Die Salze sind meist löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{15}H_9O_2$. Mikroskopische Krystalle.

Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{15}H_9O_2.CH_3$. Gelbliche Prismen oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 111° (BEHLA, *B.* 20, 703). Destillirbar.

10-Chloranthracencarbonsäure $C_{15}H_9ClO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl\\C(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von (1 Mol.) Chlor in eine Chloroformlösung von 9-Anthracencarbonsäure (BEHLA, *B.* 20, 704). Das Chlorid dieser Säure entsteht bei 6—7stündigem Erhitzen auf 240 bis 250° von je 3 g Anthracen mit 5—6 g $COCl_2$ (BEHLA). — Lange, grüngelbe, glänzende

Nadeln (aus Benzol). Sublimirt oberhalb 155° in Nadeln. Schmilzt bei 258—259°, dabei in CO_2 und Chloranthracen zerfallend. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in CS_2, fast gar nicht in Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt. Sehr beständig gegen schmelzendes Kali. Mit alkoholischem Kali entsteht Anthracencarbonsäure. — K.Ā. Sehr feine, gelbe Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$. Glänzende, gelbliche Prismen. — Ag.Ā. Niederschlag, aus hellgelben, mikroskopischen Prismen bestehend.

Methylester $C_{16}H_{11}ClO_2 = C_{15}H_8ClO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Behla). — Feine, gelbe Nadeln oder grofse, sechseckige Tafeln. Schmelzp.: 123°. Löst sich in Alkohol u. s. w. mit blauer Fluorescenz.

10-Bromanthracencarbonsäure $C_{15}H_9BrO_2 = C_6H_4\langle{CBr \atop C(CO_2H)}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von 9-Anthracencarbonsäure mit Brom (Behla, *B.* 20, 704) — Lange, grüngelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt von 160° an. Schmilzt bei 266°, dabei in CO_2 und Bromanthracen zerfallend. Löslich in Alkohol, äufserst schwer in Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. — K.Ā. Lange, gelbe, sehr feine Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln. — Ag.Ā. Mikroskopische, hellgelbe Prismen.

Sulfoanthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}SO_5 = SO_3H.C_{14}H_8.CO_2H$. *B.* Bei 12stündigem Stehen bei 0° von 1 g 9-Anthracencarbonsäure mit 10 g Vitriolöl (Behla, *B.* 20, 706). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau. — $Ba.C_{15}H_8SO_5$.

Disulfoanthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_{14}H_7.CO_2H$. *B.* Aus 1 g 9-Anthracencarbonsäure und 5 g rauchender Schwefelsäure, in der Kälte (Behla, *B.* 20, 707). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung fluorescirt nicht. Die Lösung in Schwefelsäure fluorescirt stark gelbgrün. — $Ba_3(C_{15}H_7S_2O_8)_2$. Schwefelgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. ***β-Anthracencarbonsäure*** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3.CO_2H$ (?). *B.* Das Nitril entsteht beim Destilliren von anthracensulfonsaurem Kalium (dargestellt durch Lösen von Anthracen in Vitriolöl) mit gelbem Blutlaugensalz (Liebermann, Rath, *B.* 8, 246). — Krystallisirt, aus alkoholischer Lösung, allmählich in gelben Nadeln; bei schnellerem Eindampfen scheidet sich die Säure fast amorph ab. Krystallisirt (aus Essigsäure) in citronengelben, zu Warzen vereinigten Nadeln (Liebermann, Bischof, *B.* 13, 48). Wird bei 220—230° weich und schmilzt unregelmäfsig bei 260°. Sublimirt unzersetzt in orangegelben Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in Alkohol und Eisessig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Anthracen. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ oxydirt. Die Salze sind meist leicht löslich. Die Säure und ihre Salze fluoresciren blau. — Die Salze der Erden $Ca(C_{15}H_9O_2)_2$ (bei 130°) und Ba.$\bar{A}_2$ (bei 130°) trocknen zu amorphen, gelblichen Massen ein. — Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag.

3. ***γ-Anthracencarbonsäure*** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht, neben einer kleinen Menge des Nitrils der β-Säure, beim Destilliren von anthracensulfonsaurem Natrium (gebildet durch Reduktion von Anthrachinonsulfonsäure) mit gelbem Blutlaugensalz (Bischof, Liebermann, *B.* 13, 47). Die Nitrile werden durch alkoholisches Kali zerlegt und die freien Säuren durch Darstellung der Baryumsalze getrennt. Das Salz der β-Säure ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Beim Kochen von β-Anthrachinoncarbonsäure $C_6H_4(CO)_2.C_6H_3.CO_2H$ mit Zinkstaub und verdünntem NH_3 (Börnstein, *B.* 16, 2610). — Kleine, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt in Blättchen und Nadeln. Schmilzt oberhalb 280° nicht scharf, aber unzersetzt. In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als die β-Säure. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau. Wenig löslich in $CHCl_3$, kaum löslich in CS_2 und Benzol. Wird von Reduktionsmitteln (HJ, Natriumamalgam) in die Säuren $C_{15}H_{12}O_2$, $C_{15}H_{14}O_2$, $C_{15}H_{16}O_2$ umgewandelt. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, eine Anthrachinoncarbonsäure. — $Na.C_{15}H_9O_2$ (bei 130°). Kleine, glänzende Flitterchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung fluorescirt. — Das Baryumsalz ist etwas löslich in kochendem Wasser und unlöslich in kaltem.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_2 = C_{15}H_9O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 134° (B., L.). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{15}H_9OCl$. Gelbe Warzen und Krusten (aus Benzol) (Börnstein, *B.* 16, 2611). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Wird von Wasser, erst beim Kochen, zerlegt.

Amid $C_{15}H_{11}NO = C_{15}H_9O.NH_2$. Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 293—295°

(BÖRNSTEIN). Unlöslich in Wasser, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren blau.

4. *α-Phenanthrencarbonsäure* $\begin{matrix} CH.C_6H_4 \\ \| \quad \; | \\ CH.C_6H_3.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation von α-phenanthrensulfonsaurem Natron mit gelbem Blutlaugensalz (SCHULTZ, *A.* 196, 13). — Krumme Blättchen (aus heifsem Eisessig). Schmelzp.: 266° (JAPP, *Soc.* 37, 86). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Phenanthren. Geht, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, in Phenanthrenchinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ über. — $Na.C_{15}H_9O_2 + 4H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,8 Thle. des wasserfreien Salzes (JAPP). — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,066 Thle. und bei 100° 0,560 Thle. wasserfreien Salzes (JAPP).

5. *β-Phenanthrencarbonsäure* $\begin{matrix} C_6H_4.C.CO_2H \\ | \quad \quad \| \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von β-phenanthrensulfonsaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz (JAPP, *Soc.* 37, 84). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 250—252°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Sublimirt in Blättern. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Phenanthren. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Phenanthrenchinon. — $Na.C_{15}H_9O_2 + 5H_2O$. Lange, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 6,2 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, rechtwinkelige Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,27 Thle. und bei 100° 3,70 Thle. des wasserfreien Salzes.

2. Säuren $C_{17}H_{14}O_2$.

1. *Atronsäure* $\begin{matrix} C_6H_5.C(CO_2H).CH \\ C_6H_4.CH_2.CH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH \qquad\qquad CH \\ C_6H_4.CH(CO_2H).CH \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von α-Isatropasäure (FITTIG, *A.* 206, 46). $C_{18}H_{16}O_4 = C_{17}H_{14}O_2 + CO + H_2O$. Das Destillat wird mit Sodalösung behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Sodalösung wird dann abgedampft, mit HCl gefällt, die freien Säuren in NH_3 gelöst und mit $CaCl_2$ gefällt. Das gefällte atronsaure Salz wird bald abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das Filtrat vom Kalksalzniederschlage wird 5 Minuten lang gekocht, wodurch β-isatropasaures Calcium ausfällt. Es bleibt jetzt nur noch α-Isatropasäure gelöst, die man durch HCl fällt und aus Eisessig umkrystallisirt. — Wird aus den Salzen als amorphes Pulver gefällt. Schmelzp.: 164°. Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Eisessig und daraus in durchsichtigen Prismen krystallisirend. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Flockiger Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in glänzenden Nadeln krystallisirend. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz, in siedendem Wasser aber erheblich löslicher.

2. *Isatronsäure* $C_{17}H_{14}O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. α- oder β-Isatropasäure mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 40—45°, solange Gasentwickelung erfolgt (FITTIG). Hierbei entsteht wahrscheinlich erst eine Sulfonsäure, denn beim Verdünnen mit Wasser wird nichts gefällt, und erst durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser, im Wasserbade, scheidet sich die Isatronsäure aus. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 156—157°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der trockenen Destillation CO_2 und Atronol $C_{16}H_{14}$; beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. — $Ca.\bar{A}_2$. Voluminöser Niederschlag; wird beim Kochen pulverig. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Zäher Niederschlag, der bald fest wird. Fast unlöslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus siedendem in kleinen Prismen.

3. *Diphenylbutadiënmethylsäure(1), Phenylcinnamenylakrylsäure* $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 170° von 13 g Zimmtaldehyd mit 18 g phenylessigsaurem Natrium und 50 g Essigsäureanhydrid (REBUFFAT, *G.* 15, 105). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188°. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Diphenyldiäthylen. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Nitril $C_{17}H_{13}N = C_{16}H_{13}.CN$. *B.* Aus Zimmtaldehyd, Benzylcyanid und wenig C_2H_5ONa (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2856). — Feine Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, mit Natrium (und Alkohol), Diphenylbutylen $C_{16}H_{16}$.

p-Nitrophenylcinnamenylakrylsäurenitril $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).C(CN):CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Zimmtaldehyd, p-Nitrobenzylcyanid und Natriumäthylat (REMSE, *B.* 23, 3135). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 205—206°.

L. Säuren $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Idrylcarbonsäure $C_{16}H_{10}O_2$. *B.* Das Nitril entsteht beim Destilliren von idryldisulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 231). — Gelblichweifse Flocken (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Idryl. — $Ag.C_{16}H_9O_2$. Fast weifser Niederschlag.

2. Chrysensäure (2-Phenylnaphthalin-1-Methylsäure) $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Man trägt allmählich 5 g Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$ in ein auf 225—230° erhitztes Gemisch aus 50 g KOH und 5 g H_2O ein (BAMBERGER, BURGDORF, *B.* 23, 2440). Zur Reinigung stellt man das Baryumsalz dar. Entsteht auch beim Erhitzen von Chrysenketon $\begin{matrix}C_6H_4\\ \cdot\\ C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>CO$ mit Kali (B., B.). — Atlasglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 186,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Löst sich in viel Vitriolöl, dabei in Chrysoketon übergehend. Beim Erhitzen mit Kalk, im Vakuum, entstehen Chrysoketon und β-Phenylnaphtalin. — $Ba(C_{17}H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Silberglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

3. Phenylnaphtylmethanmethylsäure(1), Phenylnaphtylessigsäure $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1619). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°.

Nitril $C_{18}H_{13}N = C_{10}H_7.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Bei 6stündigem Kochen einer Lösung von Mandelsäurenitril und Naphtalin in $CHCl_3$ mit $SnCl_4$ (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1618). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°; Siedep.: 280° bei 45 mm. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn.

4. Säure $C_{20}H_{18}O_2$ — s. Polyporsäure $C_{18}H_{14}O_4$.

M. Säuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

o-Säuren $(C_nH_{2n-7})_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ entstehen bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch der Anhydride (Phtalide) der o-Säuren $C_nH_{2n-7}.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (GRESLY, *A.* 234, 242). $C_6H_5.CH(-O-).C_6H_4.CO + C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$.

1. Pyrencarbonsäure $C_{17}H_{10}O_2 = C_{16}H_9.CO_2H$. *D.* Man schmilzt das Nitril dieser Säure mit Aetzkali und wenig Wasser, löst die Schmelze in H_2O und fällt mit H_2SO_4. Die freie Säure wird durch wiederholtes Lösen in Soda und Fällen mit HCl gereinigt und dann aus Aetheralkohol umkrystallisirt (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 256). — Gelbliche Warzen. Schmelzp.: 267°. Sublimirt, bei sehr vorsichtigem Erwärmen, in langen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem, absolutem Alkohol und in Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, glatt in CO_2 und Pyren. — — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend.

Nitril (Cyanpyren) $C_{17}H_9N = C_{16}H_9.CN$. *B.* Entsteht, neben Pyren und dem Nitril der Pyrendicarbonsäure, beim Destilliren von je 6 g pyrendisulfonsaurem Kalium mit 8 g entwässertem Blutlaugensalz und Eisenfeile (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER). Man scheidet die beiden Nitrile durch Lösen in Benzol und partielles Ausfällen mit Ligroïn, wobei zunächst das Nitril $C_{16}H_8(CN)_2$ ausfällt. Das Nitril $C_{16}H_9.CN$ befreit man vom Pyren durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Pikrinsäure, wobei zunächst Pyrenpikrat ausgeschieden wird. — Feine Nadeln oder Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Eisessig und Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren grün. Wird durch Kochen mit koncentrirter, wässeriger oder alkoholischer Kalilauge kaum zersetzt. Erst beim Schmelzen mit Kali erfolgt Spaltung in NH_3 und Pyrencarbonsäure.

Pikrat $2C_{17}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 133—134° (G., W.). Sehr unbeständig; wird schon von kaltem Alkohol zerlegt.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***Triphenylmethanmethylsäure(1), Triphenylessigsäure*** $(C_6H_5)_3C.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht durch Erhitzen von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3.CCl$ mit Cyanquecksilber auf 150—170° (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 260) oder aus Hydrocyanpararosanilin mit HNO_2 und Kupferpulver (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* 26, 2225). Um die freie Säure zu erhalten, wird das Nitril mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220° erhitzt. Man erhitzt 250 g $AlCl_3$ mit 340 g Benzol und 250 g Trichloressigsäure, destillirt das Produkt mit Wasser, kocht den Rückstand mit NH_3 aus, fällt die ammoniakalische Lösung durch HCl und krystallisirt die gefällte Säure aus Eisessig um (ELBS, TÖLLE, *J. pr.* [2] 32, 624). Entsteht auch beim Ueberleiten bei 200° von CO_2 über Kaliumtriphenylmethan (HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] 1, 778). — Feine, monokline (GROTH, *J.* 1881, 853), sechsseitige Blättchen und Prismen (aus Eisessig). Erweicht bei 230° und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 264°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Ligroïn, etwas schwerer in Essigsäure. Zerfällt beim Erhitzen zum Theil in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von $KMnO_4$ oder von CrO_3 (und Essigsäure) nur spurenweise angegriffen. Sehr schwache Säure. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser (E., T.).

Nitril $C_{20}H_{15}N = C_{19}H_{15}.CN$. *D.* Aus $(C_6H_5)_3CBr$ und $Hg(CN)_2$: BOUVEAULT, *Bl.* [3] 9, 374. — Lange, dreiseitige, monokline (GROTH, *J.* 1881, 518) Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 127.5° (FISCHER). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig, schwer in Ligroïn, sehr leicht in Benzol. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, in einen polymeren Körper um, der bei 210° schmilzt, in Nadeln krystallisirt und sich indifferent verhält.

p-Triaminotriphenylessigsäure $(NH_2.C_6H_4)_3C.CO_2H$. Nitril(Hydrocyanrosanilin) $C_{20}H_{18}N_4 = (NH_2.C_6H_4)_3C.CN$. *B.* Man übergiefst ein Rosanilinsalz mit Alkohol, setzt KCN zu und erwärmt. Das ausgeschiedene Pulver wird in verdünnter Salzsäure gelost und die, mit etwas Alkohol versetzte, Lösung durch NH_3 gefällt (H. MÜLLER, *Z.* 1866, 2). — Farblose, viereckige, schiefe Prismen (aus Alkohol) (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 274). Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heifsem Alkohol. Verbindet sich mit Säuren. Das salzsaure Salz zerfällt bei 180—190° glatt in HCl, HCN und Rosanilinsalz. $C_{19}H_{18}N_3.CN.3HCl = 2HCl + HCN + C_{19}H_{18}N_3Cl$.

Sulfotriphenylessigsäure $C_{20}H_{26}SO_5 = SO_3H.C_{19}H_{24}.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Triphenylessigsäure mit rauchender Schwefelsäure (ELBS, TÖLLE, *J. pr.* [2] 32, 624). — $Ba.C_{20}H_{24}SO_5 + H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***o-Triphenylmethancarbonsäure*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion des Anhydrides der Triphenylcarbinolcarbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (BAEYER, *A.* 202, 52). Beim Behandeln eines Gemisches aus Phenylphtalid $C_6H_5.CH.C_6H_4.CO$ (—O—) und Benzol mit $AlCl_3$ (GRESLY, *A.* 234, 242). — *D.* Man kocht Diphenylphtalid $(C_6H_5)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ mit koncentrirter, alkoholischer Natronlauge, bis die Flüssigkeit, nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols, klar bleibt, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Die verdünnte und filtrirte Flüssigkeit fällt man mit Säure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162° (DRORY, *B.* 24, 2573). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, etwas schwerer in Ligroïn. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Eisessig. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Zerfällt, beim Schmelzen mit Barythydrat, in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von CrO_3 und Essigsäure leicht zu Diphenylphtalid oxydirt. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Phenylanthranol $C_{20}H_{14}O$ (S. 1094). — Ag.Ā. Flocken. Unlöslich in Wasser.

Nitril (o-Cyantriphenylmethan) $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Kochen von (10 g) $1^1,1^1$-Dichlor-o-Toluylsäurenitril mit (40 g) Benzol und (7 g) $AlCl_3$ (DRORY, *B.* 24, 2572). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°; Siedep.: 270—285° bei 70—85 mm. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dichlortriphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{14}Cl_2O_2 = (C_6H_4Cl)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Dichlordiphenylphtalid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ mit alkoholischer Natronlauge und Reduktion der gebildeten Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{14}Cl_2O_3$ mit Zinkstaub und Natronlauge (BAEYER, *A.* 202, 84). — Sechsseitige Täfelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton. Wird von Chromsäuregemisch zu Dichlorphenyloxanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ oxydirt.

Tetramethyldiaminotriphenylmethancarbonsänre (Dimethylanilinphtalin) $C_{24}H_{26}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Tetramethyl-

diaminodiphtalid $C_{24}H_{24}N_2O_2$ (s. Triphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{16}O_3$) mit Salzsäure und Zinkstaub (O. FISCHER, *A.* 206, 101). — Krystallinische Körner oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol. Löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, in warmem Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Liefert, beim Erhitzen mit trockenem Barythydrat, Tetramethyldiaminotriphenylmethan (empfindliche Reaktion) — $C_{24}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Fast farbloser Niederschlag (F., *B.* 10, 953). — Pikrat $C_{24}H_{26}N_2O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Säure und Pikrinsäure als ein hellgelber Niederschlag aus.

3. ***p-Triphenylmethancarbonsäure*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3079). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 161°. Beim Kochen mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht Triphenylcarbinol-p-Carbonsäure.

Nitril $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CN$. *B.* Man versetzt 50 g p-Aminotriphenylmethanhydrochlorid mit 77 g Salzsäure (von 40%) und 800 g Wasser und fügt, unter stetem Umrühren, allmählich, im Lauf einer Stunde 15 g $NaNO_2$, gelöst in 40 g Wasser, hinzu. Die erhaltene Diazolösung giefst man langsam in eine auf 90° erwärmte Lösung von 120 g KCN und 100 g Kupfervitriol in 600 g Wasser; den erhaltenen Niederschlag kocht man mit Benzol aus, kocht die Lösung mit Thierkohle und destillirt das Benzol ab (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3089). — Glasglänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

4. ***Phenylbenzyl-o-Benzoësäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man erwärmt Zinkstaub mit Ammoniak und etwas Kupfervitriol auf dem Wasserbade und fügt, im Laufe von 2 Tagen, Phenylbenzoyl-o-Benzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ in kleinen Portionen hinzu (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 150). — Blumenkohlartige Massen. Schmelzp.: 184 bis 185°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $\bar{A}g.C_{20}H_{15}O_2$. Niederschlag.

3. Säuren $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***4-Methyltriphenylmethan-2-Carbonsäure*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Methyltriphenylmethanolcarbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3.(CH_3).CO_2H$ mit Natronlauge und Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* 19, 3064). — Grofse, diamantglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Destillirt unzersetzt. Zerfällt, beim Glühen mit Barythydrat, in CO_2 und p-Methyltriphenylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer kleinen Menge Methylphenylanthranol $C_{21}H_{16}O$. Wird durch Eisessig und CrO_3 glatt in das Anhydrid $C_{21}H_{16}O_2$ der Methyltriphenylmethanolcarbonsäure umgewandelt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Fast unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol (von 70%). — $Ag.\bar{A}$. Unlöslich in Wasser; krystallisirt [aus Alkohol von 70%] in haarfeinen Nädelchen.

2. ***3-Methyltriphenylmethan-6-Carbonsäure*** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Natronsalzes der Methyltriphenylcarbinol-o-Carbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3.CO_2H$ mit Zinkstaub und Natronlauge (HEMILIAN, *B.* 16, 2364). — Grofse Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 217°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und m-Methyltriphenylmethan. Liefert mit Vitriolöl Methylphenylanthrol $C_{21}H_{15}.OH$. Wird durch CrO_3 und Eisessig zu Methyltriphenylmethanolcarbonsäure oxydirt und durch alkalische Chamäleonlösung zu Triphenylmethanoldicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_5$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Alkohol (von 70%) und krystallisirt daraus in grofsen Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. ***p-Tolyldiphenylmethancarbonsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus p-Tolylphtalid $CH_3.C_6H_4.CH.C_6H_4.CO$ (O) und Benzol (GRESLY, *A.* 234, 242). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

4. ***(1-)Triphenyläthanmethylsäure(1), Diphenylbenzylessigsäure*** $(C_6H_5)_2C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus (1 Mol.) Diphenylessigsäurenitril mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Benzylchlorid (NEURE, *A.* 250, 143). Man verseift das Nitril durch Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220°. — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heifsem verd. Alkohol. — $Ag.C_{21}H_{17}O_2$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Niederschlag.

Nitril $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_2.C(CH_2.C_6H_5).CN$. *B.* Siehe die Säure (NEURE, *A.* 250, 143). — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch alkoholisches Kali nur spurenweise verseift.

5. ***Triphenylmethanäthylsäure(1), β-Triphenylpropionsäure*** $(C_6H_5)_3C.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Triphenylmethylmalonsäureester mit alkoholischem Kali (HENDERSON, *Soc.* 51, 226). $(C_6H_5)_3C.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + 3KHO = C_{21}H_{17}O_2.K + K_2CO_3 + 2C_2H_5.OH$. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{23}H_{22}O_2 = C_{21}H_{17}O_2.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 81° (HENDERSON, *Soc.* 51, 228). Leicht löslich in Alkohol.

4. Säuren $C_{22}H_{20}O_2$.

1. ***Phenylditolylessigsäure*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{(CH_3.C_6H_4)_2}>C.CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von β-Phenyltolylpinakolin $C_6H_5.C(C_7H_7)_2.CO.C_6H_5$ mit CrO_3 und Essigsäure (THÖRNER, *A.* 189, 123). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 78—83°. Nicht sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Die Salze sind meist unlöslich in Wasser und gallertartig.

2. ***4-Methophenyl(1)-Diphenyläthanmethylsäure(1), Phenylbenzyl-p-Tolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. **Nitril** $C_{22}H_{19}N = C_7H_7.C(C_6H_5.C_7H_7).CN$. *B.* Aus (1 Mol.) Phenyl-p-Tolylessigsäurenitril mit (1 Mol.) Benzylchlorid und (1 Mol.) Natriumäthylat (NEURE, *A.* 250, 150). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°.

N. Säuren $C_nH_{2n-26}O_2$ bis $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. Phtalacensäure $C_{21}H_{16}O_2$. *B.* Bei 6—7stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalacenoxyd $C_{21}H_{14}O$ (S. 297) mit 80 Thln. Natronkalk auf 350° (GABRIEL, *B.* 17, 1399). — Krystalle. Schmelzp.: 245—247°. — $Ag.\bar{A}$.

2. Picensäure (ββ-Binaphtylmethylsäure) $C_{21}H_{14}O_2 = C_{10}H_7.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Picylenketon $C_{21}H_{12}O$ in ein, auf 260° erhitztes, Gemisch aus 20 Thln. KOH und 1 Thl. H_2O (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* 284, 71). Entsteht auch beim Schmelzen von Picenchinon mit Kali (B., Ch.). Zur Reinigung fällt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Barytwasser. — Flocken (aus Alkohol). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Stehen mit viel Vitriolöl entsteht Picylenketon; ebenso beim Erhitzen des Silbersalzes. Bei der Destillation der Säure mit Kalkhydrat im Vakuum entsteht β-Binaphtyl.

3. Picencarbonsäure $C_{23}H_{14}O_2$ (?) = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H.C_{10}H_5.CH}{C_{10}H_6.CH}$ oder $C_{23}H_{16}O_2$ (?). *B.* Bei achtstündigem Erhitzen auf 175° von 1 Thl. Picenchinoncarbonsäure $C_{23}H_{12}O_4$ mit 10 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,7) und 0,5 Thln. rothem Phosphor (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* 284, 79). — Pulver. Schmelzp.: 245°. Leicht löslich in kochendem Benzol.

XXIV. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Cyclohexanolmethylsäure $C_7H_{12}O_3 = OH.C_6H_{10}.CO_2H$.

1. ***Hexahydrosalicylsäure.*** *B.* Aus Hexahydroanthranilsäure und HNO_2 (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2472). Entsteht, neben ihrem Aethylester, bei allmählichem Eintragen von 200 g Natriumamalgam (von 3%) in das sauer gehaltene Gemisch von 5 g β-Ketohexamethylencarbonsäureäthylester, 50 ccm Wasser und etwas Alkohol (DIECKMANN, *B.* 27, 2476). — Viereckige Täfelchen und Nadeln (aus Essigester). Schmelzp.: 111°.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol. — $Na.C_7H_{11}O_3$ (aus absol. Alkohol). Krystallpulver (DIECKMANN, *B.* 27, 2477). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinische Krusten. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol. Verliert an der Luft rasch $9H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelgrüner, flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 120—121° und 30 mm (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2477). Wird von Chromsäuregemisch zu β-Ketohexamethylencarbonsäureester $C_7H_9O_3.C_2H_5$ oxydirt.

2. ***Hexahydro-m-Oxybenzoësäure.*** **2-Bromcyclohexanol(3)-Methylsäure(1)**
$C_7H_{11}BrO_3 = \begin{matrix} & CO_2H & \\ CH_2.\dot{C}H & . & CHBr \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H.OH & & \end{matrix}$. **Anhydrid** $C_7H_9BrO_2$. *B.* Scheidet sich aus beim Erwärmen von Δ^2-Dibromhexahydrobenzoësäure mit überschüssiger Sodalösung (ASCHAN, *A.* 271, 249). — Lange, platte Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Säure $C_9H_{14}Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_8Br_2.CO_2H$. *B.* Bei 16stündigem Stehen, in der Kälte, von Aethoxyltetrahydrobenzoësäure, gelöst in $CHCl_3$, mit Brom (ASCHAN, *A.* 271, 255). — Grofse Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 125—126°. Beständig gegen Soda. — Das Natriumsalz ist sehr schwer löslich in Wasser.

B. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

I. Säuren $C_7H_{10}O_3$.

1. ***γ-Oxy-Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure*** $OH.C_6H_8.CO_2H$. **γ-Aethoxyl-Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure** $C_9H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_8.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 20 g Δ^2-Dibromhexahydrobenzoësäure, gelöst in wenig Alkohol, in eine abgekühlte Lösung von 12 g KOH in absol. Alkohol (ASCHAN, *A.* 271, 252). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Nimmt langsam (2 At.) Brom auf. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

2. ***Cyclohexanon(2)-Methylsäure(1), β-Ketohexamethylencarbonsäure*** $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\rangle CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Pimelinsäureester mit Natrium und einigen Tropfen Alkohol (DIECKMANN, *B.* 27, 103). Beim Schütteln von Hexahydrosalicylsäureester mit Chromsäuregemisch (EINHORN, MEYENBURG, *B.* 27, 2474). — Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt.

3. ***Cyclohexanon(3)-Methylsäure(1), m-Ketohexahydrobenzoësäure*** $CH_2\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Aus Tetrahydrooxyterephtalsäure $C_8H_{10}O_5$, beim Erhitzen auf 115—120° oder beim Kochen mit Wasser (BAEYER, TUTEIN, *B.* 22, 2182). — Syrup. Mischbar mit Wasser. Liefert mit HCN Hexahydroxyisophtalsäurenitril $C_8H_{11}NO_3$. — $Na.C_7H_9O_3$. Hygroskopische Nadeln.

Oxim $C_7H_{11}NO_3 = C_7H_{10}O_2(N.OH)$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrahydrooxyterephtalsäure mit einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (BAEYER, TUTEIN). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170°.

2. Tanacetketocarbonsäure (Thujaketonsäure) $C_{10}H_{16}O_3$

$= (CH_3)_2CH.C\langle\begin{matrix}CH_2.COH\\CH.CH_2.CO.CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3.CH.CH_3\\CH_2.\dot{C}.CO.CH_3\\CH_2.CH.CO_2H\end{matrix}$ (?). *B.* Man versetzt, innerhalb zwei Stunden ein gelinde erwärmtes Gemisch aus 100 Thln. Tanaceton $C_8H_{13}.CO.CH_3$ oder von rohem Thujon $C_{10}H_{16}O$ (WALLACH, *A.* 272, 113) und 3000 Thln. Wasser mit einer Lösung von 140 Thln. $KMnO_4$ in 3000 Thln. Wasser (SEMMLER, *B.* 25, 3347). Man filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Aether und extrahirt das eingedampfte Filtrat mit Alkohol. Die alkoholische Lösung dampft man ein und zersetzt die zurückbleibenden Kaliumsalze der α- und β-Thujaketonsäure durch verd. H_2SO_4. Aus der heifsen, wässerigen Lösung scheidet sich zunächst die β-Säure aus (W.). In Aether ist die α-Säure schwerer löslich als die β-Säure (W., *A.* 275, 164).

a. ***α-Säure.*** Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 74,5°; Siedep.: 169° bei 10 mm (S.). Geht, bei der Destillation an der Luft, theilweise in die β-Säure über und liefert daher hierbei auch Methylheptylenketon. Löst sich in etwa 40 Thln. siedenden Wassers. Beim

Behandeln mit Brom und Natronlauge entsteht Tanacetogendicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. — $Ag.C_{10}H_{15}O_3$. Niederschlag.

Oxim $C_{10}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{16}O_2:N.OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 168,5° unter Zersetzung (SEMMLER; WALLACH).

b. *β-Säure.* Nädelchen (aus Wasser oder Ligroïn). Schmelzp.: 78—79° (W.). 1 Thl. löst sich in etwa 70 Thln. siedenden Wassers. Bei der Destillation entsteht Methylheptylenketon. Verhält sich gegen Brom (+ Kalilauge) wie die α-Säure. — Ag. $C_{10}H_{15}O_3$. Niederschlag.

Oxim $C_{10}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{16}O_2:N.OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 104 bis 106° (WALLACH).

C. Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Dihydroxybenzoësäure $C_7H_8O_3$. *B.* Bei der Oxydation von Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ durch eine kalte, 2prozentige Lösung von $KMnO_4$ (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 327). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 274,5° (kor.). Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt mit $FeCl_3$ eine gelbe Fällung. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Wasser. — $Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Schwer löslich.

2. 2,4-Dimethyl-1-Cyclohexenon(6)-Methylsäure(3) $C_9H_{12}O_3$ = $CH_2\left\langle\begin{matrix}CO\text{———————}CH\\CH(CH_3).CH(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$. **Aethylester** $C_{11}H_{16}O_3 = C_9H_{11}O_3.C_2H_5$. a. 3,5-Dimethyl-4-Carboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexen. *B.* Entsteht, neben dem 6-Carboxäthylester, beim Erhitzen auf 140° von Aethylidendiacetessigester mit Wasser (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 110). — Flüssig. Siedep.: 155—156° bei 20 mm; siedet bei 276—278° und 760 mm unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

b. 3,5-Dimethyl-6-Carboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexen. Löslich in Natronlauge. Färbt sich mit $FeCl_3$ roth (KN.).

Säure $C_7H_2Cl_6O_3$ s. m-Oxybenzoësäure.

Säure $C_7H_3Cl_5O_3$ s. p-Oxybenzoësäure.

D. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ entsprechen, im Allgemeinen, den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fettreihe; sie enthalten, außer der Carboxylgruppe, noch eine Hydroxylgruppe. Sie sind daher ebenfalls als einbasisch-zweiatomige Säuren zu bezeichnen. Der Wasserrest (OH) kann im aromatischen Kern oder in der Seitenkette enthalten sein. Säuren der ersten Art sind als Phenolsäuren, Säuren der zweiten Art als Alkoholsäuren zu bezeichnen.

$(OH).C_6H_4.CO_2H$	$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$
Phenolsäure	Alkoholsäure.

Die Phenolsäuren entstehen: 1. Durch Behandeln der Aminosäuren $C_nH_{2n-7}NO_2$ mit salpetriger Säure: $NH_2.C_6H_4.CO_2H + H_2O = NH_3 + OH.C_6H_4.CO_2H$ und $NH_3 + NHO_2 = 2H_2O + N_2$.

2. Durch Schmelzen von Sulfonsäuren der aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Aetzkali: $SO_3H.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = K_2SO_3 + KO.C_6H_4.CO_2K + 3H_2O$.

3. Durch Schmelzen der Homologen des Phenols mit überschüssigem Kali: $CH_3.C_6H_4.OH + 2KOH = CO_2K.C_6H_4.OK + H_6$. Enthält das Phenol mehrere Seitenketten, so wird hierbei gewöhnlich das dem Hydroxyl benachbarte Alkoholradikal oxydirt. $C_6H_2(CH_3)(OH)H(CH_3) + 2KOH = C_6H_2(CO_2K)(OK)H(CH_3) + H_6$.

Leichter erfolgt die Oxydation der Homologen des Phenols durch Erwärmen der sauren Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester der Phenole mit alkalischer Chamäleonlösung. $CH_3.C_6H_4.OSO_3K + O_3 = CO_2H.C_6H_4O.SO_3K + H_2O = CO_2H.C_6H_4.OH + HKSO_4$. Die gebildeten Schwefelsäure- (resp. Phosphorsäure-)verbindungen der Säuren lassen sich leicht verseifen. Vgl. S. 646.

4. Durch Einleiten von Kohlensäure in ein erhitztes und mit Natrium versetztes Phenol $C_nH_{2n-6}O$. — $C_6H_5(OH) + Na + CO_2 = OH.C_6H_4.CO_2Na + H$.

Dieselbe Reaktion erfolgt, wenn man das Natronsalz des Phenols im Kohlensäurestrome auf 180° erhitzt. $C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_5.O.CO_2.Na = OH.C_6H_4.CO_2.Na$. Die

Kohlensäure tritt hierbei jedesmal neben die Hydroxylgruppe, d. h. es entsteht eine o-Oxysäure.

5. Die Einführung von CO_2 in Phenole kann auch geschehen durch Erhitzen der Phenole mit Perchlormethan und alkoholischem Kali auf 100°. $C_6H_5(OH) + CCl_4 + 6KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + 4KCl + 4H_2O$. Hierbei begiebt sich aber die Kohlensäure vorzugsweise in die Para-Stellung zum Hydroxyl und nur in untergeordnetem Maſse auch in die Ortho-Stellung.

Hauptreaktion: $C_6H_4(CH_3)(OH) + CO_2 = C_6H_3(CO_2H)H(CH_3)(OH)$.
Nebenreaktion: $C_6H_4(CH_3)(OH) + CO_2 = C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$.

Ist die p-Stelle im Phenol bereits besetzt, so kann natürlich nur eine o-Säure entstehen: $C_6H_2(CH_3)H_2(OH) + CO_2 = C_6H_2(CH_3)H(CO_2H)(OH)$.

Amide der alkylirten p-Oxysäuren entstehen leicht durch Eintragen von (b Thln.) $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Mol. (a Thle.) eines Phenoläthers, $1^1/_2$ Mol. (b Thln.) $NH_2.COCl$ und (3a Thln.) CS_2 (Gattermann, *A.* 244, 61). $CH_3O.C_6H_5 + NH_2.COCl = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2 + HCl$. Man erwärmt schlieſslich, gieſst dann den CS_2 ab und zerlegt den Rückstand durch Wasser.

Aminooxysäuren entstehen durch Elektrolyse der Lösung von Nitrosäuren $C_nH_{2n-9}(NO_2)O_2$ in Vitriolöl (Gattermann, *B.* 27, 1927). Es lagert sich dabei Sauerstoff in p-Stellung zum NO_2 (resp. NH_2) an. $C_6H_4\underset{2}{(NO_2)}.\underset{1}{CO_2H} + H_4 = \underset{5}{OH}.C_6H_3\underset{2}{(NH_2)}.\underset{1}{CO_2H} + H_2O$.

Die Phenolsäuren verhalten sich gegen kohlensaure Salze wie einbasische Säuren, d. h. es können, durch Neutralisiren mit Carbonaten, nur Salze $OH.C_nH_{2n-8}.CO_2Me$ dargestellt werden. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe (im Kerne) wird — ganz wie bei den Phenolen — nur durch kräftige, freie Basen (Alkalien, Erden) gegen Metalle ausgewechselt. Die entstandenen zweibasischen Salze werden durch CO_2 zerlegt. Die zweibasischen Salze der Erden sind meist sehr wenig löslich in Wasser.

Durch Säuren (HCl, HJ) wird die Hydroxylgruppe im Kern nicht angegriffen. (Unterschied der Phenolsäuren von den Oxysäuren der Fettreihe, z. B. Milchsäure). Selbst PCl_5 tauscht nicht immer leicht das Hydroxyl gegen Chlor aus. Durch Glühen mit Baryt (BaO) zerfallen die Phenolsäuren in CO_2 und Phenol. Die o- und p-Oxysäuren erleiden diese Umwandlung viel leichter als die m-Oxysäuren und meist schon durch rasches, starkes Erhitzen für sich. Auch durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 220° werden die o- und p-Phenolsäuren in CO_2 und Phenole zerlegt. Befindet sich aber das Hydroxyl zum Carboxyl in der m-Stellung, so wird durch HCl keine Spaltung bewirkt. m-Oxysäuren gehen, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Oxyanthrachinone über (s. Anthrachinon). $2OH.C_6H_4.CO_2H = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + 2H_2O$.

Wie in dem Verhalten gegen Basen, Säuren und PCl_5, so ähneln die Oxysäuren den Phenolen auch in dem Vermögen, Substitutionsprodukte zu bilden. Während die aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, $C_nH_{2n-10}O_2$ nur von rauchender Salpetersäure nitrirt werden, genügt es bei den Oxysäuren, dieselben mit schwacher Salpetersäure zu erwärmen. Namentlich die o-Oxysäuren und auch die p-Oxysäuren nitriren sich sehr leicht. Ebenso leicht gelingt das Chloriren und Bromiren, bei der Salicylsäure z. B. schon durch einfaches Einleiten von Chlor in die Schwefelkohlenstofflösung der Säure.

Auch darin ähneln die Oxysäuren den Phenolen, dass sie wie diese, in Gegenwart von Alkali und bei hoher Temperatur, direkt CO_2 aufnehmen. So entsteht aus Salicylsäure und CO_2: a-Oxyisophtalsäure. $OH.C_6H_4.CO_2H + CO_2 = OH.C_6H_3(CO_2H)_2$. Noch leichter gelingt die Einführung von CO durch Behandeln der Oxysäuren mit Chloroform und Natronlauge (s. Aldehydsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$).

Die o-Oxysäuren unterscheiden sich von den isomeren m- und p-Oxysäuren durch einige auffallende Eigenschaften. Sie lösen sich nämlich leicht in kaltem Chloroform (die p-Säuren nicht), verflüchtigen sich leicht mit Wasserdämpfen und werden, in wässeriger Lösung, selbst bei groſser Verdünnung, durch Eisenchlorid violett oder blau gefärbt. Ist in den o-Oxysäuren der Phenolwasserstoff durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten (z. B. $CH_3O.C_6H_4.CO_2H$), so bleibt die Färbung durch Eisenchlorid aus.

m-Oxysäuren verbinden sich, in Gegenwart von Vitriolöl, mit Zimmtsäure zu Anhydriden von o-Anthracencarbonsäure. $OH.C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.CH:CH.CO_2H = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH.CO_2H)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + H_2O + H_2 = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH.CO)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2H_2O + H_2$ (O—CO-Brücke). Die gleiche Reaktion gelingt auch mit Dioxysäuren (z. B. s-Dioxybenzoësäure) und mit Trioxysäuren (z. B. Gallussäure).

Durch Behandeln der Oxysäuren (oder ihrer Salze und Ester) mit Säurechloriden wird der Phenolwasserstoff gegen Säureradikale ausgetauscht.

$$OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 + C_2H_3O.Cl = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3 + HCl.$$

Alkalien zerlegen diese Säureverbindungen in ihre Komponenten.

Die alkylirten Oxysäuren erhält man durch Erwärmen der Säuren mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Alkyljodid.

$$OH.C_6H_4.CO_2H + 2KOH + 2CH_3J = OK.C_6H_4.CO_2K + 2CH_3J + 2H_2O$$
$$= CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + 2KJ + 2H_2O.$$

Die entstandenen Aethersäureester scheiden, beim Kochen mit Alkalien, nur die an Carboxyl gebundene Alkylgruppe ab:

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + KOH = CH_3O.C_6H_4.CO_2K + CH_3.OH.$$

Dieselben Aethersäuren können durch Oxydation von Phenoläthern (mit einer Kohlenstoffseitenkette) mit Chromsäuregemisch dargestellt werden.

$$CH_3O.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Die Ester der o-Oxysäuren wandeln sich in isomere Aethersäuren um, wenn man sie zum Sieden erhitzt und dann Natrium einträgt. $OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 + Na = CH_3O.C_6H_4.CO_2Na + H$.

Amide der Aethersäuren entstehen beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus $NH_2.COCl$ und Phenoläthern. Die Gruppe $NH_2.CO$ begiebt sich hierbei in p-Stellung zum Sauerstoff des Phenoläthers. $CH_3O.C_6H_5 + NH_2.COCl = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2 + HCl$.

Anilide dieser Aethersäuren (und überhaupt der Aetherderivate von Oxysäuren) entstehen beim Behandeln eines Gemenges von Phenylcarbonimid und Phenoläthern mit Chloraluminium. $C_6H_5.N.CO + C_6H_5.OCH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Auch hier entstehen gleichzeitig o- und p-Derivate.

Das den Phenolwasserstoff ersetzende Alkoholradikal wird aufserordentlich fest gehalten. Weder durch Kochen mit Kali, noch durch PCl_5, gelingt es, dasselbe auszuscheiden. Die Aethersäuren verhalten sich, fast in allen Reaktionen, durchaus wie sehr beständige, einbasische Säuren. Enthalten sie ein kohlenstoffarmes Alkyl (CH_3, C_2H_5 . . .), so sind sie unzersetzt destillirbar.

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + PCl_5 = CH_3O.C_6H_4.COCl + POCl_3 + HCl$$
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2 + C_2H_5(OH).$$

Beim Glühen mit Baryt zerfallen die Aethersäuren in CO_2 und einen Phenoläther.

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + CH_3O\,C_6H_5.$$

Nur durch Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure (im Rohr) oder durch Schmelzen mit Aetzkali kann das Alkoholradikal eliminirt werden.

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + HJ = CH_3J + OH.C_6H_4.CO_2H$$
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + K_2CO_3 + H_2O + H_6.$$

Die nitrirten Aethersäuren zeigen nicht die gleiche Beständigkeit. Erhitzt man sie mit koncentrirtem Ammoniak auf 150°, so wird der Alkylrest (RO) gegen NH_2 ausgewechselt.

$$C_6H_3(CO_2H)(OC_2H_5)(NO_2) + NH_3 = C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(NO_2) + C_2H_5(OH).$$

Befindet sich die Nitrogruppe neben der Alkylgruppe, so erfolgt die Einwirkung natürlich leichter, und ist der Alkylrest gar von zwei Nitrogruppen umgeben (wie in der Dinitroanissäure), so genügt ein blofses Aufkochen mit Ammoniak, um die Alkylgruppe auszuscheiden.

$$C_6H(CO_2H)H(NO_2)(OCH_3)(NO_2) + NH_3 = C_6H(CO_2H)H(NO_2)(NH_2)(NO_2) + CH_3.OH.$$

Die Esterbildung erfolgt bei den Phenolsäuren wie bei den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ und weicht nur insoweit ab, als sich Phenole von den Alkoholen unterscheiden. Die Esterbildung verläuft glatter als bei den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, da (bei 155°) die Phenolsäuren keine Anhydride bilden, wie jene Säuren.

Der Grenzwerth der Esterbildung ist, wie überhaupt bei (einbasischen) Säuren, ein hoher (71). Dafür ist aber die Anfangsgeschwindigkeit eine sehr geringe.

Durch Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Essigsäure auf 155° fand MENSCHUTKIN den Grenzwerth der Esterbildung 7,04, d. h. so klein, wie er bei Phenolen überhaupt beobachtet ist.

Von den drei isomeren Oxysäuren $OH.C_6H_4.CO_2H$ zeigt die o-Säure (Salicylsäure) eine viel geringere Neutralisationswärme durch NaOH (= 13,72 Cal.), als die isomere

m-Säure (= 21,70 Cal.) und p-Säure (= 22,30 Cal.). Hierbei ist die Neutralisationswärme durch das erste Mol. NaOH bei allen drei Säuren nahezu gleich (12,80; 12,99; 12,73 Cal.); die Neutralisationswärme durch ein zweites Mol. NaOH ist aber bei der o-Säure sehr gering, bei der m- und p-Säure dagegen sehr erheblich. Gegen lösliches Anilinblau verhält sich Salicylsäure wie eine einbasische, p-Oxybenzoësäure wie eine zweibasische Säure (ENGEL, *A. ch.* [6] 8, 573).

Aus der elektrischen Leitungsfähigkeit schliefst OSTWALD (*J. pr.* [2] 32, 300), dass die p-Oxybenzoësäure eine schwächere Säure ist als die Benzoësäure, diese wieder schwächer als die m-Oxybenzoësäure, und die m-Oxybenzoësäure schwächer als die Salicylsäure. Zu demselben Resultate gelangte KORAL (*J. pr.* [2] 34, 111) bei der Untersuchung der Inversion von Rohrzucker durch diese Säuren.

Die Alkoholsäuren nähern sich, was Bildungsweise und Verhalten betrifft, ganz den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fettreihe. Sie entstehen durch Behandeln der entsprechenden Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Alkalien oder Silberoxyd, und auch durch blofses Kochen mit Wasser. $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H + H_2O = CH_2(OH.)C_6H_4.CO_2H + HBr$. Sie entstehen ferner beim Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ mit Blausäure und Salzsäure:

$$C_6H_5.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CN + HCl + 2H_2O$$
$$= C_6H_5.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl.$$

Dieselbe Reaktion ist auch mit einem Keton durchgeführt worden.

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H + NH_4Cl.$$

Die Ketonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ gehen, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Oxysäuren über:

$$CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_3.$$

Endlich ist als eigenthümlich noch die Bildung einer Oxysäure durch Oxydation (mit alkalischer Chamäleonlösung) einer Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ zu erwähnen.

$$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O = CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2.$$

Es lagert sich also Sauerstoff direkt an das eine — an tertiär gebundenem Kohlenstoff befindliche — Wasserstoffatom an. Vielleicht gelingt die gleiche Reaktion in allen Fällen, wo ein solches einzelnes Wasserstoffatom $\equiv$CH in der Seitenkette vorhanden ist.

Die Alkoholsäuren unterscheiden sich von den Phenolsäuren durch eine gröfsere Löslichkeit in Wasser, durch Nichtflüchtigkeit und eine viel geringere Beständigkeit; die Hydroxylgruppe tritt sehr leicht aus. Die β-Phenylmilchsäure zerfällt, z. B. beim Erhitzen, leicht in Zimmtsäure und Wasser:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H = C_6H_5.CH:CH.CO_2H + H_2O.$$

Die α-Phenylmilchsäure zerfällt in α-Toluylsäurealdehyd und Ameisensäure:

$$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H = C_6H_5.CH_2.CHO + CH_2O_2.$$

Die Alkoholsäuren verbinden sich leicht mit konc. HCl oder HBr.

$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + HCl = C_6H_5.CHCl.CO_2H + H_2O.$$

Ganz wie Phenole, so verbinden sich auch die Nitrile der Alkoholsäuren (in Gegenwart von P_2O_5 oder $SnCl_4$) mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} zu Nitrilen der Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$. Die Alkoholsäuren sind durchaus einbasisch; ihre Salze werden nur durch Vertretung des Wasserstoffes in der Carboxylgruppe gebildet. Auch bei den Alkoholsäuren kommt Laktonbildung vor. Die betreffenden Säuren enthalten stets die Gruppe $\overset{C\,.\,C\,.\,C}{\underset{O\qquad OC}{\cdot\qquad\cdot}}$; die o-Stellung ist nur sekundär von Bedeutung (FITTIG, *A.* 208, 110).

I. Säuren $C_7H_6O_3 = OH.C_6H_4.CO_2H$.

1. ***o-Oxybenzoësäure, Salicylsäure, 2-Phenolmethylsäure (1).*** *V.* Siehe den Methylester. In den Blüthen von Spiraea ulmaria (LÖWIG, WEIDMANN, P. 46, 83). Das Gaultheriaöl (Wintergrünöl), das aus den Blüthen von Gaultheria procumbens bereitet wird, besteht aus salicylsaurem Methylester und wenig eines Terpens (CAHOURS, 48, 60). Das ätherische Oel aus Gaultheria punctata und aus G. leucocarpa besteht aus fast reinem Salicylsäuremethylester (KÖHLER, *B.* 12, 246). — *B.* Bei der Oxydation des Salicylalkohols (Saligenin) und Salicylaldehydes (PIRIA, *A.* 30, 165); beim Schmelzen mit Kali von: Salicin (GERHARDT, *A.* 45, 21), Cumarin (DELALANDE, *A.* 45,

336), Indigo (CAHOURS, *A.* 52, 343), o-Kresol (BARTH, *A.* 154, 360), o-Toluolsulfonsäure (WOLKOW, *Z.* 1870, 326), p-Chlortoluol-α-Sulfonsäure (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 362), m-Brombenzoësäure (HÜBNER, *B.* 162, 71). Bei der Destillation von benzoësaurem Kupfer (ETTLING, *A.* 53, 83) oder auch beim Erhitzen dieses Salzes mit 3 Thln. Wasser auf 180° (SMITH, *Am.* 2, 338). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Lösung von o-Aminobenzoësäure (GERLAND, *A.* 86, 147). Beim Einleiten von CO_2 in ein erwärmtes Gemisch von Phenol und Natrium (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 201). Beim Erhitzen von Phenol mit $KHCO_3$ auf 160° (DRECHSEL, *Z.* 1865, 580). Beim Ueberleiten von CO_2 über, auf 180° erhitztes, Natriumphenylat (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 93). Hierbei wird zunächst phenylkohlensaures Salz gebildet (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 41). $C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_5O.CO_2Na$. Dieses Salz wandelt sich, beim Erhitzen in geschlossenen Gefäfsen auf 120 — 130°, in isomeres Natriumsalicylat um (R. SCHMITT, *J. pr.* [2] 31, 407). $C_6H_5O.CO_2.Na = OH.C_6H_4.CO_2Na$. Da aber Natriumsalicylat sich mit Natriumphenolat bei 180 — 190° nach folgender Gleichung umsetzt: $OH.C_6H_4.CO_2.Na + C_6H_5.ONa = NaO.C_6H_4.CO_2Na + C_6H_5.OH$, so erhält man beim Ueberleiten von CO_2 über, auf 180° erhitztes, Phenolnatrium aus 2 Mol. Phenol nur ein Mol. Salicylsäure (SCHMITT). Das Phenolnatrium ist aber noch nicht völlig in phenylkohlensaures übergeführt, wenn bereits die Umwandlung dieses Salzes in Salicylsäuresalz vor sich geht. Beim Erhitzen von äthylkohlensaurem Natrium mit Phenol oder mit Phenolnatrium, im Rohr, auf 200° entsteht ebenfalls Salicylsäure (SCHMITT). Beim Erhitzen von Aethylphenylcarbonat mit Phenolnatrium auf 200° entstehen Natriumsalicylat und Aethylphenyläther (HENTSCHEL). $C_2H_5O.CO.OC_6H_5 + C_6H_5O.Na = OH.C_6H_4.CO_2.Na + C_2H_5O.C_6H_5$. Diphenylcarbonat liefert weder mit Natrium, noch mit alkoholischer Natriumlösung, noch bei der Destillation mit trockenem Phenolnatrium Salicylsäure. Wohl aber wird diese Säure gebildet beim Destilliren von Diphenylcarbonat mit trockenem Natriumäthylat oder bei der Destillation mit geschmolzenem Natriumhydrat (HENTSCHEL). $CO_3(C_6H_5)_2 + C_2H_5ONa = OH.C_6H_4.CO_2Na + C_2H_5O.C_6H_5$. Salicylsäure entsteht beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein, auf 200° erhitztes, Gemisch von Soda mit Natriumphenylat. (Aus Soda und Natriumphenylat, ohne CO, entsteht keine Salicylsäure (M. SCHRÖDER, *A.* 221, 42). $Na_2CO_3 + C_6H_5O.Na + CO = C_7H_4O_3.Na_2 + CHO_2.Na$. Beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Chlorameisenester mit Natrium entsteht Salicylsäureester (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 6). $ClCO_2.C_2H_5 + C_6H_5(OH) + Na = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 + NaCl + H$. Entsteht, neben p-Oxybenzoësäure, beim Erhitzen von Phenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali auf 100° (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1285). Beim Behandeln von o-Kresolschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.OSO_2.OH$ mit alkalischer Chamäleonlösung (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 706). Aus o-Cyanphenol (S. 1501) und alkoholischem Kali. — *D.* Man löst Phenol in der äquivalenten Menge Natronlauge, verdampft die Lösung zur staubigen Trockne, bringt den Rückstand in einen Autoklaven, in den man etwas mehr als 1 Mol. CO_2 einpumpt, kühlt anfangs ab und erhitzt schliefslich einige Stunden lang auf 120—130° (R. SCHMITT, *J. pr.* [2] 31, 410). Das Produkt wird mit HCl zerlegt. Die Reinigung der rohen, stark gefärbten Säure erfolgt am besten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (RAUTERT, *B.* 8, 537).

Prüfung. Ein bohnengrofses Stück Salicylsäure, mit 5 ccm. Vitriolöl zerrieben, muss eine farblose (nicht gelbe) Lösung geben (HAGER, *Fr.* 16, 259).

Nachweis von Salicylsäure. Man schüttelt die angesäuerte Flüssigkeit (Wein u. s. w.) mit ($^1/_{10}$ Vol.) Fuselöl (WEIGERT, *Fr.* 19, 45) oder besser mit ($^2/_5$ Vol.) Chloroform (*Fr.* 23, 394; 24, 284), verdunstet das Chloroform und prüft den Rückstand mit Eisenchlorid (vgl. YVON, *Fr.* 18, 617; PORTELE, *Fr.* 20, 462). Man schüttelt (den Wein) mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und erhitzt den Rückstand mit konc. HNO_3, wodurch Pikrinsäure entsteht (SPICA, *G.* 25 [1] 207). — Im Harn wird durch Eisenchlorid zunächst die Phosphorsäure ausgefällt; überschüssiges Eisenchlorid zeigt dann die Salicylsäure an (BLAS, *Fr.* 19, 105). Nachweis im Bier: RÖSE, *Fr.* 25, 591; in der Milch: *Fr.* 22, 277; 23, 254.

Quantitative Bestimmung (kolorimetrisch, Versetzen der Lösung [in absol. Alkohol mit $FeCl_3$]): RÉMONT, *Fr.* 23, 253; FAJANS, *Fr.* 33, 89. Man trägt die Salicylsäure in überschüssiges Bromwasser ein, behandelt das Produkt mit KJ und K_2SO_3, um das freie Brom zu entfernen, und destillirt mit Wasserdämpfen. Das übergegangene Tribromphenol wird gewogen (ELION, *R.* 7, 211). Quantitative Bestimmung mit Jod: wie bei Phenol (MESSINGER, VORTMANN, *B.* 23, 2755). $C_7H_6O_3 + 6J + 4NaOH = Na.C_7H_2J_3O_3 + 3NaJ + 4H_2O$. Volumetrische Bestimmung von Salicylsäure und Salicylaten: BARTHE, *Bl.* [3] 11, 517.

Nachweis neben Phenol. Man erhitzt die Substanz mit 1 ccm Holzgeist und $^1/_2$ ccm Vitriolöl zum Kochen, lässt einige Minuten stehen und erhitzt nochmals. Bei Anwesen-

heit von Salicylsäure macht sich der Geruch nach Gaultheriaöl bemerkbar (CURTMAN, *Fr.* 26, 641).

Trennung der Salicylsäure von der Benzoesäure. Durch überschüssiges Bromwasser wird die Salicylsäure in (unlösliche) Dibromsalicylsäure umgewandelt. Das Filtrat davon wird mit Soda alkalisch gemacht, eingeengt, dann mit HCl übersättigt und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt (SCHAAP, *Fr.* 32, 107).

Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in monoklinen Säulen (MARIGNAC, *J.* 1885, 484). Schmelzp.: 155 bis 156° (HÜBNER, *A.* 162, 74). Spec. Gew. = 1,443 (RÜDORFF, *B.* 12, 251); 1,4835 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611); 1,437 (COLSON, *Bl.* 46, 3). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mol.-Verbrennungswärme (bei konst. Vol.) = 735,0 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] 13, 320); 727,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 50, 389). Elekrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 347. Lösungswärme bei 10° = —6,350 Cal.; Neutralisationswärme durch 1 Mol. NaOH = 12,910 Cal.; durch das 2. Mol. NaOH = 0,810 Cal.; total = 13,720 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 146). Bildungswärme der Salicylsäure: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 159; WERNER, *Ж.* 18, 221. Zerfällt, bei raschem Destilliren, zum Theil in CO_2 und Phenol. Dieselbe Zerlegung erfolgt langsam beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 220—230°, leichter beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf 140—150° (GRAEBE, *A.* 139, 143). Durch Erhitzen, für sich, auf 200° entsteht viel Salol. Bei der Destillation der Salicylsäure entsteht etwas Carbonyldiphenylenoxyd $O(C_6H_4)_2CO$ (s. Benzophenon). Wird von Chromsäuregemisch leicht oxydirt zu CO_2 und etwas Ameisensäure (KRAUT, *A.* 150, 9). Freies Chlor wirkt substituirend; mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhält man Chloranil. Bromwasser liefert in einer wässerigen Lösung (von 0,1 %) Salicylsäure einen Niederschlag von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3.OBr$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Nitrosalicylsäure; beim Kochen mit starker Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet. Eisenchlorid erzeugt in wässeriger Salicylsäurelösung eine charakteristische violette Färbung (empfindliche Reaktion auf Salicylsäure; Unterschied von p- und m-Oxybenzoësäure). Freie Säuren (besonders Salzsäure und Essigsäure) beeinträchtigen die Reaktion (PAGLIANI, *B.* 12, 385). Eine mit 2 Mol. Aetznatron versetzte Salicylsäurelösung hält $^1/_2$ Mol. Kupferoxyd in Lösung (WEITH, *B.* 9, 342) (Unterschied von p- und m-Oxybenzoësäure, welche die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien nicht verhindern). Verhalten der Salicylsäure gegen Alkalien (s. S. 1491). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Phenol und $SnCl_4$ auf 120° entsteht 2,4¹-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. Resorcin verbindet sich mit Salicylsäure bei 200° zu Trioxybenzophenon $OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$. Bei der Reduktion von Salicylsäure mit Natrium (und Fuselöl) entsteht hauptsächlich Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 26, 2913; 27, 331). Natriumamalgam wirkt nur auf eine angesäuerte Salicylsäurelösung und erzeugt ein Harz (Saliretin?) (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 164). Verhalten gegen PCl_5: s. Salicylsäurechlorid S. 1497. Salicylsäure liefert mit $POCl_3$ (und Toluol) Tetrasalicylid und Polysalicylid. PCl_3 erzeugt das Chlorid $C_7H_4ClPO_3$ (s. S. 1497). PBr_3 erzeugt Bromsalicylsäureanhydrid. Jod wirkt auf trockenes Silbersalicylat, beim Erwärmen, stürmisch ein und erzeugt Jod- und Dijodsalicylsäure (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 458). Beim Kochen von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht o-Benzophenonoxyd $CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O$. Destillirt man das Gemisch rasch, so wird daneben ein Körper $C_{14}H_8O_3$ (s. Säure $C_{14}H_8O_4$) gebildet. Salicylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Salicylursäure über. — Die freie Salicylsäure (nicht ihr Natriumsalz oder Ester) wirkt stark antiseptisch; sie hemmt die Fäulniss und Gährung (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 107). (Sie wird auch als innerliches Mittel in der Medicin angewandt.) Die isomeren Säuren (p- und m-Oxybenzoësäure) wirken nicht antiseptisch (KOLBE, *J. pr.* [2] 11, 9).

Löslichkeit der Salicylsäure. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,225 Thle. und bei 100° 7,925 Thle. Salicylsäure. Bis zu 35° kann die von 1000 g Wasser bei y° gelöste Menge x (in Grammen) Salicylsäure ausgedrückt werden durch die Gleichung: $x = (y^2 + 10 . y + 750) . 0,002$. Oberhalb 35° wird die Löslichkeit ausgedrückt durch $6x_1 = 4y_1^3 + 15y_1^2 + 143y_1 + 798'$, wobei $x_1 = 20 . x$ und $y_1 = \frac{t^0 - 45}{5}$ ist (BOURGOIN, *Bl.* 31, 57). Die wässerige Salicylsäurelösung hält bei 12,5°—0,16, bei 66°—1,27, bei 82°—2,44 und bei 100°—8,67 % Salicylsäure; Verhalten der wässerigen Lösung in der Hitze: W. ALEXEJEW, *J. pr.* [2] 25, 520. 1 Thl. Salicylsäure löst sich bei 0° in 1087 Thln. Wasser (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 194), in 1050—1100 Thln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] 17, 232). Es lösen bei 15° 100 Thle.: Aether —50,47 Thle., absoluter Alkohol —49,63 Thle. und Alkohol von 90 % —42,09 Thle. Salicylsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 247). Salicylsäure

löst sich leicht in Chloroform (Unterschied und Trennung der Salicylsäure von m- und p-Oxybenzoësäure). Löslichkeit der Salicylsäure in verschiedenen Salzen u. s. w.: BOSE, TOUSSAINT, *J.* 1875, 571; VULPIUS, *J.* 1878, 758. — Ausdehnung der wässerigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345.

Salicylsaure Salze: CAHOURS, *A.* 52, 335; PIRIA, *J.* 1855, 485; MILONE, *G.* 15, 219. — Die einbasischen salicylsauren Salze $OH.C_6H_4.CO_2.Me$ sind gröfstentheils in Wasser löslich, die zweibasischen Salze $MeO.C_6H_4.CO_2Me$ meist unlöslich in Wasser. Die Alkalisalze der Salicylsäure erleiden in hoher Temperatur zum Theil eine Umlagerung. Das einbasische oder zweibasische Kaliumsalicylat zerfällt bei 210—200° glatt in zweibasisches p-Oxybenzoësäuresalz, Phenol und CO_2 (OST, *J. pr.* [2] 11, 392). $2C_7H_5O_3K = OK.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5(OH) + CO_2$. Ebenso verhält sich das Rubidiumsalz (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 154). Erhitzt man aber Salicylsäure mit drei oder mehr Molekülen Kali auf 250°, so bleibt die Salicylsäure unverändert. Mit 4 Mol. KOH tritt zwar bei 300° eine partielle Zersetzung der Salicylsäure in CO_2 und Phenol ein, aber mit 6 Mol. KOH bleibt die Säure selbst bei 300° unverändert (OST). Das Mononatriumsalz geht, selbst bei 300°, nur in das Dinatriumsalz über, indem daneben Phenol und CO_2 entweichen. Eine Umwandlung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure erfolgt hierbei nicht. Beim Erhitzen von (1 Mol.) Salicylsäure mit 4 Mol. NaOH auf 300° zerfällt sie fast völlig in CO_2 und Phenol, während mit 8 Mol. NaOH die meiste Salicylsäure unverändert bleibt (OST). Umgekehrt geht p-oxybenzoësaures Mononatrium, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 290°, in Salicylsäuresalz über (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 13, 104). $2C_7H_5O_3.Na = C_7H_4O_3Na_2 + C_6H_6O + CO_2$. Erhitzt man Mononatriumsalicylat im Kohlensäurestrome oberhalb 300°, so resultiren 4-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ und Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Monolithiumsalicylat geht bei 300° in das Dilithiumsalz über, ohne p-Oxybenzoësäure zu bilden. Das Thalliumsalz verhält sich dem Lithiumsalz analog; nur oberhalb 300° wandelt es sich zum Theil in p-Oxybenzoësäuresalz um und erzeugt daneben Oxyisophtalsäure. — Die Salze der Erden und der Schwermetalle spalten sich, in hoher Temperatur (400°), zum Theil in CO_2 und Phenol; eine Umlagerung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure findet bei ihnen aber nicht statt (VELDEN). Bei der Destillation von Calciumsalicylat $Ca(C_7H_5O_3)_2$ wird im Destillate, aufser Phenol, eine kleine Menge Diphenylenoxyd erhalten (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* 3, 133). Bei der Einwirkung von P_2O_5 oder $COCl_3$ auf Dinatriumsalicylat wird Carbonyldiphenylenoxyd $CO(C_6H_4)_2O$ (s. Ketone $C_nH_{2n-16}O$) gebildet. Mit Salicylsäureäthylester oder Mononatriumsalicylat und $POCl_3$ entsteht das Anhydrid der Biphenylol(10)-Methylsäure(1). Bei der Destillation eines Gemenges von Natriumsalicylat und Triphenylphosphat entstehen Carbonyldiphenylenoxyd, o-Phenylbenzoësäure, Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ und Phenylenoxyd C_6H_4O (RICHTER). Die zweibasischen Salze der alkalischen Erden werden durch CO_2 in einbasische Salze übergeführt. — Salicylsaures Anilin zerfällt in der Hitze in CO_2, Phenol und Anilin; ebenso verhält sich das Methylaminsalz. Salicylsaures Teträthylammonium spaltet sich beim Destilliren in Salicylsäureäthylester und Triäthylamin. Salicylsaures Triäthylphenylium zerfällt glatt in Salicylsäureäthylester und Diäthylanilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 437).

$NH_4.C_7H_5O_3$. Schuppen (CAHOURS) Krystallisirt mit $^1/_2 H_2O$ in monoklinen Krystallen (MARIGNAC, *J.* 1855, 485). Trockene Salicylsäure absorbirt ein Mol. NH_3, während m- oder p-Oxybenzoësäure und Nitrosalicylsäure zwei Mol. Ammoniakgas verschlucken (PELLIZZARI, *G.* 14, 365). — $Na.C_7H_5O_3 + H_2O$ (MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 217). — $Na.C_7H_5O_3.C_7H_6O_3$ (HOFFMANN, *J.* 1878, 759). — $K.C_7H_5O_3 + {}^1/_2 H_2O$ (C.). — $Mg(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Sehr feine Nadeln (MILONE). 100 ccm der wässerigen Lösung halten 0,8 g wasserfreies Salz (BARTHE, *Bl.* [3] 11, 509). — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Oktaëder; sehr löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_4O_3 + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen des Monocalciumsalzes mit einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser oder auch beim Erhitzen von Salicylsäure mit Ammoniak und Chlorcalcium oder mit überschüssiger Kalkmilch. — Sandiges Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Reagirt alkalisch (PIRIA). — $Sr(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (MILONE). 100 ccm der wässerigen Lösung halten 1,83 g wasserfreies Salz (BARTHE). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Kurze Nadeln (C.). Wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 150° $^1/_2 H_2O$ und den Rest bei 218° (M.). — $Ba.C_7H_4O_3 + 2H_2O$. Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser (P.). — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln, löslich in 20 Thln Wasser bei 20° (VIGIER, *J.* 1878, 759). Krystallisirt mit $2H_2O$ in glänzenden Nadeln (M.). Wird bei 100° wasserfrei. — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Verliert bereits bei 75—80° Salicylsäure (M.). — $Hg(C_7H_5O_3)_2$. Niederschlag (LAJOUX, GRANDVAL, *Bl.* [3] 11, 105). — $Hg.C_7H_4O_3$. Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in NaCl, KCN und HJ (LAJOUX, GRANDVAL). — $2C_7H_5O_3.Hg_2N + 2C_7H_5O_3.NH_4$. Prismen, aus salicylsaurem Ammoniak und HgO (BALESTRA, *G.* 22 [2] 568). — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (C.). — $Pb.C_7H_4O_3$. Scheidet sich, aus kochenden Flüssigkeiten, als wasserfreier, krystallinischer

Niederschlag aus. Beim Versetzen einer siedenden Lösung des Salzes $Pb(C_7H_5O_3)_2$ mit Ammoniak fällt das Salz $2Pb.C_7H_4O_3 + 3PbO$ in Blättchen aus (P.). — $Tl.C_7H_5O_3$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Tl_2.C_7H_4O_3$. Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser (VELDEN, [2] *J. pr.* [2] 15, 155). — $Bi(C_7H_5O_3)_3 + 4H_2O$ (CAUSSE, *Bl.* [3] 6, 843). — $BiO.C_7H_5O_3 + H_2O$ (WOLFF, *J.* 1883, 1137; CAUSSE). — $Mn(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rosenrothe Krystalle (M.). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Blaugrüne Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in freie Salicylsäure und das unlösliche, gelblichgrüne Salz $Cu.C_7H_4O_3 + H_2O$ (P.). — $Cu.C_7H_4O_3 + K_2.C_7H_4O_3 + 4H_2O$. Smaragdgrüne, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Kalilauge (ohne Ausscheidung von Kupferoxyd), unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen grünen, krystallinischen Niederschlag $Cu.C_7H_4O_3 + Ba.C_7H_4O_3 + 4H_2O$ (P.). — $Ag.C_7H_5O_3$. Monokline Nadeln (MARIGNAC).

Salicylsaures Benzamid $C_7H_7NO.C_7H_6O_3$. Seideglänzende Blättchen; Schmelzp.: 120° (PINNER, *B.* 23, 2936).

Methylester (Gaultheriaöl) $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *V.* Siehe Salicylsäure. Das ätherische Oel von Andromeda Leschenaultii (wächst in gröfster Menge auf den Neilgherrie-Hügeln) besteht aus fast reinem Salicylsäuremethylester (BROUGHTON, *J.* 1876, 588). In den Wurzeln von Polygala-Arten (Pol. variabilis, Pol. alba, Pol. javana) und in den Cocablättern (ROMBURGH, *R.* 13, 421, 425). — *B.* Bei der Destillation von Salicylsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure (CAHOURS). — Angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 224° (kor.); spec. Gew. = 1,1969 bei 0°, = 1,1819 bei 16° (KOPP, *A.* 94, 301). Siedep.: 217° bei 730 mm (SCHREINER, *A.* 197, 17). Molek.-Verbrennungswärme = 898,776 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 364). Verbindet sich direkt mit Basen; die Verbindungen werden in der Wärme zerlegt (CAHOURS, *A. ch.* [3] 10, 327). — Verhalten gegen PCl_5: COUPER, *A.* 109, 369; KEKULÉ, *A.* 117, 148. — $KO.C_7H_4O_2.CH_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blätter; krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln. — $Ba(O.C_7H_4O_2.CH_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Salicylsäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln von Salicylsäure mit Alkohol und H_2SO_4 (CAHOURS, *A.* 52, 332; 74, 314) oder besser Salzsäure (GÖTTIG, *B.* 9, 1473). — Siedep.: 223° bei 730 mm (SCHREINER, *A.* 197, 17). Siedep.: 101,8° bei 8,83 mm; 117,8° bei 18,91 mm; 132,8° bei 37,06 mm; 138,6° bei 49,56 mm; 231,5° bei 760 mm (KAHLBAUM. *Siedetemp. u. Druck*, 84). Spec. Gew. = 1,1843 bei 20,5° (DELFFS, *J.* 1854, 26). Molek.-Verbrennungswärme = 1051,748 Cal. (ST., R., H., *J. pr.* [2] 36, 364). Zerfällt, bei der Destillation über Baryumoxyd, in CO_2 und Aethylphenyläther (BALY, *A.* 70, 269). — $Na.C_9H_9O_3$. *D.*: FREER, *J. pr.* [2] 47, 240. Liefert mit trocknem Brom, in Gegenwart von $CHCl_3$, Dibromsalicylsäureester und Salicylsäureester.

Salicylsäurepropylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_3H_7$. Siedep.: 238—240°; spec. Gew. = 1,021 bei 21° (CAHOURS, *J.* 1874, 333). Molek.-Verbrennungswärme = 1206,12 Cal. (ST., R., H., *J. pr.* [2] 36, 365). Spec. Gew. = 1,0985 bei 15°.

Ester des Dichlorhydrins $C_{10}H_{10}Cl_2O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_3H_5Cl_2$. *B.* Man leitet in eine heifsgesättigte, erhitzte Lösung von Salicylsäure in Glycerin 9 Stunden lang HCl-Gas ein (GÖTTIG, *B.* 24, 508; FRITSCH, *B.* 24, 776). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 45° (F.); spec. Gew. = 1,331. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Isobutylester $C_{11}H_{14}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Spec. Gew. = 1,069 bei 15°; Mol.-Verbrennungswärme = 1366,27 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 365).

Salicylsäureisoamylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 270° (DRION, *A.* 92, 313).

Salicylsäureäthylenester $C_{16}H_{14}O_6 = (OH.C_6H_4.CO_2)_2.C_2H_4$. *B.* Aus Silbersalicylat und Aethylenbromid (GILMER, *A.* 123, 377). — Nadeln. Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol.

Salicylsaures Glycerin $C_{10}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CO_2.C_3H_5(OH)_2$. *B.* Man leitet einige Tage lang durch eine bei 100° gesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin trockenes Salzsäuregas, unter stetem Erwärmen auf 100°. Das mit Wasser gewaschene Produkt wird im Vakuum destillirt (GÖTTIG, *B.* 10, 1817). — Flüssig. Siedet nur im Vakuum unzersetzt. Spec. Gew. = 1,3655 (?). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Glycerindibenzoylsalicylin $C_{24}H_{20}O_7 = (OH.C_6H_4.CO_2).CH(CH_2.O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Salicyldichlorhydrin $OH.C_6H_4.CO_2.CH(CH_2Cl)_2$ und (etwas mehr als 2 Mol.) benzoësaurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* 24, 779). — Oel.

Glycerinbenzoyldisalicylin $C_{24}H_{20}O_8 = C_6H_5.CO_2.CH(CH_2.O.CO.C_6H_4.OH)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzodichlorhydrin $C_7H_5O_2.CH(CH_2Cl)_2$ mit (etwas mehr als 2 Mol.) salicyl-

saurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* 24, 779). — Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 95°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Glycerintrisalicylin $C_{24}H_{20}O_9 = (OH.C_6H_4.CO_2)_3.C_3H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Salicyldichlorhydrin und (etwas mehr als 2 Mol.) salicylsaurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* 24, 780). — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 79°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether u. s. w.

Salicylsäureglykosid $C_{26}H_{30}O_{15}$. *B.* Bei 10tägigem Stehen einer absolut-alkoholischen Lösung von 2 Mol. Acetochlorhydrose und Dinatriumsalicylat (MICHAEL, *Am.* 5, 173). — Nadeln. Schmelzp.: 184—185°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol. Unlöslich in kaltem Ammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge oder HCl, in Glykose und Salicylsäure.

Acetylderivat $C_{42}H_{46}O_{23} = C_{26}H_{22}(C_2H_3O)_8O_{15}$. *D.* Durch Erhitzen von Salicylsäureglykosid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHAEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Wasser.

Salicylsäurephenylester (Salol) $C_{13}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 48 g Phenol mit 69 g Salicylsäure und 28 g $POCl_3$ auf 120—125° (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 472). Durch Erhitzen von Salicylsäure auf 200—220° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 324). — Rhombische (MILCH, *A.* 273, 82) Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 42 bis 42,5°. Siedep.: 172—173° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 273, 83). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, leicht in Aether. Reagirt mit Natriummerkaptid nach der Gleichung: $C_{13}H_{10}O_3 + C_2H_5.SNa = NaO.C_6H_4.CO_2.C_6H_5 + C_2H_5.SH$. Verändert sich nicht beim Erhitzen, im Rohr, auf 240°, zerfällt aber völlig bei mehrstündigem Kochen an der Luft in CO_2, Phenol und Benzophenonoxyd $C_{13}H_8O_2$. Wird in der Medizin benutzt.

Nitrophenyläthylenester $C_{15}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.CO_2.C_6H_4.OH$. a. o-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben Aethylnitrophenylsalicylsäureester, beim Erhitzen von Salicylsäureäthylester mit KHO, Alkohol und Bromäthyl-o-Nitrophenyläther (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 215). — Lebhaft glasglänzende, weingelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 106°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether. Wird von Natronlauge oder HCl verseift, unter Abscheidung von Salicylsäure. Liefert, mit $SnCl_2$ und HCl, Aminophenyläthoxyläther $NH_2.C_6H_4.OC_2H_4.OH$.

Acetat $C_{17}H_{15}NO_7 = C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.CO_2.C_6H_4.OC_2H_3O$. *D.* Aus dem Aethylenester $C_{15}H_{13}NO_6$ und Essigsäureanhydrid bei 130—140° (WAGNER). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°.

b. p-Nitroderivat. *B.* Wie beim o-Nitroderivat (WAGNER). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Schwer löslich. Wird von kochender Natronlauge verseift unter Abscheidung von Salicylsäure.

o-Oxybenzenylaminothiophenol $C_{13}H_9NSO = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäureanilid mit Schwefel oder von o-Aminothiophenol mit Salicylaldehyd (HOFMANN, *B.* 13, 1237). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Löslich in Natronlauge. Verbindet sich mit HCl, die Verbindung wird aber schon durch Wasser zerlegt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Aminothiophenol und Salicylsäure.

Salicylsäurekresylester $C_{14}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.CH_3$. Das ***o-Derivat*** schmilzt bei 35°; — das ***m-Derivat*** bei 74°; — das ***p-Derivat*** bei 39° (NENCKI, *B.* 22 [2] 267).

Ester $C_{20}H_{14}O_6 = C_6H_4[O.CO.C_6H_4(OH)]_2$. 1. ***Resorcinester.*** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (BAUMEISTER, *B.* 26, 79). Bei der Destillation entstehen Dixanthon, 1-Oxyxanthon und 3-Oxyxanthon.

2. ***Hydrochinonester.*** Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 148° (BAUMEISTER, *B.* 26, 81). Bei der Destillation entstehen Xanthon und 2-Oxyxanthon.

Methyläthersalicylsäure $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Methylester $CH_3O.C_8H_4O_2.CH_3$ entsteht beim Behandeln von Gaultheriaöl mit Aetzkali und Methyljodid (CAHOURS, *A.* 92, 315). — *D.* Man erhitzt einige Stunden lang, im Rohr auf 100—120°, ein Gemisch von 1 Thl. Gaultheriaöl, $^1/_2$ Thl. KHO, $1^1/_2$—2 Thle. Methyljodid und Holzgeist. Vom Reaktionsprodukt werden der Holzgeist und das Methyljodid abdestillirt, der Rückstand durch Kochen mit Natronlauge verseift und dann die freie Salicylmethyläthersäure durch HCl gefällt. Beigemengte Salicylsäure entfernt man durch Digeriren der rohen Säure mit überschüssiger Kalkmilch, wodurch die Salicylsäure in das unlösliche Kalksalz $Ca.C_7H_4O_3$ übergeführt wird (GRAEBE, *A.* 139, 137). — Grofse, monokline Tafeln (aus Wasser) oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Zerfällt oberhalb 200° in CO_2 und Anisol $C_6H_5O.CH_3$. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 266.

Löslich in 200 Thln. Wasser von 30°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure (oder HJ), in Salicylsäure und Methylchlorid (resp. CH_3J) gespalten. Das Natriumsalz entsteht, neben Salicylsäure und wenig Methylester, beim Erhitzen von Gaultheriaöl mit Natrium (GRAEBE, *A.* 142, 327). I. $OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 + Na = NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 + H$. — II. $NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 + OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + OH.C_6H_4.CO_2Na$. — III. $2NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 = 2CH_3O.C_6H_4.CO_2Na$. Bei der Destillation des Calciumsalzes im Wasserstoffstrom entstehen Methyläthersalicylsäure-Methylester, Anisol, Phenol und etwas Salicysäure (HÜBNER, *M.* 15, 723). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Ziemlich grofse Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem (GRAEBE, *A.* 139, 140). — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallbüschel. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln, reichlich löslich in heifsem Wasser.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 228° bei 760 mm (FÖLSING, *B.* 17, 486).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Salicylmethyläthersäure mit Alkohol und Salzsäure oder aus Salicylsäureäthylester mit Aetzkali und Methyljodid (GRAEBE). — Siedep.: 235° bei 760 mm (FÖLSING, *B.* 17, 486).

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CO_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedet über 300° (CAHOURS, *A.* 92, 315).

Phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Salicylmethyläthersäure, Phenol und $POCl_3$ (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 474). — Sechsseitige Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 59°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Chlorid $C_8H_7ClO_2 = CH_3O.C_6H_7.CO.Cl$. Erstarrt nicht bei —15°. Siedep.: 254° (PINNOW, MÜLLER, *B.* 28, 158).

Amid $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3. Bei 5—6stündigem Kochen von 10 g o-Nitrobenzonitril mit 10 g Aetznatron, gelöst in 100 g Holzgeist (PINNOW, MÜLLER, *B.* 28, 158). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 128—129°.

Aethyläthersalicylsäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *D.* Wie bei Salicylmethyläthersäure (KRAUT, *A.* 150, 1; GÖTTIG, *B.* 9, 1474). — Langsam erstarrendes Oel. Schmelzpunkt: 19,4°. Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Verflüchtigt sich in kleiner Menge bei der Destillation mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Aethylphenyläther.

Salze: KRAUT. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). In Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Cu(C_9H_9O_3)_2.Cu(C_9H_9O_3)(OH)$. Blaues, unlösliches Krystallpulver. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 245° bei 760 mm (FÖLSING, *B.* 17, 486).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 251° bei 760 mm (FÖLSING). Spec. Gew. = 1,1005 (GÖTTIG, *B.* 9, 1475).

Propyläthersalicylisosäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2H$. Bleibt bei —20° flüssig (KRAUT, *A.* 150, 6). Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heifsem. Mischt sich mit Alkohol und Aether. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadelbüschel. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,062 bei 20° (KRAUT).

Allyläthersalicylsäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Gaultheriaöl mit KHO, Allyljodid und Alkohol auf 120° (SCICHILONE, *G.* 12, 449). — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, mäfsig in Wasser. Wird von Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 245° (S.).

Aethylenäthersalicylsäure $C_{16}H_{14}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Salicylsäureäthylester mit Natrium und Aethylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 128). — Die freie Salicyläthylenäthersäure krystallisirt (aus heifsem Wasser) in langen Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Dicke Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97° (WEDDIGE). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Salicyläthylenäthersäuresalz und Alkohol.

Phenyläthersalicylsäure $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in, auf 280—300° erhitzten, Salicylsäurephenylester (GRAEBE, *B.* 21, 502). Entsteht, neben Oxydiphenylenketon, beim Erwärmen von o-Diazobenzoësäuresulfat, mit Phenol (GRIESS, *B.* 21, 982). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 113°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei 355°, dabei etwas in H_2O und das Anhydrid der Biphenylol(10)-Methylsäure(1) zerfallend. Letzteres entsteht auch beim Erwärmen der Säure mit Vitriolöl oder mit PCl_5. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und Diphenyläther. — Salze: ARBENZ, *A.* 257, 78. — $NH_4.C_{13}H_9O_3$. Lange Prismen. Schmilzt bei 130°. Zerfällt, bei höherer Temperatur, in Phenyläther, CO_2 und NH_3. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Warzen, leicht löslich in heifsem Wasser (GRIESS). — $Ag.\bar{A}$. Schwer löslich in Wasser (GRÄBE).

Methylester $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedet oberhalb 360° (ARBENZ). Riecht nach Geranium. Schmeckt bitter.

Der **Aethylester** destillirt oberhalb 360° (ARBENZ).

Phenylester $C_{19}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O_3.C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109° (ARBENZ). Destillirt unzersetzt.

Amid $C_{13}H_{11}NO_2 = C_6H_5O.C_6H_4.CO.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (ARBENZ). Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Phosphorsäureanhydrid spaltet in NH_3 und Diphenylenketonoxyd.

Anild $C_{19}H_{15}NO_2 = C_{12}H_9O.CO.NH.C_6H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (ARBENZ). Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Aether, CS_2 und Benzol.

o-Nitranilid $C_{19}H_{14}N_2O_4 = C_{12}H_9O.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 121° (ARBENZ). Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht eine Base $C_{19}H_{14}N_2O$.

Base $C_{19}H_{14}N_2O = C_6H_5O.C_6H_4.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von Phenyläthersalicylsäure-o-Nitranilid mit Zinn und Salzsäure (ARBENZ, *A.* 257, 81). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. — $C_{19}H_{14}N_2O.HCl$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Tribromphenyläthersalicylsäure $C_{13}H_7Br_3O_3$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 150° von Phenyläthersalicylsäure mit überschüssigem Brom und Wasser (ARBENZ, *A.* 257, 86). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salzsäure bei 220° nicht verändert. Vitriolöl erzeugt, in der Hitze, Tribromxanthon $C_{13}H_5Br_3O_2$. — $Ag.C_{13}H_6Br_3O_3$. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{15}H_{11}Br_3O_3 = C_{13}H_6Br_3O_3.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 67° (ARBENZ).

Phenylätherdinitrosalicylsäure $C_{13}H_8N_2O_7 = C_{13}H_8(NO_2)_2O_3$. *B.* Entsteht, neben Nitrosalicylsäure und Nitrophenolen, bei $^1/_2$stündiger Einwirkung von (5 Thln.) eiskalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) auf (1 Thl.) Phenyläthersalicylsäure (ARBENZ, *A.* 257, 82). Man reinigt die Säure durch fraktionnirte Krystallisation des Baryumsalzes; das Salz der Nitrosalicylsäure scheidet sich zuletzt aus. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, schwer in Aether und Benzol. Rauchende Salpetersäure erzeugt 5-Nitrosalicylsäure und 2,4-Dinitrophenol. Vitriolöl erzeugt bei 140° β-Dinitrophenylenketonoxyd. — $Ca.C_{13}H_7N_2O_7 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,267 Thle. Salz. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; feine Nadeln. Explosiv.

Methylester $C_{14}H_{10}N_2O_7 = C_{13}H_7N_2O_7.CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 126° (ARBENZ). Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und CS_2.

Aethylester $C_{15}H_{12}N_2O_7 = C_{13}H_7N_2O_7.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 76° (ARBENZ).

Amid $C_{13}H_9N_3O_6 = C_{12}H_7N_3O_5.CO.NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 166° (ARBENZ).

Nitrophenyläthylenäthersalicylsäure (**Aethylnitrophenolsalicylsäure**) $C_{15}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.O.C_6H_4.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *B.* Durch Erhitzen des Aethylesters dieser Säure mit konc. HCl auf 130—140° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 214). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 142—148°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_6 = C_{15}H_{12}NO_6.C_2H_5$. *D.* Man erhitzt ein Gemenge von Salicylsäureäthylester, absolutem Alkohol, (1 Mol.) Kali und (1 Mol.) Bromäthyl-o-Nitro-

phenyläther $Br.CH_2.CH_2.OC_6H_4(NO_2)$ auf 130° (WAGNER). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

b. p-Nitrosäure. *B.* Durch Erhitzen des Aethylesters dieser Säure mit konc. HCl auf 130° (E. WAGNER). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$, wenig in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_6 = C_{15}H_{12}NO_6.C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäureester, KOH, Bromäthyl-p-Nitrophenyläthyläther und Alkohol (WAGNER). — Lange, fahlgelbe, dicke Nadeln. Schmelzp.: 81°.

o-Aminophenyläthylenäthersalicylsäure (**Aethylenaminophenolsalicylsäure**) $C_{15}H_{15}NO_4 = NH_2.C_6H_4.O.C_2H_4.OC_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln der o-Nitrophenyläthylenäthersalicylsäure mit Sn und HCl (WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 218). — Dicke, seideglänzende, schnell dunkelnde Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. — $C_{15}H_{15}NO_4.HCl$. Sehr kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid einen krapprothen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich in heifsem Alkohol mit rothvioletter Farbe löst.

Benzyläthersalicylsäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH_2O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Gaultheriaöl mit Aetznatron, Benzylchlorid und Alkohol auf 100° (PERKIN, *A.* 148, 27). — Kleine Tafeln (aus Alkohol oder CCl_4). Schmelzp.: 75°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in siedendem. — $Ag.C_{14}H_{11}O_3$. Farbloser Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_7H_7O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedet oberhalb 320° (P.).

Verbindungen von Salicylsäure mit Säuren. **Bordiscalicylsäure** $C_{14}H_{11}BO_7 = OH.B(O.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Die (einbasischen) Salze dieser Säure entstehen durch Auflösen gleicher Moleküle eines (einbasischen) Salicylsäuresalzes, Salicylsäure und Borsäure (JAHNS, *J.* 1878, 760). — $NH_4.C_{14}H_{10}BO_7$. — $Na.C_{14}H_{10}BO_7$. Krystallkrusten. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt sauer, bräunt Curcumapapier, giebt aber an Aether keine freie Salicylsäure ab. Von Eisenchlorid wird die wässerige Lösung violett gefärbt. Salzsäure scheidet Salicylsäure ab. Kaltes Wasser wirkt allmählich zersetzend. — $K.C_{14}H_{10}BO_7$. — $Mg(C_{14}H_{10}BO_7)_2 + 10H_2O$. Länglich sechsseitige Tafeln. — $Ca(C_{14}H_{10}BO_7)_2 + 10H_2O$. Tafeln, leicht löslich in kaltem Alkohol. — Das Baryumsalz ist ein Niederschlag.

Essigsalicylsäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure oder Natriumsalicylat (KRAUT, *A.* 150, 9; vgl. GERHARDT, *A.* 87, 162; GILM, A. 112, 181). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—118,5°. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf 140—170°, in Essigsäure und das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_5$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Reagirt stark sauer; zersetzt kohlensaure Salze. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert; zerfällt aber durch heifses Barytwasser in Essigsäure und Salicylsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht salicylsaures Ammoniak, aber kein Salicylamid.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 272° (FREER, *J. pr.* [2] 47, 246).

Phenylester (**Acetylsalol**) $C_{15}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 97° (KNEBEL, *J. pr.* [2] 43, 378). Siedep.: 197—198° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 273, 83).

Naphtylester $C_{19}H_{14}O_4 = C_9H_7O_4.C_{10}H_7$. 1. α-Naphtylester. Nadeln. Schmelzpunkt: 91° (ECKENROTH, WOLF, *B.* 26, 1468). Leicht löslich in Alkohol.

2. β-Naphtylester. Nadeln. Schmelzp.: 136° (E., W.).

Phenylcarbamidsalicylsäureester $NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.CO_2R$.

Methylester $C_{15}H_{13}NO_4 = C_{14}H_{10}NO_4.CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester und Phenylcarbonimid (SNAPE, *B.* 18, 2431). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 238°. Sublimirt fast unzersetzt.

Phenylester $C_{20}H_{15}NO_4 = C_{14}H_{10}NO_4.C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäurephenylester und Phenylcarbonimid bei 100° (ECKENROTH, WOLF, *B.* 26, 1466). Durch 2—3stündiges Erhitzen von 10 g Carbanilid mit 12 g Salol (E., W.). $CO(NH.C_6H_5)_2 + OH.C_6H_4.CO_2.C_6H_5 = C_{20}H_{15}NO_4 + C_6H_5.NH_2$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 241°. Sublimirt leicht.

Naphtylester $C_{24}H_{17}NO_4 = C_{14}H_{10}NO_4.C_{10}H_7$. 1. α-Derivat. Nadeln. Schmelzpunkt: 244° (ECKENROTH, WOLF). Leicht sublimirbar.

2. β-Derivat. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 268° (E., W.). Nicht sublimirbar.

Glykolsalicylsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus Chloressigsäureester und Natriumsalicylat (SENFF, *A.* 208, 272). — Flüssig.

Salicyloxyessigsäure $C_9H_8O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer alkalischen, schwach erwärmten Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure $CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (Rössing, *B.* 17, 2995). Der Aethylester entsteht, neben Salicylsäure, bei 14stündigem Erwärmen von 23 g Gaultheriaöl und 3,5 g Natrium, gelöst in Alkohol, mit 24,5 g Monochloressigester (Auwers, Haymann, *B.* 27, 2802). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 191,5—192° (A., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. — Ag.Ā. Niederschlag.

Der **Diäthylester**, durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, ist flüssig und nicht destillirbar (R.).

Diamid $C_9H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (Rössing, *B.* 17, 2997). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$.

Bernsteinsalicylsäuremethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_4H_4O_4(C_6H_4.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Aus Gaultheriaöl und Succinylchlorid (Gerhardt). — Rektanguläre Blätter.

Benzoësalicylsäure. Der **Methylester** $C_{15}H_{12}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Gaultheriaöl (Gerhardt, *A. ch.* [3] 45, 104). — Rhombische Prismen.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 79—80° (Freer, *J. pr.* [2] 47, 243).

Isoamylester $C_{19}H_{20}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Zähe Masse (Drion, *A.* 92, 314).

Durch Behandeln von Natriumsalicylat mit Benzoylchlorid hat Gerhardt (*A.* 87, 161) eine Verbindung dargestellt, die er als Benzoësalicylsäureanhydrid bezeichnet. Dieselbe ist offenbar Benzoësalicylsäure. Sie zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Phenylbenzoat. $C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + C_7H_5O_2.C_6H_5$.

Cuminsalicylsäuremethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Cuminsäurechlorid und Gaultheriaöl (Gerhardt). — Rhombische Blättchen.

Salicylsäuretrichloräthylidenester $C_9H_5Cl_3O_3 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle CH.CCl_3$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Salicylsäure mit (4—6 Mol.) wasserfreiem Chloral auf 130—150° (Wallach, *A.* 193, 41). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 124—125°. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Salicylphosphorigsäurechlorid $C_9H_4ClPO_3 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle PCl$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 24 g Salicylsäure mit 50 g PCl_3 (Anschütz, Emery, *A.* 239, 301). $C_7H_6O_3 + PCl_3 = C_7H_4ClPO_3 + 2HCl$. Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 36—37°; Siedep.: 127° bei 11 mm. Löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Wasser in Salicylsäure und phosphorige Säure zerlegt. Nimmt direkt Chlor auf unter Bildung des Chlorids $C_7H_4Cl_3PO_3$ (s. u.). Dieses Chlorid entsteht auch aus $C_7H_4ClPO_3$ und PCl_5.

o-Chlorcarbonylphenyl-o-Phosphorsäuredichlorid $C_7H_4Cl_3PO_3 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle PCl_3$ $= POCl_2.O.C_6H_4.COCl$. *B.* Beim Vermischen von Salicylsäure mit PCl_5 wirkt zunächst nur ein Molekül PCl_5 ein (Couper, *A.* 109, 369; Schreib, *B.* 13, 465), und man erhält die Verbindung $C_7H_4PCl_3O_3$ (Couper; Anschütz, *A.* 228, 314). $C_7H_6O_3 + PCl_5 = C_7H_4PCl_3O_3 + 2HCl$. Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Salicylphosphorigsäurechlorid $C_7H_4ClPO_3$ (s. o.) oder beim Behandeln dieses Chlorids mit PCl_5 (Anschütz, Emery, *A.* 239, 304). — *D.* Aus 1 Mol. Salicylsäure und $1^1/_3$ Mol. PCl_5 (Anschütz, Moore, *A.* 239, 316; 253, 106). — Flüssig. Siedet bei 168° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,558 73 bei 20°/4° (A., E.). Wird von kaltem Wasser zersetzt, unter Bildung einer Säure $C_7H_7PO_6$; beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Zerlegung in HCl, H_3PO_4 und Salicylsäure. Siedet, bei rascher Destillation, gröfstentheils unzersetzt bei 285—295°; daneben entweicht aber HCl, und es geht ein Oel über, aus welchem beim Stehen, die Verbindung $C_7H_4ClPO_4$ auskrystallisirt. Diese erhält man sofort beim Behandeln des Chlorids $C_7H_4PCl_3O_3$ mit Oxalsäure. Beim Kochen des Chlorids $C_7H_4PCl_3O_3$ wird ein Theil desselben in o-Chlorbenzoylchlorid umgewandelt (Gerhardt, *A.* 89, 363; Drion, *A.* 92, 314; Kekulé, *A.* 117, 148; Kolbe, Lautemann, *A.* 115, 184; Chasanowitsch, *B.* 20, 1167). Bei langsamem Erhitzen des Chlorids $C_7H_4PCl_3O_3$ an der Luft entstehen: $POCl_3$, o-Chlorbenzoylchlorid, o-Chlorbenzotrichlorid und das Chlorid $C_7H_4ClPO_4$ (Anschütz, Moore, *A.* 239, 330). I. $2C_7H_4PCl_3O_3 = C_7H_4ClPO_4 + C_6H_4Cl.COCl + POCl_3 = C_7H_4ClPO_4 + C_7H_5Cl_5PO_2$. — II. $C_7H_4PCl_3O_3 + C_7H_4Cl_5PO_2 = POCl_3 + C_7H_4ClPO_4 + C_6H_4Cl.CCl_3$. Aus dem Chlorid $C_7H_4Cl_3PO_3$ und PCl_5 entsteht bei 170° das Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2$.

o-Carboxylphenyl-o-Phosphorsäure $C_7H_7PO_6 + 3H_2O = (OH)_2PO.OC_6H_4.CO_2H + 3H_2O$. *B.* Beim Stehen des Chlorids $C_7H_4PCl_3O_3$ an feuchter Luft (Couper; Chasanowitsch, *B.* 20, 1165). — Aus dem Chlorid $C_7H_4PCl_5O_2$ mit kaltem Wasser (Anschütz, Moore, *A.* 239, 321). — Warzen. Schmelzp.: 140—142° (Anschütz, Emery, *A.* 239, 306); 147° (Anschütz, Moore, *A.* 239, 317). Leicht löslich in Wasser. — $Pb_3(C_7H_4PO_6)_2$. — $Ag_3.C_7H_4PO_6$ (Ch.).

o-Chlorcarbonylphenyl-m-Phosphorsäure $C_7H_4ClPO_4 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle POCl = PO_3.C_6H_4.COCl$. *B.* Bei längerem Stehen des Chlorids $C_7H_4Cl_3PO_3$ (Couper, *A.* 109, 369) oder beim Erwärmen desselben mit wasserfreier Oxalsäure auf 80—90° (Anschütz, *A.* 228, 317). $C_7H_4Cl_3PO_3 + H_2O = C_7H_4ClPO_4 + 2HCl$. — Krystalle. Schmelzp.: 80°; Siedep.: 181° bei 11 mm (A.). Wird von Wasser in HCl und eine bei 145° schmelzende Verbindung $C_7H_5PO_5$ (?) umgewandelt (A.).

Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2 = COCl.C_6H_4.OPCl_4$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. $C_7H_4Cl_3PO_3$ mit $1^1/_3$ Mol. PCl_5, im Rohr, auf 170° (Anschütz, Moore, *A.* 239, 319). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 178 bis 179° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,62019 bei 20°/4°. Wird von kaltem Wasser in HCl und die Säure $C_7H_7PO_6$ zerlegt. Liefert, mit PCl_5 bei 180°, o-Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$.

Bromid $C_7H_4ClBr_2PO_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in abgekühltes Salicylphosphorigsäurechlorid $C_7H_4ClPO_3$ (Anschütz, Emery, *A.* 239, 307). Man destillirt das Produkt im Vakuum. — Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 185—188° bei 12 mm. Spec. Gew. = 1,88522 bei 20°/4° (A., E., *A.* 253, 106).

Salicylsäureanhydride, salicylsaure Salicylsäure (Kraut, *A.* 150, 13). a. Salicylosalicylsäure $C_{14}H_{10}O_5 = O(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 130—140° oder beim Erhitzen von Essigsalicylsäure auf 140—170°. Beim Behandeln von 6 Mol. Natriumsalicylat mit 1 Mol. $POCl_3$ (Gerhardt, *A.* 87, 159). — Amorphe, hellgelbe Masse. Erhärtet bei längerem Stehen im Exsiccator. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2, Phenol und Phenylenoxyd C_6H_4O (Märker, *A.* 124, 249). Nach Goldschmiedt (*M.* 4, 125) entstehen hierbei Phenol, Salicylsäure und Carbonyldiphenyloxyd $C_{13}H_8O_2$ (s. Benzophenon. Löst sich in kohlensauren Alkalien unter Bildung von Salzen, welche durch überschüssige Soda oder durch Kochsalz in Flocken gefällt werden. Aus diesen Salzen scheiden Säuren unveränderte Salicylosalicylsäure ab. Mit wässerigem Ammoniak entstehen Salicylamid und salicylsaures Ammoniak. Wird von Kalilauge in Salicylsäure übergeführt. Giebt, mit Eisenchlorid, keine Färbung (Schiff, *A.* 163, 219).

b. Trisalicylosalicylsäure $C_{28}H_{18}O_9$. *B.* Beim Erhitzen von Essigsalicylsäure auf 200° und zuletzt auf 230—240° (Kraut). $4C_7H_6O_3 = C_{28}H_{18}O_9 + 3H_2O$. — Hellgelbes Oel. Erstarrt im Exsiccator ziemlich rasch und erweicht dann, beim Erhitzen, gegen 70°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird, aus der Lösung in Soda, durch Säuren unverändert gefällt. Ammoniak erzeugt Salicylamid und salicylsaures Ammoniak. Liefert, bei der Destillation, Salicylsäure, Phenol und Carbonyldiphenyloxyd $C_{13}H_8O_2$ (Goldschmiedt, *M.* 4, 128).

c. Heptasalicylosalicylsäure $C_{56}H_{34}O_{17}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Phosphoroxychlorid mit 2—3 Thln. Natriumsalicylat auf 150° (Kraut). Das Produkt wird durch Destillation vom Phosphoroxychlorid befreit, der Rückstand mit Soda ausgekocht, hierauf mit Aether gewaschen und endlich in Benzol gelöst. Die Benzollösung fällt man mit Alkohol (Kraut; vgl. Gerhardt; Kolbe, Lautemann, *A.* 115, 196). — Lockeres Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol, etwas löslich in kochendem Weingeist, leicht in Benzol. Zerfällt, bei starkem Erhitzen, in CO, Phenylenoxyd und Salicylsäure, ohne gleichzeitig Wasser abzuscheiden. Wird von heifser Kalilauge in Salicylsäure übergeführt.

d. Tetrasalicylid $C_{28}H_{18}O_9$. *B.* Entsteht, neben Salicylid, beim Erwärmen von Salicylsäure mit $POCl_3$ (Schiff). Wird das Rohprodukt mit absolutem Alkohol ausgekocht, so geht Salicylid in Lösung, während Tetrasalicylid zurückbleibt. — Farblose, harte Harzmasse. Erweicht bei 205° und ist bei 230° vollkommen flüssig. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Aether oder Benzol. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Acetylchlorid ist ohne Wirkung. Liefert, bei der Destillation, Phenol, Salicylsäure und Carbonyldiphenyloxyd (Goldschmiedt, *M.* 4, 125).

Ist vielleicht mit Heptasalicylsäure identisch.

e. Tetrasalicylid $(C_7H_4O_2)_4$. *B.* Entsteht, neben Polysalicylid, beim Versetzen, unter allmählichem Erwärmen, von 1 Thl. Salicylsäure, gelöst in Toluol, mit 1 Thl.

$POCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 273, 77; vgl. SCHIFF, *A.* 163, 220; GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 125). Man giefst auf Eis und kocht das mit Natron und dann mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt mit $CHCl_3$, wobei fast ausschliefslich Tetrasalicylid in Lösung geht. — Schmelzpunkt: 260—261°. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,03 Thle. und bei Siedehitze 0,121 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 25° 0,528 und bei Siedehitze 1,358 Thle. Krystallisirt aus $CHCl_3$, mit 2 Mol. $CHCl_3$ in tetragonalen (MILCH, *B.* 25, 3507) Pyramiden. Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen. Verbindet sich mit Phenol bei 210° langsam zu Salol. Wird von konc. Natronlauge langsam in Salicylsäure umgewandelt.

f. **Polysalicylid** $\left(C_6H_4\langle{CO \atop O}\rangle\right)$. Siehe Tetrasalicylid (ANSCHÜTZ). — Mikroskopische Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 322—325°. Fast unlöslich in $CHCl_3$ u. s. w. 100 Thle. Phenol lösen bei 96° 0,129 Thle. Verbindet sich mit Phenol bei 210° zu Salol. Wird von konc. kochender Natronlauge langsam in Salicylsäure übergeführt.

Salicylsäureamid $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Gaultheriaöl mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* 98, 258). Aus Salicylaldoxim mit Acetylchlorid bei 100° und Behandeln des Produkts mit Natronlauge (CLAISEN, STOCK, *B.* 24, 138). — Lange, gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 138° (SPILKER, *B.* 22, 2769). Sublimirt in Blättchen. Kommt bei 270° ins Kochen und zerfällt dabei in Salicylsäurenitril, CO_2, Phenol, NH_3 und Wasser. Reagirt sauer. Löst sich in kohlensauren Alkalien; krystallisirt aber aus diesen Lösungen, beim Koncentriren, unverändert aus. Die Salze des Salicylamids können nur durch Vereinigung des Amids mit freien Basen (CaO, MgO ...) dargestellt werden (L.). — $Ca(C_7H_6NO_2)_2$ (bei 100°). Warzenförmige, sehr leicht lösliche Krystalle. — $Sr.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Grauweifser, flockiger Niederschlag, erhalten beim Versetzen des Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

Methyläther $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Salicylsäuredimethylat und wässerigem Ammoniak bei 150° (GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). — Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 128—129°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH_2$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser) (LIMPRICHT, *A.* 98, 264). Schmelzp.: 132—135° (LÖW, *M.* 12, 400). Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem, leicht in kochendem Alkohol oder Aether.

Isopropyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7O.C_6H_4.CO.NH_2$. Feine Nadeln. Löslich in Alkalien, Alkohol, Aether und in heifsem Wasser (KRAUT, *A.* 150, 8).

Disalicylamid $C_{14}H_{11}NO_4 = (OH.C_6H_4.CO)_2.NH$. *B.* Entsteht, beim Erhitzen von Salicylsäureamid im Salzsäurestrome (SCHULERUD, *J. pr.* [2] 22, 289). $2C_7H_5O_2.NH_2 = (C_7H_5O_2)_2NH + NH_3$. — Gelblichweifse, asbestähnliche Nadeln. Schmilzt bei 197 bis 199° unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien; schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — $Ag.C_{14}H_{10}NO_4$. Gelb, krystallinisch. — $2(C_{14}H_{11}NO_4).HCl$. *D.* Durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Disalicylamid. — Glänzende Nadeln. Verliert sehr leicht die Salzsäure.

o-Oxybenzoylaminoacetal $C_{13}H_{19}NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 120° von (1 Thl.) Salicylsäuremethylester mit (1 Thl.) Aminoacetal (HELLER, *B.* 27, 3101). — Rhombische Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

o-Oxyhippuraldehyd $C_9H_9NO_3 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.COH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2stündigem Stehen von (1 Thl.) o-Oxybenzoylaminoacetal, gelöst in (6 Thln.) stark gekühlter HCl (spec. Gew. = 1,19) (HELLER, *B.* 27, 3102). — Syrup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_9NO_3.HCl$. Tafeln. Schmilzt gegen 150° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salicylsäureanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *D.* Man erwärmt 50 Thle. Salicylsäure mit 34 Thln. Anilin und giebt allmählich 20 g PCl_3 hinzu. Entweicht keine Salzsäure mehr, so wäscht man das Produkt mit heifsem Wasser, löst es in wenig verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (WANSTRAT, *B.* 6, 336; KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 442). — Kleine Prismen (aus schwachem Alkohol) oder Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Destillirt fast unzersetzt (LIMPRICHT, *B.* 22, 2907). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in CS_2, sehr schwer in heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird beim Kochen mit verdünnten Alkalien sehr langsam in Anilin und Salicylsäure gespalten. Liefert

beim Nitriren, hauptsächlich Nitrosalicylanilid. — $K.C_{13}H_{10}NO_2 + 2^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus dieser Lösung, auf Zusatz von Aether, in Prismen (KUPFERBERG). — $Tl.C_{13}H_{10}NO_2$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Salicylsäurenitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitranilid. *B.* Aus Salicylsäure, o-Nitranilin und PCl_3 (MENSCHING, *A.* 210, 345). — Tafeln. Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und Natronlauge. Giebt, mit Eisenchlorid, eine braune Färbung. Geht, durch Reduktion, in eine Anhydrobase $C_{13}H_{10}N_2O$ über.

b. m-Nitranilid. *B.* Aus Salicylsäure, m-Nitranilin und PCl_3 (WANSTRAT). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Salicyl-m-Phenylendiamin $C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$ reducirt.

c. p-Nitranilid. *B.* Aus p-Nitranilin, Salicylsäure und PCl_3 (BELL, *J.* 1875, 747). — Braune Tafeln. Schmelzp.: 229—230°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Salicyl-p-Phenylendiamin $C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$ reducirt.

Salicylsäure-p-Toluid $C_{14}H_{13}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156° (WANSTRAT).

Benzylamid $C_{14}H_{13}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzoat $C_{21}H_{17}NO_3$ (s. u.) und Natriumäthylat (BECKMANN, *B.* 26, 2627). — Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 134°.

Salicylthiocarbimid $C_8H_5NSO_2 = C_7H_5O_2.N.CS$. *B.* Beim Behandeln von Rhodanblei mit Salicylchlorid $OH.C_6H_4.COCl$ (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 304). — Brauner Syrup. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in COS und Salicylamid. Verbindet sich mit Ammoniak und Anilin.

Salicylthioharnstoff $C_8H_8N_2SO_2 = C_7H_5O_2.HN.CS.NH_2$. *B.* Aus Salicylthiocarbimid und wässerigem Ammoniak (MIQUEL). — Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 182°. Wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in 15 Thln. kochendem Alkohol.

Phenylsalicylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Salicylthiocarbimid und Anilin (MIQUEL). — Schmelzp.: 191—192°. Ganz unlöslich in Wasser.

Essigsalicylsäurebenzylamid $C_{16}H_{15}NO_3 = CH_3.CO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g Salicylaldoxim-N-Benzyläther mit 1 g Essigsäureanhydrid (oder Acetylchlorid) auf 170° (BECKMANN, *B.* 26, 2628). — Nädelchen (aus Benzol + Aether). Schmelzpunkt: 102°.

Benzoësalicylamid $C_{14}H_{11}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylamid mit Benzoylchlorid auf 180°, oder durch Schmelzen von Salicylamid mit Benzamid (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 502). — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Wenig löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, fast gar nicht in Aether. Wird durch Alkalien und Erden sehr leicht in Benzoësäure und Salicylamid zerlegt (LIMPRICHT, *A.* 99, 249).

Benzoësalicylbenzylamid $C_{21}H_{17}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von (1 Mol.) Salicylaldoxim-N-Benzyläther mit 4 Mol. Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2627). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 114°.

Gaultheriaöl und Benzamid. **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_4O$. *B.* Entsteht, neben viel Phenylbenzoat, bei 24—30stündigem Erhitzen von Benzamid mit Gaultheriaöl (GUARESCHI, *A.* 171, 143). Das Produkt wird nacheinander mit heifsem Wasser, verdünnter Kalilauge und Alkohol gewaschen. — Kleine, gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 254—256° (kor.) Aeufserst wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, reichlich in heifsem Chloroform, unlöslich in koncentrirter Salzsäure und in wässeriger Kalilauge. Zerfällt, beim Schmelzen mit Alkali, in NH_3, Benzoësäure und Salicylsäure. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Benzamid mit Salicylsäureäthylester, aber nicht aus Benzamid und Salicylamid.

Cuminsalicylamid $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Salicylamid und Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$ (GERHARDT, CHIOZZA). — Schmelzp.: 200°.

Saliceïn des Dimethylanilins $C_{30}H_{30}N_2O_4$ (oder $C_{30}H_{28}N_2O_4$?). *B.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Salicylchlorid, unter Zusatz einer sehr kleinen Menge Zinkstaub (O. FISCHER, *B.* 10, 954). $2C_7H_5O_2Cl + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{30}H_{30}N_2O_4 + 2HCl$. Das Rohprodukt wird mit Wasser ausgekocht, dann in einem Gemisch von Alkohol und koncentrirter Salzsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag (salz-

saures Saliceïn) wird in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. — $C_{30}H_{30}N_2O_4.HCl + 2H_2O$. Dunkelgrüne Flocken. Fast unlöslich in Wasser und Aether, löslich mit blaugrauer Farbe in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blaugrauer Farbe. Färbt Seide sehr schön grün. Zerfällt, beim Schmelzen mit Aetzkali, glatt in Salicylsäure und Dimethylanilin. — $(C_{30}H_{30}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Blaugrüner Niederschlag. — $C_{30}H_{30}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Dunkelgelbgrüner Niederschlag. — Acetat $C_{30}H_{30}N_2O_4.C_2H_4O_2$. *D.* Das salzsaure Salz wird in sehr verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung sofort mit Essigsäure gefällt. — Hellblaugrüne Flocken. Krystallisirt (aus $CHCl_3$) in kleinen Nadeln, die an der Luft rasch verharzen.

Salicylursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Salicylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn zum Theil als Salicylursäure über (BERTAGNINI, *A.* 97, 249). — *D.* Der Harn wird auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und erhitzt den Rückstand im Luftstrome auf 140—150°, um beigemengte Salicylsäure zu verflüchtigen. — Dünne Nadeln. Schmilzt bei 160° und zersetzt sich von 170° an, unter Verflüchtigung von Salicylsäure. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Aether, leicht in Alkohol. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Barytwasser, wird aber bei mehrstündigem Erhitzen mit starker Salzsäure in Glycin und Salicylsäure zerlegt. — Das Baryumsalz bildet wasserhaltige Prismen; es löst sich schwer in kaltem Wasser.

Salicylsäurenitril $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *B.* Aus Salicylaldoxim $OH.C_6H_4.CH:N.OH$ und Essigsäureanhydrid; bei der Destillation von Thiosalicylamid $OH.C_6H_4.CS.NH_2$ (TIEMANN, *B.* 20, 3083; SPILKER, *B.* 22, 2771). Aus o-Aminophenol durch Austauch von NH_2 gegen CN (V. MEYER, *B.* 20, 3389). — *D.* Man kocht 5 g Salicylaldoxim 2—3 Stunden lang mit 15 ccm Essigsäureanhydrid, giefst in das 5fache Vol. Wasser und löst das gefällte und abgehobene Oel in warmer Kalilauge (von 10 %). Man säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus (BONE, *B.* 26, 1254). — Schmelzp.: 98°. Destillirt, im Vakuum, fast unzersetzt. Kaum flüchtig mit Wnsserdämpfen. Schwer löslich in Ligroïn. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Verbindet sich mit Hydroxylamin.

Methyläther $C_8H_7NO = CN.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus dem Diazoderivat des o-Anisidins $NH_2.C_6H_4.OCH_3$ mit KCN und $CuSO_4$ (AHRENS, *B.* 20, 2955). — Oel. Siedep.: 265 bis 266° (AHRENS); 255—256° (MILLER, *B.* 22, 2800).

Aethyläther $C_9H_9NO = CN.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus o-Aminophenoläthyläther u. s. w. (PINNER, *B.* 23, 2952). Beim Kochen von o-Aethoxylbenzaldoxim $C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.OH$ mit (4 Mol.) Essigsäureanhydrid (LÖW, *M.* 12, 399). — Oel. Siedep.: 258°.

Essigsäuresalicylnitril $C_9H_7NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CN$. *B.* Aus Salicylaldoxim und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (LACH, *B.* 17, 1572). — Flüssig. Siedep.: 252—254°.

Benzoësalicylnitril $C_{14}H_9NO_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoësalicylamid auf 250° (LIMPRICHT, *A.* 99, 250) oder von Polysalicylnitril mit Benzoylchlorid (HENRY, *B.* 2, 491). Beim Kochen von Salicylaldoxim oder einem der Benzoylsalicylaldoxime mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2623). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 148—149° (H.), 105° (B.). Löslich in 1100 Thln. Wasser, schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Salicylsäurenitril (o-Cyanphenol) $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$ (?). *B.* Aus Salicylamid und P_2O_5 (GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). — Schmelz-p.: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zerfällt, durch kochende alkoholische Kalilauge, in NH_3 und Salicylsäure.

Polynitril $(C_7H_5NO)_x$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylamid auf 270° (LIMPRICHT, *A.* 98, 261). — Hellgelbe Nadeln (aus siedendem Nitrobenzol). Schmelzp.: 296—299° (MILLER, *B.* 22, 2798; vgl. GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). Sublimirbar. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, etwas löslich in CS_2; löslich in 200 Thln. kochendem Terpentinöl. Sehr beständig. Zersetzt sich nicht bei 350°. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird nur durch schmelzendes Kali in NH_3 und Salicylsäure zerlegt. Koncentrirte Salzsäure spaltet bei 200° in Phenol, CO_2 und NH_3. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_3, o-Chlorbenzonitril (HENRY, *B.* 2, 492).

Salicylhydroxamsäure $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_4.CO.NH.OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in überschüssiger verdünnter Natronlauge mit (weniger als 1 Mol.) Salicylsäuremethylester (JEANRENAUD, *B.* 22, 1237). Man fällt, nach einigen Stunden, mit Salzsäure. — Nadeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Eisenchlorid bewirkt einen röth-

lichen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rothvioletter Farbe löst. — $Pb(C_7H_6NO_3)_2 + 4H_2O$. Niederschlag.

Salicenylamidoxim $C_7H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.C(N.OH).NH_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Salicylthioamid mit Hydroxylaminlösung (SPILKER, *B.* 22, 2774). — Dicke Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_8N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.C_7H_7N_2O_2$. Krystallinisches Pulver. — $Na_2.C_7H_6N_2O_2$. Krystallinisches Pulver. — $Cu(C_7H_7N_2O_2)_2$. Niederschlag.

Methylsalicenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OH).NH_2$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen auf 90° einer Lösung von (30 Thln.) Methyläthersalicylsäurenitril, (22 Thln.) salzsaurem Hydroxylamin und (16 Thln.) krystallisirter Soda in verd. Alkohol (MILLER, *B.* 22, 2801). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Salicenylamidoxim-Monoäthyläther $C_9H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).NH_2$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, bei zweistündigem Erwärmen am Kühler von (1 Mol.) Salicenylamidoxim mit (1 Mol.) Natriumäthylat, (etwas mehr als 1 Mol.) C_2H_5J und absol. Alkohol (SPILKER, *B.* 22, 2785). Man verdunstet den Alkohol, löst den Rückstand in Aether und schüttelt mit sehr verd. Natronlauge, wobei nur der Monoäthyläther in Lösung geht. Die alkalische Lösung neutralisirt man genau und treibt einen Dampfstrom hindurch. — Erstarrt nicht bei —10°. Siedep.: 278°; 220° bei ca. 150 mm. Mischbar mit absol. Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Die Lösung in verd. Alkohol wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Liefert, mit $NaNO_2$ und HCl, Salicenyläthoximchlorid.

Salicenyläthoximchlorid $C_9H_{10}ClNO_2 = OH.C_6H_4.C(N.OC_2H_5)Cl$. *B.* Aus (1 Mol.) Salicenylamidoximäthyläther mit (2 Mol.) Salzsäure und (1 Mol.) $NaNO_2$ (SPILKER, *B.* 22, 2787). Man schüttelt mit Aether und destillirt das in den Aether übergegangene Oel im Dampfstrom. — Oel. Siedep.: 233—234°; 178° bei 20 mm. Mischt sich mit Alkohol u. s. w. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

Salicylamidoximdiäthyläther $C_{11}H_{16}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).NH_2$. *B.* S. den Monoäthyläther (SPILKER, *B.* 22, 2786). — Oel. Siedep.: 195° bei 180 mm. Mischbar in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

Acetylsalicenylamidoxim $C_9H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.C(N.O.C_2H_3O).NH_2$. Bei allmählichem Versetzen von Salicenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (SPILKER, *B.* 22, 2780). — Atlasglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, schwer in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol.

Salicenylazoximäthenyl $C_9H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.C{\langle}{}^{N.O}_{N}{\rangle}C.CH_3$. Beim Erhitzen von Acetylsalicenylamidoxim auf 125°, oder besser, bei zweistündigem Kochen von (1 Thl.) Salicenylamidoxim mit (3 Thln.) Essigsäureanhydrid (SPILKER, *B.* 22, 2781). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Alkalien.

Acetylsalicenylazoximäthenyl $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.C_6H_4.C{\langle}{}^{NO}_{N}{\rangle}C.CH_3$. *B.* Aus Salicenylamidoxim oder Salicenylazoximäthenyl mit Natriumäthylat und Acetylchlorid (SPILKER, *B.* 22, 2784). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 74°. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Salicenylamidoximkohlensäure-Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_4 = OH.C_6H_4.C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus (2 Mol.) Salicenylamidoxim mit (1 Mol.) Chlorameisensäureäthylester, in der Kälte, beide gelöst in $CHCl_3$ (MILLER, *B.* 22, 2799). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96°.

Salicenyluramidoxim $C_8H_9N_3O_3 = OH.C_6H_4.C(N.OH).NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Salicenylamidoximhydrochlorid und KCON (SPILKER, *B.* 22, 2789). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 148°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Säuren und Alkalien, schwerer in Aether und $CHCl_3$. Wird durch $FeCl_3$ rothviolett bis braunroth gefärbt.

Salicenylphenyluramidoxim $C_{14}H_{13}N_3O_3 = OH.C_6H_4.C(N.OH).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Salicenylamidoxim mit Phenylcarbonimid (SPILKER, *B.* 22, 2788). — Atlasglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung, bei 119°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien, schwerer in Säuren.

Salicenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_4$ = OH . C_6H_4 . C<N.O/N>C.CH_2.CH_2.CO_2H. *B.* Beim Zusammenschmelzen gleicher Mol. Salicenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (MILLER, *B.* 22, 2800). — Krystalle aus Benzol und Ligroïn. Schmelzpunkt.: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwerer in Benzol.

Benzoylsalicenylamidoxim $C_{14}H_{12}N_2O_3$ = OH.C_6H_4.C(N.OC_7H_5O).NH_2. Nadeln. Schmelzp.: 173° (SPILKER, *B.* 22, 2779). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Salicenylazoximbenzenyl $C_{14}H_{10}N_2O_2$ = OH.C_6H_4.C<N.O/N>C.C_6H_5. *B.* Bei anhaltendem Einleiten eines Dampfstromes in Chlorcalciumlösung (von 20 %), in der Benzoylsalicenylamidoxim vertheilt ist (SPILKER, *B.* 22, 2780). Durch Erhitzen von Benzoylsalicenylamidoxim auf 180° (SPILKER). Durch Oxydation von Benzenylhydrazoximsaliciden $C_{14}H_{12}N_2O_2$ mit $KMnO_4$ in verd. essigsaurer Lösung (ZIMMER, *B.* 22, 3147). — Krystalle. Schmelzp.: 128°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkalien und Soda. Die Lösung in verd. Alkohol wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt.

Methylsalicenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O_2$ = CH_3O.C_6H_4.C<N.O/N>C.C_6H_5. *B.* Beim Erhitzen von Methylsalicenylamidoxim mit Benzoylchlorid (MILLER, *B.* 22, 2801). — Schmelzp.: 117°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Dibenzoylsalicenylamidoxim $C_{21}H_{16}N_2O_4$ = C_7H_5O.OC_6H_4.C(N.OC_7H_5O).NH_2. *B.* Bei tropfenweisem Versetzen einer Lösung von (46 g) Natrium in absol. Alkohol und (152 g) Salicenylamidoxim in absol. Alkohol mit (280 g) Benzoylchlorid, gelöst in (3 Vol.) Aether (SPIKER, *B.* 22, 2782). — Krystallinisch. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Alkalien bewirken Spaltung in Benzoësäure und Benzoylsalicenylamidoxim.

Benzoylsalicenylazoximbenzenyl $C_{21}H_{14}N_2O_3$ = $C_7H_5O_2$.C_6H_4.C<N.O/N>C.C_6H_5. *B.* Aus Dibenzoylsalicenylamidoxim, beim Erhitzen auf 150° oder durch Kochen mit Wasser (SPILKER, *B.* 22, 2783). Aus Salicenylazoximbenzenyl mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid (Sp.). — Nadeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. Wird durch Alkalien, in der Wärme, in Benzoësäure und Salicenylazoximbenzenyl gespalten.

Substitutionsprodukte der Salicylsäure.

Chlorsalicylsäure $C_7H_5ClO_3$ = OH.C_6H_3Cl.CO_2H. a. ***3-Chlorsalicylsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem o-Chlorphenolnatrium C_6H_4ClO.Na mit CO_2 auf 140 bis 150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 22). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Sublimirt unter schwacher Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. 1000 Thle. Wasser lösen bei 3,5° 0,8 Thle. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — Ba($C_7H_4ClO_3$)$_2$ + 3H_2O. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

Methylester $C_8H_7ClO_3$ = $C_7H_4ClO_3$.CH_3. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. (VARNHOLT). Destillirt nicht unzersetzt bei 259—260°.

b. ***4-Chlorsalicylsäure.*** *B.* Durch Erhitzen von wasserfreiem m-Chlorphenolnatrium mit CO_2 auf 140—150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 27). Aus 4-Chlor-2-Nitrobenzoësäure durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen OH (VARNHOLT). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 207°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

c. ***5-Chlorsalicylsäure.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Salicylsäure (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 174). Aus 5-Chlor-2-Aminobenzoësäure mit salpetriger Säure (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). Aus 5-Aminosalicylsäure durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor (SCHMITT, *J.* 1864, 385; BEILSTEIN, *B.* 8, 816). Beim Erwärmen von p-Chlorphenol mit Aetzkali, CCl_4 und Alkohol auf 140° (HASSE, *B.* 16, 2190). Aus wasserfreiem p-Chlorphenolnatrium C_6H_4ClO.Na und CO_2 bei 140—150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 19). — Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 167,5° (BEILSTEIN; HASSE); 172° (HÜBNER, BRENKEN; SMITH, *B.* 11, 1227) Löslich in 1100 Thln. Wasser von 20° und in 80 Thln. Wasser von 100° (HASSE). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Giebt mit PCl_5 das Chlorid OH.C_6H_3Cl.COCl (BEILSTEIN).

Salze: SMITH. — $Li.C_7H_4ClO_3 + 2H_2O$. — Na.Ā (SM.). Kleine Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (VARNHOLT). — K.Ā. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen (BEILSTEIN). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BEILSTEIN; HÜBNER, BRENKEN; HASSE). — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallpulver, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem (H., Br.). — $Cu.\bar{A}_2$. Graugrüner, amorpher Niederschlag (H., Br.). — Ag.Ā. Niederschlag. Schwärzt sich am Licht.

Methylester $C_8H_7ClO_3 = C_7H_4ClO_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 48° (SMITH). Siedet unter Zersetzung bei 249° VARNHOLT). Ziemlich löslich in Alkohol.

Aethylester $C_9H_9ClO_3 = C_7H_4ClO_3.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 110° (SM.).

Acetchlorsalicylanhydrid $C_9H_7ClO_4 = OH.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 149° (SMITH). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Amid $C_7H_6ClNO_2 = OH.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 222—223° (SMITH). Leicht löslich in Alkohol.

3,5-Dichlorsalicylsäure $C_7H_4Cl_2O_3 = OH.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von (1 Mol.) Salicylsäure mit (3—4 Mol.) $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 429). Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in eine essigsaure Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure (SMITH, *B.* 11, 1225). Zur Entfernung beigemengter Monochlorsalicylsäure stellt man das Baryumsalz dar. — Kleine Säulen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 214°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser (Unterschied von Monochlorsalicylsäure); leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt, mit Eisenchlorid, eine dunkelrothe Färbung. Beim Erhitzen mit CaO entsteht 2,4-Dichlorphenol (HECHT, *Am.* 12, 505; ZINCKE, *A.* 261, 253). Liefert, mit NHO_3, stets 4,6-Dichlor-2-Nitrophenol (SMITH, KNERR, *Am.* 8, 98).

Salze und Derivate: SMITH, *B.* 11, 1226. — $Na.C_7H_3Cl_2O_3$. — K.Ā. — $Mg.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (HECHT, *Am.* 12, 505). Lange Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlösliches Pulver.

Methylester $C_8H_6Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 142° (SMITH). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_2.CO_2.CH_3$. Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 57° (ZINCKE, *A.* 261, 253).

Aethylester $C_9H_8Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 47° (SM.).

Isobutylester $C_{11}H_{12}Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 188° (SM.).

Amid $C_7H_5Cl_2NO_2 = C_7H_3Cl_2O_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 209° (SM.). Leicht löslich in Alkohol.

Bromsalicylsäure $C_7H_5BrO_3 = OH.C_6H_3Br.CO_2H$ (HÜBNER, HEINZERLING, *Z.* 1871, 709). a. ***3-Bromsalicylsäure.*** *B.* Durch Behandeln von 2-Amido-3-Brombenzoësäure mit salpetriger Säure. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 219—220°. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothblaue Färbung. — $Pb(C_7H_4BrO_3)_2$. Niederschlag.

Durch Behandeln der 3-Brom-5-Aminosalicylsäure mit Alkohol und salpetriger Säure erhielten LELLMANN, GROTHMANN (*B.* 17, 2725) eine Bromsalicylsäure, die in Nadeln krystallisirte, bei 184° schmolz, sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol löste. Dieselbe zerfiel, beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, in CO_2 und 2-Bromphenol. — $Ca(C_7H_4BrO_3)_2 + 12H_2O$. Warzen; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4BrO_3)_2 + 3H_2O$. Röthliche Prismen. — $Pb.C_7H_3BrO_3$. Niederschlag, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker.

b. ***5-Bromsalicylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit PBr_5 (HENRY, *B.* 2, 275). Beim Eintragen von Salicylsäure in eine kalte Schwefelkohlenstofflösung von Brom (HÜBNER, HEINZERLING) [man verdunstet den Schwefelkohlenstoff und kocht den Rückstand mit H_2O aus, um freie Salicylsäure zu entfernen (HAND, *A.* 234, 133)]. Aus 2-Amino-5-Brombenzoësäure und salpetriger Säure (H., H.). — Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (H., H.). — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag. — $Pb.C_7H_3BrO_3$. Nadeln (H., H.). — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag. — Ag.Ā. Farbloser Niederschlag. — Bromsalicylsaures Anilin $C_6H_7N.C_7H_5BrO_3$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134° DIERBACH, *A.* 273, 122).

Methylester $C_8H_7BrO_3 = C_7H_4BrO_3.CH_3$. *B.* Entsteht bei der Einwirkung von PBr_3 auf Gaultheriaöl (HENRY) oder besser beim Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine eiskalte Lösung von Gaultheriaöl in dem gleichen Volumen CS_2 (PERATONER, *G.* 26, 405). Man lässt 2—3 Stunden lang stehen, destillirt dann den CS_2 ab, wäscht

den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Holzgeist um. — Prismatische Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 61°; Siedep.: 264—266° (P.). Wenig löslich in kaltem Holzgeist.

Aethylester $C_9H_9BrO_3 = C_7H_4BrO_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 49—50° (Freer, *J. pr.* [2] 47, 242).

Phenylester (**Bromsalol**) $C_{13}H_9BrO_3 = C_6H_3Br(OH).CO_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 112° (Dierbach, *A.* 273, 123).

Amid $OH.C_6H_3Br.CO.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 232° (Kauschke).

Anilid $C_{13}H_{10}BrNO_2 = C_6H_3Br(OH).CO.NH.C_6H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (Dierbach).

Methyläthersäure $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Man stellt aus Bromsalicylsäuremethylester, KOH, Holzgeist und CH_3J bei 120° den Dimethylester dar, zerlegt diesen, ohne weitere Reinigung durch Erhitzen mit Kalilauge (von 30%), im Rohr, verdunstet die alkalische Lösung zur Trockne und digerirt den Rückstand mit Kalilauge (von 50%), wodurch das Salz $CH_3O.C_6H_3Br.CO_2K$ gefällt wird, das man absaugt, mit Kalilauge von 50% wäscht und dann durch HCl zerlegt (Peratoner, *G.* 16, 409). — Sehr lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 119°. Wenig löslich in kaltem Wasser, die Lösung wird nicht gefärbt durch Eisenchlorid. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Flache, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr feine, lange, seideglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Nädelchen.

Methylester $C_9H_9BrO_3 = C_8H_6BrO_3.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 39—40°; siedet unzersetzt bei 295—296° (Peratoner). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethyläthersäure $C_9H_9BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 130 bis 131° (Peratoner, *G.* 16, 412). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr feine Nadeln.

Methylester $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CO_2.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 49°; siedet unzersetzt bei 300—302° (P.).

Propyläthersäure $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_3H_7O.C_6H_3Br.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 62—63° (Peratoner, *G.* 16, 414).

Methylester $C_{11}H_{13}BrO_3 = C_3H_7O.C_6H_3Br.CO_2.CH_3$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 1—2°. Siedep.: 321—324° (i. D.) bei 741 mm (von 0°).

Isopropyläthersäure $(CH_3)_2CH.O.C_6H_3BrO.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 101—102° (P.).

Methylester $C_{10}H_{10}BrO_3.CH_3$. Siedep.: 303—305° (P.).

Dibromsalicylsäure $C_7H_4Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (vgl. Cahours, *A.* 52, 328).

a. ***3,5-Dibromsalicylsäure.*** *B.* Beim Bromiren von Salicylsäure (Rollwage, *B.* 10, 1707). Durch Austausch der Nitrogruppe in der 3-Brom-5-Nitrosalicylsäure gegen Brom (Lellmann, Grothmann, *B.* 17, 2728). — *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Salicylsäure mit einer Lösung von (5 Atomen) Brom in Eisessig (L., G.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 223° (L., G.); 218—219° (Peratoner, *G.* 16, 416). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (von 25%) auf 230°, unter Bildung von 2,4-Dibromphenol, wenig o-Bromphenol und 2,4,6-Tribromphenol (Peratoner, *B.* 16, 401).

Salze: Lellmann, Grothmann. — $Ba(C_7H_3Br_2O_3)_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. — $Pb.C_7H_2Br_2O_3$. Unlöslicher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker.

Methylester $C_8H_6Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 148—149° (Peratoner, *G.* 16, 416). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Aethylester $C_9H_8Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2.C_2H_5$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 100—101° (Freer, *J. pr.* [2] 47, 241).

Phenylester $C_{13}H_8Br_2O_3 = C_7H_3Br_2O_3.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine heifse alkoholische Lösung von Salicylsäurephenylester (Eckenroth, Wolf, *B.* 26, 1643). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°.

Naphtylester $C_{17}H_{10}Br_2O_3 = C_7H_3Br_2O_3.C_{10}H_7$. 1. α-Derivat. *D.* Wie der Phenylester (Eckenroth, Wolf). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in Alkohol.

2. β-Derivat. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 191° (E., W.).

Methyläthersäure $C_8H_6Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *B.* Dibromsalicylsäure, KOH, CH_3J u. s. w. (Peratoner, *G.* 16, 416). Entsteht auch, in kleiner Menge, bei län-

gerem Stehen von Bromisopropylphenolmethyläther $C_3H_7.C_6H_3Br.OCH_3$, Dibromisopropylphenolmethyläther $C_3H_7.C_6H_2Br_2.O.CH_3$ oder von Methyläther-5-Bromsalicylsäure $CH_3O.C_6H_3Br.CO_2H$ mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (P., *G.* 16, 421). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 193—194° (PERATONER, *G.* 16, 417). Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln. Reichlich löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_9H_8Br_2O_3 = C_8H_5Br_2O_3.CH_3$. Lange, sehr leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 53° (P.).

Aethyläthersäure $C_9H_8Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2.CO_2H$. Kleine Nadeln (aus Alkohol von 50 %). Schmelzp.: 155—156° (PERATONER, *G.* 16, 419). Wenig löslich in heifsem Wasser.

Methylester $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = C_9H_7Br_2O_3.CH_3$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 43—44° (P.). Sehr leicht löslich.

Dibromsalicylamid $C_7H_5Br_2NO_2 = OH.C_6H_2Br_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Versetzen von Salicylamid mit Bromwasser (SPILKER, *B.* 22, 2769). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 183° (SP.); schmilzt bei 170° (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] 51, 211). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ röthlich-violett gefärbt.

Dibromsalicenylamidoxim $C_7H_6Br_2N_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.C(N.OH).NH_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Dibromsalicylthioamid mit Hydroxylaminlösung (SPILKER, *B.* 22, 2777). — Atlasglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol). — $Cu(C_7H_5Br_2N_2O_2)_2$. Grünlicher Niederschlag.

b. ***Säure aus 3,4-Dibrombenzoësäure.*** *B.* Die 3,4-Dibrombenzoësäure wird nitrirt und in der entstandenen Dibromnitrobenzoësäure die Nitrogruppe gegen OH ausgetauscht (SMITH, *B.* 10, 1706). — Nadeln. Schmelzp.: 218°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

c. ***Säure aus 6-Nitro-3-Brombenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben Dibrombenzoësäure und Tribrombenzoësäure, wenn in der 6-Nitro-3-Brombenzoësäure die Nitrogruppe gegen Brom ausgetauscht wird (HÜBNER, *B.* 10, 1706). — Nadeln. Schmelzp.: 221°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Tribromsalicylsäure $C_7H_3Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.CO_2H$. *B.* Siehe den Phenylester (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] 51, 212). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — Das Natriumsalz ist schwer löslich in Wasser.

Phenylester $C_{13}H_7Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.CO_2.C_6H_5$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 120° von 1 Mol. Salol mit 3,5 Mol. Brom und etwas Jod (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] 51, 212). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Bromphenylester $C_{13}H_6Br_4O_3 = OH.C_6HBr_3.CO_2.C_6H_4Br$. *B.* Aus Salol, überschüssigem Brom und etwas Jod bei 120° (KAUSCHKE). — Nadeln. Schmelzp.: 164°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in $CHCl_3$.

Amid $CH.O_6HBr_3.CO.NH_2$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 97° (KAUSCHKE).

Jodsalicylsäure $C_7H_5JO_3 = OH.C_6H_3J.CO_2H$. a. ***3-Jodsalicylsäure.*** *B.* Entsteht, neben 5-Jodsalicylsäure, beim Kochen von Salicylsäure mit Alkohol und Jod (A. MILLER, *A.* 220, 125). Wird von der 5-Jodsalicylsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt, in welchem jene Säure schwerer löslich ist. — Nadeln (bei langsamem Krystallisiren aus Wasser). Schmelzp.: 198°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Brenzkatechin-o-Carbonsäure $C_7H_6O_4$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 8° in 190 Thln. Wasser.

b. ***5-Jodsalicylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge (LAUTEMANN, *A.* 120, 302; vgl. LIECHTI, *A. Spl.* 7, 136; DEMOLE, *B.* 7, 1437). Aus 5-Nitrosalicylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Jod (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 368; HÜBNER, *B.* 12, 1347). Beim Erwärmen von trockenem Silbersalicylat mit Jod (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 458). — Nadeln. Schmelzp.: 196° (G.); 193,5° (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 749); 197° (A. MILLER, *A.* 220, 123). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei raschem Erhitzen, in CO_2 und Jodphenol. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 2,5-Dioxybenzoësäure $C_7H_6O_4$.

Salze: HÜBNER; vgl. LIECHTI. — $Na.C_7H_4JO_3 + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sehr lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich

bei 8° in 120—125 Thln. Wasser (A. MILLER). — Pb.$\bar{A}_2$. Niederschlag; unlöslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Gelblicher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_9JO_3 = C_7H_4JO_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 70—71°. Nicht destillirbar (SCHMITT, *J.* 1864, 385).

3,5-Dijodsalicylsäure $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge (LAUTEMANN, *A.* 120, 304) oder mit Jod und Jodsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 141; DEMOLE, *B.* 7, 1439). Beim Erwärmen von trockenem Silbersalicylat mit Jod (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 459). — *D.* Man löst Salicylsäure in Alkohol (von 90%) und trägt allmählich (4 Atome) Jod und Quecksilberoxyd ein (WESELSKY, *A.* 174, 103). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220—230° (D.). Löslich in 1428 Thln. Wasser bei 15° und in 656 Thln. kochendem Wasser (LIECHTI). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Salze sind meist schwer löslich; das Natriumsalz ist in Wasser viel weniger löslich als monojodsalicylsaures Natrium (Trennung der Dijodsalicylsäure von der Monojodsalicylsäure). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxysalicylsäure und Protokatechusäure.

Salze: LIECHTI. — $NH_4.C_7H_3J_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 316 Thln. Wasser von 20°. — Na.$\bar{A}$ + $2\frac{1}{2}H_2O$. Lange, platte Nadeln. Löslich in 49,6 Thln. Wasser bei 20°. — K.$\bar{A}$ + $\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 180,7 Thln. Wasser von 20°. — Ca.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Nadeln. Löslich in 1160 Thln. Wasser von 18°. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln. Löslich in 1350 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.C_7H_2J_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Tafeln. Aeufserst wenig löslich in Wasser.

Trijodsalicylsäure $C_7H_3J_3O_3 = OH.C_6HJ_3.CO_2H$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Mono- und Dijodsalicylsäure, beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge. Bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Salicylsäure entsteht keine Trijodsalicylsäure (WESELSKY, *A.* 174, 104). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 157°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien in CO_2 und Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$ zerlegt. — Das Natriumsalz ist viel schwerer löslich als das Natriumsalz der Mono- oder Dijodsalicylsäure.

Chlorjodsalicylsäure $C_7H_4ClJO_3 = OH.C_6H_2ClJ.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 5-Chlorsalicylsäure mit Jod und HgO (SMITH, KNERR, *Am.* 8, 95). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 224°. Schwer löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt.

Salze: SMITH, KNERR. — $Na.C_7H_3ClJO_3 + 2H_2O$. Flache Nadeln. — Mg.$\bar{A}_2$ + $5\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — Ca.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Zn.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Methylester. Flache Nadeln. Schmelzp.: 129—130° (SMITH, KNERR).

Aethylester $C_9H_8ClJO_3 = OH.C_6H_2ClJ.CO_2.C_2H_5$. Tafeln (SM., K.). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Nitrosalicylsäure $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit wenig Salpetersäure entstehen 3- und 5-Nitrosalicylsäure und daneben etwas Dinitrosalicylsäure und Pikrinsäure (HÜBNER, *A.* 195, 6). Aeltere Arbeiten über Nitrosalicylsäure: CHEVREUL, *A. ch.* [1] 72, 131; BUFF, *Berz. Jahresb.* 8, 281; 9, 246; DUMAS, *Berz. Jahresb.* 22, 407; GERHARDT, *A.* 45, 26; MARCHAND, *A.* 48, 333; MAJOR, *J.* 1854, 628; PIRIA, *J.* 1855, 488 und *A.* 97, 254; STRECKER, *A.* 105, 299; WERTHER, *J.* 1859, 309. — PIRIA hat zuerst die 3- und 5-Nitrosalicylsäure erhalten, durch Behandeln von Salicin mit Salpetersäure. CHEVREUL, BUFF, MARCHAND hatten schon früher eine „Nitrosalicylsäure" dargestellt, durch Behandeln von Indigo mit Salpetersäure. Sie hatten vermuthlich wesentlich die 5-Nitrosalicylsäure unter Händen. GERHARDT und nach ihm MARCHAND, CAHOURS behandelten Salicylsäure mit Salpetersäure, ohne aber die Bildung zweier Nitrosäuren zu bemerken. SCHIFF (*A.* 154, 14), sowie SCHIFF und MASINO (*A.* 198, 258) bestätigten die Angaben PIRIA's.

a. ***3-Nitrosalicylsäure*** $C_7H_5NO_5 + H_2O$. *B.* Beim Nitriren von Salicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 31), namentlich mit sehr starker und sehr kalter Salpetersäure (SCHAUMANN, *B.* 12, 1346). Beim Erhitzen von o-Nitrophenol mit CCl_4 und alkoholischer Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* 10, 2187). — *D.* Man giefst rasch 1 l auf 60° erwärmte Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,52) in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch aus 100 g Salicylsäure, 170 g $NaNO_3$ und 150 g H_2O. Ist die Masse noch nicht roth geworden, so giefst man noch 100 g Vitriolöl hinzu. Man filtrirt, nach dem Erkalten, und kocht den Niederschlag mit Wasser, um beigemengtes o-Nitrophenol zu entfernen (DENINGER, *J. pr.* [2] 42, 551; vgl. HÜBNER). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 125°; die wasserfreie

Säure schmilzt bei 144°. 1 Thl. wasserfreier Säure löst sich in 770 Thln. Wasser bei 15,5° (SCHIFF, MASINO, *A.* 198, 265). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Chem.* 3, 260. Giebt mit Eisenchlorid dieselbe blutrothe Färbung wie die 5-Nitrosäure. Beim Austausch der Hydroxylgruppe gegen NH_2 (Einwirkung von NH_3 auf den Diäthyläther) entsteht 3-Nitro-2-Aminobenzoësäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalk, in CO_2 und o-Nitrophenol.

Salze: HÜBNER. — $Na.C_7H_4NO_5$. — $K.C_7H_4NO_5$. — $Mg.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Glänzende gelbe Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4NO_5)_2$ (bei 150°). — $Ba(C_7H_4NO_5)_2$. Goldgelbe Blättchen, schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem (Unterschied vom Baryumsalze der 5-Nitrosäure). — $Ba.C_7H_3NO_5 + 1^1/_2 H_2O$. Blutrothe Nadeln; kaum löslich in kochendem Wasser. — $Pb.C_7H_3NO_5$. Gelber Niederschlag; fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_7H_4NO_5$. Kurze, farblose Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$. *B.* Siehe den Aethylester der 5-Nitrosalicylsäure. — Grofse Tafeln, wenig löslich in kaltem Alkohol (HÜBNER). Schmelzp.: 118° (A. SMITH, KNERR, *Am.* 8, 100; 45° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 434). Schwer löslich in kaltem Aether. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Na$. Gelbrothe Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Ag$. Orangerother Niederschlag.

Phenylester $C_{13}H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101° (KNEBEL, *J. pr.* [2] 43, 381).

Aethyläthernitrosalicylsäure $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Aethylesters $C_{11}H_{13}NO_5$ (s. u.) mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 435). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96—97°.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Dickflüssiges Oel (H.). Siedet gegen 175° bei 40 mm (Z.).

Acetylnitrosalol $C_{15}H_{11}NO_6 = C_2H_3O_2.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 95° (KNEBEL, *J. pr.* [2] 43, 382).

Nitrosalicylsäureamid $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100°. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (HÜBNER). Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. — $Ca(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. — $C_7H_5N_2O_4.Pb(OH) + 2H_2O$. Tiefgelber Niederschlag.

b. ***5-Nitrosalicylsäure.*** *B.* Beim Nitriren von Salicylsäure (HÜBNER; SCHIFF, MASINO, *A.* 198, 258). Beim Erhitzen von p-Nitrophenol mit CCl_4 und alkoholischer Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* 10, 2188). Beim Kochen von 5-Nitro-2-Aminobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 1730). — *D.* Man löst 100 Thle. Salicylsäure in 800 Thln. Eisessig und setzt zur kalten Lösung allmählich 50 Thle. möglichst farblose Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Die Mischung wird mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt, stark abgekühlt und nach 2—4 Stunden abfiltrirt. Der Niederschlag, zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, liefert reine 5-Nitrosäure. Die Mutterlaugen werden mit der gerade nöthigen Menge Baryumcarbonat gekocht und das zunächst sich abscheidende Salz der 3-Nitrosalicylsäure durch Umkrystallisiren gereinigt. — Man giefst langsam 1,2 l Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,52) in ein Gemisch aus 100 g Salicylsäure, 130 g $NaNO_2$ und 150 g H_2O. Nach 4 Stunden erwärmt man auf 50°, lässt einige Stunden stehen, erhitzt dann und filtrirt (DENINGER, *J pr.* [2] 42, 550). — Leitet man die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen von Bleinitrat entwickeln, in eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure in Eisessig, so bildet sich fast ausschliefslich 5-Nitrosäure (HÜBNER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 228° (HÜBNER). 1 Thl. löst sich in 1475 Thln. Wasser bei 15,5° (SCHIFF), viel leichter in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0,176 Thle. Säure (HASSE). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 260. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Geht, beim Kochen mit Salpetersäure, in Pikrinsäure über. Beim Erhitzen des Diäthyläthers $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)CO_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak auf 130° entsteht das Amid der 5-Nitro-2-Aminobenzoësäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalk, in CO_2 und p-Nitrophenol.

Salze und Derivate: HÜBNER, *A.* 195, 11. — $NH_4.C_7H_4NO_5$. — $K.C_7H_4NO_5$ (bei 140°). — $Mg.C_7H_3NO_5 + 4H_2O$. Citronengelbe Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Ca(C_7H_4NO_5)_2 + 6H_2O$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4NO_5)_2 + 5^1/_2 H_2O$. — $Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 4H_2O$. Kleine gelbe Nadelbüschel (HÜBNER, *A.* 210, 344; GRIESS). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Citronengelbe, platte Krystallblätter. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Zn(C_7H_4NO_5)_2 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $Bi(C_7H_4NO_5)_3 + 2H_2O$. Nadeln (CAUSSE, *Bl.* [3] 11, 1186); — $C_7H_3NO_5.Bi(OH) + H_2O$. Citronengelbe Nädelchen

(CAUSSE), — $C_7H_4NO_5.Bi(OH)_2$. Orangerothe, mikroskopische Nadeln (CAUSSE). — Ag. $C_7H_4NO_5$. Kleine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

TASSINARI (*J.* 1855, 487) stellte folgende Salze dar: $Ca.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Citronengelbe Warzen; etwas löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. — $Pb.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Kleine, goldgelbe Krystalle.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$ (HÜBNER). Entsteht auch, neben dem Aethylester der 3-Nitrosalicylsäure, beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung von Salicylsäuremethylester (SMITH, KNERR, *Am.* 8, 99). — Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 469). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Na$. Sehr feine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Phenylester $C_{13}H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäurephenylester, gelöst in Eisessig, und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), in der Kälte (KNEBEL, *J. pr.* [2] 43, 379). Aus 5-Nitrosalicylsäure mit Phenol und $POCl_3$ (KNEBEL). — Nadeln. Schmelzpunkt: 150—151°.

Naphtylester $C_{17}H_{11}NO_5 = C_7H_4NO_5.C_{10}H_7$. 1. α-Derivat. *B.* Durch Eintröpfeln von 5 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) in eine eiskalte Eisessiglösung von 10 g Salicylsäure-α-Naphtylester (ECKENROTH, WOLF, *B.* 26, 1464). — Krystalle.

2. β-Derivat. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (E., W.).

Methyläthernitrosalicylsäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Methyläthersalicylsäure in rauchende Salpetersäure (KRAUT, *A.* 150, 6; SALKOWSKI, *A.* 173, 41). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Röthet nicht Eisenchlorid.

Aethyläthernitrosalicylsäure $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Aethyläthersalicylaldehyd $C_2H_5O.C_6H_4.CHO$ mit koncentrirter Salpetersäure (PERKIN, *A.* 145, 311). Durch Abdampfen von Aethyläthersalicylsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2). Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Nitrosalicylsäuremethylester mit Aethyljodid und Aetzkali (KRAUT, *A.* 150, 4). — Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 161,2° (K.), 163° (P.). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_8NO_5)_2 + 2H_2O$. Kurze Säulen, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (K.). — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *D.* Man fällt eine mit (2 Mol.) Natron versetzte Lösung von Nitrosalicylsäure mit $AgNO_3$ und behandelt den Niederschlag mit Aethyljodid (HÜBNER, *A.* 195, 15). — Nadeln. Schmelzp.: 98° (H.); 68° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 469). Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 140° 5-Nitro-2-Aminobenzoësäureäthylester.

Acetylnitrosalol $C_{15}H_{11}NO_6 = C_2H_3O_2.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitrosalicylsäurephenylester und Essigsäureanhydrid (KNEBEL, *J. pr.* [2] 43, 382). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Nitrosalicylsäureamid $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 140° (HÜBNER, *A.* 195, 15). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blutroth. Zerlegt Carbonate. — $K.C_7H_5N_2O_4 + H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ca(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelbe Blätter, in Wasser sehr leicht löslich. — $Ba(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Durch Nitriren von Salicylanilid (MENSCHING, *A.* 210, 343). — *D.* Man trägt allmählich 5 g Salicylanilid, mit Eisessig zum dicken Brei angerührt, in ein Gemisch von 6 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,44) und 4 g Eisessig bei 8° ein. Die Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag in Natron gelöst und daraus mit HCl gefällt. Man krystallisirt den Niederschlag dreimal aus Alkohol und dann aus Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Steinöl. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Löslich in Alkali mit gelber Farbe.

5-Nitrosalicylsäurenitril $C_7H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Beim Auflösen von Salicylsäurenitril in abgekühlter, konc. HNO_3 (V. MEYER, *B.* 26, 1255). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 190°.

c. ***6-Nitrosalicylsäure.*** **Amid der Methyläthersäure** $C_8H_8N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen des entsprechenden Nitrils mit ($1\frac{1}{2}$ Mol.)

schwachem Barytwasser (LOBRY, *R.* 2, 217). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Aether, CS_2 und Benzol.

Nitril $C_8H_6N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Aus 1,3-Dinitrobenzol, KCN und Holzgeist (LOBRY, *R.* 2, 212). — *D.* Wie beim Nitril der Aethyläthersäure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Zerfällt, beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 160—170° in CO_2, NH_4Cl, CH_3Cl und 3-Nitrophenol. Geht, bei mehrtägigem Kochen mit (1/2 Mol.) Barytwasser, zum Theil in das Amid $C_8H_2N_2O_4$ über. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, das Nitril der alkylirten 2,6-Dioxybenzoësäure $CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CN$ und daneben Kaliumnitrit. Ebenso entsteht mit KCN und Holzgeist das Nitril $(CH_3O)_2.C_6H_3.CN$.

Amid der Aethyläthersäure $C_9H_{10}N_2O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen des entsprechenden Nitrils mit (1/2 Mol.) schwachem Barytwasser (LOBRY, *R.* 2, 217). — Schmelzp.: 197°.

Nitril $C_9H_8N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Aus 1,3-Dinitrobenzol, KCN und Alkohol (LOBRY, *R.* 2, 210). — *D.* Man löst 100 g 1,3-Dinitrobenzol in 1 1/2 l kochendem Alkohol, lässt auf 40° erkalten und giebt die Lösung von 45 g KCN (von 96—98%) in wenig Wasser hinzu. Man lässt 1 Tag lang stehen und kocht dann den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) so lange, bis die Lösung schwach bräunlich geworden ist. Dann fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in kaltem $CHCl_3$, Aceton und Essigäther. Leicht löslich in heifsem Benzol oder Alkohol und CS_2, weniger in Aether, sehr wenig in Wasser und Ligroïn. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirt schwer.

3,5-Dinitrosalicylsäure $C_7H_4N_2O_7 + H_2O = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Nitriren von 3- oder 5-Nitrosalicylsäure entsteht nur eine Dinitrosalicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 45). — *D.* Man trägt 10 g Salicylsäure nach und nach in 70 g eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, giefst die Lösung in 300 ccm Eiswasser und filtrirt nach 24—30 Stunden ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gepresst (nicht gewaschen), gewogen und durch Kochen mit der theoretischen Menge $BaCO_3$ in das Baryumsalz übergeführt. — Aus 3- oder 5-Nitrosalicylsäure erhält man die Dinitrosalicylsäure durch Auflösen von 1 Thl. Mononitrosäure in 5 Thln. kaltgehaltener, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit dem 3—4fachen Volumen Wasser (HÜBNER). — Dicke, glänzende Tafeln; bei raschem Krystallisiren entstehen feine Nadeln. Schmelzp.: 173°; die geschmolzene und erstarrte Nitrosalicylsäure schmilzt, bei erneutem Erhitzen, bei 157 bis 158° (HÜBNER). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem, ziemlich schwer in wässeriger Salz- oder Schwefelsäure. Ungemein löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen der Säure färben sich mit Eisenchlorid dunkelblutroth. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in CO_2 und 2,4-Dinitrophenol (HÜBNER, *B.* 12, 1345). Bei partieller Reduktion entsteht 5-Nitro-3-Aminosalicylsäure.

Salze: CAHOURS, *A.* 69, 230; STENHOUSE, *A.* 78, 8; HÜBNER. — Ester: SALKOWSKI, *A.* 173, 43. — $NH_4.C_7H_3N_2O_7$. Gelbe Nadeln (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $Na.C_7H_3N_2O_7$ (ST.). — $K.C_7H_3N_2O_7$. Gelbe Krystalle; schwer löslich in kochendem Wasser (C.; H.). — $K_2.C_7H_2N_2O_7 + H_2O$. Lange, dunkelrothe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol (C.; H.). — $Ca.C_7H_2N_2O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). Kleine Nadeln (H.). — $Ba(C_7H_3N_2O_7)_2$. Kleine Körner (ST.). — $Ba.C_7H_2N_2O_7 + 3H_2O$. *D.* Durch Kochen von Dinitrosalicylsäure mit (1 Mol.) Baryumcarbonat oder Fällen einer amoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$. — Kleine gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (H.). — $Pb.C_7H_2N_2O_7 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag; sehr wenig löslich in kochendem Wasser (H.). — $Ag.C_7H_3N_2O_7$(C.).

Methylester $C_8H_6N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Eintröpfeln von Gaultheriaöl in Salpeterschwefelsäure (CAHOURS). — Gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 124 bis 125° (C.); 127—128° (SALKOWSKI). Unlöslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in kochendem Alkohol. — $NH_4.C_8H_5N_2O_7$. *D.* Durch Auflösen des Esters in Ammoniak (CAHOURS). — Gelbe Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Giebt mit $AgNO_2$ einen gelben, pulverigen Niederschlag $Ag.C_8H_5N_2O_7$.

Aethylester $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Salicylsäureäthylester in Salpeterschwefelsäure oder beim Behandeln von Dinitrosalicylsäure mit Alkohol und Salzsäure (CAHOURS). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (SALKOWSKI; HÜBNER). — $NH_4.C_9H_7N_2O_7$. Lange, goldglänzende Nadeln (SALKOWSKI). — $Ag.C_9H_7N_2O_7$. *D.* Durch Erwärmen des Aethylesters mit der berechneten Menge Ag_2O oder Ag_2CO_3 und Wasser (SALKOWSKI). — Orangefarbene, feine Nadeln oder gelbe Kügelchen.

Phenylester $C_{13}H_8N_2O_7 = C_7H_3N_2O_7.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Salol mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (KNEBEL, *J. pr.* [2] 43, 383). — Nadeln. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol.

Acetylderivat $C_{15}H_{10}N_2O_8 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_6H_5$. Feine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 118° (KNEBEL).

Nitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_9 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, aus Salol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,525) und etwas Vitriolöl (KNEBEL, *J. pr.* [2] 43, 385). Man giefst in Wasser und löst den Niederschlag in heifsem Eisessig. Beim Erkalten scheidet sich das p-Nitroderivat zuerst aus. — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°.

2. p-Nitroderivat. *B.* Siehe das o-Nitroderivat (KNEBEL). — Nadeln. Schmelzpunkt: 176°.

Acetylderivat $C_{15}H_9N_3O_{10} = C_2H_3O_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_6H_4(NO_2)$. Schmelzp.: 156° (KNEBEL).

Naphtylester $C_{17}H_{10}N_2O_7 = C_7H_3N_2O_7.C_{10}H_7$. 1. α-Derivat. *B.* Aus α-Naphtolsalicylat, gelöst in Eisessig, und HNO_3 (ECKENROTH, WOLF, *B.* 26, 1465). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 192°.

2. β-Derivat. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 254° (E., W.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Methylätherdinitrosalicylsäuremethylester $C_9H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$ und Methyljodid (SALKOWSKI). — Quadratische Prismen. Schmelzp.: 69°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Ammoniak, in Holzgeist und Dinitro-o-Aminobenzoësäure.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalze $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ und Methyljodid (SALKOWSKI). — Grofse, dünne, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 47°.

Aethylräthersäuremethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Dinitrosalicylsäuremethylesters mit Aethyljodid (SALKOWSKI). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 80°.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Salze $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ und Aethyljodid (SALKOWSKI). — Flache Prismen. Schmelzpunkt: 49°.

3,5-Dinitrosalicylsäurenitril $C_7H_3N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CN$. *B.* Durch Auflösen von Salicylsäurenitril in rauch. HNO_3 (V. MEYER, *B.* 26, 1255). — Gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°.

5-Chlornitrosalicylsäure $C_7H_4ClNO_5 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben 4-Chlor-2,6-Dinitrophenol, beim Behandeln von 5-Chlorsalicylsäure mit rauchender Salpetersäure. Man bindet das rohe Reaktionsprodukt an Kali und erhält, beim Koncentriren, zunächst eine Krystallisation des Chlordinitrophenolsalzes (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 34). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich in Wasser. — $K.C_7H_3ClNO_5$. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3ClNO_5)_2$. Schwer lösliche, orangerothe Nadeln.

Aethylester $C_9H_8ClNO_5 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 89° (S., P.).

Amid $C_7H_5ClNO_4 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak (S., P.). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $K.C_7H_4ClN_2O_4$. Röthlichgelbe Nadeln (SMITH, *B.* 11, 1227). — $Ba(C_7H_4ClN_2O_4)_2$. Kurze, blutrothe Nadeln; sehr wenig löslich in heifsem Wasser (SMITH).

Chlordinitrosalicylsäure $C_7H_3ClN_2O_7 = OH.C_6HCl(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Chlorsalicylsäure in rauchender Salpetersäure (HASSE, *B.* 10, 2191). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 78°.

Bromnitrosalicylsäure $C_7H_4BrNO_5 = OH.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. a. ***3-Brom-5-Nitrosalicylsäure.*** *B.* Aus der entsprechenden Nitroaminosalicylsäure durch Austauch von NH_2 gegen Br (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 2724). Durch Eintragen von Brom in eine heifse, eisessigsaure Lösung von 5-Nitrosalicylsäure (LELLMANN, GROTHMANN). — Warzen oder Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ca(C_7H_3BrNO_5)_2 + 6H_2O$. Gelbe Säulen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, gelbe Nadeln.

b. ***5-Brom-3-Nitrosalicylsäure*** $C_7H_4BrNO_5 + H_2O$. *B.* Beim Eintragen der Lösung von 5 g 5-Bromsalicylsäure in 30 g Eisessig in ein, auf 0° abgekühltes, Gemisch von 25 g rauchender Salpetersäure (1 Vol.) und (1 Vol.) Eisessig (Lellmann, Grothmann, *B.* 17, 2729). Man lässt 2 Stunden lang stehen, giefst dann in das fünffache Vol. Wasser und reinigt die gefällte Säure durch Kochen mit Wasser, um beigemengte Phenolderivate zu entfernen. — Gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser langsam über H_2SO_4, rasch bei 100—110° und schmilzt dann bei 175°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 210° in CO_2 und 4-Brom-2-Nitrophenol. — $Ca(C_7H_3BrNO_5)_2 + xH_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3BrNO_5)_2$. Röthlichgelbe Nadeln. — $Ba.C_7H_2BrNO_5 + 2H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit Barytwasser erhalten. Purpurrothe Krusten. Löslich in heifsem Wasser. Wird von verdünnter Essigsäure in das primäre Salz $Ba(C_7H_3BrNO_5)_2$ umgewandelt. — $Pb(C_7H_3BrNO_5)_2$. Gelbe Nadeln, erhalten durch Auflösen des sekundären Salzes in verdünnter Essigsäure. — $Pb.C_7H_2BrNO_5$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker.

Bromnitrosalicylsäureamid $C_7H_5BrN_2O_4 = OH.C_6H_2Br(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Beim Nitriren von 5-Bromsalicylsäureamid (Rollwage, *B.* 10, 1707). — Starke Säure.

3,5-Dibrom-4,6-Dinitrosalicylsäure $C_7H_2Br_2N_2O_7 = OH.C_6Br_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Der β-Naphtylester entsteht beim Eingiefsen von (2 Mol.) konc. HNO_3 in eine kochende Eisessiglösung von 3,5-Dibromsalicylsäure-β-Naphtylester (Eckenroth, Wolf, *B.* 26, 1469). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol.

β-Naphtylester $C_{17}H_8Br_2N_2O_7 = C_7HBr_2N_2O_7 . C_{10}H_7$. Röthlichgelbe Nädelchen. Aeufserst schwer löslich.

Jodnitrosalicylsäure $C_7H_4JNO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. a. Säure aus 5-Nitrosalicylsäure. *B.* Durch abwechselndes Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von 5-Nitrosalicylsäure (Weselsky, *A.* 174, 108). — Feine, gelbe Nadeln. — $K.C_7H_3JNO_5 + 2H_2O$. Orangegelbe Warzen. — $K_2.C_7H_2JNO_5 + 3H_2O$. Orangerothe Nadeln; in Wasser etwas leichter löslich als das Monokaliumsalz. — $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 6H_2O$. Mennigrothe Nadeln.

b. Säure aus 5-Jodsalicylsäure. *B.* Durch Nitriren von 5-Jodsalicylsäure (Hübner, *B.* 12, 1347). — Schmelzp.: 204°.

Aminosalicylsäure $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. ***3-Aminosalicylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 3-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Essigsäure (Hübner, *A.* 195, 17). — $C_7H_7NO_3.HCl + H_2O$. Nadeln. Löst sich in Wasser leichter als in Salzsäure. Zersetzt sich bei 150°.

Benzoylaminosalicylsäure. *B.* Aus 3-Aminosalicylsäure und Benzoylchlorid bei 190° (Hübner). — Nadeln. Schmelzp.: 189°.

b. ***5-Aminosalicylsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 5-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure (Beilstein, *A.* 130, 243). Bei der Elektrolyse einer Lösung von m-Nitrobenzoësäure in Vitriolöl (Gattermann, *B.* 26, 1850). — *D.* Man kocht 30 g 5-Nitrosalicylsäure mit 60 g Zinn und 250 g Eisessig bis zu völliger Lösung. Dann verdünnt man mit Wasser, kühlt stark und filtrirt (von der Acetylaminosalicylsäure, Zinn u. s. w. ab) und fällt das Filtrat mit H_2S. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wird mit HCl versetzt und, unter fortwährendem Einleiten von H_2S, verdunstet (Hübner, *A.* 195, 18; Schmitt, *J.* 1864, 383). — Atlasglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser. Die heifse, wässerige Lösung scheidet, an der Luft, bald ein braunes, amorphes Zersetzungsprodukt ab. Eisenchlorid färbt die Lösung anfangs intensiv kirschroth, dann bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2 und 4-Aminophenol (Schmitt, *J.* 1864, 423). Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 210° entstehen p-Anilinophenol und Diphenyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. Die Salze sind im trockenen Zustande beständig, in Lösung aber sehr leicht zersetzbar. Die Verbindungen mit schweren Metalloxyden sind meist schwer löslich.

Salze: Schmitt; Hübner. — $C_7H_7NO_3.HCl$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol. — $C_7H_7NO_3.HCl.SnCl_2$ (Goldberg, *J. pr.* [2] 19, 362). — $C_7H_7NO_3.HJ$ (S.). — $(C_7H_7NO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen (S.); wenig löslich in kaltem Wasser (H.). — $Mg(C_7H_6NO_3)_2 + 8H_2O$ (H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser nicht leicht löslich (H.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (H.). — $Zn.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln (H.).

Methylester $C_8H_9NO_3 = C_7H_6NO_3.CH_3$. *B.* Durch Elektrolyse einer Lösung von m-Nitrobenzoësäure in Vitriolöl (Gattermann, *B.* 27, 1934). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 96°.

Trimethylaminosalicylsäure $C_{10}H_{13}NO_3 + 4H_2O = OH.C_6H_3\langle{N(CH_3)_3 \atop CO}\rangle O$. *B.* Beim Behandeln von 5-Aminosalicylsäure mit Methyljodid und Kalilauge (GRIESS, *B.* 12. 2307). — Zolllange Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wandelt sich, beim Schmelzen, in den isomeren Dimethylaminosalicylsäuremethylester um. Wird von Eisenchlorid stark rothviolett gefärbt. Schmeckt intensiv bitter. — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. Spiefsige Blättchen. — $(C_{10}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Kleine gelbe, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen. — $C_{10}H_{13}NO_3.HJ + H_2O$. Kurze, dicke Prismen; leicht löslich in heifsem Wasser.

Dimethylaminosalicylsäuremethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = OH.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2.CH_3$. *B.* Beim Schmelzen der isomeren Trimethylaminosalicylsäure (GRIESS). — Gelbliche, rhombische Prismen. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Holzgeist und Dimethylaminosalicylsäure, die in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln anschiefst.

Aethylester $C_9H_{11}NO_3 = C_7H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitrosalicylsäureäthylester mit Sn und HCl (HERRE, *B.* 28, 598). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_9H_{11}NO_3.HCl$. Glänzende Nadeln.

5-Anilinosalicylsäure $C_{13}H_{11}NO_3 = C_6H_5.NH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dianilinochinonanil und Azophenin $(C_6H_5.NH)_2[2,5].C_6H_2(N.C_6H_5)_2[1,4]$ beim Eintragen von 5-Diazosalicylsäure in ein gelinde erwärmtes Gemisch aus überschüssigem Anilin und Benzol (DIERBACH, *A.* 273, 118). Man versetzt, nach einigen Stunden, mit dem halben Vol. Aether und filtrirt nach 12 Stunden. Das Filtrat befreit man durch einen Dampfstrom von Aether und Anilin. — Zu Rosetten vereinigte Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_{13}H_{10}NO_3)_2 + 6H_2O$. Krystallwarzen. — $(C_{13}H_{11}NO_3)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2¹,4¹-Dinitro-5-Anilinosalicylsäure $C_{13}H_9N_3O_7 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 130° von (2 Mol.) 5-Aminosalicylsäure mit (1 Mol.) Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Alkohol (von 85 %) (DIERBACH, *A.* 273, 123). — Ziegelrothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 272°.

2¹-Amino-4¹-Nitro-5-Anilinosalicylsäure $C_{13}H_{11}N_3O_5 = C_6H_3(NH_2,NO_2).NH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus 2¹,4¹-Dinitro-5-Anilinosalicylsäure und Schwefelammonium (DIERBACH, *A.* 273, 125). — Ziegelrothe Krystalle, die beim Erhitzen sich kanthariden-grün färben. HNO_2 erzeugt Nitrophenylaziminooxybenzoësäure $C_6H_3(NO_2)\langle{N \atop N}\rangle N.C_6H_3(OH).CO_2H$.

2¹,4¹-Diamino-5-Anilinosalicylsäure $C_{13}H_{13}N_3O_3 = C_6H_3(NH_2)_2.NH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus 2¹,4¹-Dinitro-5-Anilinosalicylsäure mit $SnCl_2$ (+ HCl) (DIERBACH, *A.* 273, 124). — Unbeständig. — $(C_{13}H_{13}N_3O_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

5-Acetaminosalicylsäure $C_9H_9NO_4 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Entsteht bei der Reduktion von 5-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Essigsäure (HÜBNER). — Derbe Krystalle. Schmelzp.: 218°. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure.

Benzoylaminosalicylsäure $C_{14}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben zwei anderen Körpern, bei 3stündigem Erhitzen von 5-Aminosalicylsäure mit Benzoylchlorid auf 170—180° (DABNEY, *Am.* 5, 23). Man wäscht das Produkt mit heifsem Wasser, löst es in Eisessig und fällt mit heifsem Wasser. Die nun benzoësäurefreie Masse wird in warmer Aetzbarytlösung aufgenommen und der überschüssige Baryt durch CO_2 gefällt. Die Lösung der Baryumsalze fällt man mit HCl und entzieht dem Niederschlage Beimengungen durch $CHCl_3$. — Fast amorphes Pulver. Schmelzp.: 252°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Liefert beim Behandeln in HNO_3, in essigsaurer Lösung, Benzoylisopikraminsäure. — $Ca(C_{14}H_{10}NO_4)_2$. Seideglänzende, kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine, warzenförmig gruppirte Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über H_2SO_4. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Barythydrat einen Niederschlag. — Die Salze der schweren Metalle sind gallertartige Niederschläge.

Uramidosalicylsäure $C_8H_8N_2O_4 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 5-Aminosalicylsäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 47). — Kleine Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Carboxamidosalicylsäure $C_{15}H_{12}N_2O_7$. *B.* Beim Erhitzen von Uramidosalicylsäure auf 200° (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). $2C_8H_8N_2O_4 = C_{15}H_{12}N_2O_7 + CO(NH_2)_2$. — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol.

3,5-Diaminosalicylsäure $C_7H_8N_2O_3 = OH.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 5-Dinitrosalicylsäuremethylester mit Jodphosphor und etwas Wasser (SAYTZEW, *A.* 133,

321). — Kleine Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem; fast unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Giebt mit Eisenchlorid erst eine braunrothe Färbung und dann einen schwarzen, flockigen Niederschlag. — $C_7H_8N_2O_3.2HCl$. Quadratische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. $C_7H_8N_2O_3.2HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_8N_2O_3.H_2SO_4 + H_2O$. Quadratische Prismen; schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

3-Brom-5-Aminosalicylsäure $C_7H_6BrNO_3 = OH.C_6H_2Br(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Bromnitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 2725). — Sehr unbeständig. — $C_7H_6BrNO_3.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether.

5-Nitro-3-Aminosalicylsäure $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CO_2H$. *B.* Bei partieller Reduktion von 3,5-Dinitrosalicylsäure (BABCOCK, *B.* 12, 1345). — Krystalle. Schmelzp.: 220°.

3-Brom-4,6-Dinitro-5-Aminosalicylsäure-β-Naphtylester $C_{23}H_{14}BrN_3O_7 = OH.C_6Br(NO_2)_2(NH.C_6H_5).CO_2.C_{10}H_7$. *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von Dibromnitrosalicylsäure-β-Naphtylester mit Anilin und wenig Alkohol (ECKENROTH, WOLF, *B.* 26, 1470). — Braune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Aether.

Thiosalicylsäure $C_7H_6O_2S$. a. Phenolmethylthiolsäure $OH.C_6H_4.CO.SH$. *B.* Aus Salicylsäurechlorid $OH.C_6H_4.COCl$ und KHS (CARIUS, *A.* 129, 11). — Bräunlichgelbe, amorphe, durchscheinende Masse. Unlöslich in Wasser. Die Salze sind amorph. — Das Bariumsalz $Ba(C_7H_5O_2S)_2$ wird durch Fällen einer verdünnten, alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat erhalten.

Methylätherthiolsalicylsäureäthylester $C_{10}H_{12}SO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.S.C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenreiben des Esters $CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$ mit $C_2H_5.SNa$ und absolutem Aether (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 475). — Aromatisch und merkaptanartig riechendes Oel. Siedet unter spurenweiser Zersetzung bei 197—198° bei 80 mm.

b. Phenthiolmethylsäure $SH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von o-Sulfonbenzoësäurechlorid mit Zink und verd. H_2SO_4 (DELISLE, *B.* 22, 2206). — Amorphes Pulver. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. In der Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt $CuSO_4$ eine grüne Fällung, die bald gelb und krystallinisch wird. — $Ag.C_7H_5SO_2$.

Phenylthiosalicylsäure (Diphenylsulfid-o-Carbonsäure) $C_{13}H_{10}SO_2 = C_6H_5S.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Thiophenol, gelöst in Natron und o-Diazobenzoësäurechlorid (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* 263, 4). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Löst sich mit grüner Fluorescenz in Vitriolöl, dabei in Thioxanthon $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle S$ übergehend. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $K.\bar{A}$. Nadeln. Wenig löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{15}H_{14}SO_2 = C_{13}H_9SO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 151° (GR., SCH.).

Sulfobenzyl-o-Carbonsäure $C_{13}H_{10}SO_4 + H_2O = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylthiosalicylsäure mit verd. HNO_3 (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* 263, 7). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°; die bei 100° entwässerte Säure schmilzt bei 152°. Sehr löslich in $CHCl_3$.

Salicylthioamid $C_7H_7NSO = OH.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Bei kurzem Schmelzen von (14 Thln.) Salicylsäureamid mit (12 Thln.) P_2S_5 (SPILKER, *B.* 22, 2770). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Geht, bei längerem Kochen mit Natronlauge, in Salicylsäureamid über. Zerfällt, beim Erhitzen, in H_2S und Salicylsäurenitril.

Dibromsalicylthioamid $C_7H_5Br_2NSO = OH.C_6H_2Br_2.CS.NH_2$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von rohem Salicylthioamid so lange mit Bromwasser, als der entstehende Niederschlag noch rein roth ist, löst den abfiltrirten rothen Niederschlag in Alkohol und fällt durch überschüssiges Bromwasser (SPILKER, *B.* 22, 2774). — Mikroskopische, dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 230°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Salicylschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = OH.SO_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *D.* In eine Lösung von 100 Thln. Salicylsäure und 8 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser werden, unter schwachem Erwärmen, allmählich 17 Thle. $K_2S_2O_7$ eingetragen. Nach 1 Stunde versetzt man das Gemenge mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 90%) und fällt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Aether (BAUMANN, *B.* 11, 1914). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Spiefse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Wird durch Säuren (sogar verdünnte Essigsäure) äufserst leicht zersetzt in Salicylsäure und Sulfat. Das trockene Salz zersetzt sich nicht bei 150°, wohl aber bei 180—190° in Kaliumsulfat und Salicylanhydride.

Sulfosalicylsäure $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *B.* Beim Zusammenbringen von Salicylsäure mit Schwefelsäureanhydrid (MENDIUS, *A.* 103, 45). Entsteht auch beim Erwärmen von Salicylsäure mit Vitriolöl (REMSEN, *A.* 179, 107). — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung, in langen, dünnen Nadeln. Schmelzp.: 120°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig; bleibt beim Erhitzen mit Salpetersäure unverändert. Giebt, beim Kochen mit Königswasser, Chloranil. Zerfällt in höherer Temperatur in Salicylsäure, Phenol u. s. w. Erzeugt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Beim Schmelzen mit Aetzkali werden nur Salicylsäure und Phenol erhalten (REMSEN).

Salze: MENDIUS. — $Na.C_7H_5SO_6 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen. — $Na_2.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Irreguläre, sechsseitige Prismen. — $K.C_7K_5SO_6 + 2H_2O$. Sehr feine Nadeln; leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist. — $K_2.C_7H_4SO_6 + 2H_2O$. Aeufserst löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $K_2.C_7H_4SO_6 + K.C_7H_5SO_6 + H_2O$. — $KNa.C_7H_4SO_6 + 4H_2O$. — $Mg.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. — $Ca.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Sehr kleine Nadeln, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_5SO_6)_2 + 4H_2O$. Sechsseitige Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,31 Thle. wasserfreies Salz (PISANELLO, *G.* 18, 352). — $Zn.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_7H_4SO_6 + 8H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 18,5 Thle. wasserfreies Salz (P.). — $Pb.C_7H_4SO_6$. Warzen; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Hält $2H_2O$; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,36 Thle. wasserfreies Salz (P.). — $Co.C_7H_4SO_6 + 7H_2O$. Röthliche Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 26 Thle. wasserfreies Salz (P.). — $Cu.C_7H_4SO_6$. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_4SO_6 + Cu(OH)_2 + H_2O$. Grünes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Diäthylester $C_{11}H_{14}SO_6 = C_7H_4SO_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (MENDIUS). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Salicenylamidoximsulfonsäure $C_7H_8N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_3(OH).C(N.OH).NH_2$. *B.* Aus (1 Thl.) Salicenylamidoxim (S. 1502) und (10 Thln.) Vitriolöl bei 150° (SPILKER, *B.* 22, 2778). — Glänzende Krystallkrusten (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, verd Alkohol und in Alkalien, unlöslich in absol. Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ba(C_7H_7N_2SO_5)_2$. Krystallinisch.

Isosulfosalicylsäure (?). Durch Erwärmen von Salicylsäure mit Vitriolöl erhielt REMSEN (*A.* 179, 107) eine mit der Säure von MENDIUS identische Sulfosalicylsäure als Hauptprodukt. Die Säure, an Kali gebunden, gab das Salz $K_2.C_7H_4SO_6 + 2H_2O$; aus den Mutterlaugen dieses Salzes krystallisirten aber grofse Prismen $K_2.C_7H_4SO_6 + 1^1/_2H_2O$ vielleicht das Salz einer isomeren Säure. Mit Kali geschmolzen, liefert dieses Salz Salicylsäure und Phenol, ganz wie das Salz der MENDIUS'schen Säure.

Disulfosalicylsäure $C_7H_6S_2O_9 + 4H_2O = OH.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H + 4H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure mit überschüssigem SO_3HCl, zuletzt auf 180° (PISANELLO, *G.* 18, 347). — Zerfliefsliche, kleine Nadeln. Schmelzp.: 80°; die wasserfreie Säure schmilzt unter Bräunung bei 145—146°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Wird durch $FeCl_3$ weinroth gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phenol und Salicylsäure. — $Na_3.C_7H_3S_2O_9$. Nadeln. Sehr leicht löslich Wasser, wenig in Alkohol. — $K_3.\bar{A} + 3H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen 57.1 Thl. wasserfreies Salz. Etwas löslich in Alkohol. — $Ca_3(C_7H_3S_2O_9)_2 + 12H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_3.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Kleine Prismen. 100 Thle. Wasser lösen 2 Thle. Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Zn_3.\bar{A}_2 + 15H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd_3.\bar{A}_2 + 18H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $Pb_3.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen 3 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Cu_3.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Grüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

5-Nitrosulfosalicylsäure $C_7H_5NSO_8 = OH.C_6H_2(NO_2)(SO_3H).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitrosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure (MANDT, *B.* 10, 1701). — $Ba_3(C_7H_2SO_8)_2 + 12H_2O$. Haarfeine, gelbe Nadeln.

Aminosulfosalicylsäure. a. 5-Aminosulfosalicylsäure $C_7H_7NSO_6 + H_2O = OH.C_6H_2(NH_2)(SO_3H).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitrosulfosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure (MANDT). — Farblose Nadeln.

b. 5-Aminosulfosalicylsäure $C_7H_7NSO_6 + 3H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Aminosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure (MANDT). — Farblose Nadeln. — $Ca(C_7H_6SO_6)_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen.

2. ***3-Phenolmethylsäure, m-Oxybenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln von m-Aminobenzoësäure mit salpetriger Säure (GERLAND, *A.* 91, 189). Beim Schmelzen von m-Sulfobenzoësäure (BARTH, *A.* 148, 33; vgl. REMSEN, *Z.* 1871, 81 u. 199), m-Chlorbenzoësäure (DEMBEY, *A.* 148, 222), m-Kresol (BARTH, *A.* 154, 361) oder Benzoësäure (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 802) mit Aetzkali. — *D.* Man zerreibt 500 g saures m-sulfobenzoësaures Natrium mit 200 ccm konc. Natronlauge, giebt 100 g gepulvertes Aetznatron hinzu und zerreibt das erkaltete Gemisch. Dasselbe wird in 500 g eben zum Schmelzen erhitzes Kali-Natron eingetragen, die Schmelze allmählich auf 210—220° erhitzt und noch 2 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten (GRAEBE, *A.* 280, 67; vgl. BARTH, *A.* 148, 34). — Krystallisirt aus Wasser in, zu kleinen Warzen vereinigten, Nadeln. Schmelzp.: 200° (FISCHER, *A.* 127, 148). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 347. Destillirt unzersetzt. Schmeckt süfs. Spec. Gew. = 1,473 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Lösungswärme bei 15° = —6,180 Cal.; Neutralisationswärme durch 1 Mol. NaOH bei 12° = 13,0 Cal., durch ein zweites Mol. NaOH = 8,360 Cal.; durch ein drittes Mol. NaOH = 0,70 Cal., total 21,700 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 148). Bildungswärme: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 163. Mol.-Verbrennungswärme 726,6 Cal. bei const. Druck (STOHMANN, *J. pr.* [2] 50, 389). 1 Thl. Säure löst sich in 265 Thln. Wasser von 0° (OST, *J. pr.* [2] 17, 232), in 108,2 Thln. Wasser von 18° (FITTICA, *B.* 11, 1208); leicht löslich in heifsem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird, in saurer Lösung, von Natriumamalgam in m-Oxybenzylalkohol übergeführt (Unterschied der m-Oxybenzoësäure von der o- und p-Säure). Beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (von 90 %) auf 210° entstehen m-Benzdioxyanthrachinon, Anthraflavinsäure und Anthrarufin. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 190° entsteht α_1-Anthraflavinsulfonsäure $C_{14}H_8SO_7$ (SCHUNCK, RÖMER, *B.* 11, 1176; OFFERMANN, *A.* 280, 8). Beim Erhitzen eines Gemenges von Oxybenzoësäure und Benzoësäure mit Vitriolöl entstehen Dioxyanthrachinone und aufserdem o- und m-Oxyanthrachinon. Beim Erwärmen eines Gemisches aus m-Oxybenzoësäure und Zimmtsäure mit Vitriolöl entsteht das Anhydrid der Anthracumarinsäure $C_{16}H_{10}O_4$. Die Alkalisalze der m-Oxybenzoësäure zersetzen sich nur in sehr hoher Temperatur unter Abgabe von sehr wenig Phenol; eine Umwandlung der m-Oxybenzoësäure in eine isomere Säure findet dabei nicht statt. Die zweibasischen Alkalisalze ($C_7H_4O_3.Me_2$) liefern, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome, keine mehrbasischen Säuren (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 433). m-Oxybenzoësäure, mit 8 bis 10 Thln. Aetznatron erhitzt, wird erst bei 300° angegriffen, dabei entsteht wenig Phenol (BARTH, *B.* 12, 1257). Das Calciumsalz $Ca(C_7H_5O_3)_2$ liefert bei der trockenen Destillation Phenol und hinterlässt im Rückstande Salicylsäure, α-Oxyisophtalsäure und (a-)Oxyphtalsäure (?) (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* 3, 134). m-Oxybenzoësäure bleibt beim Erhitzen mit ($1^1/_2$ Mol.) Barythydrat auf 350° unverändert, wendet man aber $3^1/_2$ Mol. Baryt an, so erfolgt bei 350° fast glatte Spaltung in CO_2 und Phenol (KLEPL, *J. pr.* [2] 27, 159). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Oxybenzoësäure entsteht erst ein Trichlorderivat $C_7H_3Cl_3O_3$ und dann das Additionsprodukt $C_7H_2Cl_6O_3$. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_7H_4Cl_3PO_3$ (s. u.). Aus Natriumoxybenzoat und $POCl_3$ entsteht eine krystallisirte, bei 225° schmelzende Säure $C_{13}H_8O_4$ (?) (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 304). Das Anilinsalz zerfällt, in der Hitze, in Anilin, Oxybenzoësäure und wenig Oxybenzoësäureanilid. Das Methylaminsalz zerfällt in Methylamin und Oxybenzoësäure; das Tetrathyliumsalz in Oxybenzoësäureäthylester und Triäthylamin; das Triäthylphenyliumsalz in Oxybenzoësäureäthylester und Diäthylanilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 437). Die Ester liefern mit Hydroxylamin (und Natron) keine Hydroxamsäure (Unterschied von Salicylsäure).

Salze: BARTH, *A.* 148, 35. — $NH_4.C_7H_5O_3$. — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Im Wasser ziemlich leicht löslich (DEMBEY, *A.* 148, 223). — $Ba(C_7H_5O_3)_2$. Gummiartig. — $Cd(C_7H_5O_3)_2$. Warzen oder Nadeln. — $Tl.C_7H_5O_3$. Prismen; leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem. — $Tl_2.C_7H_4O_3$. Prismen. In Wasser leichter löslich als das einbasische Salz (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 434). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Grünliche Nadeln.

Methylätheroxybenzoësäure (Methoxylbenzoësäure) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von (1 Mol.) Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) KOH und (2 Mol.) Methyljodid auf 140° entsteht Methylätheroxybenzoësäuremethylester, welcher, beim Kochen mit Kalilauge, in Holzgeist und Methoxylbenzoësäure zerfällt (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 352). m-Kresolmethyläther wird von Chamäleonlösung zu Methoxylbenzoësäure oxydirt (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 887). Aus Bromphenolmethyläther mit Kohlensäure und Natrium (KÖRNER, *J.* 1867, 414). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Leicht lös-

lich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt. Beim Destilliren des Calciumsalzes im Wasserstoffstrome entstehen Phenol und m-Methylätheroxybenzoësäure-Methylester (HÜBNER, *M.* 15, 721). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$ (GR., SCH.); hält $4H_2O$ (O., PF.).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 236—238° (HÜBNER, *M.* 15, 7200).

Oxybenzoësäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Oxybenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 351). Aus dem Monokaliumsalz der Oxybenzoësäure und Aethyljodid bei 130° (K. HEINTZ, *A.* 153, 337). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 282° (H.). Gesteht, beim Uebergiefsen mit koncentrirter Natronlauge, zu einem Krystallbrei des in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzes $NaO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$.

Aethylätheräoxybenzoësäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Aethyljodid auf 140° (HEINTZ, *A.* 153, 331). Beim Behandeln von m-Diazobenzoësäuresulfat mit Alkohol (FITTICA, *B.* 11, 1209; GRIESS, *B.* 21, 979). — Kleine Nadeln. Schmelzp: 137°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kugelige Krystallaggregate. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_7H_4O_3(C_2H_5)_2$. Siedep.: 263°; spec. Gew. = 1,0875 bei 0°; 1,0725 bei 20° (H.).

Dichlorisopropylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Bei 5stündigem Einleiten bei 86° von Salzsäuregas in 300 g Glycerin und 30 g m-Oxybenzoësäure (GÖTTIG, *B.* 24, 2742). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 90°. Beim Erhitzen mit Kali entsteht Epichlorhydrin.

2,3-Dichlorpropylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_2.CHCl\,CH_2Cl$. Entsteht, neben wenig Dichlorisopropylester, beim Sättigen einer Lösung von m-Oxybenzoësäure in Glycerin mit HCl-Gas bei 140° (GÖTTIG, *B.* 24, 3846). — Fettartige Warzen. Schmelzp.: 76—79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol.

Allylätheroxybenzoësäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Oxybenzoësäureäthylester mit Allyljodid und Kali (SCICHILONE, *G.* 12, 453). — Blättchen. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser.

Phenylätheroxybenzoësäure $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von m-Diazobenzoësäure mit Phenol (GRIESS, *B.* 21, 980). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 145°. Destillirbar. Fast unlöslich in (kochendem) Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Undeutliche Blättchen.

Acetoxybenzoësäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Acetylchlorid auf 100—110° (K. HEINTZ, *A.* 153, 340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 127°. Löslich in heifsem Wasser und leichter in Alkohol und Aether.

Phenoxyessigsäure-m-Carbonsäure $C_9H_8O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von m-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit $KMnO_4$ (ELKAN, *B.* 19, 3044). — Nadeln. Schmelzp.: 206°. — $Ag_2.\bar{A}$.

Oxybenzursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Tritt im Harn auf, wenn m-Oxybenzoësäure einem Hunde eingegeben wird (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 260). — Nadeln.

m-Chlorcarbonylphenyl-o-Phosphorsäurechlorid $C_7H_4Cl_3PO_3 = COCl.C_6H_4.O.POCl_2$. *B.* Aus m-Oxybenzoësäure und ($1^1/_3$ Mol.) PCl_5 (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 334). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 168 bis 170° bei 11—12 mm; spec. Gew. = 1,54844 bei 20°/4°. Siedet, bei langsamer Destillation an der Luft, bei 315—322°, dabei theilweise sich zersetzend unter Abspaltung von $POCl_3$. Wird von Wasser in HCl und die Säure $C_7H_7PO_6$ zerlegt. Liefert mit PCl_5 bei 150° das Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2$.

Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2 = COCl.C_6H_4.O.PCl_4$. *B.* Bei 30stündigem Erhitzen, im Rohr auf 150°, von 1 Mol. $C_7H_4Cl_3PO_3$ mit etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 (ANSCHÜTZ, MOORE, A. 239, 339). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 178° bei 11 mm. Wird von Wasser in HCl und die Säure $C_7H_7PO_6$ zerlegt. Liefert mit PCl_5 bei 180° m-Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$.

m-Carboxylphenyl-o-Phosphorsäure $C_7H_7PO_6 = CO_2H.C_6H_4.O.PO(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen der Chloride $C_7H_4Cl_3PO_3$ oder $C_7H_4Cl_5PO_2$ mit Wasser (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.*

239, 336). — Feine Schuppen. Schmelzp.: 200—201°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, erst beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in Phorphorsäure und m-Oxybenzoësäure.

Anhydride der m-Oxybenzoësäure (Schiff, *B.* 15, 2588). **Di-m-Oxybenzoïd** $C_{14}H_{10}O_5$. *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_{56}H_{34}O_{17}$, beim Behandeln von Oxybenzoësäure mit $POCl_3$ bei 40—50°. — Mikroskopische Krystalle. Erweicht oberhalb 100° und ist bei 130—135° flüssig. Löslich in kochendem Weingeist. Reagirt neutral. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Liefert mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin das Amid, resp. Anilid der m-Oxybenzoësäure. Giebt mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat.

Ortho-m-Oxybenzoïd $C_{56}H_{34}O_{17}$. *B.* Siehe Di-m-Oxybenzoïd. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 160—165°. Fast unlöslich in kochendem Weingeist (Trennung vom Di-m-Oxybenzoïd). Sehr löslich in $CHCl_3$. Verhält sich im Uebrigen wie Di-m-Oxybenzoïd.

Oxybenzoësäureamid $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von salpetersaurem m-Diazobenzamid $NO_3.N_2.C_6H_4.CO.NH_2$ mit Wasser (Griess, *Z.* 1866, 1). Aus Oxybenzoësäureäthylester und koncentrirtem Ammoniak (Schulerud, *J. pr.* [2] 22, 290). — Dünne Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 167° (Sch.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol oder Aether, unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Schmeckt bitter.

Oxybenzoësäureanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *D.* Man schmilzt 50 Thle. m-Oxybenzoësäure mit 34 Thln. Anilin zusammen und giefst auf das erkaltete Gemisch allmählich 20 g PCl_3. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, in Natronlauge gelöst und die Lösung mit HCl gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um (Kupferberg, *J. pr.* [2] 16, 442). — Nadeln. Schmelzp.: 154 bis 155°. Schwer löslich in Aether, CS_2, Benzol; unlöslich in Chloroform und Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen. Sehr beständig; zerfällt nicht beim Kochen mit Alkalien, sondern erst beim Schmelzen damit.

m-Oxyhippursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von m-Diazohippursäuresulfat mit Wasser (Griess, *B.* 1, 190). — Nadeln oder Säulen. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und m-Oxybenzoësäure (Conrad, *J. pr.* [2] 15, 259).

Oxybenzonitril (**m-Cyanphenol**) $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Kochen von schwefelsaurem m-Diazobenzonitril $HSO_4.N_2.C_6H_4.CN$ mit Wasser (Griess, *B.* 8, 859). Beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure im Ammoniakstrome auf 220—230° (aus o- und p-Oxybenzoësäure entsteht auf diese Weise kein Nitril); eine sehr kleine Menge des Nitrils entsteht auch beim Destilliren von Oxybenzoësäure mit Rhodankalium (Smith, *J. pr.* [2] 16, 221). Man versetzt die Lösung von 1 Thl. m-Aminophenol in 1 Thl. konc. HCl und 10 Thln. Wasser mit 0,5 Thln. $NaNO_2$ (gelöst in 2 Thln. H_2O) und giefst das Gemisch in eine heifse Lösung von 5,5 Thln. KCN und 5 Thln. Kupfervitriol in 30 Thln. H_2O (Ahrens, *B.* 20, 2953). — Kleine, rhombische Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Wasser. Schmeckt intensiv süfs und zugleich stark beifsend. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in NH_3 und Oxybenzoësäure.

Acetylderivat $C_9H_7NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CN$. *B.* Bei 2½ stündigem Kochen von (1 Thl.) m-Oxybenzaldoxim mit (3 Thln.) Essigsäureanhydrid (Clemm, *B.* 24, 827). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 60°. Unlöslich in Ligroïn.

m-Oxybenzenylamidoxim $C_7H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4C(:N.OH).NH_2$. *B.* Bei 6 stündigem Erhitzen auf 60° von m-Oxybenzonitril, gelöst in absol. Alkohol, mit einer konc. wässerigen Lösung von $NH_3O.HCl$ und Soda (Clemm, *B.* 24, 829). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Unlöslich in Ligroïn.

m-Aethoxylbenzenylamidoximäthyläther $C_{11}H_{16}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.C(NH_2):NO.C_2H_5$. *B.* Aus m-Oxybenzenylamidoxim mit C_2H_5J und Natriumäthylat (Clemm, *B.* 24, 831). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 109°. Unlöslich in Ligroïn.

Acetyl-m-Oxybenzenylamidoxim $C_9H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.C(NH_2):NO.C_2H_3O$. *B.* Aus (1 Mol.) m-Oxybenzenylamidoxim und (1 Mol.) Essigsäureanhydrid, in der Kälte (Clemm). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 90°. Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

m-Oxybenzenylazoximäthenyl $C_9H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von m-Oxybenzenylamidoxim mit einem geringen Ueberschuss von Essig-

säureanhydrid (CLEMM, *B.* 24, 833). Beim Erhitzen von Acetyl-m-Oxybenzenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt (CL.). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Unlöslich in Ligroïn.

m-Oxybenzenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_4.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_2.CH_2.CO_2H$. Bei ½stündigem Erhitzen auf 115° von m-Oxybenzenylamidoxim mit (1 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid (CLEMM, *B.* 24, 832). — Feine, kleine Nädelchen (aus Aether); Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Schwer löslich in kaltem $CHCl_3$, unlöslich in kaltem Ligroïn.

m-Oxybenzenylazoximbenzenyl $C_{14}H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von $NaNO_2$ in eine salzsaure Lösung (gleiche Volume Wasser und Salzsäure vom spec. Gew. = 1,1) von m-Aminobenzenylazoximbenzenyl (SCHÖPFF, *B.* 18, 2475). Man erhitzt und reinigt das ausfallende Produkt durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit HCl. Bei gelindem Kochen von Dibenzoyl-m-Oxybenzenylamidoxim mit Wasser (CLEMM, *B.* 24, 830). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Kleine Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 163°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_{14}H_9N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Oxybenzenylazoximbenzenyl, Natriumäthylat und C_2H_5J (SCHÖPFF). — Krystallmasse. Schmelzp.: 71°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Dibenzoyl-m-Oxybenzenylamidoxim $C_{21}H_{16}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_7H_5O$. Kleine Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 152,5° (CLEMM). — Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in m-Oxybenzenylazoximbenzenyl $C_{14}H_{10}N_2O_2$ und Benzoësäure.

Benzoyl-m-Oxybenzenylazoximbenzenyl $C_{21}H_{14}N_2O_3 = C_7H_5O_2 . C_6H_4C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Aus m-Oxybenzenylazoximbenzenyl, gelöst in ganz verd. Natronlauge, und Benzoylchlorid (CLEMM, *B.* 24, 831). — Mikroskopische Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Aether und in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

2,4,6-Trichloroxybenzoësäure $C_7H_3Cl_3O_3 + H_2O = OH.C_6HCl_3.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine 10procentige, eisessigsaure Lösung von m-Oxybenzoësäure (ZINCKE, *A.* 261, 239). Aus Tetrachloroxybenzoësäure oder Hexachlorketohydrobenzoësäure mit salzsaurem Zinnchlorür (ZINCKE). — Dicke Blätter oder Nadeln (aus HCl). Schmelzp.: 104—105°; wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 143—144°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Beim Glühen mit Kalk entsteht 2,4,6-Trichlorphenol. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_8H_5Cl_3O_3 = C_7H_2Cl_3O_3.CH_3$. Feine Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 90° (ZINCKE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{10}H_7Cl_3O_4 = C_2H_3O_2.C_6HCl_3.CO_2CH_3$. Tafeln. Schmelzp.: 65° (ZINCKE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Tetrachloroxybenzoësäure $C_7H_2Cl_4O_3 = OH.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von 1 Thl. Hexachlorketohydrobenzoësäure (s. u.) mit 5 Thln. absol. Alkohol (ZINCKE, *A.* 261, 242). — Nadeln oder kleine Prismen (aus verd. HCl). Schmelzp.: 170 bis 172°. Destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Glühen mit Kalk entsteht 2,3,4,6-Tetrachlorphenol. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht Oktochlorketohydrobenzol C_6Cl_8O.

Methylester $C_8H_4Cl_4O_3 = C_7HCl_4O_3.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 37 bis 38° (ZINCKE).

Acettetrachloroxybenzoësäure $C_9H_4Cl_4O_4 = C_2H_3O_2 . C_6Cl_4 . CO_2H$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 150—151° (ZINCKE). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn.

Methylester $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_2H_3O_2.C_6Cl_4.CO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 68—69° (ZINCKE).

Hexachlorketohydrobenzoësäure $C_7H_2Cl_6O_3 = \begin{matrix} CCl_2 . CO . CCl_2 \\ CHCl.CCl:C.CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Bei 6 bis 7tägigem Stehen einer fortwährend mit Chlor gesättigten Lösung von 1 Thl. m-Oxybenzoësäure in 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, *A.* 261, 236). — Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol und Eisessig. Wird von $SnCl_2$ zu Tetrachloroxybenzoësäure reduzirt. Beim Kochen mit Alkohol entsteht ebenfalls Tetrachloroxybenzoësäure. Scheidet aus KJ Jod aus.

2,4,6-Tribromoxybenzoësäure $C_7H_3Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.CO_2H$. *B.* Aus m-Oxybenzoësäure und (3 Mol.) Bromwasser (WERNER, *Bl.* 46, 276). Man schüttelt die erhaltene Lösung mit Aether aus. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Alkohol und Aether.

Jodoxybenzoësäure $C_7H_5JO_3 = OH.C_6H_3J.CO_2H$. a. ***4-(?)Jodoxybenzoësäure.*** *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Oxybenzoësäure mit Jod und Quecksilberoxyd (WIESELSKY, *A.* 174, 105). — Feine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser.

b. ***6-Jod-3-Oxybenzoësäure*** $C_7H_5JO_2 + \frac{1}{2}$ (?) H_2O. *B.* Aus 6-Amino-m-Oxybenzoësäure, durch Austausch von NH_2 gegen J (LIMPRICHT, *A.* 263, 234). — Große Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 196°. Sublimirt von 160° an.

Trijodoxybenzoësäurejodid $C_7H_2J_4O_3$. *B.* Beim Eintragen von Jod (gelöst in KJ) in eine alkoholische Lösung von m-Oxybenzoësäure (MESSINGER, VORTMANN, *B.* 22, 2321). Man verdünnt die Lösung durch verd. HCl. — Kaffeebrauner Niederschlag.

Nitrooxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. ***2-Nitrooxybenzoësäure*** $C_7H_5NO_5 + H_2O$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-m-Aminobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 1734). Entsteht, neben 4- und 5-Nitrooxybenzoësäure, bei $\frac{1}{4}$stündigem Sieden einer Lösung von 10 g m-Oxybenzoësäure in möglichst wenig kochendem Wasser mit 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,045) (GRIESS, *B.* 20, 405). Beim Erkalten krystallisirt 4-Nitrooxybenzoësäure aus. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen und die von etwas 4-Nitrosäure abfiltrirte Lösung mit $BaCO_3$ gekocht. Aus der durch Eindampfen ziemlich stark koncentrirten Lösung wird, durch Alkohol, 4-Nitrosalz gefällt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst. Beim Stehen scheidet sich zunächst das Salz der 5-Säure aus, während das der 2-Säure gelöst bleibt. — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten, in Tafeln und Prismen, sonst in gelblichweißen, länglich vierseitigen Blättchen. Schmelzpunkt: 178°. Schmeckt intensiv süß. In Wasser etwas schwerer löslich als 6-Nitrooxybenzoësäure. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt.: 84° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 468). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Methyläthersäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Aldehyd mit $KMnO_4$ (RIECHE, *B.* 22, 2352). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 251°. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Aceton, schwerer in Aether und noch schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. Mit Ammoniak entsteht bei 180° 2-Nitro-3-Aminobenzoësäure. — Ag.Ā. Glänzende Krystalle. Löslich in Wasser.

Aethyläthersäure $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Säulen oder Tafeln (aus Akohol). Schmelzp.: 53—54°. Wässeriges NH_3 erzeugt bei 150° 2-Nitro-3-Oxybenzoësäure.

b. ***4-Nitrooxybenzoësäure.*** *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-3-Aminobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 5, 856). Beim Nitriren von m-Oxybenzoësäure (s. 2-Nitrooxybenzoësäure) (GRIESS, *B.* 20, 406; vgl. *A.* 117, 31). — Lange, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 230°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Gelbrothe, in Wasser fast unlösliche Blättchen oder rothe Nadeln.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 84° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 462). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methyläthersäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds (RIECHE, *B.* 22, 2363). — Krystalle. Schmelzp.: 208°. Schwer löslich in heißem Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

Aethylāthersäure $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Amids $C_9H_{10}N_2O_4$ (s. u.) mit Barytwasser (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 464). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216,5°.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 60—61° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 463). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Amid $C_9H_{10}N_2O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen des entsprechenden Aethylesters mit alkoholischem NH_3 auf 180° (THIEME). — Goldgelbe Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Benzol.

c. ***5-Nitrooxybenzoësäure*** $C_7H_5NO_5 + H_2O$. *B.* Beim Nitriren von m-Oxybenzoësäure (s. 2-Nitrooxybenzoësäure) (GRIESS, *B.* 20, 407). — Warzen oder Krusten. Schmelz-

punkt: 167°. Schmeckt sauer und zusammenziehend. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe, schiefe Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Methyläthersäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Rieche, *B.* 22, 2355). — Nadeln. Schmelzp.: 233°.

d. ***6-Nitrooxybenzoësäure*** $C_7H_5NO_5 + H_2O$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-m-Aminobenzoësäure mit Kalilauge (Griess, *B.* 11, 1733). — Honiggelbe Nadeln oder dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 169°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt. Schmeckt schwach sauer. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 6H_2O$. Gelbrothe Prismen, leicht löslich in Wasser.

Methyläthersäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Rieche, *B.* 22, 2354). — Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Nitril $C_7H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Durch Auflösen von m-Oxybenzonitril in rauchender Salpetersäure (Smith, *J. pr.* [2] 16, 227). — Krystalle. Schmelzp.: 182 bis 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelroth. Verbindet sich mit Basen zu leicht löslichen Salzen.

Es ist nicht bekannt, zu welcher Nitrooxybenzoësäure dieses Nitril gehört.

Trinitrooxybenzoësäure $C_7H_3N_3O_9 = OH.C_6H(NO_2)_3.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von m-Diazoaminobenzoësäure $C_{14}H_{11}N_3O_4$ mit gewöhnlicher, starker Salpetersäure (Griess, *A.* 117, 28). Beim Eintragen von m-Aminobenzoësäure in rauchende Salpetersäure (Beilstein, Geitner, *A.* 139, 11). — Grofse, glasglänzende Krystalle (aus koncentrirter Salpetersäure). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmeckt intensiv bitter. Schmilzt beim Erhitzen und verpufft dann heftig. — $NH_4.C_7H_2N_3O_9$. Gelbe Säulen (Griess). — $Ba.C_7HN_3O_9 + 3H_2O$. Hochgelbe, dicke Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Sehr explosiv (G.). — $Ag_2.C_7HN_3O_9$. Gelbe, kugelige Krystalle.

Eine **Trinitrooxybenzoësäure** $C_7H_3(NO_2)_3O_3 + H_2O$ entsteht, neben Tetranitroanthraflavon, durch halbstündiges Kochen von roher Anthraflavinsäure (Einwirkungsprodukt von verdünnter Schwefelsäure auf m-Oxybenzoësäure) mit 30—40 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Durch Zusatz von Wasser wird fast alles Tetranitroanthraflavon ausgefällt, während die Trinitrooxybenzoësäure in Lösung bleibt (Schardinger, *B.* 8, 1490). Zur Reinigung neutralisirt man die Säure mit $CuCO_3$ und wäscht das, aus der filtrirten und eingedampften Lösung auskrystallisirte, Kupfersalz mit absolutem Alkohol. — Tafeln und Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt bei 105°, hierbei zum Theil schon sublimirend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verpufft bei raschem Erhitzen. — $Ba.C_7HN_3O_9 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. Explodirt bei 290°. — $Cu.C_7HN_3O_9 + 5H_2O$. Lange, grüne Nadeln. Explodirt, bei raschem Erhitzen, bei 237°.

Jodnitrooxybenzoësäure $C_7H_4NJO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von 5(?)-Nitrooxybenzoësäure mit Jod und Quecksilberoxyd (Weselsky, *A.* 174, 109). — Citronengelbe, kleine Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $Ba(C_7H_3NJO_5)_2 + 6H_2O$. Dunkelmorgenrothe, mikroskopische Nadeln.

6-Aminooxybenzoësäure (3) $C_7H_7NO_3 = NH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Benzolazo-m-Oxybenzoësäure mit $SnCl_2$ (Limpricht, *A.* 263, 234). Bei der Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrobenzoësäure in Vitriolöl (Gattermann, *B.* 27, 1933). — Prismen. Schmilzt bei 235° (L.), gegen 230° unter Zersetzung (G.). Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht p-Aminophenol. — $C_7H_7NO_3.HCl$. Grofse Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_7H_7NO_3.H_2SO_4$. Krystalle (G.).

Methylester $C_8H_9NO_3 = NH_2.C_6H_3(OH).CO_2.CH_3$. *B.* Durch Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrobenzoësäuremethylester in Vitriolöl (Gattermann). — Nadeln. Schmelzpunkt: 153°.

Aethylester $C_9H_{11}NO_3 = C_7H_6NO_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 146° (G.).

2-Phenthiolmethylsäure, Thiooxybenzoësäure $C_7H_6O_2S = SH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von m-Sulfobenzoësäurechlorid $SO_2Cl.C_6H_4.COCl$ in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (Frerichs, *B.* 7, 793). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 146—147°. Die trockene Säure ist unzersetzt flüchtig. Geht im feuchten Zustande, an der Luft, sehr leicht in Dithiooxybenzoësäure über. Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $Ba(C_7H_5O_2S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Fast weifser, krystallinischer Niederschlag. —

$Hg(C_7H_5O_2S)_2$. Haarfeine, farblose Nadeln. — $Pb.C_7H_4O_2S + 3H_2O$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_7H_5O_2S.Cu.OH$. Grüner Niederschlag. — $Ag.C_7H_5O_2S$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag.

Dithiooxybenzoësäure $C_{14}H_{10}S_2O_4 = S_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von feuchter Thiooxybenzoësäure an der Luft oder schneller durch Versetzen einer wässerigen Thiooxybenzoësäurelösung mit Bromwasser (FRERICHS, *B.* 7, 794; HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 294). Beim Zerlegen des Golddoppelsalzes von m-Diazobenzoësäure mit H_2S (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 102). $3C_7H_5(N_2.Cl)O_2 + 2H_2S = C_{14}H_{10}S_2O_4 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ 3HCl + 6N$. Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von m-sulfobenzoësaurem Natrium mit Natriumformiat (ADOR, *B.* 4, 622; V. MEYER, *B.* 6, 1150). — Nadeln. Schmelzp.: 242 bis 244° (FR.). Kaum löslich in kochendem Wasser; schwer löslich in Alkohol. — $(NH_4)_2.C_{14}H_8S_2O_4 + 2H_2O$ (H., U.). — $Ca.C_{14}H_8S_2O_4 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag (H., U.). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Farbloser, krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Unlöslicher Niederschlag (F.). — $(Cu.OH)_2.C_{14}H_8S_2O_4 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$ $1\frac{1}{2}H_2O$. Gelblichweifser Niederschlag.

Bromthiooxybenzoësäure $C_7H_5BrSO_2 = SH.C_6H_3Br.CO_2H$. a. ***4-Bromthiooxybenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben m-Brombenzoësulfinsäure $SO_2H.C_6H_3Br.CO_2H$, Bromthiooxybenzaldehyd $SH.C_6H_3Br.COH$ und anderen Körpern, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von p-Bromsulfobenzoëchlorid mit Zinkstaub (BÖTTINGER, *B.* 9, 1787). — Schmelzp.: 229—230°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in siedendem Eisessig. — $Ba(C_7H_4BrSO_2)_2$ (getrocknet). Leicht löslich.

b. ***5-Brom-3-Thiooxybenzoësäure (?).*** *B.* Beim Behandeln des Chlorids der Bromsulfobenzoësäure (dargestellt aus m-Brombenzoësäure und SO_3) mit Zinn und Salzsäure (FRERICHS, *B.* 7, 795). — Blätter. Schmelzp.: 192—194°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_7H_3BrSO_2 + 3H_2O$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

m-Dibromdithiooxybenzoësäure $C_{14}H_8Br_2S_2O_4$ (?). *B.* Durch Behandeln des Chlorids der m-Bromsulfobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure stellte ROETERS (*Z.*, 1871, 69; vgl. HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 295) eine Bromthiooxybenzoësäure dar, deren hoher Schmelzpunkt es wahrscheinlich macht, dass sie eine Dibromdithiooxybenzoësäure war. — Krystalle. Schmelzp.: 242—243°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Durch anhaltendes Behandeln mit Natriumamalgam geht sie in eine Thiooxybenzoësäure über, die bei 206° schmilzt und sich sehr schwer in kochendem Wasser löst. — $Ba.C_{14}H_6Br_2S_2O_4$. Weifser Niederschlag. — $Zn.\bar{A}$. Niederschlag. — $Pb.\bar{A}$. In Wasser unlöslicher Niederschlag.

Aminothiooxybenzoësäure $C_7H_7NSO_2 = SH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. ***4-Aminoderivat.*** *B.* Man erhitzt 1 Thl. 5-Cyancarbaminothiophenol $CN.C_6H_3\langle{N \atop S}\rangle C.OH$ mit 4 Thln. festem Kali und wenig Wasser zuletzt bis auf 220° (KWAYSSER, *A.* 277, 253). — Niederschlag.

b. ***6-Aminoderivat.*** *B.* Beim Behandeln von 5-Brom-2-Nitrobenzoësäure mit alkoholischem Schwefelammonium (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 241). — Gelblichgrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2, leichter in heifsem Alkohol. — $Ba(C_7H_6NSO_2)_2 + 3H_2O$.

m-Oxybenzoëschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = OH.SO_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von m-oxybenzoësaurem Kalium mit Kaliumpyrosulfat (BAUMANN, *B.* 11, 1915). Findet sich im Harn von Hunden und Menschen nach dem Einnehmen von m-Oxybenzoësäure (BAUMANN, HEITER, *H.* 1, 244). — *D.* Wie Salicylschwefelsäure (S. 1514). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Zerfliefsliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder mit alkoholischem Kali, in m-Oxybenzoësäure und Schwefelsäure.

Sulfooxybenzoësäure $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. a. ***5-Sulfooxybenzoësäure*** $C_7H_6SO_6 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen auf 160—165° von 1 Thl. 3,5-disulfobenzoësaurem Kalium mit 3 Thln. KOH und so viel Wasser, dass ein dünner Brei entsteht (HOPFGARTNER, *M.* 14, 694). Zur Reinigung stellt man das Bleisalz dar. — Zerfliefsliche, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Schmelzen mit Kali entsteht 3,5-Dioxybenzoësäure. — $K_2.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Kleine Prismen. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_7H_4SO_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Haarfeine, seideglänzende, lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

b. ***Säure aus Oxybenzoësäure.*** $C_7H_6SO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Durch Zusammenbringen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid (BARTH, *A.* 148, 38). — *D.*:

Senhofer, *A.* 152, 102. — Zeisiggrüne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Protokatechusäure und eine andere Säure, die Krystallwasser enthält, bei 190° semilzt und mit Eisenchlorid keine Färbung erzeugt (Remsen, *Z.* 1871, 295). — $Ba.C_7H_4SO_6 + 4^1/_2H_2O$. Krystalle; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cd(C_7H_5SO_6)_2 + 2H_2O$. Zerfließliche Krystallwarzen (S.). — $Pb_3(C_7H_3SO_6)_2$. Amorpher Niederschlag, den Bleiessig in einer Lösung der Säure hervorbringt (S.).

c. ***Isosulfooxybenzoësäure.*** *B.* Beim Auflösen von schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure in warmem Vitriolöl (Griess, *J.* 1864, 351). — Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch starke Salpetersäure in Schwefelsäure und Trinitrooxybenzoësäure zersetzt. — $Ba.C_7H_4SO_6$. Schwerlösliche Prismen.

Säure $C_{14}H_{10}SO_8$. Schwefelsaure m-Diazobenzoësäure zersetzt sich, beim Erhitzen für sich auf etwas über 100°, unter heftiger Gasentwickelung, in Schwefelsäure, Isosulfooxybenzoësäure und die in Wasser unlösliche, sehr beständige Säure $C_{14}H_{10}SO_8$ (Griess, *J.* 1864, 351).

Disulfooxybenzoësäure $C_7H_6S_2O_9 = OH.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. *B.* Trisulfooxybenzoësäure zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryumcarbonat, in Schwefelsäure und Disulfooxybenzoësäure (Kretschy, *B.* 11, 862). Beim Erwärmen von m-Oxybenzonitril mit rauchender Schwefelsäure auf 110° entsteht wahrscheinlich Disulfooxybenzoësäure, neben Monosulfonsäure (Smith, *J. pr.* [2] 16, 229). — $Ba_3(C_7H_3S_2O_9)_2 + 8H_2O$. Schuppen (K.).

Trisulfooxybenzoësäure $C_7H_6S_3O_{12} + 4H_2O = OH.C_6H(SO_3H)_3.CO_2H + 4H_2O$. *D.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf 250° ein Gemenge von 10 g m-Oxybenzoësäure, 20 g Vitriolöl, 15 g P_2O_5 und 20 g SO_3. Den Röhreninhalt neutralisirt man mit Kalk, reinigt das Calciumsalz durch Umkrystallisiren aus Wasser und fällt die Lösung desselben durch Bleiessig. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt (Kretschy, *B.* 11, 858). — Honiggelber Syrup. Hält bei 100° noch $4H_2O$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv karminrothe Färbung. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali total verbrannt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Baryumcarbonat, in $BaSO_4$ und das Baryumsalz der Disulfooxybenzoësäure. — $K_4.C_7H_2S_3O_{12} + 2H_2O$. — $K_5.C_7HS_3O_{12} + 2H_2O$. — $Ba_2.C_7H_2S_3O_{12}$ (bei 200°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in $BaSO_4$ und Disulfooxybenzoësäuresalz. — $Cd_2.C_7H_2S_3O_{12} + 3H_2O$. — $Pb_5(C_7HS_3O_{12})_2 + 6H_2O$. Nadeln; löslich in kochendem Wasser. — $Pb_2.C_7H_2S_3O_{12} + 8H_2O$. Nadeln. — $Cu_2.C_7H_2S_3O_{12}$ (bei 225°).

3. ***4-Phenolmethylsäure, p-Oxybenzoësäure*** $C_7H_6O_3 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von p-Aminobenzoësäure mit salpetriger Säure (G. Fischer, *A.* 127, 145). Beim Schmelzen mit Kali von Harzen [Benzoë, Aloë, Drachenblut: Barth, Hlasiwetz, *A.* 134, 274; — Acaroïdharz: Barth, Hlasiwetz, *A.* 139, 78], Carthamin (Malin, 136, 117), Tyrosin (Barth, *A.* 136, 112), Phloretinsäure (Barth, *A.* 152, 96), p-Kresol (Barth, *A.* 154, 359), p-Sulfobenzoësäure (Remsen, *A.* 178, 281). Benzoësäure (Barth, *A.* 164, 141; Barth, Schreder, *M.* 3, 802). Aus Anissäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Saytzew, *A.* 127, 129) oder durch Schmelzen mit Kalk (Barth, *Z.* 1866, 650). Bittermandelöl giebt, beim Behandeln mit P_2O_5, ein Harz, aus welchem, durch Schmelzen mit Aetzkali, Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure erhalten werden (Hlasiwetz, Barth, *A.* 139, 88). Beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrome auf 170—210° (Kolbe, *J. pr.* [2] 10, 100) und ebenso beim Behandeln von Phenol mit Kalium und CO_2 bei 180°; behandelt man, auf 130—150° erhitztes, Phenol mit Kalium und Kohlensäure, so bekommt man Salicylsäure und keine p-Oxybenzoësäure (K.). Aus Phenolnatrium und CO_2 entstehen, namentlich bei niederer Temperatur, neben Salicylsäure, kleine Mengen p-Oxybenzoësäure (Ost, *J. pr.* [2] 20, 208). Monokaliumsalicylat zerfällt bei 220° in CO_2, Phenol und p-Oxybenzoësäuresalz (Kolbe, *J. pr.* [2] 11, 24). $2C_7H_5O_3K = KO.C_6H_4.CO_2K + CO_2 + C_6H_5(OH)$. Beim Erhitzen von Cl_4 mit alkoholischem Natron und Phenol auf 100° entstehen Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure (Reimer, Tiemann, *B.* 9, 1285); es wird hierbei mehr p-Oxybenzoësäure als Salicylsäure gebildet (Hasse, *B.* 10, 2186). Beim Erwärmen von p-Kresolschwefelsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (Heymann, Königs, *B.* 19, 705). — *D.* Man mischt äquivalente Mengen Phenol und festes Aetzkali, erhitzt das Gemisch erst auf freiem Feuer und dann im Wasserstoffstrome bei 180° und zuletzt im Kohlensäurestrome (bei 180°), so lange noch Phenol übergeht. Den Rückstand zerlegt man mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (Hartmann, *J. pr.* [2] 16, 36). — Kleine, monokline Prismen (aus Wasser), aus wässerigem Alkohol werden größere Krystalle erhalten. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 210°. Spec.

Gew. = 1,468 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612); 1,495 (COLSON, *Bl.* 46, 3). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 247. Molek.-Verbrennungswärme = 725,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 130). Lösungswärme der wasserfreien Säure = —5,580 Cal.; Neutralisationswärme durch 1 Mol. NaOH = 12,97 Cal., durch ein 2 Mol. NaOH = 9,33 Cal., total = 22,30 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 150). Bildungswärme: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 161; WERNER, *Ж.* 18, 221. Löst sich in 580 Thln. Wasser bei 0° (OST, *J. pr.* [2] 17, 232), in 126 Thln. Wasser bei 15° (SAYTZEW, *A.* 127, 131). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, sehr wenig in Chloroform (Trennung von der Salicylsäure — KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 102) und in CS_2 (Trennung von Benzoësäure — BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 270). Giebt mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag. Zerfällt, bei raschem Erhitzen, fast vollständig in CO_2 und Phenol. Erhitzt man p-Oxybenzoësäure auf 300—350°, so destilliren erst Phenol, Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_5$, p-Oxybenzoësäure und wenig p-Oxybenzoësäurephenylester über, während im Rückstande die Anhydride $C_{14}H_{10}O_5$ und $C_{21}H_{14}O_7$ bleiben. Bei weiterem Erhitzen entsteht in dem Rückstande p-Oxybenzid ($C_7H_4O_2$) (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 194). Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_7H_4Cl_3PO_3$. Aus Natriumoxybenzoat und $POCl_3$ entsteht eine in Blättchen krystallisirende, bei 105° schmelzende Säure $C_{25}H_{16}Cl_2O_4$ (?) (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 304). Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Oxybenzoësäure mit 8—10 Thln. Natron tritt erst oberhalb 355° Reaktion ein, und nur ein Theil der Säure zerfällt in CO_2 und Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Das Mononatriumsalz zerfällt bei 240—250° glatt in CO_2, Phenol und Dinatriumsalz; beim Erhitzen des Salzes, im Kohlensäurestrome auf 280—295°, wird Salicylsäure gebildet und oberhalb 340° Di- und Tricarbonsäuren ($C_8H_6O_5$, $C_9H_6O_7$) (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 425). Das Salz des Tetrāthylammoniums zerfällt, bei der trockenen Destillation, theilweise in p-Oxybenzoësäureäthylester und Triäthylamin, theilweise in Triäthylamin, Phenetol und CO_2. I. $C_7H_5O_3.N(C_2H_5)_4 = C_7H_5O_3.C_2H_5 + N(C_2H_5)_3$; II. $C_7H_5O_3.N(C_2H_5)_4 = N(C_2H_5)_3 + C_6H_5.OC_2H_5 + CO_2$. Das Salz des Triäthylphenyliums $C_7H_5O_3.N(C_6H_5)(C_2H_5)_3$ zerfällt in der Hitze glatt in p-Oxybenzoësäureäthylester und Diäthylanilin; das Methylaminsalz zerfällt in Phenol, CO_2, Methylamin; das Anilinsalz ebenso in Phenol, CO_2 und Anilin (KUPFERBERG). Bei der trockenen Destillation von Calciumoxybenzoat werden Phenol, CO_2, Salicylsäure, α-Oxyisophtalsäure (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* 3, 132), Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ und Carbonyldiphenyloxyd $C_{13}H_8O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 127) erhalten. Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von p-Oxybenzoësäure entsteht erst ein Dichlorderivat und dann das Additionsprodukt $C_7H_3Cl_5O_3$. Von überschüssigem Bromwasser wird p-Oxybenzoësäure, ganz wie die Salicylsäure, in CO_2 und Tribromphenol zerlegt. Hierbei beträgt aber die Wärmetönung bei Salicylsäure = 72,085 Cal. und bei p-Oxybenzoësäure = 70,101 Cal. Daher ist die Umwandlungswärme von Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure = + 1,984 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 220). Die Ester liefern mit Hydroxylamin (und Natron) **keine** Hydroxamsäure (Unterschied von Salicylsäure).

Salze: HARTMANN. — $NH_4.C_7H_5O_3 + H_2O$. — $C_7H_5O_3.Na + 5H_2O$. Tafeln. — $K.C_7H_5O_3 + 3H_2O$. — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.; SAYTZEW; BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 272). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rhomboëder (H.). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in Nadeln (BARTH, HLASIWETZ). — $Ba.C_7H_4O_3$. *D.* Durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser (BARTH, *Z.* 1866, 646). — Sandiges Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 8H_2O$ Körnige Krystalle. — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$ und $6H_2O$. Krystallisirt, aus heifsen Lösungen, in Nadeln mit $4H_2O$ (H.; SAYTZEW), und beim langsamen Verdunsten mit $6H_2O$ (H.; BARTH, HLASIWETZ). Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen (charakteristisches Salz) (BARTH, HLASIWETZ). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 6H_2O$. Kleine, hellbläulichgrüne Nadeln (BARTH, HLASIWETZ). — $Ag.C_7H_5O_3 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, ziemlich löslich in kochendem Wasser (SAYTZEW). Krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen (BARTH, HLASIWETZ).

Methylester $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *D.* Durch Erhitzen äquivalenter Mengen p-Oxybenzoësäure, Aetzkali und Methyljodid (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 250). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 131°; siedet, unter Zersetzung, bei 270—280° (HÖSSLE, *J. pr.* [2] 49, 502). Molekularverbrennungswärme = 896 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 344). Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln von p-Oxybenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, *A.* 139, 146). — Krystalle. Schmelzp.: 112,5°; Siedep.: 297—298° (G.). Schmelzp.: 116° (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 50). Molekularverbrennungswärme = 1043,310 Cal. (ST., R., H., *J. pr.* [2] 36, 368). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in CS_2. — $NaO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Fest. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Propylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_7H_5O_3.C_3H_7$. Breite Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 96,2°; Mol.-Verbrennungswärme: 1201,117 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 368).

2,3-Dichlorpropylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas bei 70—75° in eine gesättigte Lösung von p-Oxybenzoësäure in Glycerin (GÖTTIG, *B.* 25, 811). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 74—76°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylester $C_{13}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von p Oxybenzoësäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 214). Das Destillat wird mit Wasser destillirt, wobei Phenol übergeht. Den nicht flüchtigen Rückstand zieht man mit $CHCl_3$ aus, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand erst aus Alkohol von 30° und dann aus $CHCl_3$ um. — Derbe, rhombische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkalien. Wird durch Alkalien, schon in der Kälte, rasch verseift. Liefert, beim Behandeln mit Alkohol und HCl, Phenol und p-Oxybenzoësäure.

Methylätheroxybenzoësäure (**Anissäure**) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Anethol mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (CAHOURS, 41, 65), daher auch bei der Oxydation von Anisöl, Fenchelöl (CAHOURS; HEMPEL, *A.* 59, 104), Esdragonöl (von Artemisia Dracunculus) (LAURENT, *A.* 44, 313). Bei der Oxydation von Chicaroth mit Salpetersäure (ERDMANN, *J.* 1857, 488). Der Methylester entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Aetzkali und 2 Mol. Methyljodid auf 120° (LADENBURG, *A.* 141, 245) und bei der Oxydation von p-Kresolmethyläther mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, *Z.* 1868, 326). Beim Erhitzen von p-Anisidinsenföl $CH_3O.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver wird Anissäurenitril gebildet (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1012). Anissaureamid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Anisol $C_6H_5O.CH_3$ und $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, *A.* 244, 62). Beim Kochen von p-Diazobenzoësäuresulfat mit Holzgeist (GRIESS, *B.* 21, 979; REMSEN, GRAHAM, *Am.* 11, 327). — *D.* Man giefst 1 Thl. Anisöl in eine 50° warme Lösung von 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 20 Thln. Wasser und 10 Thln. Schwefelsäure. Die gefällte Anissäure wird mit Ammoniak ausgezogen und dann mit Salzsäure gefällt (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 248). Man verdampft basisch p-oxybenzoësaures Kalium zur Trockne mit überschüssigem $CH_3.KSO_4$ und trägt den Rückstand in heifse verdünnte Salzsäure ein. Die gefallte Säure wird mit Chloroform behandelt, welches beigemengte p-Oxybenzoësäure ungelöst lässt (E. MEYER, *J. pr.* [2] 32, 429). — Lange, monokline (MÜGGE, *J.* 1879, 683; *J.* 1880, 375) Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 184,2° (kor.) (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 893). Siedep.: 275—280° (PERSOZ, A. 44, 311). Spec. Gew. = 1,364—1,385 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Lösungs- und Neutralisationswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 180. Molek.-Verbrennungswärme 895,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 50, 390). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 266. Löslich in 2500 Thln. Wasser von 18° (ROSSEL, *A.* 151, 44); 1 l H_2O löst bei 19° 0,27 g Säure (B., *A. ch.* [6] 7, 180); ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Ausdehnung der wässerigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345. Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, in Methyljodid und p-Oxybenzoësäure, ebenso mit koncentrirter Salzsäure (auf 120—130°) in Methylchlorid und p-Oxybenzoësäure (GRAEBE, *A.* 139, 148). Wird, beim Glühen mit Baryumoxyd, in CO_2 und Anisol $C_6H_5.OCH_3$ gespalten. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in p-Oxybenzoësäure über. Anissaures Calcium liefert bei der trockenen Destillation viel Anisol und daneben Phenol und Anissäuremethylester und hinterlässt im Rückstande $CaCO_3$, sowie die Calciumsalze der Salicyl- und α Oxyisophtalsäure (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* 3, 127). Verhält sich gegen rauchende Schwefelsäure, PCl_3, Salpetersäure u. s. w. ganz wie eine einbasische Säure (z. B. Benzoësäure).

Salze: ENGELHARDT, *A.* 108, 240; BORRELLA, *G.* 15, 303. — $NH_4.C_8H_7O_3$. Rhombische Tafeln (LAURENT, *Berz. Jahrb.* 23, 415). — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Krystallisirt (aus Alkohol) mit $^1/_2H_2O$ in Blättchen. — $K.\bar{A}$. Krystallisirt (aus Alkohol) in Blättchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln. Wenig löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Tafeln (BORRELLA). — $Cd.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hexagonale Tafeln (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Pulveriger Niederschlag; krystallisirt (aus siedendem Wasser) in dünnen Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cr.\bar{A}_3 + Cr(OH)_3$. Chromgrünes Krystallpulver (BORRELLA, *G.* 15, 303). — $Mn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hexagonale Tafeln (B.). — $Co.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — Rothbraune Prismen (B.). — $Ni.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellgrüne Krystallkrusten (B.). — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Himmelblaue Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser (BORRELLA, *G.* 15, 303). — $OH.Cu.C_8H_7O_3$. Wird durch Kochen des neutralen Kupfersalzes mit Wasser erhalten (BORRELLA). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der (aus heifsem Wasser) in Nadeln krystallisirt (LADENBURG, *A.* 141, 246).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *D.* Durch Destillation von Anissäure mit Holzgeist und koncentrirter Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* 56, 311). Aus p-Oxybenzoësäure, Aetzkali und Methyljodid (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 252). — Schuppen: Schmelzpunkt: 45—46°; Siedep.: 255° (L., F.). Mol.-Verbrennungswärme = 1069,3 Cal. (STOHMANN, KL., L., *J. pr.* [2] 40, 345).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln von Anissäure mit Alkohol und Salzsäure (CAHOURS, *A.* 56, 310). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 7°; Siedep.: 269—270° (kor.) (PERKIN, *Soc.* 55, 551).

Aminoäthylester $C_{10}H_{13}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch 4-maliges Eindampfen von 5 g β-Bromäthylanisamid $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2Br$. mit 50 ccm Wasser (REHLÄNDER, *B.* 27, 2158). — Blättchen. Schmelzpunkt: 52°. — $C_{10}H_{13}NO_3.HBr$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200°. — Pikrat $C_{10}H_{13}NO_3.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 173°.

Anisdichlorhydrin $C_{11}H_{12}Cl_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$ (?). *B.* Beim Sättigen eines Gemisches aus Anissäure und Glycerin mit HCl-Gas bei 100° (FRITZSCH, *B.* 24, 776; GÖTTIG, *B.* 27, 1602). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81° (Fr.); 74—76° (G.). — Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aminopropylester $C_{11}H_{15}NO_3$. a. β-Derivat $CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_2.CH(CH_3).NH_2$. *B.* Analog dem Aminoäthylester (REHLÄNDER, *B.* 27, 2159). — $(C_{11}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt bei 213° unter Zersetzung. — $C_{11}H_{15}NO_3.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 164—167°. — Pikrat $C_{11}H_{15}NO_3.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 189°.

b. γ-Derivat $CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. — $(C_{11}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 205° (REHLÄNDER, *B.* 27, 2159). — $C_{11}H_{15}NO_3.HBr$. Schmelzp.: 95—97°. — Pikrat: $C_{11}H_{15}NO_3.C_6H_3N_3O_4$. Schmelzp.: 161—162°.

Glycerintrianisin $C_{27}H_{26}O_9 = (CH_3O.C_6H_4.CO_2)_3.C_3H_5$. *B.* Aus Anisdichlorhydrin $CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH(CH_2Cl)_2$ und anissaurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* 24, 779). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 103,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitril $C_8H_7NO = CH_3O.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Kochen von p-Methoxylphenylglyoxylsäure $CH_3O.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit NH_3O (GARELLI, *G.* 20, 699). — Schmelzp.: 57—58°.

Aethyläther-p-Oxybenzoësäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Diäthyl-p-Oxybenzoat mit Kalilauge (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 254). Bei der Oxydation von p-Kresoläthyläther mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (FUCHS, *B.* 2, 624). Das Amid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch von $NH_2.COCl$, Phenetol und CS_2 (GATTERMANN, *A.* 244, 63). Entsteht, neben Benzoësäure, beim Kochen von p-Diazobenzoësäuresulfat mit Alkohol (GRIESS, *B.* 21, 980; REMSEN, GRAHAM, *Am.* 11, 326). — Nadeln. Schmelzp.: 195°. Löst sich nur spurenweise in kochendem Wasser. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$ (bei 150°). Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt (aus heifsem Wasser) in platten Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln; fast unlöslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Oxybenzoësäure, (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Aethyljodid bei 120° (LADENBURG, FITZ). — Flüssig. Siedep.: 275°.

Propyläther-p-Oxybenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Diazobenzoësäurenitrat mit Propylalkohol (REMSEN, GRAHAM, *Am.* 11, 328). — Glänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 141,5—142,5°. Leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Allyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäureäthylester mit Kali und Allyljodid auf 120—130° (SCICHILONE, *G.* 12, 451). — Täfelchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 109°; Siedep.: 260° (Sc.).

Aethylenäther-p-Oxybenzoësäureamid $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Phenoläthylenäther $C_2H_4(OC_6H_5)_2$, $NH_2.COCl$ und $AlCl_3$, in Gegenwart von CS_2 (GATTERMANN, *A.* 244, 70). — Undeutliche Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Phenyläther-p-Oxybenzoësäure $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Phenylester entsteht bei der Destillation von p-Oxybenzid $C_7H_4O_2$ (S. 1528) im Kohlensäurestrome (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 199). Durch Kochen mit alkoholischem Kali oder einstündiges Erhitzen mit konc. HCl auf 200° wird der Ester verseift. Beim Erwärmen von p-Diazobenzoësäuresulfat mit Phenol (GRIESS, *B.* 21, 980). — Sargähnliche Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 159,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Er-

hitzen mit Aetzbaryt, in CO_2 und Phenyläther $(C_6H_5)_2O$. Liefert bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein bei 88° schmelzendes gemischtes Anhydrid, das (aus Weingeist) in Nadeln krystallisirt.

Phenylester $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *D.* Siehe die Phenyläthersäure. Das erhaltene Destillat wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, dann in kaltem Eisessig gelöst, die Lösung durch viel Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol (von 30%) umkrystallisirt (KLEPL). — Fettglänzende Schüppchen. Schmelzp.: 73—78°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenyläthylenäther-p-Oxybenzoësäure (**Aethylenphenoloxybenzoësäure**) $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5O.C_2H_4.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Aethylesters dieser Säure mit alkoholischem Kali (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 227). — Atlasglänzende, flache, Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Etwas löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. — Na.Ā (bei 110°). Perlmutterglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{18}O_4 = C_{15}H_{13}O_4.C_2H_5$. *D.* Durch Kochen von p-Oxybenzoësäureäthylester mit Kali, Alkohol und Bromäthylphenyläther $BrCH_2.CH_2.OC_6H_5$ (WAGNER). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°.

Nitrophenyläthylenäthersäure (**Aethylennitrophenoloxybenzoësäure**) $C_{15}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.OC_6H_4.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *B.* Durch Erhitzen des zugehörigen Aethylesters mit konc. HCl auf 140° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 222). — Lebhaft glänzende, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—207°.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_6 = C_{15}H_{12}NO_6.C_2H_5$. *D.* Durch Kochen von p-Oxybenzoësäureäthylester mit Kali, Alkohol und Bromäthyl-o-Nitrophenyläther $BrCH_2.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$ (WAGNER). — Weingelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit wässerigem Ammoniak bei 140°, o-Nitranilin.

b. p-Nitrosäure. *D.* Wie bei der o-Nitrosäure (WAGNER). — Gelbliche, glänzende Flitter (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Eisessig. — Na.Ā + $3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_6 = C_{15}H_{12}NO_6.C_2H_5$. *D.* Aus p-Oxybenzoësäureäthylester, KOH, Alkohol und Bromäthyl-p-Nitrophenyläther (WAGNER). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether und kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 130°, p-Nitranilin.

o-Aminophenyläthylenäther-p-Oxybenzoësäure $C_{15}H_{15}NO_4 = NH_2.C_6H_4.O.C_2H_4.OC_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von o-Nitrophenyläthylenätheroxybenzoësäure mit Sn und HCl (WAGNER). — Breite, atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Methansulfonsäure-p-Oxybenzoësäure $C_8H_8SO_5 = CH_3.SO_3.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Methansulfonsäure-p-Kresylester mit Chromsäuregemisch (SCHALL, *J. pr.* [2] 48, 252). — Nädelchen. Schmelzp.: 224°. Reichlich löslich in Aether.

Acetoxylbenzoësäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O.OC_6H_4.CO_2H$. *D.* Man erwärmt p-Oxybenzoësäure gelinde mit Essigsäureanhydrid (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 211). — Grofse, silberglänzende Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 185°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 85° (HÖSSLE, *J. pr.* [2] 49, 502).

Phenylester $C_{15}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus p-Oxybenzoësäurephenylester und Essigsäureanhydrid (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 215). — Lange Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Löslich in Aether und $CHCl_3$. Unlöslich in kalter Natronlauge.

Phenoxyessigsäure-p-Carbonsäure $C_9H_8O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von p-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit $KMnO_4$ (ELKAN, *B.* 19, 3044). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 278°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — Ag_2.Ā. Niederschlag.

Methyläther-p-Oxybenzoësäurechlorid (**Anisylchlorid**) $C_8H_7O_2Cl = CH_3O.C_6H_4.COCl$. *D.* Aus Anissäure und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 47). — Lange Nadeln; nicht unzersetzt flüchtig (LOSSEN, *A.* 175, 284).

p-Chlorcarbonylphenylphosphorsäurechlorid $C_7H_4Cl_3PO_3 = COCl.C_6H_4.O.POCl_2$. *B.* Aus 1 Mol. entwässerter p-Oxybenzoësäure mit $1^1/_3$ Mol. PCl_5 (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 343). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Stark lichtbrechende Flüssig-

keit. Siedep.: 176° bei 13—14 mm; spec. Gew. = 1,54219 bei 20°/4°. Siedet, bei langsamer Destillation an der Luft, bei 325—330°, dabei theilweise in $POCl_3$ und p-Chlorbenzoylchlorid zerfallend. Wird von Wasser in HCl und die Säure $C_7H_7PO_6$ (s. u.) zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180°, p-Chlorbenzoylchlorid und p-Chlorbenzotrichlorid.

p-Carboxylphenyl-o-Phosphorsäure $C_7H_7PO_6 = CO_2H.C_6H_4.O.PO(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen des Chlorids $C_7H_4Cl_3PO_3$ in Wasser (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 345). — Blättchen. Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. Wird von Wasser erst bei 150—160° zerlegt in Phosphorsäure und p-Oxybenzoësäure.

p-Oxybenzoësäureanhydride. a. **Anhydrid** $(OH.C_6H_4.CO)_2.O$. **Methyläther (Anissäureanhydrid)** $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3O.C_6H_4.CO)_2O$. Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 99° (PISANI, *A.* 102, 284). Destillirbar. Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. **p-Oxybenzid** $\left(C_7H_4O_2 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO}\right.\right)_x$. *B.* Beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäure auf 300—350° (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 194). — *D.* Man destillirt je 100—200 g p-Oxybenzoësäure in Kochflaschen (mit seitlich gebogenem, weitem Halse) über einem Gasofen, so dass der Boden des Kolbens mindestens drei Finger breit über der Flamme steht, bis der Kolbeninhalt fest wird. Dieser Inhalt wird dann zerrieben und so lange mit absolutem Alkohol ausgekocht, als dieser durch viel Wasser noch reichlich getrübt wird. — Amorphes Pulver. Verkohlt, ohne zu schmelzen, oberhalb 350°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von NH_3 und Soda kaum angegriffen. Wandelt sich, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in p-Oxybenzoësäure um. Wird von Alkohol und HCl nicht verändert; auch nicht beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 200°, in CO_2 und Phenol. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Sulfo-p-Oxybenzoësäure gebildet. Liefert, bei der Destillation im Kohlensäurestrome, Diphenyl-p-Oxybenzoat $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. Bei der Destillation im Chlorstrome entsteht Perchlorbenzol. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 290—300°, p-Chlorbenzoylchlorid und p-Chlorbenzotrichlorid. Beim Erhitzen im Wasserdampfstrome auf 250° entsteht p-Oxybenzoësäure, resp. CO_2 und Phenol. Beim Erhitzen im Ammoniakstrome auf 250° wird p-Oxybenzonitril gebildet.

c. **p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure** $C_{14}H_{10}O_5 = CO_2H.C_6H_4.O.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 208). — *D.* Man destillirt p-Oxybenzoësäure, bis dieselbe 15% an Gewicht verloren hat, kocht dann das Produkt erst mit $CHCl_3$ aus und dann mit Wasser (um p-Oxybenzoësäure zu entfernen). Der Rückstand wird mit Alkohol von 50% ausgekocht, wobei p-Oxybenzid und Zweifach-p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure ungelöst bleiben. Die alkoholische Lösung wird abdestillirt und die ausgeschiedene Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure aus Alkohol von 30° umkrystallisirt. unter Entfernung des darin schwer Löslichen. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt: 261°. Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in Alkalien, geht dabei aber bald in p-Oxybenzoësäure über. Das Natriumsalz zerfällt, beim Kochen mit wenig Wasser, in p-Oxybenzoësäuresalz und freies Natron unter Abscheidung eines Krystallpulvers $Na.C_{56}H_{33}O_{17}$ (bei 130°), das sich, durch Kochen mit Natron, nur schwer in p-Oxybenzoësäuresalz überführen lässt. — $Na.C_{14}H_9O_5$ (bei 130°). Wird durch Sättigen der Säure mit Soda in leicht löslichen Blättchen erhalten. — Beim Versetzen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ fällt das Salz $Ba(C_{14}H_9O_5)_2$ sofort aus, als undeutlich krystallinische Masse. Aus den Mutterlaugen krystallisirt das Salz $Ba(C_{14}H_9O_5)_2 + xH_2O$ in langen Blättchen.

Acetat $C_{16}H_{12}O_6 = C_{14}H_9O_5.C_2H_3O$. *D.* Durch Erwärmen der Säure mit Essigsäureanhydrid (KLEPL). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 216,5°. Etwas löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in Alkalien.

d. **Zweifach-p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure** $C_{21}H_{14}O_7 = CO_2H.C_6H_4.O.CO.C_6H_4.O.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Bei der Destillation von p-Oxybenzoësäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 206). — *D.* Siehe p-Oxybenzid. Die durch Auskochen des Rohproduktes mit absolutem Alkohol erhaltene Lösung wird abdestillirt, der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgekocht und das Ungelöste wiederholt aus 75 Thln. absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Kaum krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 280°. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$; löslich in 75 Thln. kochendem und 220 Thln. kaltem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert, wandelt sich aber beim Stehen der alkalischen Lösung in p-Oxybenzoësäure um. Liefert, beim Behandeln mit Alkohol und HCl, p-Oxybenzoësäureester. Versetzt man eine Lösung in

kochendem, absolutem Alkohol mit dem gleichen Volumen Wasser und neutralisirt mit Soda, so scheidet sich das Salz $Na.C_{28}H_{17}O_9$ (bei 130°) ab, während in der Lösung p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësaures Salz $Na.C_{14}H_9O_5$ enthalten ist. — $Na.C_{21}H_{13}O_7$. Scheidet sich in Nadeln ab, wenn man zu der mit Wasser angerührten Säure Natronlauge, bis zur Lösung, hinzufügt.

Acetat $C_{23}H_{16}O_8 = CO_2H.C_6H_4.C_8H_4O_4.C_6H_4.OC_2H_3O$. *D.* Aus der Säure $C_{21}H_{14}O_7$ und Essigsäureanhydrid (K.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Unlöslich in $CHCl_3$; leicht löslich in Alkalien.

e. **Tetra-p-Oxybenzoïd** $C_{28}H_{18}O_9$. *B.* Aus p-Oxybenzoësäure und $POCl_3$ bei 50° (SCHIFF, *B.* 15, 2588). — Unlösliches Pulver. Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Liefert mit Kali p-Oxybenzoësäure. Verhält sich wie das Di-m-Oxybenzoïd (s. S. 1518).

p-Oxybenzamid $C_7H_7NO_2 + H_2O = OH.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *D.* Man erhitzt 10 g p-Oxybenzoësäureäthylester mit 35 g wässerigem Ammoniak (von 33%) 10 Stunden lang auf 130° (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 50). — Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 162°. Fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heifsem Wasser. — $Na.C_7H_6NO_2$. Wird, aus der alkoholischen Lösung des Amids, durch Natronlauge krystallinisch gefällt. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch CO_2 zerlegt. — $C_7H_7NO_2.2HCl$. *B.* Durch Ueberleiten von Salzsäuregas über das Amid. — Schmelzpunkt: 205—206°. Löst sich in Wasser, wird aber durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.

p-Oxybenzursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* p-Oxybenzoësäure, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-Oxybenzursäure über (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 260). Tritt auch im Harne auf, nach dem Genuss von hydro-p-cumarsaurem Natrium (SCHOTTEN, *H.* 7, 26). — Kurze Prismen. Schmilzt gegen 228° unter Zersetzung (SCH.). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in reinem Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter (nicht mit verdünnter) Salzsäure, in Glycin und p-Oxybenzoësäure. Bromwasser erzeugt erst nach einiger Zeit einen Niederschlag.

Anisamid $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Anisylchlorid und Ammoniak (CAHOURS, *A.* 70, 47). — Prismen. Schmelzp.: 162—163° (GATTERMANN, *A.* 244, 63). Siedep.: 295° (HENRY, *B.* 2, 666). Schwer löslich in Aether. Liefert mit Natriumamalgam, in alkalischer Lösung, Anisil $[CH_3.C_6H_4.CO-]_2$. — $Ag.C_8H_8NO_2$. Niederschlag (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 105).

Anisiminoäthyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen auf 40° von Anisamidsilber mit überschüssigem C_2H_5J (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 106). Man verdünnt mit Aether und versetzt mit ätherischer Salzsäure. — Lange Nadeln. Schmilzt oberhalb 30°. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. Krystallmasse. Schmilzt bei 130°, dabei in Anisamid übergehend. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol. — Dioxalat $C_{10}H_{13}NO_2.C_2H_2O_4$. Nadeln. Schmelzp.: 136°. Löslich in Wasser und Alkohol.

β-Bromäthylanisamid $C_{10}H_{12}BrNO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Durch 10 Minuten langes Schütteln von 10 g Anisylchlorid mit 12 g β-Bromäthylaminhydrobromid und 40 ccm Natronlauge (von 12%) (REHLÄNDER, *B.* 27, 2154). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol. Wird von alkoholischem Kali in HBr und μ-p-Methoxyphenyloxazolin $C_{10}H_{11}NO_2$ zerlegt. Geht, bei wiederholtem Abdampfen mit Wasser, in anissaures Aminoäthylesterhydrobromid über.

μ-p-Methoxyphenyloxazolin $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C{\langle}{N \atop O}{\rangle}C_2H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 9 g β-Bromäthylanisamid mit 10 ccm 2,7-normaler alkoholischer Kalilauge (REHLÄNDER, *B.* 27, 2156). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°. — $C_{10}H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 164—166°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 192°.

Anisylaminoacetal $C_{14}H_{21}NO_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 20 g Anisylchlorid, gelöst in 100 ccm Aether, in eine Lösung von 30 g Aminoacetal in 200 ccm Aether (HELLER, *B.* 27, 3099). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

p-Methoxyhippuraldehyd $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.COH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur von (1 Thl.) Anisylaminoacetal, gelöst in (6 Thln.) HCl (spec. Gew. = 1,19) (HELLER, *B.* 27, 3099). — Amorph. — $C_{10}H_{11}NO_3.HCl$. Würfel (aus Eisessig + Aether). Schmilzt gegen 129° unter Zersetzung.

Oxim $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_{11}NO_2:N.OH$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 163° (HELLER). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aceton.

Brompropylanisamid $C_{11}H_{14}BrNO_2$. a. β-Derivat $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 85° (REHLÄNDER, *B.* 27, 2155).

β-Methyl-μ-p-Methoxyphenyloxazolin $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C\langle{}^{O-CH.CH_3}_{N-CH_2}$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g β-Brompropylanisamid mit 7 ccm 2,7-normaler alkoholischer Kalilauge (REHLÄNDER, *B.* 27, 2157). — Oel. — $(C_{11}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 201°. — $C_{11}H_{13}NO_2.HBr$. Schmelzp.: 179°. — Pikrat $C_{11}H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 177°.

b. γ-Derivat $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2Br$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 77,5° (REHLÄNDER, *B.* 27, 2155). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

μ-p-Methoxyphenylpentoxazolin $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C\langle{}^{O-CH_2}_{N-CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g γ-Brompropylanisamid mit 7 ccm 2,7-normaler alkoholischer Kalilauge (REHLÄNDER, *B.* 27, 2156). — Oel. — $(C_{11}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt bei 187—188° unter Zersetzung. — $C_{11}H_{13}NO_2.HBr$. Schmelzp.: 143°. — Pikrat $C_{11}H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp: 131—133°.

Anisursäure $C_{10}H_{11}NO_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Glycinsilber und Anisylchlorid (CAHOURS, *A.* 109, 32). Anissäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Anisursäure über (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 348). — Blätterige Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + 3H_2O$. Tafeln, sehr löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Farbloser Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kugelförmig gruppirten Täfelchen.

Aethyläther-p-Oxybenzoësäureamid $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH_2$. Grofse Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 202° (GATTERMANN, *A.* 244, 63); 206° (PINNER, *B.* 23, 2954).

p-Oxybenzanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *D.* Aus p-Oxybenzoësäure, Anilin und PCl_3 (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 444). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 196 bis 197°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, sehr schwer in Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

Anisanilid $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Benzanishydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 175, 292). Aus Anisol, Phenylcarbonimid und $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 312). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 168—169°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethyläther-p-Oxybenzanilid $C_{15}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Aethylphenyläther, Phenylcarbonimid und $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 313). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°.

p-Oxybenzonitril, p-Cyanphenol $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *D.* Man destillirt, in einem Strome von Wasserstoff oder Kohlensäure, ein Gemenge von 5 Thln. p-oxybenzoësaurem Ammoniak mit 2 Thln. P_2O_5 (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 54). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 113°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. — $Na.C_7H_4NO + 3H_2O$ (?). Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

p-Cyanphenol (?) $C_6H_4\langle{}^{C}_{O}\rangle NH$ (?). *B.* Aus p-Aminophenol durch Austausch von NH_2 gegen CN, wie bei m-Cyanphenol (S. 1518) (AHRENS, *B.* 20, 2954).

Anissäurenitril $C_8H_7NO = CH_3O.C_6H_4.CN$. *B.* Aus Anisamid und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 667). Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 115° von Anisaldoxim mit Acetylchlorid (MILLER, *B.* 22, 2791). Durch 15 Minuten langes Sieden von 20 g Anissäure mit 45 g Rhodanblei (REHLÄNDER, *B.* 27, 2159). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 56—57°; Siedep.: 253—254° (H.). Schmelzp.: 61—62° (MILLER). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

p-Oxybenzonitriläthyläther $C_9H_9NO = C_2H_5O.C_6H_4.CN$. Grofse, schiefrhombische Säulen. Schmelzp.: 69°; Siedep.: 258° (PINNER, *B.* 23, 2953). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

p-Essigsäureoxybenzonitril $C_9H_7NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CN$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf p-Oxybenzaldoxim (LACH, *B.* 17, 1572). — Nadeln. Schmelzp.: 57°; Siedep.: 265—266°.

Anisylderivate des Hydroxylamins. **p-Oxybenzenylamidoxim** $C_7H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.C(N.OH).NH_2$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 70° einer konc. alkoholischen

Lösung von p-Oxybenzonitril mit einer konc. wässerigen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und Soda (KRONE, *B.* 24, 834). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 153°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether u. s. w.

Acetyl-p-Oxybenzenylamidoxim $C_9H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_2H_3O$. *B.* Aus p-Oxybenzenylamidoxim mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid (KRONE, *B.* 24, 837). — Schmelzp.: 122,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$.

p-Oxybenzenylazoximäthenyl $C_9H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.C\left\langle{NO \atop N}\right\rangle C.CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von p-Oxybenzenylamidoxim mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid (KRONE). Beim Erhitzen von Acetyl-p-Oxybenzenylamidoxim mit Wasser, im Rohr, auf 100° (KR.). — Flache Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol.

p-Oxybenzenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_4.C\left\langle{NO \atop N}\right\rangle C.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle p-Oxybenzenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid auf 115° (KRONE). — Schmelzp: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, unlöslich in $CHCl_3$.

Benzoyl-p-Oxybenzenylamidoxim $C_{14}H_{12}N_2O_3 = OH.C_6H_4.C(NH_2).N.O.C_7H_5O$. Beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Benzoylchlorid, gelöst in Aether, in (1 Mol.) p-Oxybenzenylamidoxim und (2 Mol.) Natriumäthylat, gelöst in Alkohol (KRONE, *B.* 24, 835). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Oxybenzenylazoximbenzenyl $C_{14}H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.C\left\langle{NO \atop N}\right\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von Benzoyl-p-Oxybenzenylamidoxim mit Kalilauge (KRONE). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anisenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OH).NH_2$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 90° einer konc. wässerigen Lösung von (22 Thln.) salzsaurem Hydroxylamin und (16 Thln.) krystallisirter Soda mit der alkoholischen Lösung von (30 g) Anissäurenitril (MILLER, *B.* 22, 2791). — Glänzende Schuppen (aus Benzol); Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Säuren und Alkalien, schwer in heifsem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 168°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).NH_2$. Monokline (ELICH, *A.* 281, 285) Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 51—52° (MILLER, *B.* 22, 2792). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Acetylanisenylamidoxim $C_{10}H_{12}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C(N.O.C_2H_3O).NH_2$. *B.* Aus (2 Mol.) Anisenylamidoxim, gelöst in $CHCl_3$, und (1 Mol.) Acetylchlorid (MILLER, *B.* 22, 2793). — Feine Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether und Benzol.

Anisenylazoximäthenyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.C\left\langle{N.O \atop N}\right\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylanisenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (MILLER, *B.* 22. 2793). — Nadeln. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Anisenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{11}H_{14}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_4.C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von (2 Mol.) Anisenylamidoxim und (1 Mol.) Chlorameisensäureäthylester in $CHCl_3$ (MILLER, *B.* 22, 2794). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol.

Anisenylamidoximcarbonyl $C_9H_8N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C\left\langle{N.O \atop NH}\right\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von Anisenylamidoximkohlensäureäthylester für sich oder mit Alkalien (MILLER, *B.* 22, 2794). Beim Erhitzen von Anisenylamidoxim mit Chlorameisensäureäthylester (M.). — Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol und Ligroïn.

Anisenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_4.C\left\langle{N.O \atop N}\right\rangle C.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen gleicher Moleküle Anisenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (MILLER, *B.* 22, 2796). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Benzoylanisenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C(N.O.C_7H_5O).NH_2$. *B.* Beim Schütteln einer schwach alkalischen Lösung von Anisenylamidoxim mit überschüssigem Benzoylchlorid (MILLER, *B.* 22, 2795). — Körner (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Anisenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylanisenylamidoxim für sich oder mit Wasser, oder beim Erhitzen von Anisenylamidoxim mit Benzoylchlorid (MILLER, *B.* 22, 2795). — Blättchen. Schmelzpunkt: 102,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylidenanisenylamidoxim $C_{10}H_{12}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.C\langle{N.O \atop NH}\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Versetzen der kalten wässerigen Lösung von (1 Mol.) Acetaldehyd mit (1 Mol.) Anisenylamidoxim (MILLER, *B.* 22, 2794). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn.

p-Aethoxylbenzenylamidoximäthyläther $C_{11}H_{16}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4C(NH_2).N.O.C_2H_5$. *B.* Bei 2—3 stündigem Kochen von p-Oxybenzenylamidoxim mit C_2H_5J, Natriumäthylat und Alkohol (KRONE, *B.* 24, 839). — Rhombische Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 84°. Aeufserst leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Dibenzoyl-p-Oxybenzenylamidoxim $C_{21}H_{16}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_7H_5O$. *B.* Aus p-Oxybenzenylamidoxim, gelöst in Kalilauge, und einem grofsen Ueberschufs von Benzoylchlorid, in der Kälte (KRONE, *B.* 24, 836). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol.

Benzoyl-p-Oxybenzenylazoximbenzenyl $C_{21}H_{14}N_2O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von Dibenzoyl-p-Oxybenzenylamidoxim mit Kalilauge (KRONE). — Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Anishydroxamsäuren. In eine wässerige Lösung (1:10) von salzsaurem Hydroxylamin trägt man portionenweise Anisylchlorid ein und so viel Soda, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Es scheiden sich Anissäure, Anishydroxamsäure und Dianishydroxamsäure aus, während nur wenig Anishydroxamsäure gelöst bleibt. Den Niederschlag kocht man mehrere Male mit Wasser aus und erhält dadurch alle Anishydroxamsäure, mit etwas Anissäure, in Lösung. Man trennt diese Säuren durch Darstellung der Baryumsalze. Das Salz der Anishydroxamsäure ist unlöslich. Oder man behandelt das trockene Gemisch der Säuren mit absolutem Aether, wobei nur Anissäure in Lösung geht. Die (in wässerigen Flüssigkeiten) gelöst bleibenden Antheile der Anishydroxamsäure gewinnt man durch Fällen mit Barytwasser. Das von kochendem Wasser nicht gelöste Gemisch von Dianishydroxamsäure und Anissäure trennt man durch kalte Sodalösung, welche alle Anissäure und nur sehr wenig Dianishydroxamsäure aufnimmt. Die abfiltrirte Lösung wird mit so viel Salzsäure versetzt, dass sie noch alkalisch reagirt, und dann CO_2 eingeleitet. Dadurch fällt alle gelöste Dianishydroxamsäure aus (LOSSEN, *A.* 175, 284).

Anishydroxamsäure $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OH).OH$. Blättchen. Schmelzp.: 156—157° (LOSSEN, *A.* 175, 286). Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, kaum in Aether, nicht in Benzol. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tief violett. — $K.C_8H_8NO_3 + C_8H_9NO_3$. Lange, flache Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Essig-Anishydroxamsaures Blei $C_{10}H_{11}NO_5Pb = C_2H_3O_2.Pb(C_8H_8NO_3)$. *D.* Durch Eingiefsen des Kaliumsalzes der Anishydroxamsäure in überschüssiges Bleiacetat. — Pulveriger Niederschlag (HODGES, *A.* 182, 218).

Methylanishydroxamsäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OH).OCH_3$. *B.* Aus α- oder β-Dianishydroxamsäuremethyläther, aus α- oder β-Anisbenzhydroxamsäuremethyläther und konc. Kalilauge (LOSSEN, *A.* 281, 214). — Schmelzp.: 113,5°. Leicht löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO_3 = C_7H_7O.C(N.OC_2H_5).OCH_3$. Oel (L., *A.* 281, 219).

Anishydroxamsäureäthyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).OH$. *D.* Man trägt Anisylchlorid in eine wässerige Lösung von Aethylhydroxylamin ein (PIEPER, *A.* 217, 16). — Monokline (WICKEL, *A.* 281, 190) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich in Kalilauge und wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl, in Anissäure und Aethylhydroxylamin.

Aethylanishydroxamsäure $C_{10}H_{13}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OH).OC_2H_5$. a. α-Säure. *B.* Aus α-Dianishydroxamsäureäthyläther und konc. Kalilauge (LOSSEN, *A.* 281, 212). —

Dünne Platten (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 49°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. β-Säure. *B.* Aus α- oder β-Anisbenzhydroxamsäureäthyläther oder aus β-Dianishydroxamsäureäthyläther und konc. Kalilauge (Lossen, *A.* 281, 213). — Nadeln. Schmelzpunkt: 97°. In Alkohol und Aether weniger löslich als die α-Säure.

Anishydroxamsäurebenzyläther $C_{15}H_{15}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.C(N.O.CH_2.C_6H_5).OH$. Monokline (Elich, *A.* 281, 192) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 113° (Lossen, *A.* 281, 192). Sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Aethylanishydroxamsäurebenzyläther $C_{17}H_{19}NO_3 = C_7H_7O.C(N.OCH_2.C_6H_5).OC_2H_5$. *B.* Aus α- oder β-Aethylanishydroxamsäure mit Benzylchlorid und Kalilauge (Lossen, *A.* 281, 219). — Oel.

Benzanishydroxamsäure, Benzhydroxamsäureanisylester $C_{15}H_{13}NO_4 = C_6H_5.C(OH):N.O.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Benzhydroxamsäure mit (1 Mol.) Anisylchlorid auf 100° (Lossen, *A.* 175, 288). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Zerfällt, bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser, in Anissäure und Benzhydroxamsäure; das Kaliumsalz spaltet sich, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Anissäure und Diphenylharnstoff. Die freie Benzanishydroxamsäure wird beim Erhitzen in CO_2, Anisanilid $C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$, Anissäure und Phenylcarbonimid gespalten. I. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO = CO_2 + C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$. — II. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO = CO.N.C_6H_5 + C_8H_8O_3$.

Anisbenzhydroxamsäure (Anishydroxamsäurebenzoat) $C_{15}H_{13}NO_4 = CH_3O.C_6H_4.C(N.O.C_7H_5O).OH$. *B.* Aus Anishydroxamsäure und Benzoylchlorid (Lossen, *A.* 175, 294). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 147—148°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Benzoësäure, Benzoylanisidin $CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ und $CO.N.C_6H_4.OCH_3$. Wird von Barytwasser in Benzoësäure und Anishydroxamsäure zerlegt. Das Kaliumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Benzoësäure und Anisidinharnstoff $(CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$.

Methyläther $C_{16}H_{15}NO_4 = C_{15}H_{12}NO_4.CH_3$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, aus anisbenzhydroxamsaurem Silber und CH_3J (Lossen, *A.* 281, 261). Man trennt die Aether durch Ligroïn. — Monokline (Rinne, *A.* 281, 262) Tafeln. Schmelzpunkt: 96°.

b. β-Derivat. Nadeln. Schmelzp.: 89° (L.). In warmem Ligroïn leichter löslich als das α-Derivat.

α-**Aethyläther** $C_{17}H_{17}NO_4 = C_{15}H_{12}NO_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid entstehen der α- und β-Aethylester (Lossen, *A.* 175, 337; 217, 7; 281, 259). — Trikline (Elich, *A.* 281, 259) Prismen. Schmelzp.: 79°. Wird durch Kalilauge in benzoësaures und äthylanishydroxamsaures Salz zerlegt.

Aethylbenzhydroximsäureanisylester $C_{17}H_{17}NO_4 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O.C_8H_7O_2}_{OC_2H_5}$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen — einer krystallisirten und einer öligen — beim Vermischen von benzanishydroxamsaurem Silber mit Aethyljodid (Lossen, *A.* 175, 336). Der krystallisirte α-Ester scheidet sich, aus einem Gemisch von Benzol und Aether, in dicken, monoklinen Tafeln aus. Schmelzp.: 74° (Pieper, *A.* 217, 3). Wird von HCl in Aethylbenzoat, Anissäure und Hydroxylamin zerlegt. Zerfällt, beim Behandeln mit koncentrirter Kalilauge, in anissaures und α-äthylbenzhydroxamsaures Salz.

β-Ester. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Aethylbenzhydroxamsäure in wässeriger Alkalilauge mit Anisylchlorid (Pieper, *A.* 217, 4). — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89°. Zerfällt bei der Destillation in Aldehyd, Anissäure und Benzonitril. Wird von höchst koncentrirter Kalilauge in Anissäure und β-Aethylbenzhydroxamsäure gespalten.

Anisbenzhydroxamsäureäthyläther (Benzäthylanishydroxylamin) $C_{17}H_{17}NO_4 = C_6H_5.C\langle{}^{N.OC_2H_5}_{O.C_8H_7O_2}$. *B.* Beim Versetzen von (in Ligroïn vertheiltem) Benzhydroxamsäureäthylester mit Anisylchlorid (Pieper, *A.* 217, 10). Man behandelt das Produkt mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit Soda und krystallisirt ihn aus Aether um. — Trikline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 64°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Kalilauge, in Anissäure und Benzhydroxamsäureäthyläther. Dieselbe Zerlegung erfolgt durch verdünnte Salzsäure, während mit koncentrirter Salzsäure Spaltung in Anissäure, Benzoësäure und Aethylhydroxylamin erfolgt. Zerfällt bei der Destillation in Anissäureester und Phenylcarbonimid.

Benzanishydroximsäureäthyläther (**Anisäthylbenzhydroxylamin**) $C_{17}H_{17}NO_4 = CH_3O.C_6H_4.C\langle{N.OC_2H_5 \atop O.C_7H_5O}$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Anishydroxamsäureäthyläther in (1 Mol.) Kalilauge (PIEPER, *A.* 217, 18). — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Unlöslich in Ligroïn. In Alkohol und Aether schwerer löslich als Benzäthylanishydroxylamin. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge, in Benzoësäure und Anishydroxamsäureäthyläther. Dieselbe Zerlegung erfolgt auch durch HCl, doch findet hierbei weitere Zersetzung in Anissäure, Benzoësäure und Aethylhydroxylamin statt.

Die Triderivate des Hydroxylamins erhält man durch Einwirkung von Säurechloriden auf die (mit dem dreifachen Gewicht Benzol übergossenen) Silbersalze der Diderivate. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Triderivate sind unlöslich in Wasser und Soda (Unterschied von den Diderivaten); in kaltem Alkohol sind sie sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird aus ihnen stets das zuletzt eingetragene Säureradikal eliminirt. Alkoholisches Kali scheidet aber verschiedene Radikale aus (LOSSEN, *A.* 186, 4).

Benzanisbenzhydroxylamin $C_{22}H_{17}NO_5 = C_6H_5.C\langle{N.O.C_8H_7O_2 \atop O.C_7H_5O}$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanishydroxamsäure entstehen drei Modifikationen (in gröfster Menge die α-Modifikation) des Benzanisbenzhydroxylamins.

α-Modifikation. Kurze, trikline Säulen. Schmelzp.: 113—114°. Zerfällt, beim Erwärmen mit wässeriger Salzsäure, in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure; überschüssige koncentrirte Salzsäure bewirkt Spaltung in Benzoësäure, Anissäure und Hydroxylamin. Alkoholische Kalilauge bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure (resp. Benzoësäureäthylester) und Benzanishydroxamsäure; aber daneben treten auch Anissäure und Dibenzhydroxamsäure auf. Bei der trockenen Destillation tritt Zerlegung in Phenylcarbonimid und Benzoëanissäureanhydrid ein; zugleich werden kleine Mengen Anisidinisocyanat und Benzoëanhydrid gebildet. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = CO.N.C_6H_5 + C_7H_5O_2.C_8H_7O_2 = CO.N.C_6H_4.OCH_3 + (C_7H_5O)_2O$.

β-Modifikation. Langgestreckte, rhombische Prismen. Schmelzp.: 124—125°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) nicht angegriffen; rauchende Salzsäure bewirkt gröfstentheils totale Spaltung in Anissäure, Benzoësäure und Hydroxylamin; doch wird gleichzeitig etwas Benzanishydroxamsäure gebildet. Mit alkoholischem Kali tritt wesentlich Spaltung in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure ein.

γ-Modifikation. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 110° (?) Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05), zum Theil in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure, während ein anderer Theil in die β-Modifikation übergeht.

Dibenzanishydroxylamin $C_{22}H_{17}NO_5 = C_6H_5.C\langle{N.O.C_7H_5O \atop O.C_8H_7O_2}$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen bei der Einwirkung von Anisylchlorid und Dibenzhydroxamsäure (L., *A.* 186, 21).

α-Modifikation. Lange, monokline Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 110 bis 110,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Dibenzhydroxamsäure. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure. Zerfällt bei der trockenen Destillation ganz wie das isomere Benzanishydroxylamin.

β-Modifikation. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) allmählich in Anissäure, Benzoësäure und Hydroxylamin zerlegt; doch wird daneben etwas Dibenzhydroxamsäure gebildet. Mit alkoholischem Kali entsteht Benzanishydroxamsäure.

Anisdibenzhydroxylamin $C_{22}H_{17}NO_5 = CH_3O.C_6H_4.C\langle{N.O.C_7H_5O \atop O.C_7H_5O}$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von anisbenzhydroxamsaurem Silber mit Benzoylchlorid (L., *A.* 186, 25).

α-Modifikation. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 137—137,5°. Wird durch Salzsäure vom spec. Gew. = 1,05 langsam, durch Salzsäure vom spec. Gew. = 1,14 leicht zerlegt in Benzoësäure und Anisbenzhydroxamsäure. Ebenso wirkt alkoholische Kalilauge. Zerfällt bei der trockenen Destillation wesentlich in Anisidinisocyanat und Benzoësäureanhydrid, daneben aber auch zum Theil in Phenylcarbonimid und Benzoëanisanhydrid.

β-Modifikation. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 109,5—110,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) nur allmählich angegriffen. Liefert mit alkoholischem Kali Anisbenzhydroxamsäure.

Dianishydroxamsäure $C_{16}H_{15}NO_5 = CH_3O.C_6H_4.C(N.O.CO.C_6H_4.OCH_3).OH$. Nadeln. Schmelzp.: 142—143° (LOSSEN, *A.* 175, 287). Sehr schwer löslich in Aether, nicht in

Benzol. Löst sich in Alkohol schwerer als Anishydroxamsäure. Wird durch überschüssiges Baryt in Anissäure und Anishydroxamsäure gespalten.

Methyläther $C_{17}H_{17}NO_5 = C_{16}H_{14}NO_5.CH_3$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, aus dianishydroxamsaurem Silber und CH_3J (LOSSEN, *A.* 281, 258). Man trennt die Aether durch Ligroïn. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 50—51°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. β-Derivat. Nadeln. Schmelzp.: 91° (L.). Unlöslich in Ligroïn. Mäfsig löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{18}H_{19}NO_5 = C_{16}H_{14}NO_5.C_2H_5$. a. α-Aether. *B.* Aus dianishydroxamsaurem Silber und C_2H_5J (LOSSEN, *A.* 281, 255). Aus α-Aethylanishydroxamsäure, Anissäurechlorid und Natronlauge (L.). — Trimetrische (RINNE, *A.* 281, 256) Prismen. Schmelzp.: 94°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

b. β-Derivat. *B.* Aus β-Aethylanishydroxamsäure, Anissäurechlorid und Natronlauge (L.). — Trikline (RINNE) Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 77°. Löst sich in Alkohol und Aether leichter als das α-Derivat.

Anisbenzanishydroxylamin $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen bei der Einwirkung von Anisylchlorid auf anisbenzhydroxamsaurem Silber (L., *A.* 186, 28).

α-Modifikation. Sehr kleine, monokline Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 152 bis 153°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht gespalten in Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure. Mit alkoholischer Kalilauge entstehen Benzoësäure und Dianishydroxamsäure.

β-Modifikation. Wird nur in sehr kleiner Menge erhalten. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 148—149°.

Dianisbenzhydroxylamin $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_8H_7O_2)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$. *B.* Aus Benzoylchlorid und dianishydroxamsaurem Silber (L., *A.* 186, 29). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 147,5°. Zerfällt durch starke Salzsäure in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure. Alkoholisches Kali bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure, aber daneben werden Anissäure und Anishydroxamsäure gebildet.

Benzdianishydroxylamin $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_8H_7O_2)O$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von benzanishydroxamsaurem Silber mit Anisylchlorid (L., *A.* 186, 30).

α-Modifikation. Kurze, trikline Säulen. Schmelzp.: 137,5 — 138,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zersetzt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure; ebenso durch alkoholische Kalilauge.

β-Modifikation. Trikline Tafeln. Schmelzp.: 137,5—138,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure.

Substitutionsprodukte der p-Oxybenzoësäure. **3-Fluoranissäure** $C_8H_7FlO_3 = CH_3O.C_6H_3Fl.CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitranissäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Fluor (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 12, 93). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 204°.

Chlor-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5ClO_3 = OH.C_6H_3Cl.CO_2H$.

a. 2-Chloroxybenzoësäure. **2-Chloranissäure** $C_8H_7ClO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Chloranisaldehyd mit Chamäleon (TIEMANN, *B.* 24, 712). — Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ag.C_8H_6ClO_3$.

b. 3-Chlor-p-Oxybenzoësäure. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorgas auf p-oxybenzoësaures Silber (PELTZER, *A.* 146, 286); beim Erwärmen von o-Oxybenzoësäure mit $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 432). Beim Erhitzen von o-Chlorphenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali auf 130° (HASSE, *B.* 10, 2192). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 169—170° (L.); 187,5—188° (P.); 164—165° (H.). Löslich in 272,5 Thln. kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Giebt in koncentrirter Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. — $Ba(C_7H_4ClO_3)_2 + 6H_2O$ (HASSE).

3-Chloranissäure $C_8H_7ClO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Chlor-4-Kresolmethyläther mit CrO_3 und Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2529). — Atlasglänzende Schüppchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 214 — 215°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Dünne, rektanguläre Täfelchen (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Chloranissäure $C_8H_7ClO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in geschmolzene Anissäure (LAURENT, *Berz. Jahresber.* 23, 421; CAHOURS, *A.* 56,

312). — Prismen oder Nadeln. Schmelz-p.: 176° (C.), 180° (L.). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Identisch mit 3-Chloranissäure (?).

Aethylester $C_{10}H_{11}ClO_3 = C_8H_6ClO_3.C_2H_5$. Nadeln (CAHOURS).

Dichlor-p-Oxybenzoësäuren $C_7H_4Cl_2O_3 = OH.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. a. (α-)3,5-Dichloroxybenzoësäure. *D.* Aus p-Oxybenzoësäure mit $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 434). Wird leichter erhalten durch Einleiten von Chlor in eine 10procentige eisessigsaure Lösung von m-Oxybenzoësäure (ZINCKE, *A.* 261, 250). — Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 255—256°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Giebt in koncentrirter Lösung, mit Eisenchlorid, einen braunen Niederschlag. Beim Glühen mit Kalk entsteht 2,6-Dichlorphenol.

Methylester $C_8H_6Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 121—122° (ZINCKE). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Acetylderivat $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_2.CO_2.CH_3$. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 68—69° (ZINCKE).

b. β-Säure. *B.* Bei der Oxydation von Dichlor-p-Kresol mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1600). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 156°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Ag.Ā.

Dichloranissäure $C_8H_6Cl_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Chloranilin, beim Kochen mit Anissäure mit $KClO_3$ und Salzsäure (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Unlöslich in Wasser.

Pentachlorketotetrahydrobenzoësäure $C_7H_3Cl_5O_3 = \frac{CO.CCl_2.CHCl}{CCl_2.CH:C.CO_2H}$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine auf 100° erwärmte Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzoësäure in 20 Thln. Eisessig (ZINCKE, *A.* 261, 249). — Kleine Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von KJ oder $SnCl_2$ zu 3,5-Dichloroxybenzoësäure reducirt.

Brom-p-Oxybenzoësäure kann nicht durch direktes Bromiren von p-Oxybenzoësäure dargestellt werden. Versetzt man eine verdünnte, wässerige Lösung dieser Säure, in der Kälte, mit Bromwasser, so wird Tribromphenol gefällt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 276).

3-Bromanissäure $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Beim Uebergiefsen von Anissäure mit Brom (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 422; CAHOURS, *B.* 56, 311), am besten unter heifsem Wasser (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1013). Beim Behandeln von 3-Brom-4-Kresolmethyläther mit CrO_3 und Essigsäure (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2531). — Nadeln. Schmelzp.: 213—214° (S.); 218—218,5° (kor.) (BALBIANO, *G.* 11, 406). Destillirt unzersetzt. Sublimirt in Blättchen. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von 6-Brom-2,4-Dinitrophenolmethyläther, neben Bromnitroanissäure und wenig 6-Brom-4-Nitrophenolmethyläther (BALBIANO, *G.* 14, 235).

Salze: CRESPI, *G.* 11, 420. — $Na.C_8H_6BrO_3 + 2H_2O$. Lange, feine, prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in absolutem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Warzenförmig gruppirte Nadeln. Verliert im Vakuum $4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. Hält $3\frac{1}{2}H_2O$ (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2531). Fällt als wasserfreies Krystallpulver aus, beim Vermischen einer heifsen Lösung des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ (HELL, GÄRTTNER, *J. pr.* [2] 51, 432). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Bleibt bei 180—190° unverändert (BALBIANO, *G.* 11, 413). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen, sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Dünne Tafeln. Unlöslich in heifsem Wasser (SCHALL, DRALLE). — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus kochendem Wasser in zarten Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Der **Methylester** $CH_3.C_8H_6BrO_3$ krystallisirt in kleinen Prismen (aus Alkohol) (CAHOURS).

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_8H_6BrO_3.C_2H_5$. Lange Nadeln (CAHOURS). Schmelzp.: 73,5—74° (kor.) (BALBIANO). Liefert, beim Erhitzen mit 1 Mol. trockenem Natriumäthylat auf 160—180°, Bromanissäure und den Aethylester einer isomeren Bromanissäure. Dieser Ester krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Tafeln. Schmelzp.: 60—60,5° (kor.). Die aus dem Ester abgeschiedene Bromanissäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 211,5—212° (kor.). Sie löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder Aether. Von Natriumamalgam wird sie in gewöhnliche Anissäure übergeführt. Ihr Zinksalz $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$ krystallisirt in

feinen Nadeln, löst sich wenig in kochendem Wasser und schmilzt bei 145° (BALBIANO). Erhitzt man Bromanissäureäthylester (Schmelzp.: 74°) mit zwei Molekülen trockenen Natriumäthylates auf 170°, so entstehen 3-Bromanissäure und eine Säure $C_{40}H_{47}Br_4O_{23}$ (?), die aus Wasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirt und bei 149—150° schmilzt. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser. Ihr Baryumsalz $Ba_3.C_{40}H_{41}Br_4O_{23} + 21 H_2O$ krystallisirt in Schüppchen (BALBIANO).

Amid $C_8H_8BrNO_2 = C_8H_6BrO_2.NH_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185,5° (kor.) (CRESPI). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, weniger in Benzol.

3-Brom-4-Methoxyhippursäure $C_{10}H_{10}BrNO_4 = CH_3O.C_6H_3Br.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem p-Methoxyhippuraldehyd, gelöst in Wasser, und (2 Thln.) Brom (HELLER, *B.* 27, 3100). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. Schwer löslich in Aether und Benzol. — $Ag.C_{10}H_9BrNO_4$. Nadeln (aus Wasser).

3,5-Dibromoxybenzoësäure $C_7H_4Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. 3,5-dibromanissaurem Natrium mit 1 Thl. CaO (BALBIANO, *G.* 13, 69). Aus Dibromanissäure und HJ (ALESSI, *G.* 15, 243). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 266—268°. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid einen röthlichgelben Niederschlag. Wird von Natriumamalgam in p-Oxybenzoësäure umgewandelt. — $Ca.C_7H_2Br_2O_3 + 3 H_2O$. Kleine Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

3,5-Dibromanissäure $C_8H_6Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *D.* Man erhitzt Anissäure mit Brom und Wasser auf 120° (REINECKE, *Z.* 1866, 366). Man übergiefst, ohne abzukühlen, 86 g Anissäure tropfenweise mit 190 g Brom, lässt 1 Tag stehen und erwärmt dann, bis die Entwickelung von HBr aufhört. Das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und in Soda gelöst. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Dibromanissäure (CRESPI, *G.* 11, 425). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 207° (R.); 213,5—214,5° (kor.) (CR.). Sublimirbar. Geht bei weiterem Erhitzen mit Brom und Wasser in Tribromanisol und dann in Bromanil über. Das Natriumsalz liefert beim Glühen mit CaO: Dibromanissäuremethylester und Dibrom-p-Oxybenzoësäure (BALBIANO, *G.* 13, 66). Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von 2,6-Dibrom-4-Nitranisol (BALBIANO, *G.* 14, 10).

Salze: CRESPI. — $Na.\bar{A} + 3 H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln, sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

Methylester $C_9H_8Br_2O_3 = C_8H_5Br_2O_3.CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges aus gleichen Theilen dibromanissaurem Natrium und CaO (BALBIANO, *G.* 13, 66). — Kleine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91,5—92° (kor.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Dibromanissäure.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = C_8H_5Br_2O_3.C_2H_5$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 88° (kor.) (CRESPI).

3-Jod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5JO_3 + {}^1/_2 H_2O = OH.C_6H_3J.CO_2H + {}^1/_2 H_2O$. *D.* Man kocht p-Oxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* 146, 288). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 192°. Löslich in 576 Thln. kalten Wassers, viel leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigbraunen Niederschlag. — $Na.C_7H_4JO_3 + 6 H_2O$. Lange, monokline Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na_2.C_7H_3JO_3 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_7H_4JO_3)_2 + 7 H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ag.C_7H_4JO_3$. Pulveriger Niederschlag.

3-Jodanissäure $C_8H_7JO_3 = CH_3O.C_6H_3J.CO_2H$. *B.* Aus m-Diazoaminoanissäure und HJ (GRIESS, *A.* 117, 54). Beim Erhitzen von Anissäure mit Jod und Jodsäure auf 145—150° (PELTZER, *A.* 146, 302). Beim Oxydiren von 3-Jod-p-Kresol mit CrO_3 und Essigsäure (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2533). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234,5° (P.). Kaum löslich in heifsem Wasser; löslich in 165 Thln. kalten Aethers. Sublimirt in Blättchen. — $Na.C_8H_6JO_3 + 2 H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3 H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3 H_2O$. Prismen. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Käsiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in mikroskopischen Blättchen.

Aus Aminoanissäure stellte GRIESS (*A.* 117, 54) eine Jodanissäure dar, die in sehr kleinen Nadeln krystallisirte und sich leicht in Alkohol und Aether löste. Vielleicht ist sie mit der obigen Säure identisch.

3,5-Dijod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Oxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* 146, 294). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in siedendem Wasser (Unterschied und Trennung der Dijod-p-Oxybenzoësäure von der Monojodoxybenzoësäure). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_7H_3J_2O_3 + 7H_2O$. Nadeln. — $Na_2.C_7H_2J_2O_3 + 6H_2O$. *D.* Durch Versetzen der Säure mit überschüssiger Soda. — Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_2J_2O_3 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_2J_2O_3$. Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_7H_2J_2O_3$. Niederschlag; bläht sich beim Verkohlen stark auf. — $Ag.C_7H_3J_2O_3$. Flockiger Niederschlag. Bläht sich beim Erhitzen auf und verpufft dann heftig. — $Ag_2.C_7H_2J_2O_3$. Gelber Niederschlag.

3-Nitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von p-Oxybenzoësäure in einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 6 Vol. Wasser (BARTH, *Z.* 1866, 647; GRIESS, *B.* 20, 408). Beim Kochen von 3-Nitro-4-Aminobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 5, 856). $C_6H_3(NO_2)(NH_2).CO_2H + H_2O = NH_3 + C_6H_3(NO_2)(OH).CO_2H$. Entsteht in kleiner Menge, neben 3-Nitrosalicylsäure, beim Erhitzen von o-Nitrophenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali (HASSE, *B.* 10, 2188). — *D.* Man gieſst 1 l auf 40° erwärmte Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,52) in ein Gemisch aus 100 g p-Oxybenzoësäure, 200 g $NaNO_2$ und 200 g H_2O und erhitzt langsam auf dem Wasserbade (DENINGER, *J. pr.* [2] 42, 552). — Weiſsgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in heiſsem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Hält Krystallwasser (HASSE). — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Tiefrothe Wärzchen. Sehr schwer löslich in heiſsem Wasser (G., *B.* 20, 409).

Aethylester $C_9H_9NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Hellrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 453). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Alkoholisches NH_3 wirkt bei 180° nicht ein. Mit wässerigem NH_3 entsteht bei 145° Nitrooxybenzoësäure.

Mit dieser Säure ist wahrscheinlich die Nitrooxybenzoësäure identisch, welche, neben Dinitrophenol und mehreren anderen Körpern, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Protokatechusäure entsteht (GRUBER, *B.* 12, 520). Dieselbe krystallisirt aus Wasser in Nadeln, schmilzt bei 178° und löst sich leicht in heiſsem Wasser, sowie in kaltem Alkohol oder Aether. — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Tiefroth, in Wasser sehr schwer löslich.

3-Nitranissäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Anissäure oder Anisöl mit Salpetersäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 416; CAHOURS, *A.* 41, 71). — *D.* Man tröpfelt 1 Thl. Anisöl in 10 Thle. warme Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), erhitzt kurze Zeit bis zum Sieden und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird mit Ammoniak ausgezogen und das umkrystallisirte Ammoniaksalz durch HCl zerlegt (SALKOWSKI, *A.* 163, 6). — Kleine Nadeln (aus Wasser), groſse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187° (SALKOWSKI). Sehr wenig löslich in heiſsem Wasser, leicht in heiſsem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220°, in o-Nitrophenol, CO_2 und Holzgeist (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* 10, 1254). Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 140—170° entsteht 3-Nitro-4-Aminobenzoësäure (SALKOWSKI, *A.* 173, 53).

Salze: ENGELHARDT, *A.* 108, 243. — $Na.C_8H_6NO_5 + H_2O$. Gelbe, platte Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Explodirt heftig beim Glühen. — $Ag.\bar{A}$. Unlöslicher Niederschlag (CAHOURS).

Methylester $C_9H_9NO_5 = C_8H_6NO_5.CH_3$. Groſse, gelbliche Blätter (CAHOURS, *A.* 56, 315). Schmelzp.: 108° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2411).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_5.C_2H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 98—100° (CAHOURS).

Nitril $C_8H_6N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN$. *D.* Durch Auflösen von Anissäurenitril in sehr koncentrirter Salpetersäure (HENRY, *B.* 2, 668). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°.

Aethyläther-3-Nitro-p-Oxybenzoësäureäthylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Glänzende Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 454). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Eisessig. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 140° 3-Nitro-4-Aminobenzoësäureäthylester.

3,5-Dinitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kochende wässerige Lösung von 3,5-Dinitro-4-Aminobenzoësäure oder beim Kochen derselben mit Kalilauge (SALKOWSKI, *A.* 163, 36). — Groſse, dünne, hellgelbe oder hellbronzefarbene Tafeln. Schmelzp.: 235—237°. Wenig

löslich in kaltem, besonders säurehaltigem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_7H_3N_2O_7$. Schmale, gelbe Blättchen. Löst sich in 135 Thln. Wasser von 16,5°. — $K_2.C_7H_2N_2O_7 + 2H_2O$. Orangerothe, trikline Krystalle. Löslich in 3,1 Thln. Wasser von 16,5°. — $Ba(C_7H_3N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Feine, lange, gelbe Nadeln. — $Ba.C_7H_2N_2O_7 + 3^1/_2H_2O$. *D.* Durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$. — Tiefgelbe Nadeln. — $Ag.C_7H_3N_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. — — $Ag_2.C_7H_2N_2O_7$. Braune Nadeln.

Aethylester $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (SALKOWSKI). Beim Versetzen einer Lösung von 3-Nitro-4-Oxybenzoësäureäthylester in (140 g) Salpetersäure (sp. Gew. = 1,40) mit (160 g) Vitriolöl und 2tägigem Stehen (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 460). — Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 87°. Zerlegt kohlensaure Salze. — $K.C_9H_7N_2O_7$. Gelbe Nadeln; löslich in 113 Thln. kalten Wassers und in 327 Thln. Alkohol (von 92%). — $Ag.C_9H_7N_2O_7$. Gelbrothe Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Die durch direktes Nitriren der p-Oxybenzoësäure erhaltene Dinitro-p-Oxybenzoësäure soll von der obigen Säure verschieden (?) sein (BARTH, *Z.* 1866, 647; SALKOWSKI, *A.* 163, 50).

3,5-Dinitranissäure $C_8H_6N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *D.* Man trägt 40 Thle. reine Mononitranissäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 160 g Vitriolöl ein, lässt 48 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Soda aus (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* 10, 1255). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, oder durch Kochen mit Natronlauge in Holzgeist und Dinitro-p-Oxybenzoësäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° wird 2,6-Dinitrophenol gebildet. Geht, beim Kochen mit starkem Ammoniak, sofort in Dinitro-p-Aminobenzoësäure über (SALKOWSKI, *A.* 163, 57).

Salze: SALKOWSKI. — $K.C_8H_5N_2O_7 + H_2O$. Gelbe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_8H_5N_2O_7.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid. (Beim Behandeln von Dinitranissäure mit Alkohol und Salzsäure resultirt Dinitro-p-Oxybenzoësäureäthylester). — Gelbliche Nadeln oder monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 79° (S.).

Dinitroäthoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz des Aethylesters $AgO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ und Aethyljodid (SALKOWSKI, *A.* 163, 48). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 59° (S.); 56° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 461). Zerfällt, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100°, in Alkohol und Dinitro-p-Aminobenzoësäure.

3-Brom-5-Nitranissäure $C_8H_6BrNO_5 = CH_3O.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$ (?). *B.* Entsteht neben Bromnitroanisol und Bromdinitroanisol, beim Auflösen von 1 Thl. 3-Bromanissäure in 6 Thln. rauchender Salpetersäure (BALBIANO, *G.* 14, 241). Man fällt die Lösung mit viel Wasser, behandelt den Niederschlag mit kohlensaurem Ammonium und bindet die in Lösung gegangene Säure an Baryt. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 182—183°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 7^1/_2H_2O$. Hellgelbe, kleine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}BrNO_5 = C_8H_5BrNO_5.C_2H_5$. Glasglänzende, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86° (BALBIANO, *G.* 14, 245).

5-Jod-3-Nitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4JNO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Jodiren (mit Jod und Quecksilberoxyd) von 3-Nitro-p-Oxybenzoësäure (WESELSKY, *A.* 174, 110). — Citronengelbe Nadeln. — $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 4H_2O$. Morgenrothe, flache Nadeln und Tafeln. — $Ba.C_7H_2JNO_5 + 2H_2O$. Kurze, zinnoberrothe Nadeln.

3-Amino-p-Oxybenzoësäure $C_7H_7NO_3 + {}^1/_2H_2O = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H + {}^1/_2H_2O$. *B.* Durch Behandeln der 3-Nitro-p-Oxybenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *Z.* 1866, 648). — Nadeln. Das Sulfat krystallisirt in Nadeln; beim Uebergiefsen mit koncentrirter Salpetersäure giebt es eine dunkelkirschrothe Färbung.

Aethylester. Die salzsaure Verbindung $C_9H_{11}NO_3.HCl = C_7H_6NO_3.C_2H_5.HCl$ wird aus Nitro-p-Oxybenzoësäureäthylester mit Zinn und Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in Blättchen (BARTH).

3-Aminoanissäure $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitranissäure mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *A.* 92, 327; CAHOURS, *A.* 109, 21). — Lange, dünne, vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 180—181° (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 12, 93). Löslich in 800 Thln. siedenden Wassers, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Baryumoxyd, in CO_2 und Anisidin.

Salze: CAHOURS. — $Ag.C_8H_8NO_3$. Käsiger Niederschlag (ZININ). — $C_8H_9NO_3.HCl$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. — $(C_8H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, goldgelbe Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. — $C_8H_9NO_3HJ$. Blättchen oder Nadeln (GRIESS, *A.* 117, 54). — $C_8H_9NO_3.HNO_3$. Prismen. — $(C_8H_9NO_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_8NO_3.CH_3$. Prismen, leicht löslich in Alkohol und Aether (C.). — $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthliche Prismen; leicht löslich in warmem Alkohol.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_8NO_3.C_2H_5$. Prismen, leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether (CAHOURS). — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. — $(C_{10}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Bräunlichrothe Prismen.

Eine *isomere Aminoanissäure* (?) entsteht nach BALBIANO (*G.* 14, 247) beim Behandeln von Bromaminoanissäure mit Zn + HCl. Dieselbe krystallisirt in Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 204—205° und löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}$ (bei 80°). Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser.

3-Methylaminoanissäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH.CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Methyljodid auf 3-aminoanissaures Kalium (GRIESS, *B.* 5, 1042). — Feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 200°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. — $C_9H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Sehr kleine Blättchen.

Dimethylaminoanissäuremethylester $C_{11}H_{15}NO_3 = CH_3O.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2.CH_3$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Trimethylaminoanissäure (GRIESS, *B.* 6, 588). — Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 288°. Unlöslich in Wasser.

Trimethylaminoanissäure (**Trimethylanisbetaïn**) $C_{11}H_{15}NO_3 + 5H_2O = CH_3O.C_6H_3\langle^{N(CH_3)_3.OH}_{CO_2H} + 4H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von 3-Aminoanissäure mit (3 Mol.) Methyljodid und Kalilauge (GRIESS, *B.* 6, 587). — Grofse Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, schwerer in Alkohol. Schmeckt bitter. Geht bei der Destillation in den isomeren Dimethylaminoanissäuremethylester über. — $(C_{11}H_{16}NO_3.Cl)_2.PtCl_4$. Schmale, gelbe Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{16}NO_3.J + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Thionyl-3-Aminoanissäure $C_8H_7NSO_4 = CH_3O.C_6H_3(N.SO).CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{11}NSO_4 = C_8H_6NSO_4.C_2H_5$. *B.* Aus 15 g 3-Aminoanissäureäthylester, gelöst in 75 g Benzol, und 9 g $SOCl_2$ (HERRE, *B.* 28, 600). — Gelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 45°. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt.

3-Anisuraminsäure $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3\langle^{NH.CO.NH_2}_{CO_2H}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurer 3-Aminoanissäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 99). — Wird aus den Salzen amorph gefällt; krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln. Löslich in 2000 Thln. siedenden Wasser. — $Ca(C_9H_9N_2O_4)_2 + 7H_2O$. Nadeln.

3-Brom-5-Aminoanissäure $C_8H_8BrNO_3 = CH_3O.C_6H_2Br(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Bromnitranissäure mit Schwefelammonium (BALBIANO, *G.* 14, 245). — Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmilzt unter Bräunung bei 185—187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

$C_8H_8BrNO_2.HCl$. Flache Nadeln. Erweicht, unter Zersetzung, bei 190°. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Verliert, beim Kochen mit Wasser. die Salzsäure.

p-Oxydithiobenzoësäure $C_7H_6S_2O = OH.C_6H_4.CS.SH$.

Thioanisamid $C_8H_9NSO = CH_3O.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Aus Anissäurenitril und alkoholischem $(NH_4)_2S$ (REHLÄNDER, *B.* 27, 2159). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 148—149°.

μ-p-**Methoxyphenylthiazolin** $C_{10}H_{11}NSO = CH_3O.C_6H_4.C\langle{}^{S}_{N}\rangle C_2H_4$ *B.* Das Hydrobromid entsteht durch 4stündiges Erhitzen von 5 g Thioanisamid mit 50 g Aethylenbromid (REHLÄNDER, *B.* 27, 2160). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{10}H_{11}NSO.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt bei 213° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{11}NSO.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 187°.

μ-p-**Methoxyphenylpenthiazolin** $C_{11}H_{13}NSO = CH_3O.C_6H_4.C\langle{}^{S-CH_2}_{N-CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g Thioanisamid mit 10 g $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ (REHLÄNDER, *B.* 27, 2160). — Krystalle. Schmelzp.: 46°. — $(C_{11}H_{13}NSO.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt bei 204° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{11}H_{13}NSO.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 107—108°.

Methoxylthiobenzanilid $C_{14}H_{13}NSO = CH_3O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Bei ½stündigem, gelindem Kochen von 7 g Phenylsenföl und 6 g Anisol, gelöst in 12 ccm CS_2 mit 8 g $AlCl_3$ (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3528). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 153—154°. Liefert, mit rothem Blutlaugensalz (und Natron), die Verbindung $C_{14}H_{11}N.SO$ (s. u.)

Verbindung $C_{14}H_{11}NSO = C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus Methoxylthiobenzanilid, gelöst in Natronlauge, und rothem Blutlaugensalz (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3529). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 134—135°. Unlöslich in Natronlauge.

Methoxylthiobenztoluid $C_{15}H_{15}NSO = CH_3O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Toluid. *B.* Bei 4stündigem Kochen von o-Tolylsenföl, gelöst in CS_2, mit Anisol und $AlCl_3$ (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3530). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°.

b. p-Toluid. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 157° (TUST, GATTERMANN).

Aethoxylthiobenzanilid $C_{15}H_{15}NSO = C_2H_5O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in eine Lösung von Phenoläthyläther und Phenylsenföl in CS_2 (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3529). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Liefert, mit rothem Blutlaugensalz und Natron, die Verbindung $C_{15}H_{13}NSO$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{13}NSO = C_2H_5O.C_6H_4.C\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Aethoxylthiobenzanilid, gelöst in verd. Natronlauge, und rothem Blutlaugensalz (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3529). — Blättchen. Schmelzp.: 120°.

Aethoxylthiobenztoluid $C_{16}H_{17}NSO = C_2H_5O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Toluid. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106° (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3530).

b. p-Toluid. Schmelzp.: 151° (TUST, GATTERMANN). Liefert, mit rothem Blutlaugensalz und Natron, die Verbindung $C_{16}H_{15}NSO$.

Verbindung $C_{16}H_{15}NSO = C_2H_5O.C_6H_4.C\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Aus Aethoxylthiobenz-p-Toluid, gelöst in Natronlauge und rothem Blutlaugensalz (TUST, GATTERMANN). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 170°.

Aethoxylthiobenz-m-Xylid $C_{17}H_{19}NSO = C_2H_5O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1,3-4-Xylylsenföl, gelöst in CS_2, Anisol und $AlCl_3$ (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3530). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 139—140°.

p(?)-Sulfäthylbenzoësäure $C_9H_{10}O_2S = C_2H_5S.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Siehe das Amid dieser Säure (AUWERS, BEYER, *B.* 27, 1734). Man verseift dasselbe durch alhoholisches Kali. Siehe auch das Anilid (AUWERS, BEYER, *B.* 27, 1739). — Lange, breite Nadeln. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, weniger in Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Amid $C_9H_{11}NOS = C_2H_5S.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Durch langsames Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Thiophenoläthyläther, 1 Thl. $NH_2.COCl$ und 2 Thln. CS_2 und Erwärmen auf 35° (AUWERS, BEYER, *B.* 27, 1739). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Anilid $C_{15}H_{15}NOS = C_2H_5S.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen der ätherischen Lösung von anti-Sulfäthylbenzophenonoxim $C_2H_5S.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$ mit PCl_5 und dann mit Wasser (AUWERS, BEYER, *B.* 27, 1737). — Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp: 158°. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Thioanilid $C_{15}H_{15}NS_2 = C_2H_5S.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Thiophenoläthyläther, Phenylsenföl, CS_2 und $AlCl_3$ (AUWERS, BEYER, *B.* 27, 1740). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 140—141°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Wird von rothem Blutlaugensalz + Alkali zu Sulfäthylbenzenylaminophenylmerkaptan oxydirt.

Sulfäthylbenzenylaminophenylmerkaptan $C_{15}H_{13}NS_2 = C_2H_5S.C_6H_4.C\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Oxydation von Sulfäthylbenzoësäurethioanilid $C_2H_5S.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$ mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung (AUWERS, BEYER, *B.* 27, 1740). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

m-Nitrophenyl-p-(?)-Sulfonbenzoësäure $C_{13}H_9NSO_6 = C_6H_4(NO_2).SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von m-Nitrophenyltolylsulfon mit CrO_3 (und Eisessig) (LIMPRICHT, *A.* 278, 259). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 269°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Aceton. — $Ba(C_{13}H_8NSO_6)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich.

p-Oxybenzoëschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = OH.SO_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz wird durch Erwärmen von p-oxybenzoësaurem Kalium mit $K_2S_2O_7$ erhalten; in den Thierkörper eingeführte p-Oxybenzoësäure erscheint im Harn zum Theil als Alkalisalz der p-Oxybenzoëschwefelsäure (BAUMANN, *B.* 11, 1916). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Blättchen und Tafeln. Zersetzt sich erst bei 250°.

Sulfo-p-Oxybenzoësäure $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. a. 2-Sulfooxybenzoësäure. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in das mit Wasser angerührte saure Baryumsalz der 4-Amino-2-Sulfobenzoësäure (HEDRICK, *Am.* 9, 415). — Zerfliefslich. — $Ca.C_7H_4SO_6 + 5H_2O$. Trikline (GILL, *Am.* 9, 417) Säulen. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. — $Ba(C_7H_5SO_6)_2$. Unlösliches Pulver. — $Ba_3(C_7H_3SO_6)_2$.

Sulfamidäthoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. **Anhydrid** $C_9H_9NSO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(SO_2.NH).CO$. *B.* Bei 6 stündigem Digeriren auf dem Wasserbade von 10 g p-Kresoläthyläther-o-Sulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_3(CH_3).OC_2H_5$ mit 2 l Wasser und 20 g $KMnO_4$ (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 227). Man zerstört das überschüssige $KMnO_4$ durch etwas Alkohol, verdunstet die filtrirte Lösung auf 300 ccm und säuert mit HCl an. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unzersetzt bei 257—258°. — $K.C_9H_8NSO_4$. Lange, seideglänzende Nadeln. — $Ag.C_9H_8NSO_4$. Feine, glänzende Nadeln.

Methyläthersäure $C_8H_8SO_6 = CH_3O.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von 4-kresol-2-sulfonsaurem Kalium mit Chamäleonlösung (PARKS, *Am.* 15, 335). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. — $K.C_8H_7SO_6 + H_2O$. Lange Nadeln. — $Ba(C_8H_7SO_6)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Sulfinid $C_8H_7NSO_4 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$. *B.* Entsteht, neben der Säure, bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, von 10 g 4-Toluidin-2-Sulfonsäureamid mit 40 g $KMnO_4$, gelöst in 1 l Wasser (PARKS, *Am.* 15, 332). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 271°.

b. 3-Sulfooxybenzoësäure. *D.* Durch Zusammenbringen von p-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid (KÖLLE, *A.* 164, 150). — Zerfliefsliche Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Wird von Eisenchlorid blutroth gefärbt. — $K_2.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Strohgelbe Nadeln. — $K_3.C_7H_3SO_6 + 2H_2O$. Strohgelbe Tafeln. — $Ba.C_7H_4SO_6 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_3SO_6)_2$. Amorphes Pulver. — $Cd.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_4SO_6$ (bei 100°). Dunkelgrünes, amorphes Pulver. — $Ag_2.C_7H_4SO_6$. Mikroskopische Krystalle.

Dieselbe (?) Sulfonsäure entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. entwässerter p-Oxybenzoësäure oder p-Oxybenzid mit 5 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 196). Beim Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen krystallisirt die gebildete Sulfonsäure aus. Man bindet sie an Baryt. — Rhombische Tafeln. Wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. — $K.C_7H_5SO_6 + H_2O$. Quadratische Prismen und Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird aber direkt ausgefällt beim Versetzen der Lösung von p-Oxybenzoësäure in H_2SO_4 mit nicht überschüssiger Kalilauge. — $Ba.C_7H_4SO_6 + 4H_2O$. Stark glänzende, schräg abgeschnittene Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 120—130° $3^1/_2H_2O$, den Rest noch nicht bei 190°. — $Ag_2.C_7H_4SO_6$. Undeutliche Prismen.

Sulfoanissäure $C_8H_8SO_6 + H_2O = CH_3O.C_6H_3(SO_3H).CO_2H + H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (ZERVAS, 103, 338). — Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Spaltet sich, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 140°, in CO_2 und Anisoldisulfonsäure $CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$. — $Ba.C_8H_6SO_6 + H_2O$. Leicht lösliche Krystalle. — $Pb.C_8H_6SO_6 + H_2O$. Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, fast unlöslich in Alkohol.

Methoxysulfamidbenzoësäure $C_8H_9NSO_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H).SO_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4 g p-Kresolmethyläther-3-Sulfonsäureamid, vermischt mit 1,3 g KOH (ge-

löst in 315 ccm H_2O) mit der Lösung von 6,5 g $KMnO_4$ (METCALF, *Am.* 15, 315). — Ba.$\bar{A}_2$ + 3 H_2O. Nadeln.

Aethoxysulfamidbenzoësäure $C_9H_{11}NSO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(CO_2H).SO_2.NH_2$. *B.* Wie bei der homologen Methoxyverbindung (METCALF, *Am.* 15, 309). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt gegen 230—231° unter Zersetzung. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2 H_2O. Nadeln.

2. Säuren $C_8H_8O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. ***Phenol(2)-Aethylsäure, o-Oxyphenylessigsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Oxymandelsäure $OH.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (BAEYER, FRITSCH, *B.* 17, 974). Man verdünnt die erhaltene und vom Jod befreite Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird in das Anhydrid umgewandelt. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 137°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Geht, bei der Destillation, in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_8H_6O_2$. Rautenförmige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 49°; Siedepunkt: 236—238° (BAEYER, FRITSCH). Wird durch Wasser langsam in die Säure umgewandelt.

o-Methoxylphenylanilidacetonitril $C_{15}H_{14}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH.(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$ und Anilin bei 100° (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2026). — Sechsseitige Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 61°.

2. ***Phenol(3)-Aethylsäure, m-Oxyphenylessigsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer sauren Lösung von 3-Aminophenylessigsäure mit (1 Mol.) Natriumnitrit; durch Erhitzen des entsprechenden Nitrils mit konc. HCl (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 507). Die freie Säure wird der Lösung durch Aether entzogen. — Feine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 129°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. In der wässerigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine violette, bald verblassende Farbe.

Nitril $C_8H_7NO = OH.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von m-Aminobenzylcyanid in verdünnter HCl mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 506). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

3. ***Phenol(4)-Aethylsäure, p-Oxyphenylessigsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *V.* Das im weifsen Senfsamen vorkommende Sinalbin giebt mit Silberlösung einen Niederschlag, bei dessen Zersetzung durch Schwefelwasserstoff Schwefel, saures schwefelsaures Sinapin und das Nitril der Säure $C_8H_8O_3$ resultiren (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 155). Im Menschenharn (aus 25 l Harn wurde ½ g Säure erhalten) (BAUMANN, *B.* 13, 280). In einem jauchigen pleuritischen Exsudat (BRIEGER, *H.* 5, 367). Im Harn von Kaninchen, die mit Tyrosin gefüttert wurden (BLENDERMANN, *H.* 6, 258). — *B.* Bei der Fäulniss von Wolle, in Gegenwart von etwas Soda und von faulender Fleischflüssigkeit (E. u. H. SALKOWSKJ, *B.* 12, 650). Beim Behandeln von 4-Aminophenylessigsäure mit salpetriger Säure (H. SALKOWSKI, *B.* 12, 1438). — Prismatische, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die sich sofort in ein schmutziges Graugrün umwandelt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk und ebenso bei der Fäulniss, in CO_2 und p-Kresol. Oxyphenylessigsäure, einem Hunde innerlich eingegeben, geht zuweilen als Oxyphenacetursäure in den Harn über (E. u. H. SALKOWSKI, *H.* 7, 171). Diese Säure krystallisirt, schmilzt bei 153°, löst sich in heifsem Wasser und Aether, zerfällt beim Kochen mit HCl in Glycin und p-Oxyphenylessigsäure. — $Ca(C_8H_7O_3)_2$ + 4 H_2O. Tafeln (S.). — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O (W., L.; S., *B.* 22, 2138). Feine Nadeln (BAUMANN). — Pb.$\bar{A}_2$. Scheidet sich aus kochenden Lösungen in Körnern ab; krystallisirt, bei längerem Stehen, mit 3 H_2O (S.). — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag; mikroskopische Nadeln (H. u. E. S.).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. Erstarrt nicht bei —80°. Siedep.: 310° (i. D.) bei 760,5 mm; spec. Gew. = 1,19477 bei 0°/4°; 1,18668 bei 10°/4°; 1,17863 bei 20°/4°; Brechungskoëfficient n_D = 1,5338 bei 18° (SALKOWSKI, *B.* 22, 2140).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 314° (i. D.) bei 760,5 mm; spec. Gew. = 1,3856 bei 0°/4°; 1,13047 bei 9,5° 4°; 1,12255 bei 18,5°/4; Brechungskoëfficient n_D = 1,5183 bei 20° (SALKOWSKI).

Amid $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. Grofse Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 175° (SALKOWSKI, *B.* 22, 2141).

Nitril $C_8H_7NO = OH.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Beim Behandeln einer sauren Lösung von 4-Aminobenzylcyanid mit (1 Mol.) Natriumnitrit (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 506; *B.* 22, 2139). Siehe die Säure (WILL, LAUBENHEIMER). — Grofse, glänzende, monokline (BODEWIG, *A.* 199, 157) Tafeln (aus kalter, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 69—70°. Siedep.: 330,5 (i. D.) bei 756,5 mm (S., *B.* 22, 2139). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Methoxylphenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Behandeln von Anisylchlorid $CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$ mit KCN (CANNIZZARO, *A.* 117, 243). — Die freie Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 85—86°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_9O_3$. Niederschlag.

Amid $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) p-Methoxylphenylessigsäurenitril mit 2 Thln. eines Gemisches von (5 Thln.) Vitriolöl und (1 Thl.) Wasser (SALKOWSKI, *B.* 22, 2140). Beim Erhitzen auf 125° von p-Methoxylphenylessigsäuremethylester mit NH_3 (S.). — Glänzende Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitril (**p-Methoxylbenzylcyanid**) $C_9H_9NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Beim Erhitzen von p-Oxyphenylessigsäurenitril mit CH_3J und KOH auf 100° (SALKOWSKI). — Flüssig. Siedep.: 286—287° (i. D.); spec. Gew. = 1,10013 bei 0°/4°; 1,09346 bei 8,5°/4°; 1,08685 bei 16,8°/4°; 1,08454 bei 20°/4°. Brechungskoëfficient n_D = 1,53175.

Aethoxylphenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Dünne Blättchen. Schmelzp.: 88° (H. SALKOWSKI). Unlöslich in kaltem Wasser.

Brom-p-Methoxylphenylessigsäure $C_9H_9BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von p-Oxyphenylessigsäureamid mit Brom und Kali (SALKOWSKI, *B.* 22, 2141). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Ag.C_9H_8BrO_3$. Amorpher Niederschlag. Wird beim Erwärmen krystallinisch.

Methoxylphenylaminoessigsäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Wird durch Zerlegen des Nitrils $C_9H_{10}N_2O$ (s. u.) mit Alkohol und verdünnter Salzsäure erhalten (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1979). Die Zerlegung wird ganz wie bei der Darstellung der p-Methoxylmandelsäure vorgenommen. — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Sublimirt bei 225°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem; fast unlöslich in Alkohol und Aether. — Bildet mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. Hellblauer, amorpher Niederschlag.

Nitril $C_9H_{10}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CN$. *B.* Bei 8-stündigem Digeriren von p-Methoxylmandelsäurenitril (Anisaldehydhydrocyanid) mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak bei 60—80° (T., K.). — Oel.

4. ***Methylphenol(3)-Methylsäure(2), Oxy-o-Toluylsäure (β-m-Homosalicylsäure)*** (CH_3 = 1) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 3-Bromo-Toluylsäure (CH_3 = 1) mit Kali (JACOBSEN, *B.* 16, 1963). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168°. Elektrische Leitungsfähigkeit k = 0,106. Mol. Verbrennungswärme = 883,4 Cal. bei konst. Druck (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 50, 389). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löst sich bei 25° in 700 Thln. Wasser. Leicht löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 200°, in CO_2 und m-Kresol. — Das amorphe Calciumsalz ist in Wasser äufserst leicht löslich.

5. ***Methylphenol(4)-Methylsäure(2), 4-Oxy-o-Toluylsäure (p-Homo-m-Oxybenzoësäure)*** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *D.* Beim Schmelzen von 4-Sulfamid-o-Toluylsäure (CH_3 = 1) mit Kali (JACOBSEN, *B.* 14, 41). Beim Behandeln von 4-Amino-o-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 17, 163). — Ziemlich grofse, durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 210—220° unverändert. Giebt mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag.

6. ***Methylphenol(5)-Methylsäure(2), 5-Oxy-o-Toluylsäure (m-Homo-p-Oxybenzoësäure)*** $C_8H_8O_3 + {}^1/_2H_2O = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H + {}^1/_2H_2O$. *B.* Beim Schmelzen des zugehörigen Aldehyds $C_8H_8O_2$ (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 778) oder von

5-Sulfamid-o-Toluylsäure (CH_3 = 1) (JACOBSEN, *B.* 14, 40) mit Kali. Entsteht, neben wenig 3-Oxy-p-Toluylsäure, bei mehrtägigem Erhitzen von m-Kresol mit CCl_4, Aetznatron und etwas Alkohol auf 100° (SCHALL, *B.* 12, 819). Beim Behandeln von 5-Amino-o-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 17, 164). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 177—178°. Unlöslich in kaltem Chloroform (Trennung von 3-Oxy-p-Toluylsäure). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, in CO_2 und m-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser (J.). — $BiO.C_8H_7O_3$ (FISCHER, GRÜTZNER, *B.* 27 [2], 884).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Man stellt aus 5-Oxytoluylsäure, durch Behandeln mit Natron und Methyljodid, das Dimethylat dar und zerlegt dieses durch Aetzkali (SCHALL, *B.* 12, 825). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 176°.

7. ***Methylphenol(6)-Methylsäure(2), 6-Oxy-o-Toluylsäure (β-o-Homo-m-Oxybenzoësäure)*** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 6-Sulfo-o-Toluylsäure (CH_3 =1) mit Kali (JACOBSEN, *B.* 16, 1963). Beim Behandeln von 6-Amino-o-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 17, 163). — Lange, glasglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 183°. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In der wässerigen Lösung erzeugt Eisenchlorid einen starken, hellbraunen Niederschlag. Bleibt beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 200° unverändert. — Das in Wasser sehr leicht lösliche **Calciumsalz** krystallisirt in Krusten.

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus 6-Oxy-o-Toluylsäure, 2 Mol. NaOH und 2 Mol. Methyljodid bei 140° (JACOBSEN). — Sehr lange, feine Nadeln (aus verdünnter, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 146°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen. Mäfsig leicht löslich in Wasser.

8. ***Methylphenol(2)-Methylsäure(3), 2-Oxy-m-Toluylsäure (β-Kresotinsäure, o-Homosalicylsäure)*** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von o-Kresol mit Kohlensäure und Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 623; KEKULÉ, *B.* 7, 1006; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 456). Beim Schmelzen der 2-Sulfamid-m-Toluylsäure (CH_3 = 1) mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 902). Entsteht, neben 6-Oxy-m-Toluylsäure, beim Erhitzen von o-Kresol mit CCl_4 und Natron (SCHALL, *B.* 12, 818). Beim Behandeln von 2-Amino-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 14, 2354). — Lange, flache Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 163—164°. Elektr. Leitfähigkeit k = 0,1018. Mol.-Verbrennungswärme = 879,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 50, 389). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in kaltem Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Kohlensäurestrome auf 250° tritt Bildung einer Säure $C_8H_6O_5$ ein. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 210° in CO_2 und o-Kresol gespalten. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HÜBNER, *M.* 15, 725). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (H.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_8O_3 = C_8H_5O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,1444 bei 23° (PINNER, *B.* 23, 2939).

Aethylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_5O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 248°; spec. Gew. = 1,1020 bei 23° (PINNER).

Der **Phenylester** liefert bei der Destillation Methylxanthon und Dimethylxanthon.

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Schmelzp.: 85° (HÜBNER, *M.* 15, 729). Bei der Destillation des Calciumsalzes entstehen Methylätherkresotinsäure-Methylester, o-Kresol und o-Kresol-Methyläther (?). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

Anhydrid $(C_8H_6O_2)_2$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von o-Homosalicylsäure mit Essigsäureanhydrid (SCHÖPFF, *B.* 25, 3645). — Sechsseitige Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 224—225°. Löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Alkohol u. s. w.

Tetra-o-Homosalicylid (Tetra-β-Kresotid) $C_{32}H_{24}O_8 = \left(CH_3.C_6H_3\left\langle{CO \atop O}\right.\right)_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (2-)o-Oxy-m-Toluylsäure in Toluol mit $POCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 273, 88). — Schmelzp.: 293—295°. Krystallisirt aus $CHCl_3$ mit (2 Mol.) $CHCl_3$ in tetragonalen (MILCH, *B.* 25, 3510) Pyramiden.

Nitril $C_8H_7NO = CH_3.C_6H_3(OH).CN$. *B.* Beim Lösen des Acetats (erhalten durch Kochen von o-Homosalicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid) in verd. Natron, unter Vermeidung von Erwärmung (PASCHEN, *B.* 24, 3669). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:

88,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

o-Homosalicenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).C(NH_2):N.OH$. *B.* Aus 2-Oxy-m-Toluylsäurenitril und NH_3O bei 60° (Paschen, *B.* 24, 3670). — Große Tafeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 126,5°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

o-Homosalicenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Dibenzoyl-o-Homosalicenylamidoxim mit Kalilauge (Paschen). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 150°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Dibenzoyl-o-Homosalicenylamidoxim $C_{22}H_{18}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(CH_3).C(NH_2):N.O.C_7H_5O$. Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164° (Paschen). Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

5-Amino-2-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_9NO_3 = NH_2.C_6H_2(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Man kondensirt 2-Oxy-m-Toluylsäure mit Diazobenzolchlorid und reducirt das Produkt mit $SnCl_2$ (Nietzki, Ruppert, *B.* 23, 3476). — Kleine Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Bei der Destillation mit Kali entsteht 5-Amino-o-Kresol.

Monoacetylderivat $C_{10}H_{11}NO_4 = CO_2H.C_6H_2(OH,CH_3).NH.C_2H_3O$. *B.* Man behandelt Amino-o-Oxy-m-Toluylsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Nietzki, Ruppert). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 275°. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitroacetamino-o Kresol.

9. ***Methylphenol-4-Methylsäure (3), 4-Oxy-m-Toluylsäure (α-Kresotinsäure, p-Homosalicylsäure)*** $OH.C_6H_3(CH_3)CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Natrium und Kohlensäure (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1869, 622; Kolbe, Lautemann, *A.* 115, 203; Ihle, *J. pr.* [2] 14, 454); aus p-Kresol mit CCl_4 und Natron (Schall, *B.* 12, 821). Beim Schmelzen der Sulfonsäure des gechlorten m-Xylols (Vogt, *B.* 2, 284), der Sulfonsäure des m-Xylols (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1869, 712), des 1,3-4-Xylenols (Jacobsen, *B.* 11, 375), der β-Sulfonsäure des 1,3-4-Xylenols (Jacobsen, *A.* 195, 283), von 4-Brom-m-Toluylsäure ($CH_3 = 1$) (Jacobsen, *B.* 14, 2352) oder von 4-Sulfo-m-Toluylsäure (Jacobsen, *B.* 14, 2356) mit Kali. Beim Behandeln von 4-Amino-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (Jacobsen, *B.* 14, 2354; Panaotovic, *J. pr.* [2] 33, 64). — Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151°. Elektr. Leitfähigkeit k = 0,00841. Mol.-Verbrennungswärme = 880,1 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 50, 389). Verflüchtigt sich leicht in Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr viel reichlicher in heißem, leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180—185°, in CO_2 und p-Kresol. Verhalten gegen $POCl_3$: Schiff, *A.* 245, 43. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Kohlensäurestrome auf 250° entsteht nur etwas p-Kresol, es findet aber weder Addition von CO_2, noch Umlagerung der Oxytoluylsäure statt (Ihle). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser (Jacobsen, *B.* 11, 375). — $BiO.C_8H_7O_3$ (Fischer, Grützner, *B.* 27 [2], 884).

Methylester $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH_3$. Flüssig. Riecht wie Gaultheriaöl (Ihle). Siedep.: 242°; spec. Gew. = 1,1438 bei 23° (Pinner, *B.* 23, 2939).

Aethylester $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Flüssig (Ihle). Siedep.: 251°; spec. Gew. = 1,1037 bei 23° (Pinner).

p-Kresotindichlorhydrin $C_{11}H_{12}Cl_2O_3 = CH_3.C_6H_3(OH).CO_2.CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Sättigen eines Gemisches aus α-Kresotinsäure und Glycerin mit HCl-Gas bei 100° (Fritsch, *B.* 24, 776). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 45,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Glycerin-p-Kresotin $C_{27}H_{26}O_9 = [CH_3.C_6H_3(OH).CO_2]_3.C_3H_5$. *B.* Aus p-Kresotindichlorid $(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2.CH(CH_2Cl)_2$ und p-kresotinsaurem Natrium bei 180—200° (Fritsch, *B.* 24, 779). — Krystallinisch-krümelige Masse. Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril C_9H_9NO (s. S. 1547) (Limpach, *B.* 22, 351). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 67° (Schall); 69° (Gattermann, *A.* 244, 67); 70° (Limpach). — $Ag.C_9H_9O_3$ (bei 70°). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht aus $NH_2.COCl$, p-Kresoläthyläther und $AlCl_3$ (Gattermann, *A.* 244, 67).

Tetra-p-Homosalicylid $C_{32}H_{28}O_8 = \left(CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\ O\end{matrix}\right.\right)_4$. *B.* Aus 4-Oxy-m-Toluylsäure, gelöst in Toluol, und $POCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 273, 91). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 295—297°.

Amid $C_8H_9NO_2 = C_7H_7O.CO.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176° (SCHIFF, *A.* 245, 44); 177—178° (GOLDBECK, *B.* 24, 3659). Leicht löslich in Alkohol.

Methyläther $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus $NH_2.COCl$, p-Kresolmethyläther und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* 244, 66). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 163°.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CONH_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 152° (GATTERMANN).

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = C_7H_7O.CO.NH.C_6H_5$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 53° (SCHIFF, *A.* 245, 44). Löslich in Alkohol.

Methyläther $C_{15}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und p-Kresolmethyläther (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 315). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol.

Nitril $C_8H_7NO = CH_3.C_6H_3(OH).CN$. *B.* Bei der Destillation von p-Homosalicylthioamid (GOLDBECK, *B.* 24, 3661). — Allmählich erstarrendes Oel. Schmelzp.: 100 bis 101°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Methyläther $C_9H_9NO = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CN$. *B.* Man behandelt salzsauren m-Amino-p-Kresolmethyläther mit $NaNO_2$ und tröpfelt die gebildete Diazoverbindung in eine Lösung von $Cu_2(CN)_2$ ein (LIMPACH, *B.* 22, 351). — Gelbes Oel. Siedep.: 270°.

Acetat $C_{10}H_9NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CN$. *B.* Beim Kochen von p-Homosalicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (GOLDBECK, *B.* 24, 3659). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

p-Homosalicenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).C(:N.OH).NH_2$. *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von (15 Thln.) p-Homosalicylsäurethioamid, gelöst in Alkohol, mit einer konc. Lösung von (8 Thln.) $NH_3O.HCl$ und (16,5 Thln.) krystallisirter Soda (GOLDBECK, *B.* 24, 3662). — Nadeln (aus Wasser). Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Acetyl-p-Homosalicenylamidoxim $C_{10}H_{12}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(OH).C(NH_2).NO.C_2H_3O$. *B.* Aus Homosalicenylamidoxim und Essigsäureanhydrid in der Kälte (GOLDBECK, *B.* 24, 3665). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Homosalicenylazoximäthenyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).C\left\langle\begin{matrix}N.O\\ N\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Acetyl-p-Homosalicenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (GOLDBECK, *B.* 24, 3665). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Homosalicenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(OH).C\left\langle\begin{matrix}N.O\\ N\end{matrix}\right\rangle C.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus p-Homosalicenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid bei 115° (GOLDBECK, *B.* 24, 3666). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Benzoyl-p-Homosalicenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(OH).C(NH_2):N.O.C_7H_5O$. *B.* Beim Verreiben von p-Homosalicenylamidoxim mit Benzoylchlorid (GOLDBECK, *B.* 24, 3662). — Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 181—182°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in $CHCl_3$ und Aceton.

p-Homosalicenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).C\left\langle\begin{matrix}N.O\\ N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen, im Rohr, auf 100° von Benzoyl-p-Homosalicenylamidoxim (GOLDBECK). — Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dibenzoyl-p-Homosalicenylamidoxim $C_{22}H_{18}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(CH_3).C(NH_2):N.O.C_7H_5O$. Krystallkörner (aus Benzol). Schmelzp.: 143° (GOLDBECK). — Leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitrooxytoluylsäure $C_8H_7NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von α-Kresotinsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 18, 254). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 172°.

p-Homosalicylthioamid $C_8H_9NSO = CH_3.C_6H_3.(OH).CS.NH_2$. Beim Schmelzen von p-Homosalicylamid und P_2S_5 bei möglichst niederer Temperatur (Goldbeck, *B.* 24, 3660). — Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

10. ***Methylphenol(5)-Methylsäure(3), 5-Oxy-3-Toluylsäure.*** *B.* Beim Schmelzen von 5-Sulfo-m-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)$ mit Kali (Jacobsen, *B.* 14, 2357). — *D.* Die rohe 5-Sulfotoluylsäure wird an Natron gebunden und das Natriumsalz kurze Zeit mit 3—4 Thln. KOH geschmolzen. Die mit HCl übersättigte, wässerige Lösung der Schmelze destillirt man so lange mit Wasser, bis die meiste gleichzeitig entstandene 4-Oxy-m-Toluylsäure übergegangen ist. Die im Rückstande befindliche 5-Oxy-m-Toluylsäure erhitzt man eine Stunde lang mit koncentrirter Salzsäure auf 210°, um beigemengte 4-Oxytoluylsäure und Oxyisophtalsäure zu zerstören, und bindet sie dann an Kalk. — Ziemlich lange Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 208°. Sublimirt unzersetzt; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 230° nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Dimethylanthrarufin $C_{16}H_{12}O_4$. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Grofse, durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Sr(C_8H_7O_3)_2$. Glänzende Prismen. — Das **Baryumsalz** ist nicht krystallisirbar. — Das **Bleisalz** ist ein krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzpunkt: 92—93° (Jacobsen). Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig.

2,4,6-Trinitrooxytoluylsäure (**Trinitrokresotinsäure, Nitrococcussäure**) $C_8H_5N_3O_9 + H_2O = CH_3.C_6(NO_2)_3(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Cochenille (käuflicher Cochenillecarmin) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (W. de la Rue, *A.* 64, 23; Liebermann, Dorp, *A.* 163, 100). Beim Erwärmen von 3,5-Oxytoluylsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) (Kostanecki, Niementowski, *B.* 18, 253). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°; verpufft in höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, in CO_2 und Trinitro-m-Kresol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd, in CO_2 und Trinitrokresolsilber.

Salze: W. de la Rue. — $(NH_4)_2.C_8H_3N_3O_9 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $K_2.\bar{A}$ (bei 100°). Kleine, gelbe Krystalle. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Kleine, gelbe Krystalle. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Lange, gelbe Nadeln.

11. ***Methylphenol(6)-Methylsäure(3), 6-Oxy-m-Toluylsäure (o-Homo-p-Oxybenzoësäure)*** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Schmelzen des korrespondirenden Aldehydes (Tiemann, Schotten, *B.* 11, 777), der 6-Sulfamid-m-Toluylsäure (Jacobsen, *B.* 11, 897; Remsen, Iles, *Am.* 1, 48, 114); der 6-Brom-m-Toluylsäure (Jacobsen, *B.* 14, 2351) mit Aetzkali. Entsteht, neben 2-Oxy-m-Toluylsäure, aus CCl_4, o-Kresol und Natron (Schall, *B.* 12, 819). Beim Behandeln von 6-Amino-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (Remsen, Kuhara, *Am.* 3, 428). — Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 172—173°. Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in CS_2 und in kaltem Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—185°, in CO_2 und o-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Wasser (R., J.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$ (Iles, Remsen). — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (R., J.). — $Cu.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blauer, flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus der heifsen, wässerigen Lösung in dunkelgrünen Prismen (charakteristisches Salz) (R., J.).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 192—193° (Schall). Schwer löslich in siedendem Wasser.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_8H_6O_2.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 67° (Schall).

Amid $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von o-Kresolmethyläther $NH_2.COCl$ und CS_2 (Gattermann, *A.* 244, 64). — Dendritische Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 144°.

Anilid $C_{15}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und o-Kresolmethyläther, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Leuckart, *J. pr.* [2] 41, 314). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°.

Nitril $C_8H_7NO = CH_3.C_6H_3(OH).CN$. *B.* Beim Erwärmen des Acetats $C_{10}H_9NO_2$ (s. S. 1549) mit verd. Natron (Paschen, *B.* 24, 3673). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 93°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Acetat $C_{10}H_9NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CN$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxymethylbenzaldoxim(3) mit Essigsäureanhydrid (PASCHEN, *B.* 24, 3673). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

o-Homo-p-Oxybenzenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).C(NH_2):N.OH$. *B.* Aus 6-Oxy-m-Toluylsäurenitril und NH_2O (PASCHEN, *B.* 24, 3673). — Schüppchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 152°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn und Benzol. — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. Nadeln.

o-Homo-p-Oxybenzenylazoximäthenyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Kochen von o-Homo-p-Oxybenzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (PASCHEN, *B.* 24, 3675). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Diazoderivates der 6-Amino-m-Toluylsäure mit absolutem Alkohol (BROUN, *Am.* 4, 375). — Das Amid dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $NH_2.COCl$, o-Kresoläthyläther und CS_2 (GATTERMANN, *A.* 244, 66). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Wenig löslich in heifsem Wasser. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{13}NO_2 = C_2H_5O.C_7H_6.CO.NH_2$. Lange Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 167° (GATTERMANN).

5-Nitrooxytoluylsäure $C_8H_7NO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH).CO_2H$. *D.* Man kocht je 1 g 6-Oxy-m-Toluylsäure mit gewöhnlicher koncentrirter Salpetersäure, bis völlige Lösung eintritt, und fällt dann gleich mit viel Wasser (MAHON, *Am.* 4, 186). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86—87° (kor.). Nicht sehr löslich in Wasser, sehr leicht in Aether, äufserst leicht in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ca(C_8H_6NO_5)_2 + 4H_2O$. Feine, goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird beim Entwässern orangeroth. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

12. ***Methylphenol(2)-Methylsäure(4), 2-Oxy-p-Toluylsäure*** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen mit Kali von: 2-Sulfo-p-Toluylsäure (FLESCH, *B.* 6, 481), p-Sulfotoluylsäure (aus p-Toluylsäure und Vitriolöl bei 150° bereitet) (WEINREICH, *B.* 20, 981), 2-Chlor- oder 2-Brom-p-Toluylsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 368), der 2-Sulfamid-p-Toluylsäure (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433). Aus 2-Nitro-p-Toluylsäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen OH (FITTICA, *B.* 7, 927; GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 705). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 206—207° (kor.) GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Ligroïn, unlöslich in Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bleibt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 270° unverändert. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und o-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$ (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (G., R.). Diamantglänzende Nadeldrusen (charakteristisches Salz). Hält nur $1^1/_2 H_2O$ (HALL, REMSEN).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Wavellitartige Drusen. Schmelzpunkt: 74—75° (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Bei der Oxydation von 1,4-2-Xylenolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (CANZONERI, *J.* 1880, 663). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (GERICHTEN, RÖSSLER). — $Ba.(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Nadeln (G., R.).

6-Nitrooxytoluylsäure $C_8H_7NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der 2-Amino-p-Toluylsäure mit salpetriger Säure (AHRENS, *Z.* 1869, 105). — Sehr lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187—188°. — $Ba(C_8H_6NO_5)_2 + 7H_2O$ (über H_2SO_4). Fast zinnoberroth. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

13. ***Methylphenol(3)-Methylsäure(4), 3-Oxy-p-Toluylsäure (γ-Kresotinsäure, m-Homosalicylsäure)*** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Kresol mit CO_2 und Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 623; BIEDERMANN, PIKE, *B.* 6, 324). Entsteht, neben einer gröfseren Menge 5-Oxy-o-Toluylsäure, beim Behandeln von m-Kresol mit CCl_4 und Natronlauge (SCHALL, *B.* 12, 820). Beim Schmelzen von 1,4-2-Xylenol mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 570). Aus Homoanthranilsäure $CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ und HNO_2 (NIEMENTOWSKJ, ROZAŃSKI, *B.* 21, 1998). Beim Erhitzen von 3-Sulfo-p-Toluylsäure mit (3 Thln.) festem Kali auf 200—300° (WEBER, *B.* 25, 1743). — Nadeln (aus Wasser), monokline Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (kor.) (OPPENHEIM, PFAFF,

B. 8, 889). Sublimirbar. Mol.-Verbrennungswärme = 878,4 Cal. Elektr. Leitfähigkeit k = 0,0684 (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 50, 390). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170°, in CO_2 und m-Kresol. Das Kaliumsalz bleibt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 250° unverändert (IHLE, *J. pr.* [2] 14, 461). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln; leicht löslich in Wasser (ILES, REMSEN, *B.* 11, 462). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser weniger löslich als das Calciumsalz.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 236—237° (BIEDERMANN, PIKE). Siedep.: 243°; spec. Gew. = 1,1395 bei 23° (PINNER, *B.* 23, 2939). Riecht wie Gaultherialöl.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 1,0973 bei 23° (PINNER).

Phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_3(OH).CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus der Säure mit (1 Mol.) Phenol) und $^1/_3$ Mol. $POCl_3$ bei 120° (WEBER, *B.* 25, 1743). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 49°.

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 103—104° (SCHALL). Leicht löslich in siedendem Wasser.

Poly-m-Homosalicylid $(C_8H_6O_2)x = \left(CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{O}\right)_x$. *B.* Aus 3-Oxy-p-Toluylsäure, gelöst in Toluol und $POCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 273, 90). — Krystalle (aus Phenol. Schmelzp.: 292—294°. Unlöslich in $CHCl_3$.

6-Chloroxytoluylsäure $C_8H_7ClO_3 = CH_3.C_6H_2Cl(OH).CO_2H$. *B.* Aus 6-Aminooxytoluylsäure u. s. w. (GATTERMANN, *B.* 26, 1851). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 203—204°.

6-Bromoxytoluylsäure $C_8H_7BrO_3 = CH_3.C_6H_2Br(OH).CO_2H$. Silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 211° (GATTERMANN).

Methylätherdibromoxytoluylsäure $C_9H_8Br_2O_3 = CH_3O.C_6HBr_2(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Dibromthymolmethyläther (durch Bromiren von Thymolmethyläther bereitet) (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1880, 664). — Schmelzp.: 193—194°.

6-Jodoxytoluylsäure $C_8H_7JO_3 = CH_3.C_6H_2J(OH).CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 227° (GATTERMANN, *B.* 26, 1851).

Methyläthernitrooxytoluylsäure $CH_3O.C_6H_2(CH_3)(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Thymolmethyläther (aus natürlichem Thymol bereitet) mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1879, 519). Bei der Oxydation von 1,4-2-Xylenolmethyläther (CANZONERI, PATERNÒ, *J.* 1880, 663) oder von Nitrothymolmethyläther (CANZONERI, PATERNÒ, *J.* 1880, 664) mit verdünnter Salpetersäure. — Schmelzp.: 173—175°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

Aethylätheroxytoluylsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ (Schmelzp.: 108 bis 110°) und **Aethyläthernitrooxytoluylsäure** $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$ (Schmelzp.: 161—162°) entstehen bei der Oxydation des Aethyläthers des natürlichen Thymols mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI).

6-Aminooxytoluylsäure $C_8H_9NO_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)(OH).CO_2H$. *B.* Man kondensirt 3-Oxy-p-Toluylsäure mit Diazobenzolchlorid und reducirt das Produkt mit $SnCl_2$ (NIETZKI, RUPPERT, *B.* 23, 3478). Bei der Eelektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-4-Toluylsäure (CH_3 = 1) in 7 Thln. Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 26, 1851). — Blättchen. Schmelzpunkt: 265°. Bei der Destillation mit Kali entsteht 6-Amino-3-Kresol.

Methylester $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_8NO_3.CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Amino-4-Toluylsäuremethylester in Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 27, 1934). — Lange, glasglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 92°.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_8NO_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 71—72° (G.).

B. Alkoholsäuren. 14. ***Phenäthylolsäure, Phenylglykolsäure (Mandelsäure)*** $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$. a. Paramandelsäure. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Blausäure (rohes Bittermandelöl) mit Salzsäure (WINCKLER, *A.* 18, 310). $C_7H_6O + CNH + 2H_2O + HCl = C_8H_8O_3 + NH_4Cl$. Beim Kochen von Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ mit Alkalien (SPIEGEL, *B.* 14, 239). Beim Erwärmen von $1^2.1^2$-Dibromacetophenon mit verdünnter (1 : 20) Kalilauge (ENGLER, WÖHRLE, *B.* 20, 2202). $C_6H_5.CO.CHBr_2 + 3KHO = C_8H_7O_3.K + 2KBr + H_2O$. Beim Erwärmen von Benzoylformaldehyd mit Alkalien (PECHMANN, *B.* 20, 2905). $C_6H_5.CO.CHO + H_2O = C_8H_8O_3$. — *D.* Man mischt (in einem Kolben) 100 g Benzaldehyd mit $3^1/_2$ l Wasser,

200 g rauchender Salzsäure und 3—4mal mehr Blausäure, als die theoretische Menge beträgt. Das Gemenge wird 35—40 Stunden lang zum Kochen erhitzt und dann eingedampft, zunächst auf freiem Feuer und dann auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird nöthigenfalls noch einmal mit starker Salzsäure zur Trockne verdunstet, dann mit Aether ausgezogen und die in den Aether übergegangene Mandelsäure aus Wasser umkrystallisirt (WALLACH, *A.* 193, 38; vgl. LUGININ, NAQUET, *A.* 139, 299; MÜLLER, *B.* 4, 980). — Grofse rhombische Krystalle. Schmelzp.: 118° (CLAISEN, *B.* 10, 847). Spec. Gew. = 1,361 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Mol.-Verbrennungswärme = 890,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 50, 390). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 184, 272. Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 15,97 Thle. Säure (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1566). Lösungswärme in Wasser = —3,1 Cal.; Neutralisationswärme durch Natron = 13,86 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 185). Liefert bei der trockenen Destillation und durch Behandeln mit Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Kochen mit Braunstein und Wasser) Bittermandelöl (LIEBIG, *A.* 18, 321). Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entstehen CO, CO_2 und Benzaldehyd (MILLER, HOFER, *B.* 27, 469). Geht, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Phenylessigsäure über. Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° wird Phenylbromessigsäure gebildet. Ebenso entsteht mit rauchender Salzsäure, bei 140°, Phenylchloressigsäure. Bei allmählichem Erhitzen von 100° auf 190° (bei ca. 500 mm) entstehen Benzaldehyd und Diphenylmaleïnsäureanhydrid $C_{16}H_{10}O_3$. Mandelsäure, einem Hunde eingegeben, geht gröfstentheils unverändert in den Harn über (SCHOTTEN, *H.* 8, 68). — Das Baryumsalz bildet kleine Säulen (WINCKLER). Löslich in 6,17 Thln. kochendem Wasser und 12,3 Thln. Wasser von 24° (ZININ, *Z.* 1868, 710). — $Cu(C_8H_7O_3)_2$ (bei 100°) (LIEBIG, *A.* 18, 320). — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag; löst sich in viel kochendem Wasser und krystallisirt daraus in langen, Tafeln (ZININ).

Paramandelsäure ist eine Verbindung von Rechts- und Linksmandelsäure (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1565, 2722). Aus einer Lösung von paramandelsaurem Cinchonin krystallisirt erst das Salz der Rechts- und dann das (in Wasser viel löslichere) Salz der Linksmandelsäure. Aus einer Lösung von paramandelsaurem Ammoniak wird durch Penicillium glaucum Rechtsmandelsäure abgeschieden und Linksmandelsäure verbrannt, während Saccharomyces ellipsoïdeus daraus Linksmandelsäure abscheidet und Rechtsmandelsäure verbraucht. Durch Vermischen von Rechts- und Linksmandelsäure resultirt Paramandelsäure. Durch 30stündiges Erhitzen im Rohr auf 160° wandeln sich Links- und Rechtsmandelsäure in Paramandelsäure um (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 2721).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. Kleine Blättchen (aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn) (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 636). Schmelzp.: 52° (RUPE, *B.* 28, 259).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 34° (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1684). Siedep.: 253—255° (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 389).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CH(OCH_3).CO_2H$. *B.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Phenylchloressigsäuremethylester mit Natriummethylat (R. MEYER, BONER, *A.* 220, 44). — Scheidet sich aus den Salzen als allmählich erstarrendes Oel aus. Dicke Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, viel schwerer in Wasser und Ligroïn. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ kleine Mengen von Benzoylameisensäure. — Na.Ā + $2H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — Ca.$\bar{A}_2$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine Nadeln. — Cu.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Hellblauer Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — Ag.Ā. Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Schwach riechendes Oel. Siedep.: 246° (kor.) (M., B.).

Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylbromessigsäure mit alkoholischem Kali (KÖRNER, RADZISZEWSKI, *Z.* 1868, 143). — Zähe, durchsichtige Masse. Die Salze sind fast alle amorph. — Das Bleisalz ist ein sehr schwer löslicher Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Pulveriger Niederschlag.

Phenyläthersäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OC_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Phenylchloressigmethylester mit Phenolkalium (R. MEYER, BONER, *A.* 220, 51). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 108°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation von $KMnO_4$, eine sehr kleine Menge Benzoylameisensäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Benzaldehyd und Pikrinsäure. — $Na.C_{14}H_{11}O_3$

$+ 3 H_2O$. Blättchen. — Cu.$\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag. Zersetzt sich bei 105°. — Ag.$\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Acetmandelsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenbringen von Mandelsäure mit Acetylchlorid und dann mit Alkohol (Naquet, Luginin, *A.* 139, 302). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 73,5—74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mandelsäureamid $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Zusammenstehen von Mandelsäurenitril mit rauchender Salzsäure (Tiemann, Friedländer, *B.* 14, 1967). Mandelsäurebenzylidenamid $C_{15}H_{13}NO_2$ (s. Bittermandelöl) zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in Bittermandelöl und Mandelsäureamid (Zinin, *Z.* 1868, 710). Salzsaurer Phenyloxyacetiminoäther (s. u.) zerfällt, beim Erhitzen, unter Bildung von Mandelsäureamid (C. Beyer, *J. pr.* [2] 31, 385) $C_6H_5.CH(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl = C_8H_9NO_2 + C_2H_5Cl$. — *D.*: Biedermann, *B.* 24, 4083. — Tafeln: Schmelzp.: 131—132°. Nicht ganz unzersetzt flüchtig. 1 Thl. löst sich in 33,7 Thln. Wasser von 24°; löslich in 93% (Z.). Wenig löslich in Aether.

Mandelsäureanilid $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Mandelsäure mit Phenylhydrazin (Reissert, Kayser, *B.* 23, 3702) oder mit Anilin auf 180° (Bischoff, Walden, *A.* 279, 123). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151—152°. Wenig löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroin.

Toluid $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. o-Derivat. Feine Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72° (Bischoff, Walden, *A.* 279, 125). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und $CHCl_3$.

p-Derivat. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Siedet unzersetzt oberhalb 200° bei 10 mm (Bischoff, Walden, *A.* 279, 126).

Naphtalid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. α-Derivat. *B.* Bei 1—3-stündigem Schmelzen von 10 g Mandelsäure mit 9,5 g α-Naphtylamin (Bischoff, Walden, *A.* 279, 129). — Prismen. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Aether, Ligroïn und CS_2. Leicht löslich in Aceton.

β-Derivat. Blättchen. Schmelzp.: 189° (Bischoff, Walden, *A.* 279, 129).

Mandelsäurenitril $C_8H_7NO = C_7H_6O.CNH = C_6H_5.CH(OH).CN$. *B.* Beim Verdampfen einer Mischung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure unter 100° (Völkel, *A.* 52, 361). — *D.* Man übergiefst etwas mehr als 1 Mol. mit Wasser angefeuchtetes, reines Cyankalium mit Bittermandelöl und giebt allmählich (1 Mol.) rauchende Salzsäure hinzu (Spiegel, *B.* 14, 239). — Gelbes Oel. Spec. Gew. = 1,124. Erstarrt bei —10° (Tiemann, Friedländer, *B.* 14, 1967). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 170° in Blausäure und Bittermandelöl und beim Abdampfen mit Salzsäure in Salmiak und Mandelsäure. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, Phenylchloressigsäure. Beim Stehen mit rauchender HCl werden Mandelsäureamid und Mandelsäurebenzylidenamid $C_6H_5.CH(OH)CO.N:CH.C_6H_5$ gebildet. Verbindet sich mit (1 Mol.) NH_3, in der Kälte, zu Phenylaminoessigsäurenitril $C_6H_5.CH(NH_2).CN$. Verbindet sich mit Methylamin zum Nitril der Phenylmethylaminoessigsäure. Liefert mit Alkohol und HCl Phenyloxyacetiminoäther $C_6H_5.CH(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl$. Beim Kochen mit Hydrazin (und Alkohol) entsteht Phenylessigsäurenitril.

Acetmandelsäurenitril $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CN$. Dickes Oel. Siedepunkt: 152° bei 25 mm (Michaël, Jeanprêtre, *B.* 25, 1681). Natrium (+ Aether) reducirt zu Benzoïn.

Phenyloxyacetiminoäthyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(OH).C(NH).OC_2H_5$. *B.* Man übergiefst mit Wasser befeuchtetes KCN (1 Mol.) mit der ätherischen Lösung von (1 Mol.) Benzaldehyd, tröpfelt (1 Mol.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,15), unter Abkühlen, hinzu, schüttelt einige Zeit, hebt dann die ätherische Schicht ab, versetzt sie mit (1 Mol.) absoluten Alkohols und leitet, unter Abkühlen, trockenes Salzsäuregas ein (C. Beyer, *J. pr.* [2] 31, 384). Das gefällte salzsaure Salz trägt man in ein gut gekühltes Gemisch von koncentrirter Kalilauge und Aether allmählich ein, schüttelt jedesmal gut durch, verdunstet dann die ätherische Lösung im Vakuum und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 71—72°. Zersetzt sich sehr rasch an der Luft. Leicht löslich in heifsem Ligroïn. — Das Hydrochlorid $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$ krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Zerfällt in 120° in C_2H_5Cl und Mandelsäureamid. Löst sich in Wasser, die Lösung zerfällt aber bald in Mandelsäureäthylester und NH_4Cl. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether und anderen Lösungsmitteln.

Phenyloxyacetamidin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH(OH).C(NH).NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz scheidet sich aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Phenyl-

oxyacetiminoäthyläther (s. S. 1552) mit alkoholischem Ammoniak (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 387). Man erwärmt einige Zeit, verdunstet dann nahezu und fällt mit Aether. Der Niederschlag wird in, mit Aether überschichtete, starke Kalilauge eingetragen. — Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Sehr unbeständig. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Grofse Prismen (aus kaltem Wasser). Schmilzt bei 213 bis 214° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Diacetylderivat $C_{12}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C(NH).NH.C_2H_3O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (PINNER, *B.* 23, 2948). Wenig löslich in Aether und Ligroïn.

Phenyloxäthenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2).N.OH$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen bei 25—30° einer alkoholischen Lösung von Mandelsäurenitril mit einer wässerigen Lösung von salzsaurer Hydroxylaminlösung und Soda (TIEMANN, *B.* 17, 126; GROSS, *B.* 18, 1074). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Zersetzt sich in der Hitze unter Entwickelung von Benzaldehyd. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — $Na.C_8H_9N_2O_2$. Nadeln, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von $C_8H_{10}N_2O_2$ mit Natriumäthylat — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$ (GROSS).

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2).N.OC_2H_5$. *B.* Aus Phenyloxäthenylamidoxim, Natriumäthylat und Aethyljodid (GROSS, *B.* 18, 1079). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 89°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren.

Benzyläther $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2)N.OCH_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt: 102—103° (GROSS, *B.* 18, 1080). Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren.

Phenyloxäthenyluramidoxim $C_9H_{11}N_3O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(N.OH).NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Vermischen der koncentrirten wässerigen Lösungen von salzsaurem Phenyloxäthenylamidoxim und KCNO (GROSS, *B.* 18, 2477). — Glasglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 127°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol; löslich in Alkalien und Säuren. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenyloxäthenylphenyluramidoxim $C_{15}H_{15}N_3O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(N.OH).NH.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Phenyloxäthenylamidoxim und Phenylcarbonimid (GROSS, *B.* 18, 2478). — Kleine Nädelchen. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Phenyloxäthenylphenyluramidoximäthyläther $C_{17}H_{19}N_3O_3 = C_{15}H_{14}N_3O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O_2$ und Phenylcarbonimid (GROSS, *B.* 18, 2479). — Blättchen. Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2).N.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_8H_{10}N_2O_2$ mit Essigsäureanhydrid (GROSS, *B.* 18, 1075). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 140°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenyloxäthenylazoximäthenyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Acetylderivates $C_{10}H_{12}N_2O_3$ (s. o.) mit Wasser auf 100° (GROSS, *B.* 18, 1076). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 65°. Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetylphenyloxäthenylamidoxim $C_{12}H_{14}N_2O_4 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C(N.O.C_2H_3O).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyloxäthenylamidoxim mit schwach überschüssigem Acetylchlorid (GROSS, *B.* 18, 1077). — Feine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Kaum löslich in kaltem Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylphenyloxäthenylazoximäthenyl $C_{12}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_3$. *B.* Bei ½stündigem Digeriren von Phenyloxäthenylamidoxim mit überschüssigem Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 100° (GROSS, *B.* 18, 1077). Man verdunstet das Gemisch, behandelt den Rückstand mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, verdunstet dann die ätherische Lösung, behandelt den Rückstand mit Alkohol und fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich

in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von alkoholischem Kali, in der Kälte, in Essigsäure und Acetylphenyloxäthenylamidoxim zerlegt.

Carbonylphenyloxäthenylamidoxim $C_{17}H_{18}N_4O_5 = [C_6H_5 CH(OH).C(NH_2):N.O—]_2.CO$. *B.* Beim Eintragen von Phenyloxäthenylamidoxim in eine Lösung von $COCl_2$ in Benzol (GROSS, *B.* 18, 2480). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 131°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Benzol. Löslich in HCl, aber nicht in Alkalien. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten.

Phenyloxäthenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{11}H_{14}N_2O_4 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2):N.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyloxäthenylamidoxim mit Chlorameisensäureäthylester (GROSS, *B.* 18, 2479). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Benzol um. — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 106—107°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und in Salzsäure. Beim Erwärmen mit Wasser oder verdünntem Natron wird Benzaldehyd abgespalten.

Benzoylphenyloxäthenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(N.O.C_7H_5O).NH_2$. *B.* Aus Phenyloxäthenylamidoxim und (1 Mol.) Benzoylchlorid (GROSS, *B.* 18, 1078). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 148—149° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in HCl.

Acetylbenzoylphenyloxäthenylamidoxim $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C(N.O.C_7H_5O).NH_2$. *B.* Aus dem Benzoylderivat $C_{15}H_{14}N_2O_3$ (s. o.) und Acetylchlorid (GROSS, *B.* 18, 1078). — Krystalle. Schmelzp.: 165°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schwache Base. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Mandelsäurechloralid $C_{10}H_7Cl_3O_3 = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.CCl_3$. *B.* Beim Erhitzen von Mandelsäure mit wasserfreiem Chloral auf 120° (WALLACH, *A.* 193, 40). — Grofse Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 82—83°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 305—310°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

4-Brommandelsäure $C_8H_7BrO_3 = C_6H_4Br.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Acetylderivates $C_6H_4Br.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_3O$ (s. 4-Brombenzoylformoxim) mit verdünnter Natronlauge (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3467). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 117—118°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, in heifsem $CHCl_3$ und Benzol.

4-Jodmandelsäure $C_8H_7JO_3 = C_6H_4J.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei 8tägigem Stehen von $1^2,1^2$-Dibrom-p-Jodacetophenon $C_6H_4J.CO.CHBr_2$ (dargestellt durch Bromiren von $C_6H_4J.CO.CH_3$) mit Kalilauge (SCHWEITZER, *B.* 24, 997). — Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Nitromandelsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CO_2H$. a. 2-Nitroderivat. *B.* Beim Auflösen von $1^2,1^2$-Dibrom-o-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$ in sehr verdünnter (1 : 40) Kalilauge (ENGLER, WÖHRLE, *B.* 20, 2203). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — *D.* Man übergiefst vollständig trockenes KCN mit einer ätherischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd und fügt, unter starker Kühlung, allmählich Salzsäure hinzu. Man versetzt die ätherische Lösung mit überschüssigem Holzgeist und leitet Salzsäuregas ein. Den gefällten salzsauren Iminoäther wäscht man mit Aether und löst ihn in Wasser. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich bald o-Nitromandelsäuremethylester ab (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 208). — Kleine Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 185.

Methylester $C_9H_9NO_5 = C_8H_6NO_5.CH_3$. Schmelzp.: 74,5° (ENGLER, ZIELKE). Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether.

b. m-Nitroderivat. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrophenylaminoessigsäure $C_6H_4(NO_2).CH(NH_2).CO_2H$ mit salpetriger Säure (PLÖCHL, LOË, *B.* 18, 1181). Aus $1^2,1^2$-Dibrom-m-Nitroacetophenon mit und verdünnter (1:20) Kalilauge (ENGLER, WÖHRLE, *B.* 20, 2203). Siehe den Aethylester. — Kleine, glänzende Rhomboëder (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 119—120° (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 395). Wenig löslich in Benzol, $CHCl_3$, Ligroïn, leicht in Wasser, Alkohol und Aether. — $NH_4.C_8H_6NO_5$. Kleine Nadeln (B.). — Ag.Ā. Glänzende Nadeln (E., W.).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_5.C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem m-Nitrophenyloxacetiminoäthyläther mit Wasser (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 394). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., sehr wenig in Ligroïn.

m-Nitrophenyloxyacetiminoäthyläther $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).C(NH).OC_2H_5$. *B.* Wie der Phenyloxyacetiminoäthyläther (S. 1552) aus m-Nitrobenzaldehyd, KCN, Aethylalkohol und HCl (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 392). — Mikroskopische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; wenig löslich in kaltem Ligroïn. — Das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen Nadeln. Schmilzt bei 129°, dabei stürmisch C_2H_5Cl entwickelnd. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht **m-Nitromandelsäureäthylester.**

c. p-Nitroderivat. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einwirkung sehr verd. Kalilauge auf $1^2,1^2$-Dibrom-p-Nitroacetophenon (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 205). Das Nitril entsteht bei der Einwirkung von KCN und Salzsäure auf p-Nitrobenzaldehyd (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 208). — *D.* Wie bei o-Nitromandelsäure. Den gebildeten Methylester verseift man durch Erwärmen mit Schwefelsäure (gleiche Vol. H_2SO_4 und Wasser) (E., Z.). — Schmelzp.: 126°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 185. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton. Liefert, beim Kochen mit konc. Sodalösung, oder beim Stehen mit verdünnten Alkalien, Azoxybenzoylameisensäure. Heifse Schwefelsäure spaltet CO ab.

Methylester $C_9H_9NO_5 = C_8H_6NO_5.CH_3$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 87°. (E., Z.).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_5.C_2H_5$. Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76° (E., Z.).

2-Aminomandelsäure $NH_2.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. Das Dioxindol $C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{NH}\rangle CO$ (s. Isatin) kann als das Anhydrid dieser Säure betrachtet werden.

2-Acetaminomandelsäure $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ s. Dioxindol.

b. Links-Mandelsäure. *B.* Beim Erwärmen von Amygdalin mit rauchender Salzsäure (WÖHLER, *A.* 66, 240). Bei der Spaltung von paramandelsaurem Ammoniak durch Saccharomyces ellipsoïdeus und durch einen Schizomyceten (in Gegenwart von Nährsalzen) (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1571). Paramandelsaures Cinchonin zerfällt, beim Krystallisiren, in rechts- und linksmandelsaures Cinchonin (LEWKOWITSCH). — Schmelzp.: 132,8° (kor.) (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1566). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 8,64 Thle. Säure. Drehungsvermögen bei 20° in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -(212,52 - 0,5777 . q)$; in eisessigsaurer Lösung $[\alpha]_D = -(209,95 - 0,2713 . q)$. — $Ag.C_8H_7O_3$. Zersetzt sich nicht bei 100° (L.).

c. Rechts-Mandelsäure. *B.* Bei der Spaltung des Ammoniaksalzes der Paramandelsäure durch Penicillium glaucum (in Gegenwart von Nährsalzen). Aus einer wässerigen Lösung von paramandelsaurem Cinchonin krystallisirt zunächst rechtsmandelsaures und dann linksmandelsaures Cinchonin (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1569). — Gleicht völlig der Linksmandelsäure: schmilzt bei derselben Temperatur und besitzt die gleiche Löslichkeit in Wasser. Dreht genau so viel nach rechts, wie die Linksmandelsäure nach links. Verbindet sich mit dieser Säure zu Paramandelsäure.

15. ***Methylolphenmethylsäure (2), o-Oxymethylbenzoësäure (Benzol-o-Alkoholsäure)*** $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen des Anhydrides (Phtalid) in kochender Natronlauge (HESSERT, *B.* 10, 1446). — Feine, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 120° (HJELT, *B.* 25, 524), dabei in Anhydrid übergehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 428 Thle. Säure (HJ.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: COLLAN, *B.* 25, 525. Geht, schon beim Stehen mit Wasser, in Anhydrid über. Mol.-Verbrennungswärme 887,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 50, 390). Die Salze sind alle in Wasser löslich; das Bleisalz wird von Wasser zersetzt. — $K.C_8H_7O_3$. Nadeln. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. — $Ag.C_8H_7O_3$. Kleine Oktaëder.

Anhydrid (Phtalid) $C_8H_6O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Beim Behandeln von Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Zink und Salzsäure (KOLBE, WISCHIN, *Z.* 1866, 315). Beim Kochen von $1^1,1^1$-Dichlor-o-Xylol $o-C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit Bleinitratlösung (RAYMANN, *B.* 10, 1180. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Behandeln von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure (WISLICENUS, *B.* 17, 2181). Beim Erwärmen von Nitrosophtalimidin (S. 1558) (aus 100 g Phtalimid bereitet) mit 500 ccm Natronlauge von 10 % (GRAEBE, *A.* 247, 292). (Darstellung von Phtalid.) Beim Erhitzen von Phtalidcarbonsäure oberhalb 180° (SCHERKS, *B.* 18, 382). Beim Ueberleiten von Bromdampf bei 140° über o-Toluylsäure (HJELT, *B.* 19, 412). $C_8H_8O_2 + Br_2 = C_8H_6O_2 + 2HBr$. Man sättigt eine Lösung von 10 g o-Cyanbenzylchlorid in 30 ccm Essigsäure (von 75 %) mit HCl-Gas, unter Kühlung, und erhitzt dann 8 Stunden lang auf 100 g (CASSIRER, *B.* 25, 3021). — *D.* Man löst je 8—10 g Phtalylchlorid in 400 ccm Aether, giebt viel Zink und dann, unter Ab-

kühlen, allmählich Salzsäure (1 Thl. konc. Säure, 3 Thle. H_2O) hinzu. Nach 12 Stunden destillirt man die abgehobene Aetherschicht ab, lässt den Rückstand einige Zeit mit Wasser stehen, fügt dann Ammoniumcarbonat hinzu, bis der Niederschlag von $ZnCO_3$ sich gelöst hat, und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (HESSERT, *B.* 10, 1445). — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 73° (H.). Siedep.: 290° (i. D.) (GRAEBE). Mol.-Verbrennungswärme = 884,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 50, 390). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen auf 185° entsteht etwas Biphtalyl $C_{16}H_8O_4$. Wird durch alkalische Chamäleonlösung sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt (BAEYER, *B.* 10, 124). Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (HESSERT, *B.* 11, 238). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht o-Toluylsäure (HESSERT, *B.* 11, 238). Mit Natriumamalgam entstehen Hydrophtalid und Phtalylpinakon. Liefert, beim Erhitzen mit NH_3, Phtalimidin C_8H_7NO (s. S. 1557). Mit Anilin verbindet sich Phtalid zu Phtalidanil. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid oder mit Thiophtalsäureanhydrid entsteht Biphtalyl $C_{16}H_8O_4$ (s. Phtalsäure). Ebenso erhält man aus 4-Oxyphtalsäure und Phtalid Oxybiphtalyl. Aus Tetrachlorphtalid und Phtalsäureanhydrid entsteht in gleicher Weise Tetrachlorbiphtalyl. Aus Phtalid und Phtalimid (oder Phtalimidin) resultirt Diphtalylimid. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, liefert aber mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_8H_6O.N_2H.C_6H_5$. Verbindet sich mit Cyankalium zu benzylcyanid-α-carbonsaurem Kalium $CN.CH_2.C_6H_4.CO_2K$. Alkoholisches Schwefelammonium wirkt erst bei 240° ein und erzeugt einen schwer löslichen, krystallisirten Körper, der bei 260° nicht schmilzt. Chlor wirkt sehr schwer ein; sehr lebhaft reagirt aber PCl_5 und erzeugt das Chlorid $C_8H_4Cl_4O$. Mit Brom entsteht bei 140° Bromphtalid. Beim Vermischen einer Lösung von Phtalid in absolutem Aether mit der Lösung von Oxaläther und alkoholfreiem Natriumäthylat in absolutem Aether scheidet sich das Natriumsalz einer Säure $C_{12}H_{10}O_5$ aus, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 121—122° schmilzt (W. WISLICENUS, *B.* 20, 2062).

Dichlorphtalid $C_8H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}\rangle O$. a. 3,6-Dichlorphtalid. *B.* Entsteht, neben Dichlornaphtochinon, beim Behandeln von 1,4-Dichlornaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (GUARESCHI, *B.* 19, 1155). Das wässerige Filtrat von der Darstellung des Dichlornaphtochinons wird abgedampft und der Rückstand wiederholt in Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Die beim jedesmaligen Lösen in Wasser zurückbleibende Substanz kocht man mit Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl. — Kurze Säulen oder flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Sublimirbar. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in NH_3 und Soda, löslich in Kali. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

b. Isoderivat. *B.* Beim Behandeln von Dichlorphtalsäurechlorid $C_6H_2Cl_2\langle\begin{smallmatrix}CCl_2\\CO\end{smallmatrix}\rangle O$ mit Sn und HCl (ROYER, *A.* 238, 355). Lässt sich leichter darstellen durch Behandeln von Nitrosodichlorphtalimidin mit Alkalien (ROYER). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 122°.

Tetrachlorphtalid $C_8H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}\rangle O$. *B.* Beim Eintragen von $1\frac{1}{2}$ Thln. Zinkstaub in eine siedende Lösung von 1 Thl. Tetrachlorphtalsäureanhydrid in 10 Thln. Eisessig (GRAEBE, *A.* 238, 330). Entsteht auch beim Erhitzen von Tetrachlorphtalsäure mit HJ und Phosphor auf 230° (GRAEBE). — Krystalle. Schmelzp.: 208,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, ziemlich reichlich in heifsem Toluol. Unlöslich in NH_3 und Soda. Löst sich langsam in kochender Natronlauge.

Bromphtalid $C_8H_5BrO_2$. a. 3-Bromphtalid $C_6H_3Br.C_2H_2O_2$. *B.* Entsteht, neben zwei Bromtoluylsäuren, beim Erhitzen von o-Toluylsäure mit Brom und Wasser auf 140° (RACINE, *A.* 239, 76). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—100°. Sublimirt leicht. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von verdünnter HNO_3 zu 3-Bromphtalsäure oxydirt.

b. 1^1-Bromphtalidderivat $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CHBr\\CO\end{smallmatrix}\rangle O$. *B.* Beim Ueberleiten (in einem Strom von trockener Kohlensäure) von (2 At.) Bromdämpfen bei 140° über Phtalid (RACINE, *A.* 239, 79). — Kleine Würfel oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 85—86°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch $KMnO_4$ in Phtalsäure verwandelt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht der Aether $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH.OC_2H_5\\CO.O\end{smallmatrix}\rangle$ und beim Erhitzen mit Wasser Phtalaldehydsäure $CHO.C_6H_4.CO_2H$ neben deren Anhydrid $C_{16}H_{10}O_5$.

Dibromphtalid (?) $C_8H_4Br_2O_2$. *B.* Entsteht, neben p-Dibrom-α-Naphtochinon, beim Behandeln von (1,4) Dibromnaphtalin mit CrO_3 und Eisessig (GUARESCHI, *A.* 222, 282). — *D.* Siehe p-Dibrom-α-Naphtochinon. Das Filtrat vom gefällten Dibromnaphtochinon wird verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt und das Ungelöste mit Natronlauge gekocht. Man fällt die alkalische Lösung mit HCl und krystallisirt aus Alkohol um. Entsteht auch bei der Oxydation von α-Tetrabromnaphtalin (Schmelzp.: 175°) mit CrO_3 und Essigsäure (GUARESCHI, *G.* 16, 151). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser und in Soda, leicht in kochendem Alkohol. 1 Thl. löst sich bei 15° in 360—380 Thln. Alkohol (von 94 %). Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Phenol und H_2SO_4 keinen Farbstoff, wie das Anhydrid $C_8H_2Br_2O_3$ der Dibromphtalsäure.

Chlorbromphtalid $C_8H_4ClBrO_2 = C_6H_2ClBr\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$. *B.* Bei der Oxydation von Chlorbromnaphtalin (Schmelzp.: 66—67°) mit CrO_3 und Essigsäure (BIGINELLI, *B.* 19, 1154). — Schmelzp.: 179°.

Nitrophtalid s. Nitroxymethylbenzoësäure (s. S. 1559).

Oxyphtalid $C_8H_6O_3 = OH.C_6H_3\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$. *B.* Man bereitet 4-Oxyphtalimid durch Einleiten von NH_3 in geschmolzene 4-Oxyphtalsäure, reducirt dasselbe mit Sn und HCl, fällt das gelöste Zinn durch Zink und giebt dann $NaNO_2$ hinzu. Die hierbei ausfallende Nitrosoverbindung erwärmt man mit Natronlauge und fällt dann mit HCl (RÉE, *A.* 233, 235). — Kleine Nadeln. Erweicht bei 210° und schmilzt bei 222°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in viel heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Reduktionsprodukte des Phtalids. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine (durch Essigsäure oder H_2SO_4) sauer gehaltene Lösung von Phtalid in wässerigem Alkohol entstehen Phtalylpinakon und Hydrophtalid, die sich durch ihre sehr ungleiche Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (HESSERT, *B.* 10, 1448).

a. **Hydrophtalid** $C_8H_8O_2 = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH(OH)}\rangle O$. Syrup; sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln aufser Wasser. Giebt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Phtalsäure.

b. **Phtalylpinakon** $C_{16}H_{18}O_4 = {OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH) \atop OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH)}$ (?). Nadeln. Schmelzp.: 197°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Phtalsäure und Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$.

Phtalimidin $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle NH$. *B.* Beim Behandeln von Phtalimid mit Sn + HCl; beim Erhitzen von Phtalid im Ammoniakstrome (GRAEBE, *B.* 17, 2598). Beim Behandeln von o-Cyanbenzylamin $CN.C_6H_4.CH_2.NH_2$ mit salpetriger Säure (GABRIEL, *B.* 20, 2233). Beim Behandeln von Aminophtalid mit Sn + HCl (*A.* 247, 290). — *D.* Man tröpfelt, innerhalb 1—2 Stunden, 500 ccm rohe Salzsäure (spec. Gew. = 1,175) in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch aus 100 g Phtalimid, 170 g granulirtem Zinn und 150 ccm Wasser und erhitzt schliefslich bis zu völliger Lösung. Dann lässt man erkalten, stellt 100 g Zinkblech in die Lösung und fällt die abfiltrirte Lösung durch 70 g $NaNO_2$ (von 90—95 %). Man lässt eine Stunde stehen, filtrirt dann das Nitrosoderivat ab und erwärmt es mit 60—75 g konc. HCl, verdunstet die salzsaure Lösung, übersättigt den Rückstand mit Natron und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (GRAEBE, *A.* 247, 291). — Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 150°; Siedep.: 337° (i. D.) bei 730 mm. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, o-Xylol und Phenylisochinolin. Liefert ein Acetylderivat. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung zu Phtalimid oxydirt.

Salze: GRAEBE, *A.* 247, 295. — $Ag.C_8H_6NO$. Niederschlag, kaum löslich in kochendem Wasser. Bei der Einwirkung von CH_3J wird Phtalimidin regenerirt. — $C_8H_7NO.HCl$. Nadeln, erhalten durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Phtalimidin in $CHCl_3$. Schmilzt, unter Abgabe von HCl, bei 150°. Sehr löslich in Wasser. — $(C_8H_7NO)_2.HCl.AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_7NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe Tafeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol.

Bromid $(C_8H_7NO)_2.Br_3$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Phtalimidin in $CHCl_3$ (GRAEBE). — Schmilzt gegen 150° unter Zersetzung. Schwer löslich in $CHCl_3$. Beim Erwärmen mit verd. HNO_3 entstehen Phtalid und Phtalsäure.

Nitrosophtalimidin $C_8H_6N_2O_2 = C_8H_6NO(NO)$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Phtalimidin mit $NaNO_2$ (GRAEBE, *A.* 247, 297). — Feine, hellgelbe Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem Alkohol. Wird, durch Erwärmen mit Salzsäure oder durch Reduktion in Phtalimidin zurück verwandelt. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht Phtalid, resp. Oxymethylbenzoësäure. Mit NaHS entstehen Thiophtalid C_8H_6OS, Phtalid und etwas Phtalimidin.

Dichlorphtalimidin $C_8H_5Cl_2NO = C_6H_2Cl_2\langle{CH_2 \atop CO}\rangle NH$. *B.* Beim Behandeln von o-Dichlorphtalimid $C_6H_2Cl_2(CO)_2.NH$ mit Sn und HCl (ROYER, *A.* 238, 356). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 210°. Liefert ein Nitrosoderivat, aus welchem HCl Dichlorphtalimidin regenerirt. — Schwache Base.

Nitrophtalimidin $C_8H_6N_2O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CH(NO_2)}\rangle NH$ (?). *B.* Bei 1—2stündigem Erwärmen auf 30—40° von 1 Thl. Phtalimidin mit 5 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. konc. HNO_3 (GRAEBE, *A.* 247, 300). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Wird von alkalischer Chamäleonlösung glatt zu Phtalsäure oxydirt. Löst sich leicht in kalter Natronlauge; aus der Lösung wird, durch HCl, eine Säure $C_8H_8N_2O_4 = NH_2.CH(NO_2).C_6H_4.CO_2H$ (?) gefällt, die in Nadeln krystallisirt und sich leicht in Alkohol und Aether löst.

Methylphtalimidin $C_9H_9NO = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle N.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methylphtalimid mit Sn und HCl (GRAEBE, PICTET, *A*, 247, 303). — Monokline (DUPARC, *J.* 1888, 683) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 120°; Siedep.: 300°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert kein Nitrosoderivat. Bei der Oxydation durch Chamäleonlösung entsteht Methylphtalimid und dann Phtalsäure. — $(C_9H_9NO)_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Säulen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Bromid $(C_9H_9NO).Br_3$. Orangefarbene Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 150°.

Aethylphtalimidin $C_{10}H_{11}NO = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle N.C_2H_5$. Aus Aethylphtalimid mit Sn und HCl (GRAEBE, PICTET, *A.* 247, 305). — Schmelzp.: 45°. — $(C_{10}H_{11}NO)_2.HCl.AuCl_3$. Grofse, goldgelbe Säulen. Schmelzp.: 145°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Phtalidanil (Phenylphtalidin, Phenylphtalimidin) $C_{14}H_{11}NO = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Phtalid mit Anilin auf 200—220° (HESSERT, *B.* 10, 1450). Das Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{10}N_2O$ der Phtalaldehydsäure zerfällt, beim Erwärmen mit Sn und HCl, in NH_3 und Phtalidanil (RACINE, *A.* 239, 87). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phtalanil mit Sn und HCl (GRAEBE, PICTET, *A.* 247, 306). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol), Schmelzp.: 160°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit koncentrirten Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Phtalanil und von $KMnO_4$ langsam zu Phtalanilsäure oxydirt (HESSERT, *B.* 11, 239).

p-Oxybenzylphtalimidin $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CH_2}\rangle N.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von (1,5 g) p-Aminobenzylphtalimidin $C_8H_6O:N.C_6H_4.CH_2.NH_2$ in (2,5 ccm) koncentrirter Salzsäure und 100 ccm mit einer sehr verdünnten Lösung von $NaNO_2$ (HAFNER, *B.* 23, 344). — Lange, rothe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 187—188°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Alkalien, unlöslich in Ammoniak. Salzsäure erzeugt bei 170° eine Base $C_8H_9NO_2$.

Base $C_8H_9NO_2$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von (3 g) p-Oxybenzylphtalimidin mit (100 ccm) koncentrirter Salzsäure auf 160—170° (HAFNER, *B.* 23, 345). — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 225°.

Acetylphtalimidin $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_6NO.C_2H_3O$. Aus Phtalimidin und Essigsäureanhydrid (GRAEBE, *A.* 247, 297). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 151°. Verbindet sich nicht mit HCl.

Pseudophtalimidin C_8H_7NO. *B.* Das Amid der 1^1-Chlor-o-Toluylsäure wandelt sich, bei ½stündigem Erhitzen auf 150—160°, in salzsaures Pseudophtalimidin um (GABRIEL, *B.* 20, 2234). $CH_2Cl.C_6H_4.CO.NH_2 = C_8H_7NO.HCl$. Entsteht auch beim Eintragen von 1^1-Aethoxyl-o-Tolunitril $C_2H_5O.CH_2.C_6H_4.CN$ in gekühltes Vitriolöl (CASSIRER, *B.* 25, 3020). — Flüssig. Nicht flüchtig. Beim Behandeln mit $PCl_5 + POCl_3$ entsteht o-Chlorbenzylcyanid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Phtalid gebildet. — $(C_8H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe, flache, spitze Nadeln. — Pikrat $C_8H_7NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 220°.

Chloride $C_8H_4Cl_4O$. a. *α*-Chlorid. *B.* Beim Behandeln von Phtalid mit (3 Mol.) PCl_5 (GERICHTEN, *B.* 13, 417). — Monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88°; siedet unter schwacher Zersetzung bei 275°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, leichter durch alkoholische, sehr leicht beim Erwärmen mit Vitriolöl, hierbei Phtalsäure bildend. $C_8H_4Cl_4O + 3H_2O = C_8H_6O_4 + 4HCl$. Phenol erzeugt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Phtalsäurephenylester. Liefert mit Anilin das Anilid $C_8H_4O(N.C_6H_5)_2$.

b. *β*-Chlorid. *B.* Entsteht, neben dem *α*-Chlorid, beim Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäurechlorid und PCl_5 auf 210—220° (GERICHTEN, *B.* 13, 419). Wird leichter erhalten durch 15stündiges Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. PCl_5 auf 245° (CLAUS, HOCH, *B.* 19, 1188). Hierbei entsteht nur *β*-Chlorid (CL., H.). Nach dem Abdestilliren des $POCl_3$ im Kohlensäurestrome und Lösen des Rückstandes in Ligroïn, krystallisirt zunächst *α*- und dann *β*-Chlorid. — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 47°. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 262°. Verhält sich gegen wässerige Kalilauge, Vitriolöl, Phenol und Anilin wie das *α*-Chlorid.

Anilid $C_{20}H_{14}N_2O = C_6H_4\langle{}^{C(N.C_6H_5)}_{CO}\rangle N(C_6H_5)$. *B.* Beim Erwärmen von *α*- oder *β*-Chlorid $C_8H_4Cl_4O$ mit Anilin (GERICHTEN). — Gelbe, glänzende Schüppchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Löslich in koncentrirter Salzsäure und Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 200°, in Anilin und Phtalsäure.

Aethyläther-o-Oxymethylbenzoësäurenitril, 1¹-Aethoxyl-o-Tolunitril $C_{10}H_{11}NO = C_2H_5O.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von (1,15 g) Natrium in (40 ccm) absol. Alkohol mit einer Lösung von (7,65 g) o-Cyanbenzylchlorid in (20 ccm) Alkohol (CASSIRER, *B.* 25, 3020). — Oel. Siedep.: 242°. Vitriolöl erzeugt Pseudophtalimidin.

Phenylätheroxymethylbenzoësäurenitril $C_{14}H_{11}NO = C_6H_5.O.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1,15 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol mit 4,7 g Phenol und 7,65 g o-Cyanbenzylchlorid, gelöst in 25 ccm Alkohol (CASSIRER, *B.* 25, 3019). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63—65°.

Nitrooxymethylbenzoësäure $C_8H_7NO_5 = OH.CH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. 3- oder 6-Nitrosäure. **Anhydrid** $C_8H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Entsteht, neben Nitrophtalsäure, beim Behandeln von *α*-Nitronaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 219). — Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 135°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Unlöslich in Soda, löslich in Alkalien. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) sehr langsam in 3-Nitrophtalsäure übergeführt. Ebenso durch Erhitzen mit verdünntem HNO_3, im Rohr (HÖNIG, *B.* 18, 345).

b. 5-Nitrosäure. *B.* Beim Auflösen des Anhydrids dieser Säure (s. u.) in Kalilauge (HÖNIG, *B.* 18, 3451). Man fällt mit H_2SO_4, löst die Säure in Aether und fällt mit $CHCl_3$. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, zerfliefslich in Aether. Beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes entsteht das Anhydrid. Auch beim Behandeln des Silbersalzes mit C_2H_5J entsteht das Anhydrid und kein Ester. — Ag.Ā. Nadeln (aus Wasser).

Anhydrid (5-Nitrophtalid) $C_8H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Man giefst, allmählich und unter Abkühlen, in die Lösung von 20 g Phtalimidin in 200 g Vitriolöl die Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) Salpeter in 80 g Vitriolöl (HÖNIG, *B.* 18, 3447). Man lässt einige Stunden stehen und fällt dann mit Wasser. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Unlöslich in kaltem Wasser, Soda und NH_3; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Wird von verdünntem HNO_3 bei 140° zu 4-Nitrophtalsäure oxydirt. Mit Sn und HCl entsteht Aminophtalid. HJ erzeugt bei 200° 5-Amino-o-Toluylsäure.

c. 1¹-Nitrosäure. **Imid** s. S. 1058.

Aminooxymethylbenzoësäure $C_8H_9NO_3$. a. 5-Aminoderivat $OH.CH_2.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen des Anhydrids dieser Säure (s. u.) in heifser Kalilauge (HÖNIG, *B.* 18, 3452). — Cu.Ā₂ (bei 120°). Schwarzgrüner Niederschlag.

Anhydrid (5-Aminophtalid) $C_8H_7NO_2 = C_6H_3(NH_2)\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Man giefst allmählich 3 ccm rauchender Salzsäure in ein warmes Gemisch aus 10 g 5-Nitrophtalid,

10 g Sn und 30 ccm Alkohol (HÖNIG, *B.* 18, 3448). — Kurze Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 178°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas leichter in $CHCl_3$. — $(C_8H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Niederschlag, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehend.

b. 1[1]-Aminoderivat. **1[1]-Aminophtalid** $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2)}_{CO}\rangle O$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von 1[1]-Bromphtalid $C_6H_4\langle{}^{CHBr}_{CO}\rangle O$ in Aether oder Benzol (RACINE, *A.* 239, 91). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 167° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Alkalien.

1[1]-Aethoxyl-o-Tolylthioamid $C_{10}H_{13}NSO = C_2H_5O.CH_2.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Aethyläther-o-Oxymethylbenzoësäurenitril mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ auf 100° (CASSIRER, *B.* 25, 3020). — Schmelzp.: 84°.

1[1]-Phenoxyl-o-Tolylthioamid $C_{14}H_{13}NSO = C_6H_5O.CH_2.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Man erhitzt eine mit H_2S gesättigte Lösung von (5 g) Phenyläther-o-Oxymethylbenzoësäurenitril in (10 ccm) alkoholischem NH_3 2 Stunden lang auf 100° (CASSIRER, *B.* 25, 3019). — Feine Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 84°.

Thioxymethylbenzoësäure $C_8H_8O_2S = OH.CH_2.C_6H_4.CO.SH$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Thiophtalid (s. u.) mit verd. Natronlauge (GRAEBE, *A.* 247, 299). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Zerfällt bei 140—150° in Wasser und Thiophtalid.

Anhydrid (**Thiophtalid**) $C_8H_6OS = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle S$. *B.* Beim Uebergießen von Nitrosophtalimidin mit NaHS (GRAEBE, *A.* 247, 298). $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle N.NO + NaSH = C_8H_6OS + NaOH + N_2$. Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasserdämpfen destillirt. Bei 5stündigem Erhitzen auf 180° von (2 g) o-Cyanbenzylrhodanid mit (10 ccm) rauchender Salzsäure (DAY, GABRIEL, *B.* 23, 2480). Aus Methylbenzylsulfid-o-Carbonsäurenitril (s. u.) C_8H_7NS mit Kalilauge (D., G.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 60° (GR.); 57° (D., GB.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich langsam beim Erwärmen mit verd. Natronlauge, dabei in die Säure $C_8H_8O_2S$ übergehend.

Methylbenzylsulfid-o-Carbonsäure $C_9H_{10}SO_2 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.SCH_3$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von (2 g) o-Cyanbenzylmerkaptanmethyläther (s. u.) mit (12 ccm) konc. Salzsäure (DAY, GABRIEL, *B.* 23, 2485). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 138°. Schwer löslich in Wasser.

Nitril (**Cyanbenzylmerkaptan, Thiophtalimidin**) $C_8H_7NS = CN.C_6H_4.CH_2.SH = C_6H_4\langle{}^{C(NH)}_{CH_2}\rangle S$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von (15 g) o-Cyanbenzylrhodanid in (75 ccm) Vitriolöl, anfangs auf 30—50°, zuletzt auf 60—70° (DAY, GABRIEL, *B.* 23, 2480). Man gießt in $^1/_2$ l Wasser, neutralisirt die Lösung nahezu mit Ammoniak, filtrirt und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Entsteht auch bei einstündigem Stehen einer, unter Kühlung, mit (4 ccm) 4fach normaler alkoholischer KSH-Lösung versetzten Lösung von (2 g) o-Cyanbenzylchlorid in (2 ccm) Alkohol (G., D.). — Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Natronlauge spaltet in NH_3 und Thiophtalid. Wird von rothem Blutlaugensalz und Natron zu Di-o-Cyanbenzyldisulfid oxydirt. Mit alkoholischem KSH entsteht der Körper $C_{16}H_{10}S_3$ (s. u.). — $C_8H_7NS.HCl$. Leicht lösliche Nadeln. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Schwer lösliche, orangegelbe Prismen. — $C_8H_7NS.HJ$. Nadeln.

Methyläther $C_9H_9NS = CN.C_6H_4.CH_2.SCH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (6 g) Cyanbenzylmerkaptan in (40 ccm) alkoholischer Normalkalilauge mit (9 g) CH_3J (DAY, GABRIEL, *B.* 23, 2484). — Oel. Siedep.: 278°. Verbindet sich nicht mit Säuren. Konc. Salzsäure erzeugt bei 100° Methylbenzylsulfid-o-Carbonsäure.

Methylthiophtalimidin $C_9H_9NS = C_6H_4\langle{}^{C(N.CH_3)}_{CH_2}\rangle S$. *B.* Entsteht, neben Thiophtalimidinhydrojodid, beim Stehen einer Lösung von Thiophtalimidin in überschüssigem CH_3J (DAY, GABRIEL, *B.* 23, 2483). Man saugt vom ausgeschiedenen Thiophtalimidinhydrojodid ab, wäscht dasselbe mit Aether und destillirt das Filtrat im Dampfstrom. — Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Rauchende Salzsäure spaltet bei 180° in Thiophtalid und Methylamin. — $(C_9H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliches, bräunlichgelbes Krystallpulver. — Pikrat $C_9H_9NS + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schwer lösliche, gelbe Nadeln.

Di-o-Cyanbenzyldisulfid $C_{16}H_{12}N_2S_2 = CN.C_6H_4.CH_2.S.S.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Cyanbenzylmerkaptan mit rothem Blutlaugensalz (Day, Gabriel, *B.* 23, 2485). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Konc. Salzsäure erzeugt bei 160° Thiophtalid.

Verbindung $C_{16}H_{10}S_3$. *B.* Beim Stehen von o-Cyanbenzylchlorid oder o-Cyanbenzylmerkaptan mit überschüssiger alkoholischer KSH-Lösung (Day, Gabriel, *B.* 23, 2487). — Dunkelgrüne, metallglänzende, im durchfallenden Lichte braune Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Phtalidsulfonsäure $C_8H_6SO_5 = SO_3H.C_6H_3\langle{CO \atop CH_2}\rangle O$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalid mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Hönig, *B.* 18, 3453). — Zerfliefsliche, lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Schmelzen mit Natron, Phtalsäure. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 180°). Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, lichtblaue, glänzende Prismen.

Selenophtalid $C_8H_6SeO = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle Se$. *B.* Beim Stehen einer alkoholischen Lösung von o-Cyanbenzylselenmerkaptan $CN.C_6H_4.CH_2.SeH$ und überschüssigem KOH, in der Wärme (Drory, *B.* 24, 2569). — Breite, lange Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 58°.

Nitril $SeH.CH_2.C_6H_4.CN$ s. Benzylalkohol (S. 1061).

16. ***Methylolphenmethylsäure(3), m-Oxymethylbenzoësäure*** $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **Benzyläther-m-Dicarbonsäure** $C_{16}H_{14}O_5 = O(CH_2.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von (5 g) m-Cyanbenzylchlorid mit (25 ccm) Kalilauge (von 33%) (Reinglass, *B.* 24, 2421). — Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

17. ***Methylolphenmethylsäure (4), p-Oxymethylbenzoësäure*** $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1[1]-Brom-p-Toluylsäure mit Barytwasser (Kekulé, Dittmar, *A.* 162, 342). Beim Behandeln von Terephtalaldehyd mit koncentrirter Natronlauge (Löw, *A.* 231, 373). — Kleine Blättchen oder platte Nadeln. Schmelzp.: 181° (L.). Sublimirt in Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

p-Dicarbonsäure des Benzyläthers $C_{16}H_{14}O_5 = (CO_2H.C_6H_4.CH_2)_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von (2 g) p-Cyanbenzylchlorid mit (10 ccm) Kalilauge von (33%) (Günther, *B.* 23, 1061). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol. — $Ag_2.C_{16}H_{12}O_5$.

Nitril (p-Cyanbenzylalkohol) $C_8H_7NO = OH.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Durch 4stündiges Kochen von 5 g p-Cyanbenzylchlorid mit 4 g K_2CO_3, gelöst in 75 ccm Wasser (Banse, *B.* 27, 2170). — Blättchen und Prismen. Schmelzp.: 133—134°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Acetat $C_{10}H_9NO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.C_6H_4.CN$. Blättchen. Schmelzp.: 71—72° (Banse, *B.* 27, 2171). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Wasser.

Benzoat $C_{15}H_{11}NO_2 = C_7H_5O_2.CH_2.C_6H_4.CN$. Schmelzp.: 123° (Banse, *B.* 27, 2171). Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$.

4-Cyan-2-Nitrobenzylalkohol, Methylol-2-Nitrophen-4-Methylsäurenitril $C_8H_6N_2O_3 = OH.CH_2.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Beim Kochen von (2 g) des entsprechenden Acetats (s. u.) mit (9 ccm) Nomalkalilauge (Banse, *B.* 27, 2167). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$.

Acetat $C_{10}H_8N_2O_4 = C_2H_3O_2.CH_2.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Beim Kochen von 1[1]-Chlor-2-Nitro-p-Toluylsäurenitril, in alkoholischer Lösung, mit Natriumacetat (Banse, *B.* 27, 2167). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Holzgeist und $CHCl_3$, wenig in Aether.

4-Cyan-3-Nitrobenzylalkohol (1[1]-Oxy-3-Nitro-p-Toluylsäurenitril) $C_8H_6N_2O_3 = OH.CH_2.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Durch langsames Eintragen, unter Kühlung, von 2 g p-Cyanbenzylalkohol in 10 ccm rauchende HNO_3 (Banse, *B.* 27, 2169). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, unlöslich in Benzol und $CHCl_3$. Beim Erhitzen mit (1 Mol.) Kalilauge entsteht 1[1],3-Diosy-p-Toluylsäurenitril.

2,6-Dinitro-p-Oxymethylbenzoësäure $C_8H_6N_2O_7 = OH.CH_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Nitriren von p-Oxymethylbenzoësäure (Banse, *B.* 27, 2171). — Nadeln. Schmelzpunkt: 119—120°.

4-Cyan-2-Aminobenzylalkohol (**1¹-Oxy-2-Amino-4p-Toluylsäurenitril**) $C_8H_8N_2O$ = $OH.CH_2.C_6H_3(NH_2).CN$. *B.* Durch Reduktion von 4-Cyan-2-Nitro-p-Benzylacetat mit Sn und HCl (BANSE, *B.* 27, 2167). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$. Schmeckt intensiv süfs.

3. Säuren $C_9H_{10}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. ***Phenol(2)-Propylsäure, o-Hydrocumarsäure, Melilotsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* Im Steinklee (Melilotus officinalis) theils frei, theils an Cumarin gebunden (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* 126, 262). — *B.* Beim Behandeln von Cumarin $C_9H_6O_2$ (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 122) oder von Cumarsäure $C_9H_8O_3$ (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 286) mit Natriumamalgam. — Lange, spiefsige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 82—83°. 1 Thl. Säure löst sich in 20 Thln. Wasser bei 18° und in 0,918 Thln. bei 40° (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 103); leichter löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende bläuliche Färbung. Geht bei der Destillation in Anhydrid $C_9H_8O_2$ über. Durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure wird nur ein kleiner Theil der Melilotsäure in das Anhydrid umgewandelt. Diese Umwandlung ist aber eine vollständige, wenn Melilotsäure 1 Tag lang mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen bleibt (HOCHSTETTER, *A.* 226, 359). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Salicylsäure. — Starke einbasische Säure.

Salze: ZWENGER. — $K.C_9H_9O_3 + xH_2O$. Strahlig-blätterige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 125°. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Kaum löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Malachitgrüner Niederschlag. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen mit Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Grofse, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 34°; Siedep.: 273° (ZWENGER). Unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Methyläthercumarsäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 415). — Kleine, glänzende Prismen (aus kochendem Ligroïn). Schmelzpunkt: 92° (P.); 85—86° (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] 51, 321). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Ligroïn, wenig in kochendem Wasser.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Aethyläthercumarinsäure oder von Aethoxylphenylchlorakrylsäure $C_2H_5O.C_6H_4.CCl{:}CH.CO_2H$ (FITTIG, CLAUS, *A.* 269, 12) mit Natriumamalgam (EBERT, *A.* 216, 153). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von Melilotsäure mit Natriumäthylat und (2 Mol.) Aethyljodid (EBERT). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 80—81°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Färbt sich bei 100° roth.

Anhydrid $C_9H_8O_2$. *B.* Melilotsäure geht schon bei 100° zum Theil in Anhydrid über. Vollständig erfolgt diese Umwandlung durch Destillation (ZWENGER). — Tafeln. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 272°. Riecht nach Cumarin. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in $CHCl_3$. Geht, bei längerem Kochen mit Wasser oder Potasche, nur langsam in Melilotsäure über. Beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids in CS_2 mit Brom entsteht sofort das gebromte Anhydrid $C_9H_7BrO_2$; lässt man aber Bromdämpfe bei 170° auf das Anhydrid einwirken, so resultirt Cumarin.

Melilotol $C_9H_8O_2$. *V.* Im blühenden Kraut von Melilotus officinalis (PHIPSON, *J.* 1875, 852). Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Verleiht der blühenden Pflanze ihren eigenthümlichen Geruch. — Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in Melilotsäure über (PHIPSON, *J.* 1878, 797).

Melilotsäureamid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von konc. Ammoniak auf Melilotsäureanhydrid oder Melilotsäureäthylester (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 120). — Nadeln. Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen, in Ammoniak und Melilotsäureanhydrid.

Hydrocumaroxim $C_9H_9NO_2 = C_6H_4\langle^{CH_2.CH_2}_{O \quad \dot{C}:N.OH}$. *B.* Beim Behandeln von Cumaroxim $C_6H_4\langle^{CH:CH}_{O \quad \dot{C}:N.OH}$ mit Natriumamalgam, in Gegenwart von Wasser (TIEMANN, *B.* 19, 1664). Man übersättigt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig Nicht flüchtig. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Wird durch Erhitzen mit HCl in NH_3O und o-Hydrocumarsäure gespalten.

Brommelilotsäure $C_9H_9BrO_3 = OH.C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen des Anhydrids dieser Säure mit Wasser (HOCHSTETTER, *A.* 226, 362). — Diamantglänzende, rektanguläre Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 141—142°, dabei in das Anhydrid übergehend. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und in warmem Chloroform.

Anhydrid $C_9H_7BrO_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von (1 Mol.) Melilotsäureanhydrid in CS_2 (HOCHSTETTER, *A.* 226, 362). — Dicke Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 106°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in CS_2. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zum gröfsen Theile in Brommelilotsäure umgewandelt.

Dibrommelilotsäure $C_9H_8Br_2O_3$. *B.* Beim Uebergiefsen von Melilotsäure mit Brom (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 116). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_7Br_2O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. a. *α*-Säure. *B.* Aus *α*-Methyläthercumarinsäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (PERKIN, *Soc.* 39, 420). — Flache, durchsichtige Prismen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung bei 156°. Löst sich leicht in Alkohol unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, mäfsig leicht in Eisessig. 100 Thle. CS_2 lösen 0,074 Thle., und 100 Thle. $CHCl_3$ 1,927 Thle. Durch $AgNO_3$ wird sofort AgBr gefällt. Mit konzentrirter Kalilauge entsteht Methylätherbromcumarinsäure $CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. Beim Versetzen von *α*-Methyläthersäurecumarinmethylester mit Brom (beide gelöst in viel CS_2), neben zweimal soviel des isomeren Methylesters der *β*-Säure. Umgekehrt giebt *β*-Methyläthersäurecumarinmethylester mit Brom nur wenig des *β*-Methylesters, sondern hauptsächlich *α*-Methylester (PERKIN). — Durchsichtige Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 125°. 100 Thle. CS_2 lösen 3,42 Thle. Mäfsig löslich in kochendem Ligroïn. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in kochendem Alkohol. Giebt mit alkoholischem Kali, in der Kälte, Methylätherbromcumarinsäure (Schmelzp.: 169°).

b. *β*-Säure. *B.* Aus *β*-Methyläthercumarinsäure und Brom (PERKIN). — Krystalle. Zersetzt sich langsam bei 100°. In $CHCl_3$ und CS_2 viel leichter löslich als die *α*-Säure (100 Thle. $CHCl_3$ lösen 6,64 Thle., und 100 Thle. CS_2 0,4 Thle. der *β*-Säure). Verhält sich gegen Silberlösung und Alkalien wie die *α*-Säure.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. *B.* Siehe den Methylester der *α*-Säure (PERKIN). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, äufserst leicht in CS_2. Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie der Methylester der *α*-Säure.

Nach EBERT (*A.* 216, 159) sind beide Methyläthersäuren identisch. Sie schmelzen unter starker Zersetzung bei 162°. 100 Thle. $CHCl_3$ lösen bei 17° 2,65 Thle. Säure.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von *α*- oder *β*-Aethyläthercumarinsäure und Brom in CS_2 (EBERT, *A.* 216, 158). — Kleine Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 156—162° (FITTIG, CLAUS, *A.* 269, 3). 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 1,026 Thle. Säure. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in o-Aethoxylbromstyrol $C_8H_6Br.OC_2H_5$, CO_2 und HBr. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht o-Aethoxylphenylpropiolsäure.

Aethylester $C_{13}H_{16}Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus *α*- oder *β*-Aethyläthercumarinsäureäthylester und Brom (PERKIN, *Soc.* 39, 427). — Kleine, durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78°. Wird von kalter, alkoholischer Kalilauge in HBr und Aethylätherbromcumarinsäureäthylester zerlegt.

o-Cumaroxyessigsäuredibromid $C_{11}H_{10}Br_2O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus o-Cumaroxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ und Brom (Rös-

SING, *B.* 17, 2998). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 219—220°. Schwer löslich in heifsem Wasser, in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{11}H_8Br_2O_4 = C_6H_4\langle{}^{CHBr.CHBr.CO}_{O.CH_2.CO.O}$. *B.* Aus dem Anhydrid der Cumaroxyessigsäure $C_{11}H_8O_4$ und trockenem Brom (RÖSSING, *B.* 17, 3002). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt gegen 213°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Tribrommelilotsäure $C_9H_7Br_3O_3$. **Methylätherbromphenyloldibrompropionsäure** $C_{10}H_9Br_3O_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen, in der Kälte, auf α- oder β-Methyläthercumarinsäure (PERKIN, *Soc.* 39, 417). — Krystallkörner (aus Benzol). Schmilzt bei 185—188° unter Zersetzung. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, sehr wenig in kaltem und in Aether. Wird von einer schwachen Kalilösung in CO_2, HBr und Dibromvinylanisol $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br$ zerlegt. Mit koncentrirter Kalilauge entsteht bei 100° Methoxylbromphenylpropiolsäure $CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$.

Tetrabrommelilotsäure $C_9H_6Br_4O_3$. **Methylätherdibromphenyloldibrompropionsäure** $C_{10}H_8Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methylätherbromphenyldibrompropionsäure $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit Bromdämpfen (PERKIN). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 200—202°.

Jodmelilotsäure $C_9H_9JO_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{11}JO_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3J.CO_2H$. α- und β Methyläthercumarinsäure verbinden sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure beim Stehen in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 39, 429). Behandelt man die in beiden Fällen erhaltenen Additionsprodukte mit Sodalösung, so tritt Spaltung in CO_2, HJ und Vinylanisol $CH_3O.C_6H_4.C_2H_3$ ein.

Dinitromelilotsäure $C_9H_8N_2O_7 = C_9H_8(NO_2)_2O_3$. *D.* Durch Aufkochen von Melilotsäure mit nicht zu viel koncentrirter Salpetersäure (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 118). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die Salze sind gelb oder roth und meist schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_6N_2O_7 + H_2O$. Zinnoberrother Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_6N_2O_7$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

5-Nitrocumarinbromid $C_9H_5Br_2NO_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{O\ —\ CO}_{CHBr.CHBr}$. *B.* Aus 5-Nitrocumarin und Brom (TAEGE, *Privatmitth.*). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in CS_2 und Ligroïn.

2. ***Phenol(3)-Propylsäure, m-Hydrocumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Cumarsäure $C_9H_8O_3$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2050). Beim Schmelzen von m-sulfohydrozimmtsaurem Natrium mit Kali (BRAUNSTEIN, *B.* 15, 2051). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser in Ligroïn.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Methyläthercumarsäure mit Natriumamalgam (TIEMANN, LUDWIG). — Nadeln. Schmelzpunkt: 51°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln.

Methyläther-1[1]-Brom-6-Nitrophenolpropylsäure, 2-Nitro-5-Methoxyphenyl-β-Brompropionsäure $C_{10}H_{10}BrNO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei halbstündigem Erwärmen, im Rohr auf 100°, von 10 g 6-Nitro-3-Methoxyzimmtsäure mit 40 ccm Eisessig, der vorher bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt wurde (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 174). — Nadeln oder auch trimetrische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 162—163°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Liefert, mit wenig alkoholischem NH_3, das Anhydrid, mit überschüssigem NH_3 das Amid der Nitromethoxyphenyl-β-Milchsäure.

3. ***Phenol(4)-Propylsäure, p-Hydrocumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* Im normalen Menschenharn; im Eiter einer jauchigen Peritonitis (BAUMANN, *H.* 4, 307). — *B.* Beim Behandeln von p-Cumarsäure $C_9H_8O_3$ mit Natriumamalgam (HLASIWETZ, *A.* 142, 358). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Aminohydrozimmtsäure (BUCHANAN, GLASER, *Z.* 1869, 197). Bei der Fäulniss von Tyrosin (BAUMANN, *B.* 12, 1450) oder von Fleisch (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 13, 190). Im Harn von, mit Tyrosin gefütterten, Kaninchen (BLENDERMANN, *H.* 6, 258). — *D.* Man übergiefst 6 g Tyrosin mit 5 l Wasser, setzt einige Flocken von faulem Pankreas hinzu und lässt 2 Tage im Brütofen stehen. Dann wird auf $^1/_{10}$ des Volumens verdunstet, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure aus dem ätherischen Auszuge löst man in wenig Wasser, fällt die gelösten Fettsäuren durch Bleizucker und entbleit das Filtrat durch H_2S (BAUMANN, *B.* 12, 1451; 13, 279). Man versetzt eine Lösung

des $ZnCl_2$-Doppelsalzes der p-Aminohydrozimmtsäure in verdünnter H_2SO_4 allmählich mit (1 Mol.) $NaNO_2$, leitet dann Luft durch die Lösung und erhitzt vorsichtig auf dem Wasserbade. Die Lösung wird dann auf $^1/_3$ des Volumens eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (STÖHR, *A.* 225, 60). — Kleine, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1171) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129° (ST.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 273. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser. Die kalt gesättigte, wässerige Lösung giebt, auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung, eine blaugraue Färbung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Quecksilberoxydnitrat dieselbe Reaktion wie Tyrosin. Giebt bei der Fäulniss durch Pankreas: Phenol, p-Kresol und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ (BAUMANN, *H.* 4, 305). Wird nicht durch Bleizucker gefällt. Zerfällt, beim Schmelzen mit 8—10 Thln. Aetznatron, in p-Oxybenzoësäure, Essigsäure und Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259). Hydrocumarsäure, innerlich eingenommen, geht gröfstentheils als p-Oxybenzoësäure in den Harn über (Œ. und H. SALKOWSKI, *H.* 7, 174). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Krystallinische Warzen (B., G.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln und Blättchen, löslich in 130 Thln. kaltem Wasser (BAUMANN, *H.* 4, 305). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Prismen, schwer löslich in Wasser (BAUMANN). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag (HLASIWETZ; B., G.), aus mikroskopischen Nadeln bestehend (STÖHR). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von p-Methoxylzimmtsäure mit Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Federartige Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 101°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Würfel (EIGEL, *B.* 20, 2532). — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser) (E.). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3O.C_8H_8.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 265—270° (EIGEL, *B.* 20, 2533).

Dibromhydrocumarsäure $C_9H_8Br_2O_3$. a. 3,5 (?)-Säure $OH.C_6H_2Br_2.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Hydrocumarsäure in CS_2 mit Brom (STÖHR, *A.* 225, 65). Man verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Essigsäure um. — Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

b. $\alpha\beta$-Säure $OH.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Lösung von 1 Thl. Brom und 1,1 Thl. p-Methyläthercumarsäure in $CHCl_3$ (EIGEL, *B.* 20, 2536). — Krystalle. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 149°, bei langsamem Erhitzen bei 168°, unter Zersetzung. Wässerige Kalilauge bewirkt Spaltung in HBr, CO_2 und p-Bromvinylanisol $C_2H_2Br.C_6H_4.OCH_3$.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von p-Methyläthercumarsäuremethylester in $CHCl_3$ (P. VALENTINI, *G.* 16, 424). — Krystalle. Schmelzp.: 118°.

Tribromhydrocumarsäure $C_9H_7Br_3O_3 = OH.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von p-Cumarsäure mit überschüssigem Brom (EIGEL, *B.* 20, 2534). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 188°. Alkoholisches Kali wirkt heftig ein und erzeugt Tribrom-p-Aethylphenol $C_2H_3Br_2.C_6H_3Br.OH$.

Methyläthersäure $C_{10}H_9Br_3O_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Methyläthercumarsäure mit Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (EIGEL, *B.* 20. 2538). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 162°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Kalilauge bewirkt Spaltung in CO_2, HBr und Bromacetylenanisol $C_2H.C_6H_3Br.OCH_3$.

3-Nitrohydrocumarsäure $C_9H_9NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Hydrocumarsäure, bei höchstens 10°, in ein Gemisch aus 8 Thln. reiner Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 1—2 Thln. Wasser (STÖHR, *A.* 225, 92). Man fällt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 90,5°. Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Liefert mit Sn + HCl kein Oxyhydrocarbostyril.

Der **Methylester** krystallisirt in gelben Nadeln, Schmelzp.: 64°; der **Aethylester** bildet flache, gelbe Nadeln; Schmelzp.: 38° (STÖHR).

3.5-Dinitrohydrocumarsäure $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *D.* Man trägt 1 Thl. Hydrocumarsäure in 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) ein, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus 100 Thln. siedenden Wassers um (STÖHR, *A.* 225, 68). — Kammförmig gezahnte oder farnkrautähnliche, gelbe Blätter (aus Wasser).

Flache, trimetrische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 137,5°. Sehr wenig löslich in kaltem, besonders säurehaltigem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Wird von Sn + HCl in Diaminohydrocumarsäure umgewandelt. Bei der Oxydation der Methyläthersäure $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$ mit Chromsäuregemisch entsteht 3,5-Dinitroanissäure. — $NH_4.\bar{A}$. Das gelbrothe, zweibasische Ammoniaksalz verliert im Exsiccator oder an der Luft 1 Mol. NH_3 und geht in das einbasische Salz über, das aus wässerigem Alkohol in rothgelben Nadeln krystallisirt und bei 230° unter Zersetzung schmilzt. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)_2.\bar{A}$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit NH_3 in gelben Nadeln erhalten. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in rothgelben Nadeln. Man erhält es durch Fällen des einbasischen Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$. — $Ag_2.\bar{A}$. Wird durch Kochen der Säure mit überschüssigem Ag_2CO_3 in dunkelrothen Nadeln erhalten. In Wasser schwerer löslich als das primäre Salz.

Methylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem primären Silbersalz der Säure und CH_3J; aus der Säure mit Holzgeist + HCl (Stöhr, *A.* 225, 75). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerlegt Carbonate. — $Ag.C_{10}H_9N_2O_7$. Wird durch Sättigen einer Lösung des Esters in heifsem, wässerigem Alkohol mit Ag_2CO_3 in zinnoberrothen Nadeln erhalten. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$. Citronengelbe, stark glänzende Blätter oder sechsseitige, dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75° (Stöhr, *A.* 225, 76). — $Ag.C_{11}H_{11}N_2O_7$. Grofse, dunkelrothe Nadeln.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Der Methylester dieser Säure entsteht aus dem sekundären Silbersalz der Dinitrohydrocumarsäure und CH_3J oder aus dem Silbersalz der Methyläthersäure dieser Säure und CH_3J (Stöhr, *A.* 225, 82). Man versetzt diesen Ester mit dem gleichen Volumen Eisessig, setzt gleiche Raumtheile Wasser und Vitriolöl hinzu und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade. Dann fällt man die freie Methyläthersäure durch Zusatz von Wasser. — Lange, dünne, glänzende Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Erhitzt man den Methyläther dieser Säure mit wässerigem Ammoniak 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100°, so erhält man den Methylester der Dinitroaminohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$, wendet man aber alkoholisches Ammoniak an, so resultirt das Ammoniaksalz der Dinitroaminohydrozimmtsäure.

Methylester $C_{11}H_{12}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Siehe die Methyläthersäure (Stöhr, *A.* 225, 80). — Lange, prismatische Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 53°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalze $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$ und CH_3J (Stöhr, *A.* 225, 80). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht aus dem Silbersalz $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.Ag$ der Dinitrohydrocumarsäure und C_2H_5J (Stöhr, *A.* 225, 83). — Lange, dünne Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp: 126°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol.

Methylester $C_{12}H_{14}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$. Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 36° (St., *A.* 225, 81). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_{16}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$. Glänzende, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 49—50°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Dibromnitrohydrocumarsäure $C_9H_7Br_2NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von 3-Nitrocumarsäure mit Brom (Einhorn, Grabfield, *A.* 243, 375). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—72°.

Methylätherdibrom-3-Nitrohydrocumarsäure $C_{10}H_9Br_2NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von, in Aether suspendirter, Methyläther-3-Nitrocumarsäure mit ätherischer Bromlösung (Einhorn, Grabfield, *A.* 243, 376). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Tyrosin (p-Oxyphenyl-α-Aminopropionsäure, (4)-Phenol-1²-Aminopropylsäure) $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *V.* Findet sich, neben Leucin, in der Leber bei gestörter Funktion derselben (nicht in gesunden, frischen Lebern) (Frerichs, Staedeler, *J.* 1856, 702). Bei akuter Phosphorvergiftung: in der Leber (Wyss) und im Harn des Menschen, aber nicht im Hundeharn (Blendermann, *H.* 6, 242) und auch

nicht in der Hundeleber (SCHOTTEN, *H.* 7, 34). In der Cochenille (W. DE LA RUE, *A.* 44, 35). In etiolirten Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 710; SCHULZE, *J. pr.* [2] 32, 441). In der Runkelrübenmelasse (LIPPMANN, *B.* 17, 2837). — *B.* Bildet sich, neben Leucin, bei der Zersetzung von Albuminaten durch Schmelzen mit Kali (LIEBIG, *A.* 57, 127), durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure oder durch Fäulniss (BOPP, *A.* 69, 20). Beim Kochen von Ochsenhorn (HINTERBERGER, *A.* 71, 72), Federn, Haare u. s. w. (KÖLLER, LEYER, *A.* 83, 332) mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Behandeln von p-Aminophenylalanin $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ mit salpetriger Säure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 170). — *D.* Man kocht 16 Stunden lang ein Gemenge von 6 kg Hornspänen, 12 kg Vitriolöl und 60 l Wasser unter stetem Erneuern des verdampfenden Wassers. Man neutralisirt hierauf mit Kalk, filtrirt durch einen Spitzbeutel und kocht den Gyps zweimal mit Wasser aus. Die Flüssigkeit wird auf die Hälfte eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert, abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiweifs zum dünnen Brei angerührt. Man behandelt das Filtrat mit H_2S und erhält aus dem eingedickten Filtrat Krystalle von Tyrosin. Die vom Tyrosin abgegossene, syrupähnliche Mutterlauge scheidet, bei mehrmonatlichem Stehen, Krystalle von Leucin aus, denen etwas Tyrosin beigemengt ist. Durch Behandeln des Gemenges mit Alkohol bleibt das Tyrosin zurück (BEYER, *Z.* 1867, 436). — Zur Reinigung krystallisirt man das Tyrosin aus, mit viel Alkokol versetztem, Ammoniak um (HOFMEISTER, *A.* 189, 25 (s. u.). 100 Thle. Hornspäne geben 3,6 Thle. Tyrosin und 10 Thle. Leucin. — Ausbeute von Tyrosin und Leucin aus anderen Albuminaten: ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 235°; spec. Gew. = 1,456 (SIBER, *B.* 17, 2837). Molekulare Verbrennungswärme = 1070,8 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 227). 1 Thl löst sich bei 20° in 2454 Thln. Wasser und bei Siedehitze in 154 Thln. Wasser (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 173). Löslich in 13 500 Thln. kaltem Alkohol (von 90 %); unlöslich in Aether (STAEDELER, *A.* 116, 64). 100 Thle. Alkohol von 95 % lösen bei 17° 0,01 Thl. Tyrosin (STUTZER, *Fr.* 31, 503). Ziemlich leicht löslich in NH_3 und Alkalien. Linksdrehend; in alkalischer oder salzsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = -8°$ bis $-9°$ (MAUTHNER, *M.* 3, 345). Zerfällt beim Erhitzen auf 270° in CO_2 und Aethyloxyphenylamin $OH.C_6H_4.C_2H_4(NH_2)$. — Nach FRÖHDE (*J.* 1860, 579) soll beim Kochen von Tyrosin mit Chromsäuregemisch Blausäure, Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und Essigsäure gebildet werden. WANKLYN und THUDICHUM (*Z.* 1869, 669) beobachteten bei dieser Reaktion nur die Bildung von Ameisensäure und einer Chromverbindung $C_9H_{11}NO_2.Cr_2O_3$. Von verdünnter Salpetersäure wird Tyrosin in salpetersaures Nitrotyrosin übergeführt. Daneben entsteht meist ein rother Farbstoff — *Erythrosin* (STAEDELER). Starke Salpetersäure erzeugt Dinitrotyrosin und dann Oxalsäure. Giebt, mit Salzsäure und Kaliumchlorat, Chloranil. Zerfällt, beim Schmelzen mit Aetzkali, glatt in p-Oxybenzoësäure, Essigsäure und NH_3. Während Chlor nur harzige Zersetzungsprodukte erzeugt (WICKE, *A.* 191, 318), wird mit Brom krystallisirtes Dibromtyrosin erhalten. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—150° wird aller Stickstoff als Ammoniak abgeschieden (HÜFNER, *Z.* 1868, 391). Bleibt beim Erhitzen mit konc. HCl oder HBr auf 240° unverändert (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 15, 1986). Tyrosin liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, eine Sulfonsäure. Behandelt man Tyrosin mit Kali und Methyljodid, so entstehen Methyläthercumarsäure $C_{10}H_{10}O_3$, Trimethylamin und ein Salz $C_{13}H_{19}NJO_3.K$ (s. S. 1569). Bei der Fäulniss von Tyrosin, in Gegenwart von etwas Pankreas, wird Hydro-p-Cumarsäure gebildet. Bei der Fäulniss durch Kloakenschlamm und gehindertem Luftzutritt entsteht p-Kresol (WEYL, *H.* 3, 322); bei der Fäulniss durch faule Fleischflüssigkeit entsteht Hydrozimmtsäure (E. und H. SALKOWSKI, *H.* 7, 451; vgl. dagegen BAUMANN, *H.* 7, 555). Beim Füttern von Kaninchen mit Tyrosin treten im Harn Phenole, Hydroparacumarsäure und p-Oxyphenylessigsäure auf und bei grofsen Dosen Tyrosin aufserdem noch Tyrosinhydantoïn und Oxyhydroparacumsaräure (BLENDERMANN, *H.* 6, 251). — Verhalten des Tyrosins gegen salpetrige Säure: WICKE, *A.* 101, 317; THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669.

Reaktionen des Tyrosins. 1. Man versetzt eine wässerige Lösung von Tyrosin mit einer möglichst neutralen Quecksilbernitratlösung $Hg(NO_3)_2$ so lange, als beim Kochen noch ein gelbweifser Niederschlag entsteht. Dann vermischt man ein Reagensglas voll Wasser mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure und giefst diese Mischung tropfenweise in die Tyrosinlösung. Nach Zusatz eines jeden Tropfens wird aufgekocht. Bei Gegenwart von Tyrosin wird der Niederschlag dunkelroth und weniger voluminös (R. HOFFMANN, *A.* 87, 124; L. MEYER, *A.* 132, 156).

2. Man übergiefst Tyrosin mit einigen Tropfen Vitriolöl, erwärmt auf freiem Feuer bis zu völliger Lösung, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. Man kocht auf, filtrirt und setzt zum Filtrat tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung. Es entsteht eine violette Färbung (PIRIA, *A.* 82, 241; STAEDELER, *A.* 116, 66).

3. Man stellt das charakteristische Kupfersalz dar.

Salze: STAEDELER, *A.* 116, 67. — Aus der Lösung von Tyrosin in NH_3 krystallisirt ammoniakhaltiges Tyrosin, welches erst durch Kochen mit Alkalien alles Ammoniak verliert (BAUMANN, *H.* 4, 320). — $Na_2.C_9H_9NO_3$. — $Ca.C_9H_9NO_3$. — $Ba.C_9H_9NO_3 + 2H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Tyrosin in Barytwasser. — Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in kaltem reichlicher als in heifsem; die wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Wird durch Kohlensäure total zerlegt. — $Ba(C_9H_{10}NO_3)_2$ (bei 120°). *D.* Durch Kochen von Tyrosin mit $BaCO_3$. — $C_9H_{11}NO_3.2HgO + 2H_2O$ und $+ 1H_2O$. — $C_9H_{11}NO_3.3HgO + H_2O$ (VINTSCHGAU, *J.* 1869, 985). — $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. *D.* Durch Kochen von Tyrosin mit Kupferoxydhydrat. — Kleine, dunkelblaue Nadeln. Löslich in 1230 Thln. kalten und in 240 Thln. kochenden Wassers (HOFMEISTER, *A.* 189, 24). 1 Thl. löst sich bei 21° in 1261—1306 Thln. Wasser (ERLENMEYER, LIPP). 1 Thl. löst sich in 2495 Thln. kalten Wassers (MILLER, ROHDE, *B.* 26, 2660). Unlöslich in Alkohol und Aether. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, schwarzes Kupferoxyd ab. — $Ag_2.C_9H_9NO_3 + H_2O$. *D.* Durch Eingiefsen einer ammoniakalischen Tyrosinlösung in $AgNO_3$. — Amorpher Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure. — $Ag.C_9H_{10}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Schweres Krystallpulver. Krystallisirt auch wasserfrei (ERLENMEYER, LIPP). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in NH_3. — $C_9H_{11}NO_3.HCl + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LIPP). *D.* Durch Auflösen von Tyrosin in starker Salzsäure (WICKE, *A.* 101, 315). — Schuppen oder lange, platte, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1177) Prismen. Wird von Wasser sogleich in seine Bestandtheile zerlegt. Leicht löslich in absolutem Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbbraune Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (GINTL, *Z.* 1869, 704). $C_9H_{11}NO_3.NO_3$ (?). — $C_9H_{11}NO_3.H_2SO_4$. Lange, feine Nadeln. Löst sich in Wasser unter Zersetzung.

Tyrosinanhydrid (?). *B.* Hatte sich in einer 8 Jahre lang aufbewahrten konservirten Milch abgesetzt (LÖW, *B.* 15, 1483). — Harte Kugeln. Unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol. Geht, beim Kochen mit Kali, in Tyrosin über.

Dibromtyrosin $C_9H_9Br_2NO_3 + 2H_2O$. *B.* Setzt man trockenes Tyrosin, bei gewöhnlicher Temperatur, den Dämpfen von Brom aus, so entsteht bromwasserstoffsaures Dibromtyrosin (GORUP, *A.* 125, 281). — Feine Nadeln oder (aus verdünnten wässerigen Lösungen) grofse rhombische Tafeln. Löslich in 218 Thln. Wasser von 16° und in 26 Thln. kochendem Wasser. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Dinitrotyrosin übergeführt. Giebt mit Bleiessig und Quecksilberoxydnitrat Niederschläge. Giebt an Natriumamalgam alles Brom ab, nicht aber an Silberoxyd. — $Ag_2.C_9H_7Br_2NO_3 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Wird von Salpetersäure leicht zerlegt in Bromsilber und Dinitrotyrosin.

$C_9H_9Br_2NO_3.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. — $C_9H_9Br_2NO_3.HBr$. Feine Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — $(C_9H_9Br_2NO_3)_2.H_2SO_4$. Säulen; löslich in Wasser und Alkohol.

Nitrotyrosin $C_9H_{10}N_2O_5 = C_9H_{10}(NO_2)NO_3$. *B.* Beim Auflösen von Tyrosin in wässeriger Salpetersäure entsteht salpetersaures Nitrotyrosin (STRECKER, *A.* 73, 70). — *D.* Man übergiefst 1 Thl. Tyrosin mit 4 Thln. Wasser und setzt allmählich 4 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzu. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte werden die Krystalle abgesogen, in Wasser gelöst und in so viel NH_3 versetzt, dass keine Röthung eintritt (STAEDELER, *A.* 116, 77). — Blassgelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Sehr schwer löslich in haltem Wasser, schwer in heifsem, unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien mit rother Farbe; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.

Salze: STAEDELER. — $Ba(C_9H_9N_2O_5)_2$ (bei 100°). Blutrothe, amorphe Masse. — $Hg_2.C_9H_8N_2O_5$ (?) (THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669). — $Ag_2.C_9H_8N_2O_5 + H_2O$. Wird aus Silberlösung mit ammoniakalischer Nitrotyrosinlösung als voluminöser, orangefarbener Niederschlag erhalten, der bald zu einem körnigen, tiefrothen Pulver zusammenfällt.

$C_9H_{10}N_2O_5.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Citronengelbe Nadeln. — $C_9H_{10}N_2O_5.HNO_3$. Citronengelbe Nadeln. Löslich in 5 Thln. kalten Wassers. Wird aus der wässerigen Lösung durch koncentrirte Salpetersäure gefällt. — $(C_9H_{10}N_2O_5)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln und Körner.

Dinitrotyrosin $C_9H_9N_3O_7 = C_9H_9(NO_2)_2NO_3$. *B.* Beim Verdunsten von salpetersaurem Nitrotyrosin mit einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in gelinder Wärme (STAEDELER, *A.* 116, 82; vgl. dagegen THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem, leicht in Alkohol. Sehr beständig. Verbindet

sich nicht mit Säuren. — $Ca.C_9H_7N_3O_7 + 3H_2O$. Goldgelbe, sechsseitige Tafeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in verdünnter Essigsäure. — $Ba.C_9H_7N_3O_7 + 2H_2O$. Rubinrothe Prismen mit gelbem Reflex. Explodirt heftig beim Erhitzen. In Wasser viel löslicher als das Kalksalz.

Aminotyrosin $C_9H_{12}N_2O_3 = C_9H_{10}(NH_2)NO_3$. *D.* Durch Behandeln des Nitrotyrosins mit Zinn und Salzsäure (BEYER, *Z.* 1867, 437). — Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heifsem Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.2HCl + H_2O$. Lange Nadeln. Färbt sich in wässeriger Lösung rasch braunviolett. Leicht löslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.H_2SO_4$. Krystalle. — $C_9H_{12}N_2O_3.2H_2SO_4$. Warzen; leicht löslich in Wasser. — $2(C_9H_{12}N_2O_3.H_2SO_4).ZnSO_4$. Krystalle.

Tyrosinsulfosäure $C_9H_{11}NSO_6 + 2H_2O = C_9H_{10}(SO_3H)NO_3 + 2H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Tyrosin mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 100° (STAEDELER, *A.* 116, 91). — Stärkemehlartiges Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. Scheidet sich aus einer heifsen, koncentrirten, wässerigen Lösung, beim Erkalten, in wasserfreien, krystallinischen Krusten ab, die sich äufserst schwer in kaltem Wasser lösen. Aus der Lösung der wasserhaltigen Säure wird, durch koncentrirte Salzsäure, die wasserfreie Säure gefällt. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Die Salze sind sämmtlich amorph und meist leicht löslich in Wasser. — $NH_4.C_9H_{10}NSO_3 + H_2O$. — $Ca(C_9H_{10}NSO_6)_2 + 5H_2O$. — $Ba.(C_9H_{10}NSO_6)_2 + 4H_2O$. Gummiähnliche Masse.

Durch Erhitzen von 1 Thl. Tyrosin mit 4—5 Thln. Schwefelsäure auf freiem Feuer soll (nach STAEDELER) eine isomere Tyrosinsulfonsäure entstehen, deren Baryumsalz $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2$ amorph ist, neutral reagirt und süfs schmeckt.

Erhitzt man Tyrosin mit 15—20 Thln. Vitriolöl auf freiem Feuer, so entstehen mehrere zweibasische Sulfonsäuren. Mit Baryt neutralisirt, krystallisiren zunächst Warzen $Ba.C_9H_9NSO_6 + 3H_2O$, die sich schwer in kaltem Wasser lösen und mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung geben, wie die Salze $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2$ (STAEDELER).

Verbindung $C_{13}H_{19}NJO_3K = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3(CO_2.K)N(CH_3)_3.J$. *B.* Beim abwechselnden Versetzen einer Lösung von Tyrosin in Kali und Holzgeist mit Methyljodid (5 Mol.) und Kali (im Ganzen 5 Mol.) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 11, 550). — Tafeln und Prismen. Löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Trimethylamin, p-Methyläthercumarsäure und $HJ.C_{13}H_{19}NJO_3K + KHO = N(CH_3)_3 + C_{10}H_9O_3.K + HJ + H_2O$.

Tyrosinhydantoïnsäure $C_{10}H_{12}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Kaliumcyanat in ein kochendes Gemisch von Tyrosin und Wasser (JAFFÉ, *H.* 7, 310). Man setzt so lange KCNO hinzu, bis alles Tyrosin gelöst ist, und die Lösung, auf Zusatz von Essigsäure, kein Tyrosin absetzt. Dann neutralisirt man mit Essigsäure, verdampft die Lösung zum Syrup und kocht diesen mit absolutem Alkohol aus. Das beim Erkalten auskrystallisirende Salz der Tyrosinhydantoïnsäure fällt man mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Dicke, glashelle Nadeln (aus verdünnter, wässeriger Lösung) oder lange, rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in reinem Aether. Beginnt bei 154—155° zu schmelzen, ist aber bei 170° noch nicht völlig geschmolzen; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Die wässerige Lösung giebt mit MILLON'schem Reagenz, beim Erwärmen, intensive Rothfärbung und einen dunkelrothen Niederschlag. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 160—170°, in CO_2, NH_3 und Tyrosin. — $K.C_{10}H_{11}N_2O_4 + H_2O$. Scheidet sich, beim Versetzen einer verdünnten, alkoholischen Lösung mit Benzol, in durchsichtigen Blättchen und Tafeln ab.

Tyrosinhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.C_2H_3\langle{NH.CO \atop CO.NH}$. *B.* Tritt im Harn von Kaninchen auf, denen grofse Mengen Tyrosin eingegeben werden (BLENDERMANN, *H.* 6, 253). — Der mit HCl angesäuerte und eingedampfte Harn wird mit Aether erschöpft, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 275—280°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, etwas leichter in heifsem Wasser und noch leichter in NH_3. Fast unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Giebt mit MILLON's Reagenz eine rothe Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, im Rohr, in CO_2, NH_3 und Tyrosin.

Verbindung $C_{15}H_{15}NSO_5 = CO_2H.C_2H_3\langle{C_6H_4.OH \atop NH.SO_2.C_6H_5}$. *B.* Aus Tyrosin, Kalilauge und Benzolsulfonchlorid (HEDIN, *B.* 23, 3198).

4. ***Aethylphenol(4)-Methylsäure(1¹)-Phloretinsäure,*** ***p-Oxyhydratropasäure*** $OH.C_6H_4.CH(CO_2H).CH_3$. *B.* Beim Kochen von Phloretin mit Kalilauge (HLASIWETZ, *J.* 1855, 700). $C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin). — *D.* Man

kocht 20 g Phloretin mit 150 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,20) 3 Stunden lang, neutralisirt dann genau mit H_2SO_4, giebt sehr wenig überschüssiges Natriumdicarbonat hinzu und zieht das Phloroglucin mit Aether aus. Nun wird mit H_2SO_4 übersättigt und die Phloretinsäure in Aether aufgenommen. Dieselbe wird aus Wasser umkrystallisirt (SCHIFF, *A.* 172, 357). Man erhält sie völlig weifs, wenn man sie in Aether löst und durch allmählichen Zusatz von CS_2 Beimengungen ausfällt (TRINIUS, *A.* 227, 270). — Monokline Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 273. Inaktiv (MARCHLEWSKI, *Privatmitth*). Leicht löslich in kaltem Aether. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in CS_2. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. Wird, beim Schmelzen mit (5—6 Thln.) Aetzkali oder Natron, in p-Oxybenzoësäure und Essigsäure gespalten (BARTH, *A.* 152, 96; BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259).

Salze und Derivate: HLASIWETZ, *A.* 102, 149. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). — $Ba.C_9H_8O_3 + 2H_2O$. *D.* Durch Fällen des einbasischen Salzes mit sehr koncentrirtem Barytwasser. — Warzen (aus siedendem Wasser). — $Pb.C_9H_8O_3$ (bei 120°). — Voluminöser Niederschlag. — $Cu.C_9H_8O_3$ (bei 120°). Das einbasische Salz $Cu(C_9H_9O_3)_2$ scheidet, beim Kochen seiner ätherischen Lösung, das zweibasische Salz in blaugrünen Flittern aus, die sich nicht in Alkohol und Aether und nur wenig in siedendem Wasser lösen.

Phloretinsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_9H_{10}O_3$. Breite Blätter (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = OH.C_6H_4.C_3H_4O_2.C_2H_5$. Dickflüssig. Siedet oberhalb 265° (HLASIWETZ).

Isoamylester $C_{14}H_{20}O_3 = OH.C_6H_4.C_3H_4O_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Sehr dickflüssig. Siedet oberhalb 290° (HLASIWETZ).

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_5O_2$. *B.* Der Methylester dieser Säure entsteht durch Kochen von Phloretinsäure mit (2 Mol.) Aetzkali, Holzgeist und Methyljodid (KÖRNER, CORBETTA, *B.* 7, 1732). — Grofse, spiefsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,4°. Sublimirt leicht auf dem Wasserbade. Löslich in 900 Thln. Wasser von 25°, viel leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch glatt zu Anissäure oxydirt. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Breite, dünne Blättchen.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_8(CH_3)_2O_3$. Tafeln. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 278° (K., C.).

Aethersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_3H_5O_2$. Cholesterinartige Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5° (KÖRNER, CORBETTA).

Phloroglucid $C_{33}H_{32}O_{14}$. *B.* Durch Erhitzen von Phloretinsäure mit Phloroglucin auf 170—180° (HLASIWETZ, *A.* 119, 212). $4C_6H_6O_3 + C_9H_{10}O_3 = C_{33}H_{32}O_{14} + H_2O$. — Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Triphloretid $C_{27}H_{26}O_7$. *B.* Beim Erwärmen von Phloretinsäure mit Phosphoroxychlorid (SCHIFF, *A.* 172, 358). $3C_9H_{10}O_3 = C_{27}H_{26}O_7 + 2H_2O$. — Feine Blättchen (aus Eisessig). Kaum löslich in Wasser und heifsem Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit Aetzkali, in Phloretinsäure über.

Phloretinsäureamid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. *B.* Aus dem Phloretinsäureäthylester und koncentrirtem Ammoniak (HLASIWETZ, *A.* 102, 162). — Kurze, feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 110—115°. Löslich in Alkohol und Aether.

Dibromphloretinsäure $C_9H_8Br_2O_3$. *B.* Beim Uebergiefsen von Phloretinsäure mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 102, 161). — Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_7Br_2O_3)_2$ (bei 120°). Prismatische Krystalle.

Dinitrophloretinsäure $C_9H_8N_2O_7 = C_9H_8(NO_2)_2O_3$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Modifikationen, je nach dem man koncentrirte oder wässerige Salpetersäure auf Phloretinsäure einwirken lässt (HLASIWETZ, *A.* 102, 155).

a-Säure. *D.* Man trägt Phloretinsäure in kalt gehaltene Salpetersäure (von gewöhnlicher Stärke) ein. — Hellcitronengelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol. — $K_2.C_9H_6N_2O_7$ (bei 120°). Tieforangerothe Prismen. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

b-Säure. *D.* Man setzt tropfenweise Salpetersäure zu einer warmen, wässerigen Lösung von Phloretinsäure. — Dunkelgoldgelbe, stark glänzende Schuppen oder Blättchen. Von gleicher Löslichkeit wie die a-Säure. — $(NH_4)_2.C_9H_6N_2O_7$. Dunkelgelbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). Orangegelbe Krystallwarzen. Leichter in Wasser löslich als das Baryumsalz der a-Säure.

Sulfophloretinsäure $C_9H_{10}SO_6 = C_9H_9(SO_3H)O_3$. *B.* Durch Behandeln von Phloretinsäure mit Schwefelsäureanhydrid (Nachbaur, *J.* 1858, 271). — Sehr saurer Syrup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2.C_9H_8SO_6$. — $Mg.\bar{A} + 5H_2O$. Gummiartig. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Krystallinisch. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Rhomboëdrische (?) Krystalle, unlöslich in Alkohol.

Isophloretinsäure. Ist wohl nur völlig reine Phloretinsäure. Isophloretin zerfällt, beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge, in Phloroglucin und Isophloretinsäure (Rochleder, *Z.* 1868, 711). Beim Behandeln von p-Aminohydratropasäure mit salpetriger Säure (Trinius, *A.* 227, 268). — Große Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Wird durch Bleizucker nicht gefällt. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

5. ***3(?)-Aethylphenol(6)-Methylsäure (1)*** $OH.C_6H_3(C_2H_5).CO_2H$. a. α-Säure. *B.* Durch Behandeln von α-Aethylphenol $OH.C_6H_4(C_2H_5)$ mit Kohlensäure und Natrium (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 156, 213). — Schmelzp.: 118—120°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

b. β-Aethylphenolcarbonsäure $OH.C_6H_3(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Aethylphenol mit CO_2 und Natrium (Oliveri, *G.* 13, 267). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Schüppchen.

6. ***1,2-Dimethylphenol(5)-Methylsäure(4), (s-)Oxy-p-Xylylsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 1,2,4-Trimethylphenol(5) oder von Pseudocumolsulfonsäure mit Aetzkali (Reuter, *B.* 11, 30). — Nadeln. Schmelzp.: 199° (Jacobsen, *B.* 12, 436). Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220°, in CO_2, und 1,2,4-Xylenol (Jacobsen). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 1,135 Thle. Salz; in der Wärme bedeutend mehr (J.).

7. ***1,3-Dimethylphenol(4)-Methylsäure(5), Oxymesitylensäure.*** *B.* Beim Erhitzen von mesitylensulfonsaurem Kalium mit 3 Thln. Aetzkali auf 240—250° (Fittig, Hoogewerff, *A.* 150, 333). Beim Schmelzen von 1,3,5-Trimethylphenol (Jacobsen, *A.* 195, 274), α-Sulfomesitylensäure (Remsen, Broun, *Am.* 3, 220), Mesitylendisulfonsäure (Barth, Herzig, *M.* 1, 812) mit Kali. Beim Behandeln von 4-Aminomesitylensäure ($CO_2H = 5$) mit salpetriger Säure (Jacobsen, *B.* 11, 2055). — Aus 1,3-4-Xylenol mit CO_2 und Natrium (Darstellung der Säure) (Jacobsen, *B.* 14, 44). — Lange, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 179°. Wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung. Sublimirt leicht in flachen Nadeln. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in CO_2 und 1,3-4-Xylenol (Jacobsen, *A.* 195, 279); ebenso bei raschem Schmelzen mit Kali in hoher Temperatur (J., *A.* 206, 199). Geht bei längerem Erhitzen mit Aetzkali in 4-Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ und dann sehr langsam in Oxytrimesinsäure C_9H_6O über (J.).

Salze: Jacobsen, *A.* 195, 276. — $NH_4.C_9H_9O_3$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. Hält $5H_2O$ (Fittig, Hoogewerff). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Rechtwinkelige Blätter. Mäßig löslich in kaltem Wasser. Färbt sich bei 140—150° schwarzgrau, infolge von Oxydation (F.). Hält $6H_2O$ (B., H.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Flüssig (Jacobsen).

8. ***1,3-Dimethylphenol(2)-Methylsäure(5), p-Oxymesitylensäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Sulfamidmesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2.NH_2).CO_2H$ mit Kali; beim Behandeln von 2-Aminomesitylensäure mit salpetriger Säure (Jacobsen, *B.* 12, 606). Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Mesitol $(CH_3)_3C_6H_2(OH)$ mit Kali (Jacobsen, *A.* 206, 197). — Haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 223° (kor.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Chloroform, schwer löslich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Das Ammoniaksalz giebt mit (wenig) Eisenchlorid eine braune Fällung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, in CO_2 und 1,3-2-Xylenol. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Dünne Prismen. Mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 130° (Jacobsen, *B.* 12, 608). Etwas löslich in warmem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (J.).

9. ***Oxyxylylsäure.*** Beim Schmelzen von Bromxylylsäure mit KOH entstehen drei Oxyxylylsäuren (GUNTER, *B.* 17, 1608). — a. α-Säure, 1,3-Dimethylphenol(6)-Methylsäure(4)(?). Ist das Hauptprodukt. Schmelzp.: 170,5°. Mit Wasserdampf kaum flüchtig. Wird durch Eisenchlorid nicht gebläut und durch HCl bei 200—210° nicht gespalten.

b. β-Säure, 1,4-Dimethylphenol(2)-Methylsäure(3). Schmelzp.: 144°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch $FeCl_3$ gebläut. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 200—210°, vollständig in CO_2 und 1,4-2-Xylenol.

p-Xyletinsäure. *B.* Beim Behandeln von 1,4-2-Xylenol mit Natrium und Kohlensäure bei 180° (OLIVERI, *G.* 12, 166). — Seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzpunkt: 137°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Identisch mit β-Oxyxylylsäure?

c. γ-Säure, 1,4-Dimethylphenol(5)-Methylsäure(2). Schmelzp.: 153°. Wird durch Eisenchlorid nicht gebläut. Wird durch HCl bei 200—210° in CO_2 und 1,4-2-Xylenol gespalten.

10. ***Xyletinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von rohem Xylenol mit Natrium und Kohlensäure (WROBLEWSKI, *Z.* 1868, 233). — Krystalle. Schmelzp.: 155°. Sublimirbar. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

B. Alkoholsäuren. 11. ***Phenpropylol(1¹)-Säure, Phenyl-β-Milchsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Phenylchlormilchsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (GLASER, *A.* 147, 86). Beim Kochen von (1 Thl.) Phenylbrompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit (10 Thln.) Wasser (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 138) (Darstellung von β-Phenylmilchsäure). Beim Behandeln von β-Phenyloxyakrylsäureester $C_9H_8O_3.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (PLÖCHL, *B.* 16, 2823). Beim Behandeln von Benzoylessigsäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 47, 254). — Prismen. Schmelzpunkt: 93°. Sehr löslich in kaltem Wasser, mit kochendem Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Zerfällt bei 180° in Zimmtsäure und Wasser; ebenso beim Kochen mit Barytlösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt rasch Spaltung ein in Wasser und Zimmtsäure und kleine Mengen Styrol, CO_2 und Styrolzimmtsäure $C_{17}H_{16}O_2$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). Bei der Elektrolyse einer verd. wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht Benzaldehyd (MILLER, HOFER, *B.* 27, 469). Verbindet sich äufserst leicht, durch einfaches Zusammenbringen, mit konc. Salzsäure, HBr, HJ zu Phenylchlorpropionsäure u. s. w.

Salze: GLASER; FITTIG, KAST, *A.* 206, 26. — $K.C_9H_9O_3$. Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$ (F., K.). Warzen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., K.). — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen.

Acetylphenylmilchsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH(O.CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Phenylmilchsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (SLOCUM, *A.* 227, 59). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 100,5°. Zerfällt oberhalb 200° glatt in Essigsäure und Zimmtsäure; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erfolgt aber diese Spaltung bereits bei 115—120°. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag. Scheidet sich aus der Lösung in heifsem Wasser als Pulver ab.

Phen-1²-Chlorpropylolsäure, Phenyl-α-Chlormilchsäure $C_9H_9ClO_3 + H_2O = C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H + H_2O$. *B.* Durch Anlagern von unterchloriger Säure an Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ (GLASER, *A.* 147, 79). — *D.* Man sättigt die Lösung von 286 g krystallisirter Soda in 2 l Wasser bei 4° mit Chlor und giefst diese Lösung allmählich in eine auf 4° abgekühlte Lösung von 150 g Zimmtsäure in 2 l Wasser und (1 Mol.) K_2CO_3. Nach halbstündigem Stehen entfernt man die überschüssige unterchlorige Säure durch SO_2 und giefst 250 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) hinzu. Man lässt wieder 24 Stunden stehen und dampft dann die vom Chlorstyrol und der freien Zimmtsäure filtrirte Lösung über freiem Feuer ein, bis sie sich zu trüben beginnt. Beim Erkalten krystallisirt Phenylchlormilchsäure aus; die Mutterlauge davon wird weiter eingedampft und schliefslich mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 185). — Feine, sechsseitige Blättchen (aus heifsem Wasser). Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Schmelzp.: 78—80°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure und schmilzt dann bei 104° (E., L.). Schmelzp.: 56,5°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 86° (STIEGLITZ, *B.* 22, 3140). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem. Sehr unbeständig: verliert leicht das Chlor. Alkalien erzeugen β-Phenyloxyakrylsäure $C_9H_8O_3$ und Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$. Mit Natriumamalgam entsteht Phenylmilchsäure. Verbindet sich leicht mit

rauchender Salzsäure zu Phenyldichlorpropionsäure. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, α-Chlorzimmtsäure. — $Ag.C_9H_8ClO_3$. Krystallpulver. Aeufserst leicht zersetzbar durch Licht und Wärme.

Phen-1²-Brompropylolsäure, Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3 + H_2O = C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H + H_2O$. *B.* Durch Kochen von Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit Wasser (GLASER, *A.* 147, 84; ERLENMEYER, *B.* 13, 310). — Feine Blättchen (aus heifsem Wasser). Trimetrische Krystalle (aus $CHCl_3$) (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Schmilzt bei 120—122°, unter Verlust des Krystallwassers; die wasserfreie Säure schmilzt bei 125°. Verliert das Krystallwasser leicht an der Luft; die wasserfreie Säure krystallisirt aus $CHCl_3$ in monoklinen Prismen (HAUSHOFER). Leicht löslich in heifsem Wasser und in siedendem Chloroform. Wird von Natriumamalgam, in saurer Lösung, zu Phenylmilchsäure reducirt (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 25). Zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, in HBr und β-Phenyloxyakrylsäure. Verbindet sich leicht mit HCl und HBr. — $Ag.C_9H_8BrO_3$. Krystallpulver.

Durch Krystallisation des Cinchoninsalzes aus Alkohol erfolgt Spaltung in die Salze der + und der — Phenylbrommilchsäure (ERLENMEYER, *B.* 24, 2831).

Phenyldibrommilchsäure $C_9H_8Br_2O_3 = C_6H_5.C_2HBr_2(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dibromstyrol und α-Phenylbromakrylsäure, beim Kochen von β-Phenyltribrompropionsäure mit Wasser (KINNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 386). In Wasser viel leichter löslich als α-Phenylbromakrylsäure. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 184°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in $CHCl_3$, wenig löslich in CS_2 und Benzol.

1²-(α)-Jodphenylmilchsäure $C_9H_9JO_3 = C_6H_5.CH(OH).CHJ.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Zimmtsäure mit wässeriger Chlorjodlösung (ERLENMEYER, ROSENHEK, *B.* 19, 2464). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 137—139° Liefert mit HCl die Verbindung $C_{18}H_{16}ClJO_4$.

Nitrophenylmilchsäure $C_9H_9NO_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *B.* Beim Versetzen einer Lösung der Verbindung von o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd und Acetaldehyd in verdünntem Alkohol mit Ag_2O (BAEYER, DREWSEN, *B.* 16, 2206). o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ zerfällt, beim Eintragen in heifse Sodalösung, in Nitrophenylmilchsäure, Nitrostyrol und Nitrozimmtsäure (EINHORN, *B.* 16, 2214). — *D.* Man kocht das entsprechende Amid $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$ mit verdünnter Salzsäure und schüttelt dann mit Aether aus (EINHORN, *B.* 17, 2013). — Kurze, monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 190°, in o-Nitrozimmtsäure über. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine blaue Lösung. Verbindet sich mit HBr zu Nitrophenylbrompropionsäure. Wird von $FeSO_4 + NH_3$ zu Oxydihydrocarbostyril $C_9H_7N(OH)_2$ reducirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_9H_8NO_5.CH_3$. Schmelzp.: 51° (EINHORN, *B.* 16, 2214; EINHORN, PRAUSNITZ, *B.* 17, 1660).

Anhydrid (**Lakton**) $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle CO$. *B.* Scheidet sich sehr bald ab, wenn pulverisirte o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure mit überschüssiger, kalter Sodalösung übergossen wird (EINHORN, *B.* 16, 2209). o-Nitrophenylmilchsäure konnte bis jetzt nicht in ihr Anhydrid umgewandelt werden. — Hellgelbe, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 124° unter Zersetzung und Blaufärbung. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in Aether und absolutem Alkohol. Wird durch Alkalien in Nitrophenylmilchsäure übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und o-Nitrostyrol; daneben entstehen etwas Indigo und Indoxyl. Auch beim Kochen mit Eisessig wird Indigo gebildet. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Hydrocarbostyril C_9H_9NO. Verbindet sich mit Ammoniak, in der Wärme, zu Nitrophenyl-β-Aminopropionsäure.

Amid $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *B.* o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure, in NH_3 gelöst, wandelt sich schnell in Nitrophenylmilchsäureamid um. Das Anhydrid der o-Nitrophenylmilchsäure verbindet sich mit NH_3 zu Nitrophenylmilchsäureamid (EINHORN, *B.* 16, 2646). Aus o-Nitrophenyl-β-Milchsäureäthylester und Ammoniak (EINHORN, *B.* 17, 2013). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 197° unter Blaufärbung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Aether, Ligroïn, CS_2 und $CHCl_3$. Verbindet sich weder mit Basen, noch mit Säuren. Entwickelt, beim Kochen mit Alkalien, NH_3. Wird von salpetriger Säure, in der Wärme, in Nitrophenylmilchsäure umgewandelt. Liefert mit Essigsäureanhydrid erst das Acetylderivat $C_9H_9(C_2H_3O)N_2O_4$ und dann $C_9H_7(C_2H_3O)N_2O_3$. Bei der Reduktion mit $FeSO_4 + NH_3$ entsteht Oxydihydrocarbostyril $C_9H_7N(OH)_2$.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Lösen von Nitrophenylmilchsäureamid in kochendem Essigsäureanhydrid (Einhorn, *B.* 16, 2647). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Löst sich unzersetzt in siedendem Wasser. Unlöslich in kalter Natronlauge.

Anhydrid $C_9H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{NH \atop CH_2}\rangle CO$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben dem Acetylderivat des Anhydrids, beim Kochen von Nitrophenylmilchsäureamid mit gleich viel Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Einhorn, *B.* 16, 2649). Man krystallisirt das mit Wasser gewaschene Produkt aus absolutem Alkohol und erhält zunächst eine Krystallisation des Acetylderivates $C_9H_7(C_2H_3O)N_2O_3$. Das in der Mutterlauge bleibende Produkt wird mit ganz verdünnter Natronlauge gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Anhydrid aus. — Glashelle, durchsichtige Prismen. Schmilzt gegen 80°. Löslich in viel heifsem Wasser. Wird durch Alkalien und Säuren nicht verändert.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{N(C_2H_3O) \atop CH_2}\rangle CO$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von Nitrophenylmilchsäureamid mit Essigsäureanhydrid (Einhorn, *B.* 16, 2648). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Wird von verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte, in NH_3, Essigsäure und o-Nitrozimmtsäure zerlegt.

b. **m-Nitrophenylmilchsäure.** *B.* Entsteht, neben m-Nitrostyrol und m-Nitrozimmtsäure, beim Kochen des Natriumsalzes der m-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ mit Wasser (Prausnitz, *B.* 17, 596). Aus der erhaltenen Lösung wird durch HCl die Nitrozimmtsäure ausgefällt und die von dieser Säure abfiltrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Fettglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Erhitzt man eine bei 0° mit HBr gesättigte eisessigsaure Lösung der Säure auf 140°, so entsteht Nitrophenyl-β-Brompropionsäure.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_9H_8NO_5.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J; entsteht auch beim Kochen der Säure mit Aethylalkohol und $ZnCl_2$ (Einhorn, Prausnitz, *B.* 17, 1660). — Krystalle. Schmelzp.: 56°.

Anhydrid (**Lakton**) $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).\overset{O\,-}{CH.CH_2.CO}$. *B.* Scheidet sich bei 8—10stündigem Stehen einer koncentrirten, wässerigen Lösung von m-nitrophenyl-β-brompropionsaurem Natrium aus (Prausnitz, *B.* 17, 597). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und verdünntem Alkohol, leichter in $CHCl_3$, absolutem Alkohol und Aether. Geht, beim Erwärmen mit Alkalien, in Nitrophenylmilchsäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und m-Nitrostyrol.

c. **p-Nitrophenylmilchsäure.** *B.* Beim Behandeln von p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ mit Alkalien (Basler, *B.* 16, 3006). Wendet man hierbei nur wenig Alkali (KOH, NH_3, Na_2CO_3) an, so scheidet sich zunächst das Anhydrid der Nitrophenylmilchsäure aus, das durch Kochen mit (20 Thln.) Wasser in die Säure übergeht. — Spiefse (abgestumpfte Säulen). Schmelzp.: 130—132°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Geht, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in p-Nitrozimmtsäure über. Verbindet sich mit HBr (gelöst in Eisessig) bei 150° zu Nitrophenyl-β-Brompropionsäure.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_9H_8NO_5.CH_3$. Säulen. Schmelzp.: 72—74° (Basler; Einhorn, Prausnitz, *B.* 17, 1661). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_9H_8NO_5.C_2H_5$. Seideglänzende, strahlige Aggregate. Schmelzp.: 45—46° (Basler, *B.* 16, 3006; Einhorn, Prausnitz, *B.* 17, 1661).

Anhydrid (**Lakton**) $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).\overset{O\,-}{CH.CH_2.CO}$. *D.* Man übergiefst 12 Thle. feingepulverter p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure mit der Lösung von 4 Thln. calcinirter Soda in 100 Thln. Wasser, filtrirt nach 6—10 Stunden ab und krystallisirt den gut abgepressten Niederschlag aus absolutem Alkohol um (Basler, *B.* 16, 3004). — Spiefse (aus absolutem Alkohol), Würfel (aus Aether). Schmelzp.: 91,9°. Leicht löslich in heifsem Benzol, Alkohol und Aether. Zerfällt, bei 100° und auch beim Kochen mit Eisessig, in CO_2 und p-Nitrostyrol. Geht beim Kochen mit Wasser in Nitrophenylmilchsäure über. Verbindet sich leicht (bei 80°) mit HBr zu Nitrophenyl-β-Brompropionsäure und mit NH_3 zu Nitrophenyl-β-Aminopropionsäure.

Amid $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ oder auf p-Nitrophenylmilchsäureanhydrid (Basler, *B.* 17, 1495). — Kompakte Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w.,

ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen mit Alkalien, NH_3. Liefert, mit salpetriger, Säure Nitrophenylmilchsäure. Verbindet sich — von Basen — nur mit HgO. Liefert mit HBr eine in Tafeln oder Würfeln krystallisirende Verbindung, die bei 132—133° schmilzt und durch Wasser zerlegt wird.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus dem Amid und Essigsäureanhydrid (BASLER, *B.* 17, 1496). — Kleine Nadeln oder Spiefse. Schmelzp.: 146—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; unlöslich in Soda.

Anilid $C_{15}H_{14}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus p-Nitrophenylmilchsäureanhydrid und Anilin (BASLER, *B.* 17, 1502). — Blättchen. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in heifsem Eisessig. Verbindet sich mit Säuren.

p-**Nitrophenylnitromilchsäure** $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH(NO_2).CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_6H_4(NO_2).CH(OCH_3).CH(NO_2).CO_2H$. **Methylester** $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_{10}H_9N_2O_7.CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäuremethylester mit Holzgeist (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 221). — Schmelzp.: 117—118°. Löslich in Natronlauge. Lässt sich kurze Zeit unzersetzt mit Sodalösung kochen. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°, in CH_3Cl und Nitrophenylchlorpropionsäure. Verbindet sich mit Basen.

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_7 = C_{10}H_9N_2O_7.C_2H_5$. Schmelzp.: 77° (FR., M.).

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).CH(NO_2).CO_2H$. **Methylester** $C_{12}H_{14}N_2O_7 = C_{11}H_{11}N_2O_7.CH_3$. *B.* Aus Nitrophenylnitroakrylsäuremethylester und Weingeist (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 219). — Gelbe, monokline (HAUSHOFER, *A.* 229, 220) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110°. Beim Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung des Esters fällt das Ammoniaksalz aus, dessen wässerige Lösung von Metallsalzen gefällt wird. So erhält man die Salze $Ba(C_{12}H_{13}N_2O_7)_2$ und $Ag.C_{12}H_{13}N_2O_7$. Behandelt man das Silbersalz mit Isoamylbromid, so resultirt blos der ursprüngliche Ester $C_{11}H_{11}N_2O_7.CH_3$.

Aethylester $C_{13}H_{16}N_2O_7 = C_{11}H_{11}N_2O_7.C_2H_5$. *B.* Aus Nitrophenylnitroakrylsäureäthylester und Weingeist (FR., M.). — Monokline (HAUSHOFER, *A.* 229, 222) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 52°.

Nitrophenylchlormilchsäure $C_9H_8ClNO_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHCl.CO_2H$.
a. o-Nitrophenylchlormilchsäure. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von o-Nitrozimmtsäure in verdünnter Natronlauge (BAEYER, *B.* 13, 2261). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, als weifse, krystallinische Masse gefällt. Schmelzp.: 119—120°. Löslich in Aether. Giebt, mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge, Indol. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und o-Nitrophenyloxyakrylsäure $C_9H_7(NO_2)O_3$.

b. p-Nitrophenylchlormilchsäure. Durch Einleiten von Chlorgas in eine abgekühlte Lösung von p-Nitrozimmtsäure in verdünnter Sodalösung (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 142). — Kleine, flache, rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. Beständiger und in Wasser weniger löslich als Phenylchlormilchsäure. Zersetzt sich nicht bei 2stündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° (LIPP, *B.* 19, 2646). Beim Erhitzen mit HCl (spec. Gew. = 1,1) auf 150° entsteht Chlornitrozimmtsäure. Die wässerige Lösung des Baryumsalzes zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, beim Erwärmen der Säure mit Soda erfolgt aber Spaltung in p-Nitrophenyloxyakrylsäure und HCl.

5-Chlor-2-Nitrophenylmilchsäure $C_9H_8ClNO_5 = C_6H_3Cl(NO_2)CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 5-Chlor-2-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_3Cl(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ in siedende Sodalösung (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 161). Zur Darstellung der Säure kocht man 1 Thl. des Amids $C_9H_9ClN_2O_4$ (s. u.) $^1/_4$ Stunde lang mit 20 Thln. verd. H_2SO_4 und giefst die heifse Lösung klar ab. Aus 5-Chlor-2-Nitrophenylmilchsäurealdehyd mit Ag_2O (E., E.). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, etwas schwerer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn, leicht in warmem Wasser. Die Lösung in Vitriolöl ist blaugrün. Wird von Eisenvitriol (+ NH_3) zu Chlordioxydihydrochinolin $C_9H_8ClNO_2$ reducirt. — Das Ca- und Ag-Salz sind in Wasser löslich. — Das Kupfersalz bildet blaue Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{12}ClNO_5 = C_9H_7ClNO_5.C_2H_5$. Glänzende Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 48° (E., E.). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Anhydrid $C_9H_6ClNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CH\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle CO$. *B.* Fällt aus beim Eintröpfeln von NH_3 in, mit Wasser angerührte, 5-Chlor-2-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure, bis Lösung erfolgt (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 157). — Säulen (aus Essigäther). Schmilzt

bei 147° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol und Ligroïn, spurenweise in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Geht, durch Erwärmen mit Kalilauge, in die Säure über.

Amid $C_9H_9ClN_2O_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. 5-Chlor-2-Nitrophenylbrompropionsäure in 10 Thle. auf 60° erwärmtes konc. NH_3 (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 160). — Kurze, glänzende Säulen (aus Essigäther). Schmelzpunkt: 148°. Schwer löslich in Benzol und nur spurenweise in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Säuren $C_9H_8BrNO_5$. a. ***o-Nitrophenylbrommilchsäure*** $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Einblasen von Bromdampf in eine mit (1 Mol.) Soda versetzte, wässerige Lösung von (2 Mol.) o-nitrozimmtsaurem Natrium (MORGAN, *B.* 17, 219). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 145—147°. Leicht löslich in kaltem Aether und scheidet sich daraus als langsam krystallisirender Syrup aus. Löslich in CS_2; leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird durch kalte Sodalösung und durch wässeriges Ammoniak in HBr und o-Nitrophenyloxyakrylsäure zerlegt.

b. ***5-Brom-2-Nitrophenylmilchsäure*** $C_6H_3Br(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-Nitrophenyl-β-Milchsäurealdehyd, gelöst in Alkohol, mit Ag_2O (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 152). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäthter und heifsem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{11}H_{12}BrNO_5 = C_9H_7BrNO_5.C_2H_5$. Glasglänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74,5° (EINHORN, GERNSHEIM). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Phenyl-α-Aminomilchsäure $C_9H_{11}NO_3 + H_2O = C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2).CO_2H + H_2O$. Beim Versetzen einer konc. wässerigen Lösung von α-benzalaminophenylmilchsaurem Natrium (s. u.) mit Essigsäure (ERLENMEYER, FRÜSTÜCK, *A.* 284, 45). Durch zugefügten Aether wird der Benzaldehyd entfernt. — Glänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 193—194°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetaminozimmtsäureanhydrid.

α-Benzalaminophenylmilchsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CH:N.CH(CO_2H).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus bei mehrstündigem Stehen eines Gemisches aus 37 g Glycin (gelöst in 200 ccm H_2O), 106 g Benzaldehyd, 100 ccm Alkohol und 50 g NaOH (gelöst in 200 ccm Wasser) (ERLENMEYER, FRÜSTÜCK, *A.* 284, 41). Der abgepresste Niederschlag wird mit warmem Alkohol ausgezogen. — $Na.C_{16}H_{14}NO_3$. Beim Erwärmen mit Wasser entweicht Benzaldehyd. Zerfällt, mit Säuren, in Benzaldehyd und Phenyl-α-Aminomilchsäure. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat.

Acetylderivat $C_{18}H_{17}NO_4 = C_6H_5.CH:N.CH(CO_2H).CH(OC_2H_3O).C_6H_5$. *B.* Beim Uebergiefsen des Natriumsalzes $Na.C_{16}H_{14}NO_3$ (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER, FRÜSTÜCK, *A.* 284, 43). Man fällt die klar abgegossene Lösung durch Wasser. — Schmilzt nicht unzersetzt bei 169—170°. — $Na.C_{18}H_{16}NO_4$. Blättchen. Schwer löslich.

12. ***Phenpropylol(1²)-Säure, Phenyl-α-Milchsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit Blausäure und Salzsäure (ERLENMEYER, *B.* 13, 303). Beim Erhitzen von Benzyltartronsäure $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$ auf 160—180° (CONRAD, *A.* 209, 247). Beim Behandeln von Phenylglycidsäure $O\!\left<\begin{matrix}CH.C_6H_5\\ CH.CO_2H\end{matrix}\right.$ mit Natriumamalgam (PLÖCHL, *B.* 16, 2823). Siehe auch das Nitril. — Grofse, dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 97—98°. Zerfällt oberhalb 130° in Ameisensäure und α-Toluylsäurealdehyd. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° entstehen CO, SO_2 und ein Kondensationsprodukt des Phenylacetaldehyds $C_{24}H_{20}O_2$. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser (C.).

Nitril (Phenyloxypropionitril, Phenyläthylidencyanhydrin) $C_9H_9NO = C_6H_5.CH_2.CH(OH).CN$. *B.* Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Phenylacetaldehyd und wasserfreier Blausäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 187). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 57—58°. Verliert bei 100° Blausäure. Löslich in 10 Thln. kalten Wassers. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in (siedendem) Ligroïn. Verbindet sich mit NH_3 zum Nitril der Phenyl-α-Aminopropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$.

Phenyl-β-Chlormilchsäure $C_9H_9ClO_3 = C_6H_5.CHCl.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in, mit absol. Aether übergossenes, α-phenyloxyakrylsaures Natrium (ERLENMEYER, *A* 271, 151). Aus Phenylglycerinsäure und HCl (LESCHHORN, *A.* 271, 153). — Feine Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, HCl und Phenylacetaldehyd. Mit Natronlauge entsteht α-Phenyloxyakrylsäure.

Phenyl-β-Brommilchsäure $C_9H_9BrO_3 = C_6H_5.CHBr.CH(OH)CO_2H$. *B.* Aus Phenylglycerinsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (LIPP, *B.* 16, 1290). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, wenig Phenylglycidsäure $C_9H_8O_3$ und α-Phenyloxyakrylsäure $C_9H_8O_3$. Beim Kochen mit wässerigem Kali entsteht hauptsächlich Phenylacetaldehyd.

Kresyläther-Phenyldibrommilchsäure-Methylester $C_{17}H_{16}Br_2O_3 = C_6H_5.CHBr.CBr(O.C_6H_4.CH_3).CO_2.CH_3$. a. m-Derivat. *B.* Aus m-Kresoxylzimmtsäuremethylester $C_6H_5.CH:C(O.C_7H_7).CO_2.CH_3$ und Brom (OGLIALORO, FORTE, *G.* 20, 510). — Tafeln. Schmelzpunkt: 109°.

b. p-Derivat. *B.* Analog dem m-Derivat (OGLIALORO, FORTE). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 124—125°.

Nitrophenylmilchsäure $C_9H_9NO_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure. *B.* Entsteht, neben der p-Säure, bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf Phenylmilchsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 228). — Liefert, bei der Reduktion, Oxyhydrocarbostyril.

b. p-Säure. *B.* Das Nitrat dieser Säure entsteht beim Eintragen von 10 g Phenylmilchsäure in 40 g auf —5 bis —10° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Fällt man die Lösung mit dem 3—4fachen Volumen Wasser und löst das ausgeschiedene Oel in heifsem Wasser, so scheidet sich das Nitrat der p-Nitrosäure in Krystallen aus; das Nitrat der o-Säure bleibt gelöst und kann der Lösung durch Aether entzogen werden (ERLENMEYER, LIPP). — $C_9H_8N_2O_7 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(NO_3).CO_2H$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoësäure.

Nitrophenylchlormilchsäure $C_9H_8ClNO_5 = C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure. *B.* Aus o-Nitrophenyloxyakrylsäure und rauchender Salzsäure (LIPP, *B.* 19, 2649). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt nicht unzersetzt bei 125—126°. Wird von alkoholischem Kali in HCl und o-Nitrophenyloxyakrylsäure zerlegt.

b. p-Säure. *B.* Beim Uebergiefsen von 1 Thl. p-Nitrophenyloxyakrylsäure mit 5 Thln. rauchender Salzsäure (LIPP, *B.* 19, 2646; vgl. ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 167—168°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem. Zerfällt, bei 2stündigem Erhitzen mit Wasser oder mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 150°, in CO_2, HCl u. s. w. Beim Kochen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes erfolgt Spaltung in p-Nitrophenylacetaldehyd, CO_2 und $BaCl_2$. Wird von alkoholischem Kali glatt in HCl und p-Nitrophenyloxyakrylsäure zerlegt.

o-Nitrophenylbrommilchsäure $C_9H_8BrNO_5 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von o-Nitrophenyloxyakrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (MORGAN, *B.* 17, 221). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Wird von kalter Sodalösung leicht zersetzt in HBr und o-Nitrophenyloxyakrylsäure.

5-Brom-2-Nitrophenyl-α-Chlormilchsäure $C_9H_7ClBrNO_5 = C_6H_3Br(NO_2).CH(OH).CHCl.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von NaClO (dargestellt durch Sättigen mit Chlor von 15 g Soda, gelöst in 500 ccm Wasser) in die auf 4° abgekühlte Lösung von 14 g 5-Brom-2-Nitrozimmtsäure in 4,5 g K_2CO_3 und 500 g Wasser (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 149). — Glänzende Kryställchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigester, unlöslich in Ligroïn. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht 5-Brom-2-Nitrophenylglycidsäure.

Aminophenylmilchsäure $C_9H_{11}NO_3 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure. *B.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** dieser Säure (**Oxyhydrocarbostyril**) $C_9H_9NO_2 = C_6H_4\begin{cases}NH.CO\\CH_2.CH(OH)\end{cases}$ entsteht beim Behandeln des Nitrates der o-Nitrophenylmilchsäure mit Zinn und Salzsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 230). Das Anhydrid krystallisirt (aus Alkohol) in glänzenden Blättchen. Schmelzp.: 197—198°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

b. p-Säure $C_9H_{11}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *B.* Beim Behandeln von p-Nitrophenylmilchsäurenitrat mit Zinn und Salzsäure (ERLENMEYER, LIPP). — Feine Nadeln (aus Alkohol von 93%). Schmilzt unter Zersetzung bei 188—189°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_9H_{11}NO_3.HCl$. Krystallinische Masse. Leicht und unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol.

c. Phenyl-α-Aminomilchsäure $C_6H_5.CH_2.C(NH_2,OH).CO_2$. *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure und NH_3 bei 100° (PLÖCHL, *B.* 16, 2822). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 189—190°. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, löslich in heifsem Alkohol.

d. Phenyl-β-Aminomilchsäure, Phen-1[1]-Aminopropylolsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen von phenyloxyakrylsaurem Natrium mit konc. NH_3 (ERLENMEYER, *A.* 271, 155). — Zersetzt sich bei 220—221°.

o-Nitrophenylanilinomilchsäure $C_{15}H_{14}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(NH.C_6H_5).CH(OH).CO_2H$. *B.* Man tröpfelt 0,4 g Anilin, unter Umrühren, in 1 g o-Nitrophenylglycidsäure ein und lässt 24 Stunden lang stehen (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 139). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

13. ***Phenmethoäthylolsäure, Atrolaktinsäure*** $CH_3.C(C_6H_5)(OH).CO_2H + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Durch Kochen von Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$ (Additionsprodukt von HBr an Atropasäure) mit Sodalösung (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 153; FITTIG, KAST, *A.* 206, 24). Beim Erwärmen von Hydratropasäure mit alkalischer Chamäleonlösung (LADENBURG, *A.* 217, 107). Beim Behandeln von Acetophenonhydrocyanid $CH_3.C(OH)(CN).C_6H_5$ mit rauchender Salzsäure, in der Kälte (SPIEGEL, *B.* 14, 1353; TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1980). Durch Kochen von salzsaurer α-Aminohydratropasäure $CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$ mit (1 Mol.) Natriumnitritlösung (Darstellung von Atrolaktinsäure) (TIEMANN, KÖHLER). — Breite Nadeln oder rhombische Tafeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 80—85°. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 90—91°, die wasserfreie Säure bei 93—94°. Leicht löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heifsem. Bleibt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140—150° zum gröfsten Theile und beim blofsen Kochen mit Barytwasser völlig unverändert (Unterschied von Phenylmilchsäure). Spaltet sich, beim Kochen mit starker Salzsäure, in Wasser und Atropasäure. Verbindet sich leicht mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure zu α-Bromhydratropasäure.

Salze: FITTIG, WURSTER. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 8H_2O$. Kleine Drusen oder Krusten. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Drusen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril $C_9H_9NO = CH_3.C(C_6H_5)(OH).CN$. *B.* Etwas über 1 Mol. reines Cyankalium wird mit Wasser befeuchtet, 1 Mol. Acetophenon darauf gegossen und dann (1 Mol.) rauchende Salzsäure (SPIEGEL, *B.* 14, 235; vgl. TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1980). — Braunes Oel. Liefert mit rauchender Salzsäure, in der Kälte, Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ und bei 130° Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$. Verbindet sich mit NH_3 zu α-Aminohydratropasäurenitril.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei mehrtägigem Stehen von Acetophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Acetophenon und PCl_5 dargestellt) mit einer Lösung von KCN in 50procentigem Alkohol, in der Kälte (LADENBURG, *A.* 217, 105). Beim Kochen mit Baryt geht das Nitril in die Säure über. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Bromhydratropasäureester mit Natriumäthylat (RÜGHEIMER, *B.* 14, 447). — Kleine Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59,5—62°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether. Liefert, beim Kochen mit HCl, Atropasäure $C_9H_8O_2$.

1[1],1[1]-Dibromatrolaktinsäure $C_9H_8Br_2O_3 = CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Benzol in ein, in der Kälte bereitetes, Gemisch von 1 Thl. Dibrombrenztraubensäure und 20 Thln. Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1236). $C_3H_2Br_2O_3 + C_6H_6 = C_9H_8Br_2O_3$. Das Produkt wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. Die Waschwasser geben, beim Schütteln mit Aether, noch ziemlich viel von der Säure. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 167°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und in heifsem Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2, HBr und 1[2]-Bromacetophenon. $C_9H_8Br_2O_3 = CO_2 + HBr + C_6H_5.CO.CH_2Br$. Wird von Natriumamalgam in Atrolaktinsäure übergeführt. Starke Säure. — Der Aethylester ist ölig und wird sehr leicht durch verdünnte Sodalösung verseift.

14. ***Phen-1[1]-Methyloläthylsäure, Tropasäure*** $C_6H_5.CH(CH_2.OH).CO_2H$. *B.* Atropin spaltet sich, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Tropasäure und Tropin (LOSSEN, *A.* 138, 233). $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$. In gleicher Weise zerfällt das isomere Hyoscyamin (LADENBURG, *B.* 13, 254). Beim Erhitzen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ mit Sodalösung auf 120° (SPIEGEL, *B.* 14, 237) oder beim Kochen mit Potaschelösung (Darstellung von Tropasäure) (MERLING, *A.* 209, 5). — *D.* Man erwärmt Atropin mit Barytwasser auf 60°, fällt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die aus dem Aether abgeschiedene Tropasäure wird mit Benzol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (KRAUT, *A.* 148, 238). — Scheidet sich aus der heifsen, koncentrirten, wässerigen Lösung in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in Tafeln ab. Schmelzp.: 117—118° (LOSSEN; FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 147). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Elektrisches Lei-

tungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 272. Löslich in 49 Thln. Wasser von 14,5° (LOSSEN), in jedem Verhältniss in heifsem. Fast unlöslich in CS_2 und in kaltem Benzol. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° unverändert. Geht, bei längerem Kochen mit Baryt, in Atropasäure $C_9H_8O_2$ über. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° entsteht Isatropasäure $C_9H_8O_2$ und bei 180° Tropid. PCl_5 erzeugt Chlorhydratropasäurechlorid $C_9H_8ClO.Cl$. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Viereckige Tafeln (LOSSEN). Rhombische Krystalle (ULRICH, *A.* 209, 6). Krystallisirt auch wasserfrei (KRAUT). Wandelt sich bei 220° in atropasaures, isatropasaures und kohlensaures Salz um (K.). — Ag.Ā. Niederschlag; lässt sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren (L.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.C_2H_4O.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Unkrystallisirbarer Syrup.

Tropid $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2.O.CH_2}_{CO.O.CO}\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Tropasäure für sich auf 160° oder mit rauchender Salzsäure auf 180° (LADENBURG, *B.* 12, 947). Entsteht auch schon beim Abdampfen von Tropasäure mit verd. HCl (LIEBERMANN, LIMPACH, *B.* 25, 936). — Zähflüssiger Syrup. Wandelt, sich beim Erwärmen mit Kalkhydrat auf 60°, theilweise wieder in Tropasäure um. Liefert, beim Erhitzen mit Pseudotropin und Benzol auf 80°, atropasaures Pseudatropin.

Tropasäure ist ein Gemenge von Rechts- und Linkstropasäure, die sich durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Chininsalze trennen lassen (LADENBURG, HUNDT, *B.* 22, 2591).

Rechts-Tropasäure. Harte Prismen (aus Aether); Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 127—128°. $\alpha_D = +71,4°$ (LADENBURG, HUNDT, *B.* 22, 2591). — Das Chininsalz schmilzt bei 186—187° und ist in verd. Alkohol bedeutend schwerer löslich, als das Salz der Links-Tropasäure.

Links-Tropasäure. Krystalle. Schmelzp.: 123°; $\alpha_D = -65,15°$ (LADENBURG, HUNDT). — Das Chininsalz ist in verd. Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 178°.

Chlortropasäure $C_9H_9ClO_3$. *B.* Durch Uebergiefsen von Atropasäure mit wässeriger unterchloriger Säure (LADENBURG, *A.* 217, 110). — Krystalle. Schmelzp.: 128 bis 130°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Benzol. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisenfeile, in alkalischer Lösung, in Tropasäure über.

15. ***2^1-Aethylolphenmethylsäure(1), Acetophenonhydroxycarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Acetophenoncarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid dieser Säure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2205). — $Ag.C_9H_9O_3$. Feine Nadeln; ziemlich löslich in Wasser Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Silberoxyd und Anhydrid.

Anhydrid $C_9H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH.CH_3}_{CO—O}$. Dickes Oel. Erstarrt unter 0° und schmilzt bei Handwärme. Siedep.: 275—276° (GABRIEL, *B.* 20, 2500). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Löst sich beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser, dabei in die Säure übergehend.

$2^2,2^2$-Chlornitrooxyäthylbenzoësäure $CHCl(NO_2).CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Anhydrid $C_9H_6ClNO_4$. *B.* Man löst Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure $CHCl(NO_2).CHCl.C_6H_4.CO.CO_2H$ in Soda, fügt dann überschüssige, konc. Essigsäure hinzu und hierauf 10procentige Chromsäurelösung und erwärmt (ZINCKE, *A.* 268, 286). — Zu Blättern vereinigte Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Chlorkalklösung erzeugt Dichlornitromethylphtalid $C_9H_5Cl_2NO_4$ (s. S. 1580).

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}ClNO_5 = CHCl(NO_2).CH(OCH_3).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man versetzt die eiskalte Lösung von 1 g des Anhydrids $C_9H_6ClNO_4$ in 5 ccm Holzgeist mit einer konc. Lösung von KOH in Holzgeist und giefst dann in kalte, verdünnte HCl (ZINCKE, *A.* 268, 287). Beim Behandeln von Chlornitromethoxyäthylbenzoësäure $C_{11}H_{10}ClNO_6$ mit CrO_3 (+ Eisessig) ZINCKE, NEUMANN, *A.* 278, 206). — Glasglänzende Täfelchen (aus Aether). Schmilzt bei 171° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit NaClO die Säure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$. Acetylchlorid erzeugt bei 100° das Anhydrid $C_9H_6ClNO_4$.

Methylester $C_{11}H_{12}ClNO_5 = C_{10}H_9ClNO_5.CH_3$. Glänzende Nädelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 111° (ZINCKE).

Dichlornitromethoxyäthylbenzoësäure, $2^2,2^2,2^2$-Dichlornitroäthylolmethylätherphenmethylsäure $C_{10}H_9Cl_2NO_5 = CCl_2(NO_2).CH(OCH_3).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung der Säure $CHCl(NO_2).CH(OCH_3).C_6H_4.CO_2H$ in Soda (ZINCKE, *A.* 268, 289). Beim Behandeln der Verbindung $C_{12}H_{13}NO_6$ (erhalten aus 3-Ni-

tronaphtochinon(1,2) und Methylalkohol) oder der Chlornitromethoxyäthylbenzoësäure $C_{11}H_{10}ClNO_6$ mit überschüssiger Chlorkalklösung (ZINCKE, NEUMANN, *A.* 278, 195). — Glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 187—189. Löst sich unzersetzt in heifser Salpetersäure. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 160° entsteht Phtalsäure und mit HJ bei 170° Homophtalsäure. Beim Auflösen in Vitriolöl erfolgt Spaltung in $CH_3.OH$ und und das Anhydrid $C_9H_5Cl_2NO_4$. — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{11}Cl_2NO_5 = C_{10}H_8Cl_2NO_5.CH_3$. Glasglänzende Prismen oder Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 89° (Z., N., *A.* 278, 196).

Dichlornitromethylphtalid $C_9H_5Cl_2NO_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.O\\ CH.CCl_2(NO_2)\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Stehen von Nitro-β-Naphtochinon mit konc. Chlorkalklösung (ZINCKE, *A.* 268, 292, 304). Beim Stehen der Säureanhydride $C_9H_6ClNO_4$ (s. o.) oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO.O\\ CH.CClH(NO_2)\end{matrix}\right.$ mit Chlorkalklösung (ZINCKE); durch Chloriren der Chlornitrobenzoëcarbonsäure (ZINCKE). Beim Auflösen der Dichlornitromethoxyäthylbenzoësäure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ (s. o.) in Vitriolöl (ZINCKE, NEUMANN, *A.* 278, 196). Aus Chlornitromethoxyäthylbenzoësäure $C_{10}H_{10}ClNO_5$ und Acetylchlorid bei 100° (Z., N.). — Glänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von HJ (+ Phosphor) bei 170° in Homophtalsäure verwandelt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Phtalsäure. Alkoholisches Kali erzeugt Dichloracetophenoncarbonsäure. Kaliumacetat erzeugt Dichlormethylenphtalyl $C_9H_4Cl_2O_2$.

16. ***2^2-Aethylolphenmethylsäure*** $OH.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **Säure** $CHBr(OH).CHBr.C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid, Isocumarindibromid** $C_9H_6Br_2O_2$ siehe Isocumarin.

17. ***Methylphenäthylolsäure(3), m-Methylmandelsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Uebergiefsen eines Gemisches aus (1 Mol.) KCN und (1 Mol.) m-Toluylaldehyd, gelöst in Aether, mit (1 Mol.) Salzsäure (BORNEMANN, *B.* 17, 1469). Um daraus die Säure zu erhalten, erwärmt man das Nitril mit 10 Thln. rauchender Salzsäure auf 60—70°, verdünnt mit heifsem Wasser und kocht, bis alles Nitril gelöst ist. Dann lässt man erkalten, filtrirt, verdunstet das Filtrat und behandelt den Rückstand mit Aether. Die in den Aether übergegangene Säure wird an Baryt gebunden. — Kleine, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — Ba.Ā$_2$ (bei 100°). Kleine Warzen.

18. ***Methylphenäthylsäure(4), p-Methylmandelsäure (p-Tolyloxyessigsäure)*** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylglyoxylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und NH_3 (CLAUS, KROSEBERG, *B.* 20, 2050). Beim Behandeln des Acetylderivates $CH_3.C_6H_4.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_3O$ (siehe Nitrosomethyl-p-Tolylketon) mit Natronlauge (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3462). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146°. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. — Na.Ā. — K.Ā + ½H_2O. — Ca.Ā$_2$. — Ba.Ā$_2$ + ½H_2O.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77° (LL., KR).

C. Säuren $C_9H_{10}O_3$ von unbekannter Konstitution. 19. ***Alorcinsäure*** $C_9H_{10}O_3 + H_2O$. *B.* Entsteht in kleiner Menge (neben Orcin und p-Oxybenzoësäure) beim Schmelzen von Aloë mit Aetznatron (WESELSKY, *A.* 167, 65). — *D.* Man schmilzt 1 Thl. Soccotora-Aloë mit 3 Thln. Aetznatron in einer geräumigen eisernen Pfanne, bis der anfangs gebildete Schaum stark einsinkt, säuert die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den Aether und entfernt aus dem Rückstande die meiste p-Oxybenzoësäure durch Krystallisation. Die Mutterlauge von dieser Säure versetzt man mit Wasser, fällt mit Bleizucker, entbleit das Filtrat durch H_2S und sättigt es mit $BaCO_3$. Durch Aether wird nun das Orcin ausgezogen und dann die Lösung aufs neue mit Schwefelsäure und Aether behandelt. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich noch etwas p-Oxybenzoësäure aus. Die Mutterlauge davon neutralisirt man mit $BaCO_3$, fällt fremde Beimengungen durch Bleizucker und dann durch Bleiessig Alorcinsäure. Der Niederschlag wird durch Schwefelsäure zerlegt, die Säure durch Aether ausgezogen und dann der trockenen Destillation unterworfen. Es geht das Anhydrid über, welches man durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Alorcinsäure überführt. — Lange Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 97° und nach dem Trocknen im Vakuum, über H_2SO_4, bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser,

sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Destillation in das Anhydrid über. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die alkalischen Lösungen der Säure färben sich an der Luft intensiv kirschroth. Mit wenig eines Alkalihypochlorites tritt Purpurfärbung ein. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt, beim Schmelzen mit 3 Thln. Aetzkali, in Essigsäure und Orcin. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Längliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Alkohol.

Anhydrid $C_9H_8O_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 138° (W.). Sublimirt zwischen Uhrgläsern, in Blättchen. Löst sich langsam in siedendem Wasser, rascher in Gegenwart von kohlensauren Alkalien, dabei in Alorcinsäure übergehend.

Acetylalorcinsäure $C_{11}H_{12}O_4 + H_2O = C_9H_9(C_2H_3O)O_3 + H_2O$. *B.* Aus Alorcinsäure und Acetylchlorid (WESELSKY). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. Zerfällt, bei der Destillation, in Essigsäure und Alorcinsäureanhydrid.

20. ***Usnetinsäure (Decarbousninsäure).*** *V.* In kleiner Menge, neben Carbousninsäure $C_{19}H_{16}O_8$, in der Bartflechte (Usnea barbata *Hoffmann*) (HESSE, *B.* 10, 1326). — Platte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Chloroform, leichter in Aether, sehr leicht in kochendem Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Giebt, in alkalischer Lösung, mit wenig Natriumhypochlorid keine Färbung.

21. ***Säure aus Teucrin*** s. Glykoside.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. ***Phenol(2)-Butylsäure, o-Oxyphenylbuttersäure*** $OH.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-oder β-Methylätherpropioncumarinsäure $CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 432). — Undeutliche Krystalle; zuweilen durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, CS_2 und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine, durchsichtige Tafeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Dibromoxyphenyldibrombuttersäure $C_{10}H_8Br_4O_3$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{10}Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_3Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Methylätherpropioncumarinsäure mit Bromdämpfen (PERKIN). — Krystallpulver (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 200°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser; zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in kaltem Chloroform; leicht, aber nicht unzersetzt, löslich in Alkohol. Kaum löslich in kaltem Ammoniak.

2. ***3-Propylphenol(2)-Methylsäure(1), o-Propylphenolcarbonsäure*** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von o-Normalpropylphenol $C_3H_7.C_6H_4(OH)$ mit Natrium und Kohlensäure (SPICA, *J.* 1878, 585). — Schmelzp.: 93—94°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Niederschlag.

3. ***3-Propylphenol(6)-Methylsäure(1), p-Propylphenolcarbonsäure*** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von p-Normalpropylphenol mit Natrium und Kohlensäure (SPICA, *J.* 1878, 585). — Schmelzp.: 98°. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

4. ***3-Methoäthylphenol(2)-Methylsäure(1), o-Isopropylphenolcarbonsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus o-Isopropylphenol, Natrium und CO_2 bei 150° (FILETI, *G.* 16, 126). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 71—72°. Destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violettblau gefärbt. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

5. ***3-Methoäthylphenol(6)-Methylsäure(1), Cumophenolcarbonsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Cumophenol $p-C_6H_4(C_3H_7).OH$ mit Natrium und Kohlensäure (PATERNÒ, MAZZARRA, *J.* 1878, 806). Beim Schmelzen von 3-Methoäthylmethylphenol(6) mit Kali (JESURUN, *B.* 19, 1415). — Flache Nadeln oder Blättchen (aus alkoholischem Wasser). Schmelzp.: 120,5°. Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in CO_2 und p-Cumophenol. — $Ca.\bar{A}_2$. Leicht

löslich (J.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Blättchen. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Weifser Niederschlag; löst sich wenig in siedendem Wasser und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

6. ***4-Methoäthylphenol(2)-Methylsäure(1), Isooxycuminsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Bei anhaltendem mäfsigen Erhitzen von Carvakrol mit Aetzkali (Jacobsen, *B.* 11, 1061). Bei längerem Schmelzen von α-isocymolsulfonsaurem Natrium mit Aetzkali (Jacobsen, *B.* 12, 432). Beim Behandeln von 2-Aminocuminsäure mit salpetriger Säure (Widman, *B.* 19, 270). Beim Kochen von Oxyisopropylsalicylsäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(OH).CO_2H$ mit konc. HJ und etwas Phosphor; beim Behandeln von p-Propenylsalicylsäure $OH.C_6H_3(C_3H_5).CO_2H$ mit Natriumamalgam (Heymann, Königs, *B.* 19, 3312). — Flache Nadeln oder kurze Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 94°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Zerfällt, bei der trockenen Destillation oder beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 190°, in CO_2 und m-Propylphenol. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine rhombische Tafeln oder kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methyläthernitroisooxycuminsäure $C_{11}H_{13}NO_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Cymophenolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (Paternò, Canzoneri, *J.* 1880, 664). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 145—146°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

5-Amino-Isooxycuminsare $C_3H_7.C_6H_2(NH_2,OH).CO_2H$. **Methylester** $C_{11}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{12}NO_3.CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitrocuminsäuremethylester in Vitriolöl (Gattermann, *B.* 27, 1935). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 75—76°.

Aethylester $C_{12}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}NO_3.C_2H_5$. Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 61° (G.).

7. ***4-Methoäthylphenol(3)-Methylsäure(1), Thymooxycuminsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Oxyterephtalsäure, m-Oxybenzoësäure u. a. Produkten, beim Schmelzen von Thymol mit Aetzkali (Barth, *B.* 11, 1571). Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von thymylschwefelsaurem Kalium $(C_{10}H_{13}).KSO_4$ mit Chamäleonlösung und Kochen des gebildeten Oxydationsproduktes mit HCl (Heymann, Königs, *B.* 19, 3307). Aus 3-Aminocuminsäure und salpetriger Säure (Cahours, *A.* 109, 20); Lippmann, Lange, *B.* 13, 1663). — *D.* Man schmilzt Thymol mit Aetzkali, säuert die Schmelze mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser krystallisirt, wobei sich zunächst die sehr schwer lösliche Oxyterephtalsäure abscheidet. — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 141—143°. Destillirt zum Theil unzersetzt und zerfällt anderen Theils in Wasser und Anhydrid. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird nur in ganz koncentrirter Lösung durch Bleizucker gefällt. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° nicht angegriffen. Beim Glühen mit Aetzkalk entstehen phenolartige Körper (C_6H_6O und C_7H_8O?) und (in Kali unlösliche) anisolartige Körper ($C_8H_{10}O$ und $C_9H_{12}O$?). Geht, bei längerem Schmelzen mit Aetzkali, in Oxyterephtalsäure über, welche dann weiter in CO_2 und m-Oxybenzoësäure zerfällt.

Salze: Barth. — $Na.C_{10}H_{11}O_3 + 2\frac{1}{4}H_2O$. Grofse Blätter, die sehr leicht verwittern. — $Na_2.C_{10}H_{10}O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet). Zerfliefsliche Krystalle. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$ (bei 130°). Krystallinische Massen. Leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Kleine Tafeln, leicht löslich in Wasser, ziemlich in Aether. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (L., L.).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Lange Prismen. Schmelzp.: 73 bis 75° (Barth).

Anhydrid $C_{20}H_{22}O_5$. *B.* Durch Erhitzen der Säure bis zum Sieden und Auskochen des nicht flüchtigen Rückstandes mit Wasser (Barth). — Amorph. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und in Kalilauge. Geht, beim Kochen mit Kali, in Thymooxycuminsäure über.

Dibromthymooxycuminsaure $C_{10}H_{10}Br_2O_3$. *D.* Durch Verreiben der Säure mit Brom (Barth). — Krystallinische Masse.

8. ***4-Methoäthylphenol(3)-Methylsäure(1), m-β-Oxycuminsäure*** $OH.C_6H_3.CH(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch längeres Schmelzen des β-isocymolsulfonsauren Natriums mit Aetzkali (Jacobsen, *B.* 12, 433). — Schmelzp.: 166—170°. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung.

9. ***5-Aethylmethylphenol(2)-Methylsäure(3) (?), Methyläthylsalicylsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch Schmelzen der Sulfonsäure des s-Dimethyläthylbenzols mit Kali (JACOBSEN, *A.* 195, 284). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 147—149°. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

10. ***1,2,4-Trimethylphenol(6)-Methylsäure(5), Oxydurylsäure*** $(CH_3)_3.C_6H(OH).CO_2H$. *B.* Bei längerem Schmelzen von Durenol 1,2,4,5-Tetramethylphenol mit Kali (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2844). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 148°. Sublimirbar. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Die Lösung der freien Säure in verdünntem Weingeist wird durch Eisenchlorid verübergehend blau gefärbt. In den Lösungen der Salze erzeugt Eisenchlorid einen schmutzig braunen Niederschlag. Wird durch HCl bei 200° in CO_2 und 1,2,4-Trimethylphenol(6) gespalten. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine, glasglänzende Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

11. ***1,2,4-Trimethylphenol(5)-Methylsäure(6), Oxy-β-Isodurylsäure*** $(CH_3)_3.C_6H(OH).CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Pseudocumenolnatrium, mit flüssiger CO_2 auf 170—180° (KROHN, *B.* 21, 884). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Aether. Zerfällt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, glatt in CO_2 und Pseudocumenol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dauernd blau gefärbt. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 50—70°, Cumenolsulfonsäure. Beim Eintragen in ein Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig und koncentrirter Salpetersäure entsteht m-Nitropseudocumenolnitrat $C_9H_{10}NO_2.NO$.

B. Alkoholsäuren. 12. ***Phenbutylol(1¹)-Säure, Phenyl-1¹-Oxybuttersäure (Benzhydrylpropionsäure)*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Benzoylpropionsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PECHMANN, *B.* 15, 889; BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 455). Beim Behandeln von Phenylbrombuttersäure $C_6H_5.CHBr.C_2H_4.CO_2H$ mit Soda (JAYNE, *A.* 216, 103). Das Anhydrid entsteht beim Kochen von Phenylisocrotonsäure mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen H_2O und H_2SO_4 (H. ERDMANN, *A.* 227, 259) und beim Kochen von Phenylparakonsäure $C_{11}H_{10}O_4$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) (H. ERDMANN, *A.* 228, 178). — Kleine Prismen (aus kaltem Chloroform). Schmelzp.: 75° (JAYNE). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; löslich in warmem Wasser. Zerfällt schon bei 65—70° langsam in Wasser und das Anhydrid $C_{10}H_{10}O_2$; ebenso beim Erwärmen mit Wasser über 80°. Die Spaltung erfolgt rasch und vollständig beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wesser. Geht, bei der Oxydation (mit CrO_3), in Benzoylpropionsäure über. Wird von HJ zu Benzylpropionsäure reducirt.

Salze: JAYNE. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen (BURCKER). — $Ba.\bar{A}_2$. Gummiartig; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser.

Anhydrid (Phenylbutyrolakton) $C_{10}H_{10}O_2$. Sechsseitige trimetrische Tafeln (aus CS_2); lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°; Siedep.: 306° (JAYNE). Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem, unlöslich in Soda; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Geht, beim Kochen mit Natron oder Soda, in die Säure über. Löst sich in Vitriol unter Bildung einer Säure. Verbindet sich leicht mit Haloïdsäuren zu Substitutionsprodukten der Phenylbuttersäure; mit NH_3 zu Aminophenylbuttersäure.

Amid $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 40° (FITTIG, MORRIS, *A.* 256, 156). Krystallisirt (aus Alkohol) wasserfrei in monoklinen Prismen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 86°. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln. Aeufserst unbeständig.

γ-Phenyl-β-Brom-γ-Oxybuttersäureanhydrid $C_{10}H_9BrO_2 = C_6H_5.\dot{C}H.CHBr.\dot{C}H_2$ (O———CO). *B.* Beim Erwärmen von γ-Phenyl-βγ-Dibrombuttersäure mit Wasser (OBERMÜLLER, SCHIFFER, *A.* 268, 71). — Monokline (LINCK, *A.* 268, 73) Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2, wenig in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Wasser in HBr und Benzoyl-β-Propionsäure zerlegt.

Styrylhydantoïnbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH\langle^{CO.NH}_{NH.CO}$ und Derivate (s. Styrylhydantoïn).

13. ***Phenbutylol(1²)-Säure, Phenyl-1²-Oxybuttersäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Phen-1¹-Propenylsäure mit (10 Mol.) Natronlauge

(von 10%) (FITTIG, LUIB, *A.* 183, 305). Wird von den beigemengten Säuren durch CS_2 getrennt. — Tafeln (aus Aether). Destillirt, bei raschem Erhitzen, zum gröfseren Theile unzersetzt; daneben entstehen 1[1]- und 1[2]-Phenpropenylsäure. Unlöslich in kaltem Benzol, Ligroïn und CS_2. Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in kaltem Wasser. Bei zwölfstündigem Kochen mit (10 Mol.) Natronlauge (von 10%) entsteht nur eine geringe Menge Phen-1[1]-Propenylsäure. — $Ca.\bar{A}_2$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Drusen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; Blättchen (aus heifsem Wasser).

14. ***Phenbutylol(1[3])-Säure, Phenyl-1[3]-Oxybuttersäure*** $C_6H_5.C_2H_4.CH(OH).CO_2H$. γ-Phenyl-γ-Brom-α-Oxybuttersäure $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_6H_5.CHBr.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Man übergiefst Phenyl-α-Oxycrotonsäure mit, bei 0° gesättigter, HBr (BIEDERMANN, *B.* 24, 4074). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser) entsteht γ-Phenyl-αγ-Dioxybuttersäureanhydrid.

Phenyldibromoxybutyronitril $C_{10}H_9Br_2NO = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(OH).CN$. *B.* Man versetzt eine stark gekühlte Lösung von 100 g Zimmtaldehydcyanhydrin $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CN$ in 500 g $CHCl_3$ mit 100 g Brom (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2556). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 140°. Beim Kochen mit HCl entsteht das Anhydrid der Phenylbromdioxybuttersäure.

Phenylisobromoxybuttersäureanhydrid $C_{10}H_9BrO_2$. *B.* Entsteht, neben Phenylisodioxybuttersäureanhydrid, bei eintägigem Stehen von γ-Phenyl-βγ-Dibrombuttersäure mit ½ Mol. Soda und (25 Thln.) Wasser (OBERMÜLLER, SCHIFFER, *A.* 268, 78). Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit CS_2, in welchem sich nur das Anhydrid $C_{10}H_9BrO_2$ löst. — Monokline (HAUTHAL, *A.* 268, 81) Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 76°. Beim Kochen mit viel Wasser entsteht Benzoylpropionsäure.

15. ***Phen-1[2]-Methopropylol(1[1])-Säure, Methyl-β-Phenylmilchsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Methylbenzoylessigsäureäthylester mit Natriumamalgam (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 159). — Flache Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 95° (P., *Soc.* 59, 1010). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und in warmem Wasser, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. Zerfällt bei 280° in CO_2 und Allylbenzol $C_6H_5CH:CH.CH_3$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

16. ***Phen-1[2]-Methopropylol(1[2])-Säure, Methylbenzylglykolsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* Durch Anlagern von CH_2O_2 (resp. Blausäure) an Methylbenzylketon (MICHAEL, GABRIEL, *B.* 12, 815). $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5 + CNH + 2H_2O = CH_3.C(OH)(CN).CH_2.C_6H_5 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_3 + NH_3$. — *D.* Man erhitzt 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100° die Natriumdisulfitverbindung des Methylbenzylketons mit einem Gemisch von 1 Thl. KCN, 1 Thl. H_2O und 10 Thln. Alkohol, filtrirt dann von den Salzen ab und kocht das Filtrat mit Salzsäure. — Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 97 bis 99°. Sehr leicht löslich in lauem Wasser und Alkohol. Entwickelt, beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure, Kohlenoxyd, indem gleichzeitig Methylbenzylketon (?) entsteht.

Phenylbromoxyisobuttersäure $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_6H_5.CHBr.C(OH)(CH_3).CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von Phenyldibromisobuttersäure $C_6H_5.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$ mit Wasser (KÖRNER, *B.* 21, 276). — Schmelzp.: 148°.

Dibrommethylatrolaktinsäure (Dibrommethylbenzylglykolsäure?) $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3.C_6H_4.C(CHBr_2)(OH).CO_2H$ (?). *B.* Durch Vermischen, im Kältegemisch, von Dibrombrenztraubensäure mit Toluol und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1597). $C_3H_2Br_2O_3 + C_7H_8 = C_{10}H_{10}Br_2O_3$. — Derbe Prismen (aus trockenem Aether); feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 163°. Wird von warmem Wasser in CO_2 und Methylacetophenonbromid $CH_3.CO.C_6H_4(CH_3)Br_2$ zerlegt. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in eine Säure $C_{10}H_{12}O_3$ (Methylbenzylglykolsäure?) über, die aus Wasser in vierseitigen Tafeln und aus $CHCl_3$ in nadelförmigen Tafeln krystallisirt.

17. ***Methylphenpropylol(3[2])-Säure, m-Xylylglykolsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* m-Xylyltartronsäure $CH_3.C_6H_4.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$ zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, in m-Xylylglykolsäure und CO_2 (POPPE, *B.* 23, 113). — Syrup. — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2$.

18. ***1,3-Dimethylphenäthylolsäure(4), m-Xylyloxyessigsäure, 1,3-Dimethylmandelsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(OH).CO_2H$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von m-Xylylglyoxylsäure in verd. Alkohol mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 486; 43, 143). Beim Behandeln des Acetylderivats $(CH_3)_2.C_6H_3.C(OH)_2.OH:N.O.C_2H_3O$ (siehe

1,3-Xylylisonitrosomethyl-4-Keton) mit kalter, verd. Natronlauge (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3464). — Dünne Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 103° (S.). Rhomboëder (aus Wasser); glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 119° (CL.). Sublimirt in Rhomboëdern. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

19. ***1,4-Dimethylphenäthylolsäure(2), p-Xylyloxyessigsäure, 2,5-Dimethylmandelsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus p-Xylylglyoxylsäure mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 147). — Glänzende Nadeln oder Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 114°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Die Salze sind leicht löslich in Wasser.

20. ***(2¹)-Methoäthylolphenmethylsäure, o-Oxyisopropylbenzoësäure*** $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (KOTHE, *A.* 248, 59). Man erwärmt das Anhydrid mit konc. Kalilauge. — Sehr unbeständig. Schon beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich das Anhydrid aus. — $K.C_{10}H_{11}O_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 197°.

Anhydrid (Dimethylphtalid) $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\ \diagdown \\ CO.O\end{matrix}\right.$. Bei 7—8tägigem Erhitzen von (100 g) Phtalsäureanhydrid mit (200 g) CH_3J und Zinkstaub, unter Druck (KOTHE, *A.* 248, 57). Man destillirt das Reaktionsprodukt mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 67—68°. Siedepunkt: 270—271°; 159—160° bei 25 mm. Wird durch Natriumamalgam zu Dimethylhydrophtalid $C_{10}H_{12}O_2$ reducirt. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht Isopropylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit KCN auf 250° entsteht Propenylbenzoësäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natron auf 200°, in Aceton und Benzoësäure.

Dimethylhydrophtalid $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\ CH(OH)\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Bei der Reduktion einer schwach sauer gehaltenen, alkoholischen Lösung von Dimethylphtalid (s. o.) mit Natriumamalgam (KOTHE, *A.* 248, 61). — Hellgelbes, amorphes Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, unter Spiegelbildung. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Sulfonsäure $C_{10}H_{12}SO_6 = (CH_3)_2C(OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von m-Methylisopropylbenzol-α-Sulfonsäure, mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (R. MEYER, BONER, *A.* 220, 33). — Das Baryumsalz geht, bei wiederholtem Abdampfen mit konc. HCl, in das Salz einer Säure $C_{10}H_{10}SO_5$ über. — $Ba.C_{10}H_{10}SO_6$. Blättchen. In heifsem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem. — $Pb.\bar{A}$.

21. ***(3¹)-Methoäthylolphenmethylsäure(1), m-Oxyisopropylbenzoësäure*** $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 3½stündigem Schütteln von 25 g m-Isocymol mit 100 g $KMnO_4$, gelöst in 3,3 l H_2O (WALLACH, *A.* 275, 159). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 123—124°. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln.

22. ***(4¹)-Methoäthylolphenmethylsäure(1), p-Oxyisopropylbenzoësäure*** $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Terephtalsäure, bei der Oxydation von Cuminsäure (R. MEYER, *A.* 219, 248) oder vom Cymol (WIDMAN, BLADIN, *B.* 19, 583) mit alkalischer Chamäleonlösung. — *D.* Man setzt zu der, auf 100° erwärmten, Lösung von 1 Thl. Cuminsäure in 20 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) so lange von einer ziemlich koncentrirten Chamäleonlösung, in kleinen Antheilen, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Dann fügt man etwas Alkohol zu, filtrirt, säuert das Filtrat mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure wird von einer kleinen Menge Terephtalsäure, durch Umkrystallisiren aus Wasser, befreit (MEYER, *B.* 11, 1283). — Lange, dünne, trikline Prismen (aus nicht zu koncentrirter, heifser, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 155—156°. In heifsem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem; sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Geht, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, in Propenylbenzoësäure über. Sogar beim Behandeln von Oxyisopropylbenzoësäure mit Holzgeist und Salzsäure entsteht nur Propenylbenzoësäuremethylester. Beim Glühen mit Kali entstehen Allylbenzol und wenig p-Diphenylbenzol. Wird von Chromsäuregemisch zunächst zu Acetophenoncarbonsäure und dann zu Terephtalsäure oxydirt.

Salze: MEYER, *A.* 219, 252. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der in kochendem Wasser schmilzt. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellblauer amorpher Niederschlag, der bei längerem Stehen sich in feine, durchsichtige Nadeln umwandelt. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{4}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich schwer in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln.

Amid $C_{10}H_{13}NO_2 = OH.C_3H_6.C_6H_4.CO.NH_2$. Lange, prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144—145° (FILETI, ABBONA, *G.* 21 [2] 401). Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Unlöslich in Ligroïn. — $Hg(C_{10}H_{12}NO_2)_2$. Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°.

Nitril $C_{10}H_{11}NO = OH.C_3H_6.C_6H_4.CN$. *B.* Bei 3wöchentlichem Stehen von 4 g Cuminsäurenitril mit 6,4 g $KMnO_4$, gelöst in 200 ccm H_2O (FILETI, ABBONA, *G.* 21 [2] 399). Flache Nadeln. Schmelzp.: 51—52°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in warmem Ligroïn.

Oxyisopropyl-2,5-Dibrombenzoësäure $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_2Br_2.CO_2H$. *B.* Man tröpfelt 6,25 g $KMnO_4$ (gelöst in 150 ccm H_2O) in eine heifse Lösung von 5 g p-Dibrom-p-Homocuminsäure, gelöst in 150 ccm Natronlauge (von 4%), und erhitzt 12 Stunden lang auf dem Wasserbade (FILETI, *G.* 21 [1] 59, [2] 390). Man zerstört das überschüssige $KMnO_4$ durch Alkohol, engt die filtrirte Lösung ein und säuert, unter Abkühlen, an. Dem Niederschlag entzieht man, durch Ligroïn, beigemengte Dibromhomocuminsäure. — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, wenig löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Benzol. Wird durch Erbitzen mit HCl in Propenyldibrombenzoësäure umgewandelt. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche, glänzende Prismen.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}Br_2O_4 = C_2H_3O_2.C(CH_3)_2.C_6H_2Br_2.CO_2H$. Schmelzp.: 92° (F., G., 21 [2] 393).

Nitrooxyisopropylbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_5 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NO_2).CO_2H$.
a. 2-Nitrosäure. *B.* Man übergiefst 1 Thl. o-Nitrocumenylakrylsäure $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$ mit 20 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) und fügt koncentrirte Chamäleonlösung hinzu. Man entfernt den Ueberschuss an $KMnO_4$ durch Alkohol, säuert die filtrirte, kalte Lösung mit HCl an und schüttelt anhaltend mit Aether aus (WIDMAN, *B.* 19, 271). Entsteht auch bei der Oxydation von Nitrocymol durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* 21, 2128). — Längliche Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 168°. Sehr leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert.

b. 3-Nitrosäure. *D.* Man erwärmt 3-Nitrocuminol mit einer alkalischen, konc. Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit 1 Stunde lang violett bleibt, und übersättigt dann die filtrirte Lösung mit HCl. Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (WIDMAN, *B.* 15, 2549). Entsteht auch beim Behandeln von Nitro-p-Acetocumol $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$ mit alkalischer Chamäleonlösung (WIDMAN, *B.* 21, 2232). — Lange, durchsichtige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit HCl, in Nitropropenylbenzoësäure $C_{10}H_8(NO_2)O_2$ über.

Salze: WIDMAN, *B.* 16, 2567. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Stark glänzende Nadeln. Verliert im Exsiccator $2\frac{1}{2}H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 392 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blaugrüne Krystalle. Löslich in 190 Thln. kalten Wassers; leicht löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_{10}H_{10}NO_5.CH_3$. Glänzende, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120° (WIDMAN, Cuminreihe, Upsala [1885] 50).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_5 = C_{10}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *D.* Man sättigt die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas, verdunstet zur Trockne, wäscht den Rückstand mit verdünnter Kalilauge und krystallisirt ihn dann aus Ligroïn um (W.). — Glänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 96°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn.

Acetat $C_{12}H_{13}NO_6 = (CH_3)_2.C(C_2H_3O_2).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Aus Nitrooxyisopropylbenzoësäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (WIDMAN, *B.* 16, 2569). — Rhomboidale Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 131—133°. Fast unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aminooxyisopropylbenzoësäure $C_{10}H_{13}NO_3 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH_2).CO_2H$.
a. 2-Aminosäure. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrooxyisopropylbenzoësäure mit NH_3 und Eisenvitriol (WIDMAN, *B.* 19, 271). Man säuert die filtrirte Lösung mit Essigsäure an und zieht 15—20mal mit Aether aus. — Prismen. Schmelzp.: 158°. Wird durch Erwärmen mit HCl in o-Aminopropenylbenzoësäure umgewandelt.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Aminooxyisopropylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 272). — Rhombische Tafeln (aus Essigsäure von 50%). Schmelzp.: 174°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in kochendem Benzol.

b. 3-Aminosäure. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Nitrooxyisopropylbenzoësäure in überschüssigem Ammoniak mit $FeSO_4$ (WIDMAN, *B.* 16, 2571). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmilzt nicht bei 270°. Fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Aether. Geht, beim Kochen mit Salzsäure in Aminopropenylbenzoësäure über. Liefert mit Essigsäureanhydrid, in der Kälte, ein Acetylderivat, beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid aber Methylcumazonsäure (s. u.). Benzoylchlorid und Propionsäureanhydrid verhalten sich ähnlich. Mit Chlorameisensäureäthylester entstehen die Verbindungen: $C_{13}H_{17}NO_5$, $C_{24}H_{28}N_2O_9$ und $C_{21}H_{24}N_2O_7$ (s. u.).

Acetylderivat $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Beim Verreiben von Aminooxyisopropylbenzoësäure mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 16, 2572). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 280°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Wandelt sich, beim Kochen mit HCl, in Methylcumazonsäure um.

Methylcumazonsäure $C_{12}H_{13}NO_3 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N:C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Beim Kochen von 3-Aminooxyisopropylbenzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid oder von Acetaminooxyisopropylbenzoësäure oder von Acetaminopropenylbenzoësäure mit Salzsäure (WIDMAN, *B.* 16, 2576). — Kleine Rhomboëder oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in verdünnten Mineralsäuren. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Acetaminocuminsäure $C_{10}H_{11}O_2.NH(C_2H_3O)$. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Salzsäure oder mit alkoholischem Kali. — $(C_{12}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{13}NO_3.H_2SO_4 + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylcumazonsäure $C_{13}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N:C(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Bei kurzem Kochen von 3-Aminooxyisopropylbenzoësäure mit überschüssigem Propionsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 16, 2585). — Kleine, glänzende, schiefe Pyramiden (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 202°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{15}NO_3.H_2SO_4$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser.

Phenylcumazonsäure $C_{17}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N:C(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von m-Aminooxyisopropylbenzoësäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 100 bis 120° (WIDMAN, *B.* 16, 2585). — Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in Wasser. Löst sich ziemlich langsam in Alkohol, krystallisirt aber daraus erst nach starker Koncentration in durchsichtigen Krystallen, die ½ Mol. Alkohol enthalten und bei 218—220°, unter starker Gasentwickelung, schmelzen. — $C_{17}H_{15}NO_3.H_2SO_4 + 2H_2O$. Dünne, glänzende elliptische Blätter. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxyisopropylcarboxylphenylurethan $C_{13}H_{17}NO_5 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.OH\\NH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 3-Aminooxyisopropylbenzoësäure mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (WIDMAN, *B.* 17, 1305). Man lässt den überschüssigen Chlorameisenester an der Luft verdunsten und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Essigsäure (von 50%) um. — Platte Nadeln oder Prismen. Schmilzt, unter starker Gasentwickelung, bei 167°. Unlöslich in Salzsäure, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in siedender Essigsäure, schwer in kalter.

Dioxyisopropyldicarboxyldiphenylallophansäureäthylester $C_{24}H_{28}N_2O_9 = CO_2H.C_6H_3(C_3H_7O)NH.CO.N\left\langle\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\C_6H_3(C_3H_7O).CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Aus m-Aminooxyisopropylbenzoësäure und überschüssigem Chlorameisensäureäthylester, im Rohr, bei 120—130° (WIDMAN, *B.* 17, 1306). Man verdampft das Produkt wiederholt mit Wasser, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. $2NH_2.C_6H_3[C(CH_3)_2.OH].CO_2H + 2ClCO_2.C_2H_5 = 2C_2H_5.CO_2.NH.C_6H_3[C(CH_3)_2OH].CO_2H + 2HCl = C_{24}H_{28}N_2O_9 + 2HCl + C_2H_5.OH$. — Glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°, unter starker Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in verdünnter Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Dioxyisopropyldicarboxyldiphenylharnstoff $C_{21}H_{24}N_2O_7 = CO\left[NH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.OH\\CO_2H\end{matrix}\right.\right]_2$. *B.* Bei 4stündigem Kochen von 3-Aminooxyisopropyl-

benzoësäure mit überschüssigem Chlorameisensäureester (WIDMAN, *B.* 17, 1307). $2NH_2.C_6H_3[C(CH_3)_2.OH].CO_2H + 2ClCO_2.C_2H_5 = C_{24}H_{28}N_2O_9 + 2HCl + C_2H_5.OH$ und $C_{24}H_{28}N_2O_9 + H_2O = C_{21}H_{24}N_2O_7 + CO_2 + C_2H_5.OH$. Man verdunstet das Produkt mit Wasser und dann mit Alkohol, wäscht den Rückstand mit Aether und kocht das Ungelöste mit rauchender Salzsäure. Sobald völlige Lösung erfolgt ist, verdampft man zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Essigsäure um. — Sehr kleine, glänzende, kurze Prismen oder Rhomboëder (aus Essigsäure). Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Schwer löslich in kochender Essigsäure.

2-Sulfooxyisopropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}SO_6 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von cymolsulfonsaurem Kalium (R. MEYER, BAUR, *A.* 220, 7) oder von m-isocymol-α-sulfonsaurem Kalium (MEYER, BONER, *A.* 220, 29) mit $KMnO_4$. — *D.* Man löst 50 g cymolsulfonsaures Kalium und 30 g KOH in 500 ccm H_2O und fügt zur kochenden Lösung allmählich $2^1/_2$ l Chamäleonlösung (40 g $KMnO_4$ im Liter). Das überschüssige Permanganat wird durch Alkohol zerstört, die filtrirte Lösung genau mit H_2SO_4 neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol (von 80%) ausgekocht. — Wird, in alkalischer Lösung, von $KMnO_4$ nicht angegriffen. — $K_2.C_{10}H_{10}SO_6 + 5H_2O$. Grofse, dicke, trikline Tafeln. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. Krystallisirt, aus Alkohol, in Nadeln mit $2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Geht, beim Abdampfen mit koncentrirter Salzsäure, in das Salz $K_2.C_{10}H_8SO_5$ (?) über. — $Ba.C_{10}H_{10}SO_6 + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{10}H_{10}SO_6$. Aehnelt dem Baryumsalz.

23. ***Propylolphenmethylsäure, Oxypropylphenylameisensäure*** $OH.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Brompropylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6Br$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cuminsäure in der Hitze) mit alkoholischem Kali erhielt CZUMPELIK (*B.* 3, 478) die Aethyläthersäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6(OC_2H_5)$. Vielleicht ist die zugehörige Säure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6(OH)$ identisch mit p-Oxypropylbenzoësäure.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. ***3^2-Methopropylphenol(6)-Methylsäure(1^1), p-Isobutylsalicylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Man sättigt (bei 140° im Wasserstoffstrome getrocknetes) Natriumisobutylphenolat $C_4H_9.C_6H_4.ONa$ unter Druck mit CO_2 und erhitzt dann 3—4 Stunden lang auf 130—160° (DOBRZYCKI, *J. pr.* [2] 36, 392). Man reinigt die Säure durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Soda und Ansäuern der Sodalösung. — Lange, glänzende, sehr feine Nadeln (aus Wasser). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$. Längliche Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln.

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_{10}H_{12}.CO_2.CH_3$. Grofse, glänzende Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 54° (DOBRZYCKI). Siedep.: 266°.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = OH.C_{10}H_{12}.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 276° (D.).

Phenylester $C_{17}H_{18}O_3 = OH.C_{10}H_{12}.CO_2.C_6H_5$. *D.* Ein auf 130° erhitztes Gemisch von 49 Thln. Isobutylsalicylsäure und 19 Thln. Phenol wird allmählich mit 10—12 Thln. $POCl_3$ versetzt (DOBRZYCKI). — Lange, glasglänzende, sehr feine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 68°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt, bei mehrtägigem Sieden, in Phenol, Isobutylphenol, den Körper $C_{17}H_{16}O_2$ und Kohlensäure. $2C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5.OH + C_4H_9.C_6H_4.OH + CO_2 + C_{17}H_{16}O_2$. **Der Körper** $C_{17}H_{16}O_2$ krystallisirt (aus Holzgeist) in kleinen, glänzenden Krystallen, die bei 158° schmelzen.

2. ***3-Dimethoäthylphenol(6)-Methylsäure(1)*** $(CH_3)_3C.C_6H_3(OH).CO_2H$. Identisch mit p-Isobutylsalicylsäure (?).

Nitril $C_{11}H_{13}NO = OH.C_6H_3(C_4H_9).CN$. *B.* Beim Behandeln des Acetates $C_{13}H_{15}NO_2$ (s. u.) mit alkoholischem Kali (DAINS, ROTHROCK, *Am.* 16, 640). — Nadeln (aus Ligroïn). Schwer löslich in Ligroïn.

Acetat $C_{13}H_{15}NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3(C_4H_9).CN$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von 8 g des entsprechenden Aldoxims $CH.C_6H_3(C_4H_9).CN:N.OH$ mit 25 g Essigsäureanhydrid (D., R.). — Flüssig. Siedep.: 287—292°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3. ***Oxyphenylvaleriansäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (?) **Methyläthersäure** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_8.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Methylätherbutyrcumarinsäure $CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 438). — Dickes Oel. Destillirt gröfstentheils unzersetzt über. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser.

Methylätherdibromoxyphenyldibromvaleriansäure $C_{12}H_{12}Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Entsteht beim Behandeln von α- oder β-Methylätherbutyrcumarinsäure mit Bromdämpfen (PERKIN). — Sehr kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung bei 159°. Schwer löslich in kochendem Ligroïn, fast gar nicht in kaltem.

4. ***4-Methoäthylmethylphenol(3)-Methylsäure(2), o-Thymotinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Thymol mit Natrium und Kohlensäure (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 205; vgl. A. RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 503). — Kleine, seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 123° (KOTEK, *B.* 16, 2101). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. PCl_5 (2 Mol.) wirkt sehr lebhaft auf thymotinsaures Natrium ein. Behandelt man das auf 200° erhitzte Produkt mit kochendem Wasser, so wird eine Thymotinphosphorsäure ausgezogen, welche mit Eisenchlorid einen weifsen Niederschlag erzeugt. Dieses Eisensalz zerfällt, beim Behandeln mit Schwefelammonium, in FeS, Phosphorsäure und Thymotinsäure. Der von Thymotinphosphorsäure befreite Rückstand giebt an Natronlauge freie Thymotinsäure ab und hinterlässt Thymotid (NAQUET, *Bl.* 4, 92). — Thymotinsaures Baryum krystallisirt in Tafeln. — Das Ammoniaksalz giebt mit Bleizucker einen flockigen, amorphen Niederschlag.

Thymotid $C_{11}H_{12}O_2$. *B.* Beim Behandeln von thymotinsaurem Natrium mit PCl_5; beim Erhitzen von Thymotinsäure mit P_2O_5 auf 180° (NAQUET). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in Thymotinsäure über.

5. ***4-Methoäthylmethylphenol(5)-Methylsäure(2), p-Thymotinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Bei 8tägigem Erhitzen auf 100°, unter Druck, eines Gemenges aus 30 g Thymol, 50 g NaOH, 45 g CCl_4 mit genügend Wasser, um das Thymol zu lösen (KOTEK, *B.* 16, 2102). Man säuert die Lösung an, schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die Säure durch Sodalösung. — Breite Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläthersäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Methyläthers des p-Thymotinaldehydes $CH_3O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CHO$ mit $KMnO_4$ oder beim Behandeln von p-Thymotinsäure mit KOH und CH_3J (KOTEK, *B.* 16, 2100). Das Amid entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $NH_2.COCl$, CS_2 und Thymolmethyläther (GATTERMANN, *A.* 244, 68). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 137°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Konnte weder durch HCl, noch durch HJ oder KOH in Thymotinsäure zurück verwandelt werden. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Amid $C_{12}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO.NH_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (GATTERMANN).

Anilid $C_{18}H_{21}NO_2 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und Thymolmethyläther, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 315). — Glänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°.

Aethyläthersäure $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H$. Das Amid entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $NH_2.COCl$, CS_2 und Thymoläthyläther (GATTERMANN, *A.* 244, 69). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°.

Amid $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{12}H_{17}O.CO.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 127° (GATTERMANN).

6. ***4-Methoäthylmethylphenol(2)-Methylsäure(3), Carvakrotinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Carvakrol mit Natrium und Kohlensäure (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1089). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 133—134° (K., FL.); 136° (LUSTIG, *B.* 19, 18). Wenig löslich in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue (K., FL.), eine violette (L.) Färbung.

Durch Behandeln von Carvakrol (dargestellt aus Camphercymol) mit Natrium und Kohlensäure erhielten PATERNÒ und SPICA (*B.* 12, 384) eine Carvakrotinsäure, die bei 149—150° schmolz, und daneben eine kleine Menge einer unter 100° schmelzenden Säure.

7. ***4-Methoäthylmethylphenol(5)-Methylsäure(3), Carvakrotinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3).[CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit

$KMnO_4$ (LUSTIG, *B.* 19, 16). — Lange, seideglänzende, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 80°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

8. ***Cymenotinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3).[CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Aus 1,3-6-Isocymophenol mit CO_2 und Natrium (JESURUN, *B.* 19, 1414). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150°, in CO_2 und m-Isocymophenol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in absolutem Alkohol, weniger in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt, in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_{11}H_{13}O_3.CH_3$. Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (JESURUN).

B. Alkoholsäuren. 9. ***Phenpentylol(1²)-Säure, δ-Phenyl-γ-Oxyvaleriansäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Schütteln von δ-Phenyl-γ-Bromvaleriansäure mit ³/₄ Mol. Soda und Wasser (FITTIG, STERN, *A.* 268, 94). Beim Behandeln von δ-Phenyllävulinsäure mit Natriumamalgam (F., ST., *A.* 268, 92). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 101—102° unter Zersetzung. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$ und in heifsem Wasser. Geht, durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser, sofort in das Anhydrid über. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorph. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorph. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_{12}O_2$. Dicke Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 33° (F., ST.). Leicht löslich in CS_2 und $CHCl_3$.

δ-Phenylbromoxyvaleriansäureanhydrid $C_{11}H_{11}BrO_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen von δ-Phenyl-βγ-Dibromvaleriansäure mit (³/₄ Mol.) Sodalösung (FITTIG, STERN, *A.* 268, 87). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ und etwas Ligroïn). Schmilzt bei 139—140° unter Zersetzung. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit viel Wasser entstehen Phenyllävulinsäure und das Anhydrid einer Säure $C_{11}H_{12}O_3$.

10. ***Phen-1³-Pentylolsäure, Phenyl-β-Oxyvaleriansäure*** $C_6H_5.C_2H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$. Entsteht, neben Phen-1³-Pentenylsäure, bei 5tägigem Kochen von (1 Mol.) Phen-1²-Pentenylsäure mit (10 Mol.) Natronlauge (von 10%) (FITTIG, HOFFMANN, *A.* 283, 315). Man trennt beide Säuren durch CS_2. Beim Kochen von Phen-1³-Brompentylsäure mit Wasser (F., H.). — Prismen. Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Aether und Benzol, leicht in Wasser. Destillirt theilweise unzersetzt; der gröfsere Theil geht, bei der Destillation, in Phen-1³-Pentenylsäure über. Auch bei längerem Kochen mit Natronlauge entsteht eine kleine Menge dieser Säure. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_{10}Br_2O_2$ s. Phenyloxypentensäure.

Bromnitrophenpentylolsäureanhydrid $C_{11}H_{10}BrNO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_3Br.\overset{O-CO}{\dot{C}H.\dot{C}H_2}$. *B.* Man neutralisirt die in Wasser suspendirte Säure o-$C_6H_4(NO_2).C_2H_3Br.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit Soda und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich, nach 24 Stunden, das Anhydrid $C_{11}H_{10}BrNO_4$ ab (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 372). — Täfelchen. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwerer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Geht, beim Behandeln mit überschüssiger Sodalösung, in das Anhydrid $C_6H_4(NO_2).C_2H_2.\overset{O-CO}{\dot{C}H.\dot{C}H_2}$ über.

11. ***Phenbutylol(1³)-Methylsäure(1¹), α-Phenyl-γ-Oxyvaleriansäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylacetpropionsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ mit Natriumamalgam (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 73). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Ansäuern der Salze wird sofort das Anhydrid $C_{11}H_{12}O_2$ abgeschieden. — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Kleine, blätterige Krusten.

Anhydrid $C_{11}H_{12}O_2$. Flüssig. Mit Wasserdämpfen schwer oder gar nicht flüchtig.

12. ***Phenbutylol(1¹)-Methylsäure(1²), α-Aethyl-β-Phenyloxypropionsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Aethylbenzoylessigsäureäthylester mit Natriumamalgam (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1009). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 110 bis 112°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und in heifsem Wasser, schwer in Ligroïn. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

13. ***Phenbutylol(1³)-Methylsäure(1²), α-Benzyl-β-Oxybuttersäure*** $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Benzylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (EHRLICH, *A.* 187, 26). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$ (exsiccatortrocken). Warzen. — $C_{11}H_{13}O_3.Zn.OH$. Flockiger Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_{13}O_3.Cu(OH)$. Bläulichgrüner Niederschlag.

14. ***Phen-1²-Methobutylol(1²)-Säure, Phenyl-γ-Oxyisovaleriansäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure scheidet sich aus beim Erwärmen der Säure $C_{11}H_{13}BrO_2$ [dargestellt aus β-Methylphenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$ und rauchender HBr] (LIEBMANN, *A.* 255, 271). — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph.

15. ***Phendimethopropylol(1¹)-Säure, Phenyloxypivalinsäure*** $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Das Isobutyrylderivat dieser Säure entsteht beim Erwärmen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium auf 100° (FITTIG, JAYNE, *A.* 216, 118; OTT, *A.* 227, 62). $C_6H_5.CHO + (CH_3)_2.CH.CO_2Na + (C_4H_7O)_2O = C_6H_5.CH(O.C_4H_7O).C(CH_3)_2.CO_2Na + C_4H_8O_2$. Man löst das Produkt in Wasser unter Zusatz von Soda bis zu stark alkalischer Reaktion und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen das Anhydrid der Isobutyrylphenyloxypivalinsäure und Bittermandelöl über, in der Sodalösung bleibt Isobutyrylphenyloxypivalinsäure gelöst und kann durch Ansäuern und Schütteln mit Aether gewonnen werden. Die ätherische Lösung des Anhydrids verdunstet man und kocht den Rückstand anhaltend mit Wasser. Hierbei entweicht Bittermandelöl, und zurück bleibt Isobutyrylphenyloxypivalinsäure, die man durch mehrstündiges Kochen mit Baryt in Isobuttersäure und Phenyloxypivalinsäure spaltet. Die Lösung der Barytsalze wird angesäuert und gekocht, wobei Isobuttersäure entweicht und Phenyloxypivalinsäure zurück bleibt. Bei 100stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium auf 100° entsteht das Acetylderivat der Phenyloxypivalinsäure, neben einer kleinen Menge des Isobutyrylderivates (OTT, *A.* 227, 75). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 134°. Fast unlöslich in CS_2, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt von 190° an in CO_2, H_2O und Isobutenylbenzol $C_{10}H_{12}$.

Salze: OTT. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

Acetylphenyloxypivalinsäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C.(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_{26}H_{30}O_7$, bei 10—12stündigem Erhitzen von 1 Mol. Phenyloxypivalinsäure mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 100° (OTT, *A.* 227, 72). Man behandelt das Produkt mit Wasser, neutralisirt die Lösung mit Soda und entfernt das Anhydrid durch Schütteln mit Aether. Die wässerige Lösung wird dann mit HCl gefällt und der Niederschlag aus CS_2 umkrystallisirt. — Monokline Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Sehr beständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Verfilzte Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser).

Anhydrid $C_{26}H_{30}O_7$. *B.* Siehe Acetylphenyloxypivalinsäure (OTT, *A.* 227, 69). Entsteht in gröfserer Menge durch Erhitzen von Acetylphenyloxypivalinsäure mit Essigsäureanhydrid. — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; wird durch Wasser bei 130—140° in Essigsäure, Phenyloxypivalinsäure und Acetylphenyloxypivalinsäure gespalten. Wird beim Kochen mit Baryt völlig in Essigsäure und Phenyloxypivalinsäure zerlegt.

Isoputyrylphenyloxypivalinsäure $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5.CH(O.C_4H_7O).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Siehe Phenyloxypivalinsäure (OTT, *A.* 227, 62). Entsteht auch, neben einem anhydridartigen Körper, beim Erhitzen von Phenyloxypivalinsäure mit Isobuttersäureanhydrid. Man bindet das Rohprodukt an Baryt, krystallisirt das isobutyrylphenyloxypivalinsaure Baryum aus verdünntem Alkohol um und zerlegt es dann durch HCl. — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 65°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Sehr beständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

16. ***4-Methoäthylphenäthylolsäure(1), p-Isopropylphenylglykolsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. Inaktive Säure. *B.* Aus Cuminaldehyd mit Blausäure und Salzsäure (RAAB, *B.* 8, 1148). — *D.* In, mit Aether verdünntes Cuminol wird KCN eingetragen, das Gemisch allmählich bei 0° mit der erforderlichen Menge rauchender Salzsäure versetzt und die ätherische Lösung verdunstet. Den Rückstand trägt man in rauchende Salzsäure ein, lässt 1—2 Tage in gelinder Wärme stehen, verdünnt dann mit Wasser und destillirt. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Isopropylphenyl-

glykolsäure wird durch Lösen in Soda gereinigt (Plöchl, *B.* 14, 1316; Fileti, Amoretti, *G.* 21, 42). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 158°. Löslich in 530 Thln. Wasser bei 21° (P.); leicht löslich in Aether. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 13° 21,61 Thle. (Fileti, *G.* 22 [2] 403). Kann durch Krystallisation des Chinin- oder Cinchoninsalzes in eine + und — Säure zerlegt werden. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser (F., A.). — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (F., A.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine, rhombische Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nädelchen.

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CO_2.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 80° (Fileti, Amoretti, *G.* 21, 44).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{13}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 40—41° (F., A.).

Das **Amid** krystallisirt (aus Benzol) in Nadeln. Schmelzp.: 116° (F., A.).

Methyläthersäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.CH(OCH_3).CO_2H$. Blättchen. Schmelzp.: 52—53° (Fileti, Amoretti, *G.* 21, 44). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Blättchen.

Essigsäurederivat $C_{13}H_{16}O_4 + H_2O = C_3H_7.C_6H_4.CH(O.C_2H_3O).CO_2H$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60—61° (Fileti, Amoretti, *G.* 21, 46).

Linksisopropylphenylglykolsäure. *B.* Man löst 10 g inaktive Isopropylphenylglykolsäure und 16 g Chinin in 300 ccm heifsem Alkohol, giefst 100 ccm heifses Wasser hinzu und läfst erkalten. Das auskrystallisirte Salz der — Säure wird wiederholt aus 40 Thln. Alkohol (von 45%) umkrystallisirt (Fileti, *G.* 22 [2] 397). — Tafeln (aus Alkohol von 20%). Schmelzp.: 153—154°. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 13° 47,32 Thle. Für die Lösung in absol. Alkohol und bei c = 4,06, t = 17° ist $[\alpha]_D = -135°$. Geht bei 180—200° in die inaktive Säure über. — Das Chininsalz krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 204—205°. Bei 15° lösen 100 Thle. Wasser 0,09 Thle., und 100 Thle. absol. Alkohol 0,54 Thle. Salz. Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 0,38; t = 13°) ist $[\alpha]_D = -118,4°$. — Das Cinchoninsalz krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 167°. 100 Thle Wasser lösen bei 19° 0,40 Thle.; 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 31,65 Thle. Salz. Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 1,33; t = 24°) ist $[\alpha]_D = +83,4°$.

Rechtsisopropylphenylglykolsäure. *B.* Siehe die Linkssäure. Die Mutterlaugen vom — isopropylphenylglykolsaurem Chinin werden mit HCl gefällt. Je 10 g der gefällten Säure löst man in 2 l kochenden Wassers, fügt je 15 g Cinchonin hinzu und lässt erkalten. Die filtrirte Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt und das auskrystallisirte Salz der + Säure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (Fileti, *G.* 22 [2] 402). — Hat dieselbe Krystallform, Löslichkeit und denselben Schmelzpunkt wie die — Säure. $[\alpha]_D = +134,9°$. — Das Chininsalz krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 192 bis 193°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,18 Thle.; 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 1,44 Thle. Für die Lösung in absol. Alkohol ist (c = 0,925, t = 24°) $[\alpha]_D = -79,4°$. — Das Cinchoninsalz krystallisirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 201°. Bei 15° lösen 100 Thle. Wasser 0,17 Thle. und 100 Thle. absol. Alkohol 3,54 Thle. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$. Für die Lösung in absol. Alkohol ist (c = 2,3; t = 13°) $[\alpha]_D = +136,8°$.

17. ***1,3,5-Trimethylphen-2-Aethylolsäure, 2,4,6-Mesitylglykolsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2,4,6-Mesitylglyoxylsäure mit Natriumamalgam (Feith, *B.* 24, 3544). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.C_{11}H_{13}O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_{11}H_{13}O_3.CH_3$. Krystallwarzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92° (Feith).

Trichloräthylidenester $C_{13}H_{13}Cl_3O_3 = (CH_3)_3.C_6H_2 \langle {CH.O \atop CO.O} \rangle CH.CCl_3$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen auf 120—130° von Mesitylglykolsäure mit Chloral (Feith, *B.* 24, 3545). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol.

18. ***Säure*** $C_{11}H_{14}O_3$. **Dibromderivat** $C_{11}H_{12}Br_2O_3$. *D.* Aus der α-Säure $C_{11}H_{12}O_3$ (aus Benzoylacetondihydrocyanid) und Brom (Carlson, *B.* 27, 1572). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 163°.

6. Säuren $C_{12}H_{16}O_3$.

1. ***Phenpentylol(1⁵)-Methylsäure(1²), α-Benzyl-δ-Oxyvaleriansäure*** $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht durch Erhitzen von Nitroso-β-Benzylpiperidon auf 100° (W. Aschan, *B.* 24, 2447). Aus α-Benzylhomopiperidinsäure und HNO_2 in der Wärme (A.). — $Ag.C_{12}H_{15}O_3$. Krystallinischer Niederschlag.

2. ***Phenbutylol(1³)-Methylsäure(1²), β-Benzyl-γ-Oxyvaleriansäure*** $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.C_6H_5).CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Benzallävulinsäure $CH_3.CO.C(:CH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (H. ERDMANN, *A.* 254, 215). Man zerlegt das gebildete Salz bei 0° durch verd. HCl. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 55 bis 56°; verliert über H_2SO_4 leicht das Krystallwasser und schmilzt dann bei 75—76°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Wird durch salzsäurehaltiges Wasser, schon in der Kälte, allmählich ganz in das Anhydrid umgewandelt. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse Prismen (aus kalten Lösungen). Scheidet sich, aus heifsen Lösungen, mit $4H_2O$ in mikroskopischen Prismen ab. In kaltem Wasser kaum leichter löslich als in heifsem.

Anhydrid (**Benzylvalerolakton**) $C_{12}H_{14}O_2$. Grofse Krystalle (aus CS_2). Schmelzpunkt: 86° (ERDMANN). Destillirbar. Sehr leicht löslich in Toluol, schwer in heifsem Wasser. Wird durch kalte Sodalösung nicht verändert. Geht, durch Kochen mit Natron oder Barytwasser, in die Säure über.

3. ***Aethopropylol(1²)-Phenmethylsäure(2)*** $OH.C(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid** (**Diäthylphtalid**) $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C.(C_2H_5)_2 \\ \diagdown \\ CO.O\end{matrix}$. *B.* Bei 4tägigem Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit C_2H_5J und Zinkstaub (KOTHE, *A.* 248, 67). — Flüssig. Siedep.: 210 bis 214° bei 210 mm.

Identisch mit **Diäthylphtalylketon** (?).

4. ***Methoäthylphenpropylol(4¹)-Säure, p-Cumenylmilchsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$. **o-Nitrocumenylmilchsäure** (**p-Isopropyl-o-Nitrophenylmilchsäure**) $C_{12}H_{15}NO_5 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_{12}H_{13}NO_4$ dieser Säure scheidet sich aus beim Auflösen von o-Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ in so viel Soda, dass die Lösung eben alkalisch wird (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2021). Man lässt 12 Stunden stehen und krystallisirt das ausgefällte Anhydrid aus absolutem Alkohol, bei höchstens 30 bis 40°, um. Die freie Säure erhält man durch Eintragen von Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure in ziemlich koncentrirte, kochende Sodalösung. Das gleichzeitig entstandene Isopropyl-o-Nitrostyrol verjagt man durch Wasserdampf; der Rückstand wird mit Säure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Auch gewinnt man die Säure durch Kochen des Amids mit Salzsäure (gleiche Theile koncentrirter Salzsäure und Wasser). Die freie Säure wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. — Schwach weingelbe, silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 119—120°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig und Aceton, schwieriger in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 190°, in Wasser und Nitrocumenylakrylsäure. Beim Erhitzen mit einer Lösung von HBr in Eisessig auf 100° entsteht Nitrocumenylbrompropionsäure.

Anhydrid $C_{12}H_{13}NO_4$. Krystalle. Schmelzp.: 73° (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2021). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwieriger in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Isopropylnitrostyrol. Wird von ätzenden oder kohlensauren Alkalien in die Säure übergeführt. Verbindet sich mit HBr zu Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure.

Amid $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Auflösen von Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure in überschüssigem Ammoniak oder beim Erwärmen des Anhydrides der Nitrocumenylmilchsäure mit wässerigem Ammoniak (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2023). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, fast unlöslich in Aether und CS_2.

5. ***4-Methoäthyl-1-Methylphenäthylolsäure(2), p-Cymylglykolsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Cymylglyoxylsäure $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CO_2H$ mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] 42, 513; 43, 534). — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Na.\bar{A}$ (bei 120°). — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krusten. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grüne Kryställchen. — $Ag.\bar{A}$.

6. ***1,2,3,4-Tetramethylphenäthylolsäure, v-Tetramethylmandelsäure (v-Durylglykolsäure)*** $(CH_3)_4.C_6H.CH(OH).CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Durylglyoxylsäure $C_{12}H_{14}O_3$ mit Natriumamalgam (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2] 38, 233). — Hexaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. — $K.C_{12}H_{15}O_3 + 4H_2O$. Krystallinisch. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Blättchen.

7. ***1,2,3,5-Tetramethylphenäthylolsäure(4), a-Tetramethylmandelsäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Ketonsäure $(CH_3)_4.C_6H.CO.CO_2H$ mit Natriumamalgam (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3100). — Durchsichtige, glänzende, kurze Prismen. Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Na.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krusten. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln. — $Ba.A_2 + 3H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

8. ***1,2,5,6-Tetramethylphenäthylolsäure(3), o-Tetramethylmandelsäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Ketonsäure $(CH_3)_4.C_6H.CO.CO_2H$ mit Natriumamalgam (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3102). — Kleine Warzen. Schmelzp: 146°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten, leicht löslich in Wasser.

9. ***Säure*** $C_{10}H_{14}O:CH.CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril. Man erhitzt 2 Thle. des Nitrils (oder auch Oxymethylencampherhydrocyanid) mit 3 Thln. Eisessig und 2 Thln. rauch. HCl 2 Stunden lang auf 120° (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 389). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 100—102°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Methylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_{12}H_{15}O_3.CH_3$. Schmelzp.: 62—63° (B., Cl., S.).

Nitril (Oxymethylencamphercyanid) $C_{12}H_{15}NO = C_{10}H_{14}O:CH.CN$. *B.* Aus Oxymethylencampherchlorid $C_{10}H_{14}O:CHCl$ und KCN (B., Cl., S., *A.* 281, 389). Man kocht Oxymethylencampherhydrocyanid mit Essigsäureanhydrid (B., Cl., S.). — Krystallinisch. Schmelzp.: 46—47°; Siedep.: 279—282° (i. D.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

7. Phen-l²-Aethylol(l₁²)-Pentylsäure, δ-Oxy-γ-Benzylcapronsäure

$CH_3.CH(OH).CH(CH_2.C_6H_5)CH_2.CH_2.CO_2H$. Man kocht α-Benzylacetylglutarsäureester (dargestellt aus Natriumbenzylacetessigester und β-Jodpropionsäureester) einige Stunden lang mit verd. HCl und behandelt das gebildete Spaltungsprodukt mit Natriumamalgam (FITTIG, CHRIST, *A.* 268, 27). — Sehr unbeständig. Geht, beim Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser, völlig in das Anhydrid über. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorph.

Anhydrid $C_{13}H_{16}O_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 54—56°; Siedep.: 216—218° bei 15 mm (FITTIG, CHRIST). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Ligroïn.

8. Säuren $C_{15}H_{22}O_3$.

1. ***α-Isoamyl-γ-Phenyl-γ-Oxybuttersäure.***

Anhydrid $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH.CH_2.CH(C_5H_{11}).CO$ (O-Brücke). *B.* Bei der Destillation von α-Isoamyl-β-Oxy-β-Phenyläthylmalonsäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C(C_5H_{11})(CO_2H)_2$ (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1504). — Oel. Siedet gegen 240° bei 30 mm.

2. ***Alantolsäure (Alantsäure)*** $OH.C_{14}H_{20}.CO_2H$. Durch Erwärmen des Anhydrids (s. u.) mit verdünnter Kalilauge (KALLEN, *B.* 9, 155). Man fällt das Kalisalz durch HCl bei 0° (BREDT, POSTH, *B.* 285, 358). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 94°, dabei in Anhydrid übergehend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht, schon beim Erwärmen mit säurehaltigem Wasser, völlig in das Anhydrid über. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung in absol. Alkohol entsteht Alantolaktondihydrochlorid (s. S. 1955).

Salze: BREDT, POSTH, *A.* 285, 359. — $Ca(C_{15}H_{21}O_3)_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Niederschlag; Kryställchen (aus heifsem Wasser). — $Ag.\bar{A}$. Wird, durch Fällen bei 55°, als krystallinischer Niederschlag erhalten. Leicht löslich in Aether.

Methylester $C_{16}H_{24}O_3 = C_{15}H_{21}O_3.CH_3$. Schmelzp.: 83° (BR., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Zerfällt bei 170° in Holzgeist und das Anhydrid.

Aethylester $C_{17}H_{26}O_3 = C_{15}H_{21}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 79—80° (BR., P.).

Anhydrid, Alantolakton (Helenin) $C_{15}H_{20}O_2$. *V.* In der Wurzel von Inula Helenium (GERHARDT, *A.* 34, 192; 52, 389; KALLEN, *B.* 6, 1507). — *D.* Man destillirt die Wurzel im Dampfstrom und fraktionnirt das abgedresste Destillat im Vakuum (GILDEMEISTER, *A.* 285, 356; BREDT, POSTH, *A.* 285, 357). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 76°; Siedep.: 192° bei 10 mm. Kaum löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Absorbirt, in ätherischer Lösung, 1 Mol. HCl und in absol.-alkoholischer Lösung 2 Mol. HBr. Bei der Destillation mit (gleichviel) P_2O_5 entstehen $C_{12}H_{16}$ und $C_{13}H_{16}$. Bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen Naphtalin,

Propylen und die Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 93—94° bei 10 mm) und $C_{12}H_{18}$ (Siedep.: 122° bei 10 mm). Wird von Natriumamalgam in Dihydroalantolsäure übergeführt.

Amid $C_{15}H_{21}O_2.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung des Anhydrids in Alkohol (KALLEN, *B.* 9, 155). Aus dem Aethylester und NH_3 (BREDT, POSTH, *A.* 285, 363). — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 194—197° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $2C_{15}H_{23}NO_2.HCl$. Warzen; sehr leicht löslich in Alkohol. Schmilzt gegen 150° unter Zersetzung. — $(2C_{14}H_{23}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{17}H_{25}NO_3 = C_{15}H_{22}NO_2.C_2H_3O$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100°, von 1 Thl. des Amids mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (BREDT, POSTH, *A.* 285, 364). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 179°, unter Zersetzung. Zerfällt bei 200° in NH_3 und das Anhydrid.

Dihydroalantolsäure $C_{15}H_{24}O_3 = OH.C_{14}H_{22}.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (BREDT, POSTH, *A.* 285, 374). Man kocht das Anhydrid mit Barytwasser. — $Ba(C_{15}H_{23}O_3)_2$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid, Dihydroalantolakton $C_{15}H_{22}O_2$. *B.* Beim Behandeln des, in Wasser vertheilten, Anhydrids der Alantolsäure oder der Alantolaktonhydrochloride mit Natriumamalgam und darauf folgendes Erhitzen der alkalischen Lösung mit überschüssiger HCl (BR., P.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°; Siedep.: 195° bei 13 mm. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Absorbirt, in alkoholischer (aber nicht in ätherischer) Lösung, 1 Mol. HCl.

Amid $C_{15}H_{25}NO_2 = OH.C_{14}H_{22}.CO.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen des Anhydrids $C_{15}H_{22}O_2$ mit alkohol. NH_3 (BR., P., *A.* 285, 375). — Kryställchen. Verliert bei 186° NH_3.

Alantolaktonhydrochlorid $C_{15}H_{21}ClO_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregase in eine ätherische Lösung des Anhydrids (BREDT, POSTH, *A.* 285, 366). Bei 3stündigem Kochen von Alantolaktondihydrochlorid mit absol. Alkohol (BR., P.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Zerfällt bei 160° in HCl und das Anhydrid $C_{15}H_{20}O_2$. Mit Natriumamalgam (und Wasser) entsteht Dihydroalantolsäure.

Alantolaktonhydrobromid $C_{15}H_{21}BrO_2$. *B.* Wie das Hydrochlorid (B., P., *A.* 285, 367). — Schmelzp.: 106°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetrahydroalantolsäure $C_{15}H_{26}O_3 = OH.C_{14}H_{24}.CO_2H$.

Dihydroalantolaktonhydrochlorid $C_{15}H_{23}ClO_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Dihydroalantolakton und absol. Alkohol (BREDT, POSTH, *A.* 285, 375). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 120° unter Zersetzung. Zerfällt, bei Kochen mit verd. Kalilauge, in HCl und Dihydroalantolsäure.

Alantolaktondihydrochlorid $C_{15}H_{22}Cl_2O_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung des Anhydrids oder der Säure in absol. Alkohol (BREDT, POSTH, *A.* 285, 369). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 127—128° unter Zersetzung. Verliert, beim Kochen mit Alkohol, 1 Mol. HCl. Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf 160°, oder leichter durch Kochen mit verd. Kalilauge in HCl und das Anhydrid, resp. Alantolsäure.

Alantolaktondihydrobromid $C_{15}H_{22}Br_2O_2$. Schmilzt gegen 117°, unter Zersetzung (BR., P.).

E. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

Analog den Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ der Fettreihe zerfallen auch die Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ in ungesättigte Oxysäuren, Ketonsäuren und Aldehydsäuren.

Die ungesättigten Oxysäuren enthalten doppelt gebundenen Kohlenstoff in der Seitenkette. Die Hydroxylgruppe kann im aromatischen Kerne oder in der Seitenkette enthalten sein. Säuren der ersten Art — ungesättigte Phenolsäuren — entstehen beim Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ mit einem Fettsäurenatriumsalz und dem entsprechenden Fettsäureanhydrid:

$$OH.C_6H_4.CHO + (CH_3.CO)_2O = OH.C_6H_4.CH{:}CH.CO.O.C_2H_3O + H_2O$$
$$= OH.C_6H_4.CH{:}CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Wendet man überschüssiges Anhydrid an, so entsteht natürlich das entsprechende Säurederivat:

$$OH.C_6H_4.CH{:}CH.CO_2H + (C_2H_3O)_2O = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Gehört der angewandte Aldehyd der Orthoreihe an (z. B. Salicylaldehyd), so wird statt (oder neben) der ungesättigten Phenolsäure deren (inneres) Anhydrid (Lakton) gebildet (z. B. Cumarin):

$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\ CH:CH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Solche Anhydride werden auch gebildet: 1. wenn man ein Phenol $C_nH_{2n-6}O$ mit einem Ketonsäureester $C_nH_{2n-2}O_3$ mischt und Vitriol hinzugiebt:

$$C_6H_5.OH + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = OH.C_6H_4.\underset{CH_3}{C}(OH).CH_2.CO_2.C_2H_5$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-\!\!-\!\!-CO\\ C(CH_3):CH\end{matrix}\right. + H_2O + C_2H_6O.$$

2. Beim Erhitzen des Phenols mit Apfelsäure und Vitriolöl (s. Bd. I. S. 741).

Die ungesättigten Alkoholsäuren (mit Hydroxyl in der Seitenkette) entstehen beim Behandeln (der ungesättigten) Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$ mit Blausäure und Salzsäure:

$$C_6H_5.CH:CH.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl.$$

Beide Arten von Oxysäuren sind fest, meist nicht unzersetzt flüchtig. Sie nehmen sehr leicht direkt Wasserstoff (und wahrscheinlich auch Brom) auf und gehen in die Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ über. Die Oxysäuren sind einbasisch — zweiatomig. Der Wasserstoff in der Hydroxylgruppe kann durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Dergleichen Derivate sind namentlich bei den ungesättigten Phenolsäuren, die überhaupt viel beständiger als die Alkoholsäuren sind, in grofser Anzahl bekannt.

Beim Schmelzen mit Kali wird das Molekül der Oxysäuren an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung gesprengt:

$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + 2KOH = OH.C_6H_4.CO_2K + CH_3.CO_2K + H_2.$$

Die Ketonsäuren entstehen durch Oxydation der aromatischen Glykole oder der Alkoholsäuren:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) + O_3 = C_6H_5.CO.CO_2H + 2H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + O = C_6H_5.CO.CO_2H + H_2O.$$

Ferner durch Zerlegen der Säurecyanide mit Salzsäure, in der Kälte:

$$C_6H_5.CO.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO.CO_2H + NH_3.$$

Hierbei bleibt die Reaktion aber zum Theil bei der Bildung von Säureamid stehen:

$$C_6H_5.CO.CN + H_2O = C_6H_5.CO.CO.NH_2.$$

Zerlegt man das Säurenitril, in Gegenwart von Alkohol, so entsteht der entsprechende Ester:

$$C_6H_5CO.CN + C_2H_6O + HCl + H_2O = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ werden durch alkoholische Lösungen von rothem Blutlaugensalz, in der Kälte, zu α-Ketonsäuren oxydirt. $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H + H_2O$.

Auch durch Einführen von aromatischen Alkoholradikalen $C_nH_{2n}O_5$ in Acetessigester oder dessen Homologe entstehen Ketonsäuren:

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = NaCl + CH_3.CO.CH(C_6H_5.CH_2).CO_2.C_2H_5.$$

Endlich erhält man auch Ketonsäureester durch Erhitzen von aromatischen Quecksilberverbindungen mit Oxalsäureesterchloriden:

$$ClCO.CO_2.C_2H_5 + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.HgCl.$$

Die Ketonsäuren sind durchaus einbasisch. Sie nehmen Wasserstoff auf und gehen in Alkoholsäuren über, aber sie verbinden sich nicht direkt mit Brom. Die Derivate des Acetessigesters mit aromatischen Alkylen, und ebenso die Benzoylessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$ verhalten sich ganz ebenso wie die Alkylderivate des Acetessigesters und seiner Homologen in der Fettreihe.

o-Ketonsäuren von der Formel $CO_2H.C_6H_4.CO.CH$ wandeln sich, beim Stehen mit Vitriolöl, in Anhydride $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:C=\\ CO>O\end{matrix}\right.$ um (Roser, *B.* 17, 2621).

I. Säuren $C_8H_6O_3$.

1. *Phenäthylonsäure, Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure)* C_6H_5.CO.CO_2H. *B.* Durch Stehenlassen von Benzoylcyanid mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) in der Kälte (CLAISEN, *B.* 10, 430, 845; HÜBNER, BUCHKA, *B.* 10, 479). Daneben entstehen, wenn man auf 140°, im Rohr, erhitzt, α- und γ-Benzoylameisensäureamid, Benzoësäure, Benzaldehyd und ein Körper $C_{16}H_{12}N_2O_3$, der beständig ist und sich in Alkalien mit dunkelgelber Farbe löst (BUCHKA, *B.* 20, 397). Bei der Oxydation von Styrolenalkohol C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) oder von Mandelsäure mit Salpetersäure (ZINCKE, HUNÄUS, *B.* 10, 1488). Bei der Oxydation von Pulvinsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (SPIEGEL, *B.* 14, 1689). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von 35 Thln. Quecksilberphenyl mit 27 Thln. Oxalsäureäthylesterchlorid auf 150—160° (CLAISEN, MORLEY, *B.* 11, 1598). Der Isoamylester scheint gebildet zu werden beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Oxalisoamylesterchlorid mit $AlCl_3$ (ROSER, *B.* 14, 940). Entsteht, neben Acetophenon, bei anhaltendem Kochen des Nitrils der Säure $C_{16}H_{16}O_4$ mit koncentrirter Kalilauge (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 391). Man tröpfelt 32 g $KMnO_4$ und 12 g KOH, gelöst in 1 l H_2O, unter Eiskühlung, auf 12 g, in Wasser vertheiltes Acetophenon (GLÜCKSMANN, *M.* 11, 248) (*D.:* beigemengte Benzoësäure wird durch CS_2 entfernt). Das o-Toluid C_6H_5.CO.CO.NH.C_7H_7 entsteht durch Erwärmen von o-Tolylisocyanid CH_3.C_6H_4.NC mit Benzoylchlorid und Zerlegen des gebildeten Produktes durch Wasser (NEF, *A.* 270, 318). Ebenso entsteht das Methylamid mit Methylisocyanid und Benzoylchlorid u. s. w. (NEF, *A.* 280, 292). — Wird aus den Salzen ölig gefällt und erstarrt im Exsiccator krystallinisch. Schmelzpunkt: 65—66°. Elektrisches Leitungsvermögen: BADER, *Ph. Ch.* 6, 313). In Wasser ungemein löslich; wird der wässerigen Lösung durch Aether entzogen. Unlöslich in CS_2. Zersetzt sich, bei der Destillation, gröfstentheils in Benzoësäure und CO, theilweise auch in Bittermandelöl und CO_2 (CLAISEN, *B.* 10, 1666). Wird von Natriumamalgam in Mandelsäure übergeführt; geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,67) und amorphem Phosphor auf 160° glatt in α-Toluylsäure über. Zersetzt sich nicht bei anhaltendem Kochen mit Wasser. Wird, bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl, in CO und Benzoësäure zerlegt. Wird von kochender verdünnter Salpetersäure nur langsam zu Benzoësäure oxydirt. Auch bei der Destillation des Silbersalzes entsteht Benzoësäure. Das trockene Silbersalz wird von Brom in CO_2, AgBr und Benzoësäure gespalten (CLAISEN, *B.* 12, 631). Aus dem Aethylester und N_2H_4 entstehen phenylhydrazinmethylencarbonsaures Hydrazin N_2H_4.$C_8H_8N_2O_2$ und Diphenylazimethylendicarbonsäurediäthylester. Liefert mit Hydroxylamin Isonitrosophenylessigsäure. Scheidet, aus einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, die sehr schwer lösliche Phenylhydrazinbenzoylameisensäure ab (Nachweis von Benzoylameisensäure). Fügt man zu einer Lösung von Benzoylameisensäure in thiophenhaltigem Benzol koncentrirte Schwefelsäure, so nimmt das Gemisch bald eine tiefrothe, später intensiv blauviolette Farbe an. Auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit intensiv carmoisinrother Farbe in die Benzolschicht über (charakteristische Reaktion) (CLAISEN, *B.* 12, 1505). Liefert mit Thiophenol zwei Additionsprodukte (s. u.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ entsteht Tetramethyldiaminotriphenylmethan. Beim Erwärmen mit Phenol und Vitriolöl wird Benzaurin gebildet.

Salze: CLAISEN, *B.* 12, 627. — NH_4.$C_8H_5O_3$. Breite Blätter. — Na.$\bar{A}$ (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Prismen. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Dünne, quadratische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O. Flache Prismen. — Sr.$\bar{A}_2$ + H_2O. — Ba.$\bar{A}_2$. Flache Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem. Unlöslich in Alkohol. — Zn.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Kleine Prismen; in Wasser leicht löslich. — Pb.$\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Hält 1H_2O (HÜBNER, BUCHKA). — Cu.$\bar{A}_2$. Kleine grüne Tafeln, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 160—170°. — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich reichlich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in flachen Prismen.

Die Ester der Benzoylameisensäure werden durch Sättigen der Lösung dieser Säure in Alkoholen mit Salzsäuregas erhalten. Sie verbinden sich mit Natriumdisulfit zu krystallisirten Verbindungen, die von Salzsäure leicht zerlegt werden. PCl_5 erzeugt Ester der Phenyldichloressigsäure (CLAISEN, *B.* 12, 629). C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + $POCl_3$.

Methylester $C_9H_8O_3$ = $C_8H_5O_3$.CH_3. Siedep.: 246—248° (CLAISEN).

Aethylester $C_{10}H_{10}O_3$ = $C_8H_5O_3$.C_2H_5. Siedep.: 256—257° (CL.). Spec. Gew. = 1,1210 bei 17,5°. Siedep.: 151—154° bei 30—40 mm (CLAISEN, MORLEY). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142.

Normalpropylester $C_{11}H_{12}O_3$ = $C_8H_5O_3$.C_3H_7. Siedep.: 174° bei 60 mm (CLAISEN).

Isobutylester $C_{12}H_{14}O_3$ = $C_8H_5O_3$.C_4H_9. Siedep.: 170—174° bei 38 mm (CL.).

Isoamylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_8H_5O_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 179—182° bei 40 mm (CL.).

Amid $C_8H_7NO_2 = C_6H_5.CO.CO.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Benzoylameisensäure, beim Behandeln von Benzoylcyanid mit starker Salzsäure (CLAISEN, *B.* 10, 1663).

α-Amid. *D.* Man löst Benzoylcyanid in kalter (bei 0° gesättigter) Salzsäure und fällt die Lösung mit Wasser (CLAISEN, *B.* 12, 633). — Blättchen oder flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Wasser. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in NH_3 und Benzoylameisensäure.

β-Amidhydrat $C_8H_7NO_2 + H_2O$. *B.* Das *α*-Amid wird aus der Lösung in kaltem, stark verdünntem Alkali durch CO_2 als Hydrat gefällt (CL., *B.* 12, 633). — Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 64—65°. Fast unlöslich in Aether und in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 50—60°. Geht, beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder aus kaltem, absolutem Alkohol, in das wasserfreie *α*-Amid über.

$$\gamma\text{-Amid } (C_8H_7O_2N)_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.C.CO.NH_2 \\ \wedge \\ O\ O \\ \vee \\ C_6H_5.C.CO.NH_2 \end{array}$$

(?). *B.* Beim Eintropfen der alkalischen Lösung des *α*-Amids in überschüssige, verdünnte Salzsäure. [Giefst man umgekehrt Salzsäure in die alkalische Lösung bis zur Neutralisation, so wird nur das Hydrat (*β*-Amid) gefällt (CLAISEN, *B.* 12, 635).] Entsteht auch, neben dem *α*-Amid, beim Erhitzen von Benzoylcyanid mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, auf 140° (BUCHKA, *B.* 20, 397). — Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 134—135°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Ziemlich löslich in Alkohol und daraus in kleinen Prismen krystallisirend. Geht, bei längerem Kochen mit Wasser oder bei kurzem Schmelzen, in *α*-Amid über. Wird die Lösung des *γ*-Amids in Alkali mit CO_2 gesättigt, so fällt *β*-Amid aus. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in NH_3 und Benzoylameisensäure.

Methylamid $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.CO.CO.NH.CH_3$. *B.* Man erwärmt 10,2 ccm Methylisocyanid mit 27 g Benzoylchlorid, im Rohr, auf 100° und zerlegt das gebildete Produkt durch Wasser (NEF, *A.* 280, 292). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 74°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Anilid $C_{14}H_{11}NO_2 = C_7H_5O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus *γ*-Benziloxim oder benzoylameisensaurem Anilin, vertheilt in absol. Aether, und PCl_5 (BECKMANN, KÖSTER, *A.* 274, 9). — Lange, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 63°.

o-Toluid $C_{15}H_{13}NO_2 = C_7H_5O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 108° (NEF, *A.* 270, 318).

Nitril $C_6H_5.CO.CN$ s. Benzoylcyanid S. 1156.

Phenylhydrazimethylencarbonsäure $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_5.C(CO_2H)\langle{NH \atop NH}$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht aus Benzoylameisensäureäthylester, gelöst in Alkohol, und (1 Mol.) N_2H_4 bei 0° (CURTIUS, LANG, *J. pr.* 44, 566). — $N_2H_4.C_8H_8N_2O_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—120°.

Diphenylazimethylendicarbonsäurediäthylester $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_2H_5.CO_2.C(C_6H_5):N.N:C(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylameisensäureäthylester und (etwas weniger als 1 Mol.) N_2H_4, gelöst im gleichen Gewicht Alkohol, bei 0° (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 567). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Phenylglyoxylsäureoxim, Phenyloximinoessigsäure (**Isonitrosophenylessigsäure**) $C_8H_7NO_3 = C_6H_5.C(N.OH).CO_2H$. a. (*α*-)***anti-Derivat*** ${C_6H_5.C.CO_2H \atop OH.N}$. *B.* Aus Phenylgloxylsäure und NH_3O bei 0° (HANTZSCH, *B.* 24, 42). — Dicke Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 127° unter völliger Zersetzung. Elektr. Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 12. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in $CHCl_3$ und noch weniger in Benzol. Sehr unbeständig; geht, schon bei 12stündigem Stehen mit Wasser, in das *β*-Derivat über; rascher erfolgt diese Umwandlung durch HCl oder H_2SO_4, langsam auch durch Alkalien.

Acetat $C_{10}H_9NO_4 = C_6H_5.C(N.O.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Aus *α*-Phenylglyoxylsäureoxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HANTZSCH, *B.* 24, 43). — Prismen. Schmilzt bei 118—119° unter Zersetzung.

b. *(β-)syn-Derivat* $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ N.OH \end{matrix}$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer, mit alkalischer Hydroxylaminlösung versetzten, Lösung von phenylglyoxylsaurem Natrium (AD. MÜLLER, *B.* 16, 1619; HANTZSCH, *B.* 24, 43). Man säuert mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den abgepressten Rückstand aus Aether um. S. d. Nitril. — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 145°. Elektr. Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 12. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht langsam, rasch beim Kochen mit $NH_3O.HCl$, Benzonitril. Wird von Sn + HCl zu Phenylaminoessigsäure reducirt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Seideglänzende Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_9H_9NO_3 = C_7H_6NO.CO_2.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (MÜLLER, *B.* 16, 2987). — Seideglänzende Nädelchen (aus kochendem Wasser). Schmelzpunkt: 138—139°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

Dimethylderivat $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.C(N.OCH_3).CO_2.CH_3$. *D.* Aus dem Monomethylester, Natriumäthylat und CH_3J (MÜLLER). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 55—56°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_8H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Benzoylameisensäureester mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (GABRIEL. *B.* 16, 519). — Glasglänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 112—113°. Mäfsig löslich in siedendem Wasser, leicht in $CHCl_3$, Aether, Eisessig, heifsem Alkohol und Benzol, schwieriger in CS_2 und Ligroïn.

Acetat $C_{10}H_9NO_4 = C_6H_5.C(NO.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 1 Thl. β-Phenylglyoxylsäureoxim mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* 24, 45). Wendet man Acetylchlorid an, so entsteht das α Acetylderivat. — Tafeln. Schmilzt bei 124—125° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Wird durch Soda, schon in der Kälte, völlig in CO_2, Essigsäure und Benzonitril zerlegt. Kalte, verd. HCl regenerirt β-Phenylglyoxylsäureoxim.

Benzoylameisensäureanilidoxim $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).CO.NH.C_6H_5$. Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206° (BECKMANN, KÖSTER, *A.* 274, 10). Liefert mit PCl_5 Oxanilid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 140° schmelzendes **Acetylderivat.**

Nitril (**Isonitrosobenzylcyanid**) $C_8H_6N_2O = C_6H_5.C(N.OH).CN$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine gekühlte alkoholische Lösung von Benzylcyanid und Natriumäthylat (A. MEYER, *B.* 21, 1314). Man übersättigt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Die alkalische Lösung wird mit HCl angesäuert und mit Aether ausgezogen. Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen eines Gemisches von (10 g) Benzylcyanid und (10 g) Isoamylnitrit mit einer Lösung von (2 g) Natrium in (20 g) absol. Alkohol (FROST, *A.* 250, 163). Beim Kochen von Phenylglyoxim $C_6H_5.C(N.OH)CH:N.OH$ mit Soda oder von Phenylazoxazol mit Natron oder Soda (RUSSANOW, *B.* 24, 3504). Man fällt durch Essigsäure. Aus $1^2,1^2$-Dibromacetophenon mit (2 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (6 Mol.) Natron bei 60° (R.). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Wird von alkoholischem Kali in NH_3 und Phenylglyoxylsäureoxim zerlegt. — $Na.C_8H_5N_2O$. Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $K.C_8H_5N_2O$. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Pb.(C_8H_5N_2O)_2$. Niederschlag. — $Cu(C_8H_5N_2O)_2$. Blaugrüner, pulveriger Niederschlag. — $Ag.C_8H_5N_2O$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Acetat $C_{10}H_8N_2O_2 = C_6H_5.C(:N.O.C_2H_3O).CN$. Blättchen. Schmelzp.: 68° (RUSSANOW). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Phenylmerkaptanbenzoylameisensäure $C_{14}H_{12}SO_3 = C_6H_5.C(OH)(S.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Vermischen gleicher Moleküle Benzoylameisensäure und Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 891). Man wäscht das Produkt mit Benzol. — Krystallpulver. Schmelzp.: 68,5°. Löst sich unzersetzt in kalter Natronlauge. Wird von trockenem Chlorwasserstoff zerlegt in Benzoylameisensäure und Phenylmerkaptolbenzoylameisensäure.

Phenylmerkaptolbenzoylameisensäure $C_{20}H_{16}S_2O_2 = C_6H_5.C(S.C_6H_5)_2.CO_2H$. *B.* Aus Phenylmerkaptanbenzoylameisensäure und trockenem Chlorwasserstoff (BAUMANN, *B.* 18, 891; ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1789). $2\,C_6H_5.C(OH)(S.C_6H_5)_2.CO_2H = C_{20}H_{16}S_2O_2 + C_6H_5.CO.CO_2H$. — Krystallisirt (aus Benzol), mit $^1/_2$ Mol. Benzol, in klaren Prismen, die

bei 100° das Benzol verlieren, dann bei 143° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Beständig gegen Alkalien und Säuren. — Die Salze sind meist in H_2O unlöslich. — $K.\bar{A}_2 + 1^1/_2 HO$. Krusten. Leicht löslich in H_2O, unlöslich in Kalilauge.

Brombenzoylameisensäure $C_8H_5BrO_3 = C_6H_4Br.CO.CO_2H$. a. ***o-Derivat.*** *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von 8,5 g des Amids mit 15 ccm Wasser und einer Lösung von 2,1 g KOH in 45 ccm Wasser (Russanow, *B.* 25, 3298). — Schmelzp.: 93—103°.

Amid $C_8H_6BrNO_2 = C_6H_4Br.CO.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Nitril und konz. HCl (Russanow). — Flache Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 136—137°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser und in Aether.

Nitril $C_8H_4BrNO = C_6H_4Br.CO.CN$. *B.* Aus 1 Thl. o-Brombenzoylchlorid und 0,8 Thln. getrocknetem Cyansilber bei 100° (Russanow). — Kurze, gelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62—64°.

Oxim $C_8H_6BrNO_3 = C_6H_4Br.C(:N.OH).CO_2H$. Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Schäumen, bei 162—164° (Russanow). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Salicylsäure.

b. ***p-Derivat.*** *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von (3 g) p-Brombenzoylameisensäureureïd mit 30 ccm Natronlauge (von 5%) (Rupe, *B.* 28, 259). — Atlasglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in heifsem Wasser, Alkohol u. s. w.

p-Brombenzoylameisensäureureïd $C_9H_7BrN_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO.CO.C_6H_4Br$. *B.* Man lässt auf 2 g Phenylimidazolon 12 Stunden lang Bromdämpfe einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Wasser (Rupe, *B.* 28, 257). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 186,5°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig und heifsem Wasser. Zerfällt, mit Natriumamalgam bei 40°, in Harnstoff und Mandelsäure.

p-Bromisonitrosobenzylcyanid $C_8H_5BrN_2O = C_6H_4Br.C(N.OH).CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen eines Gemisches von gleichen Mol. 4-Brombenzylcyanid und Isoamylnitrit mit einer Lösung von Natrium in Alkohol (Frost, *A.* 250, 165). — Blättchen. Schmelzp.: 131—132°. — $Na.C_8H_4BrN_2O$. Amorph. — $Cu(C_8H_4BrN_2O)_2$. Amorpher, grüner Niederschlag. — $Ag.C_8H_4BrN_2O$. Amorpher, hellgelber Niederschlag.

Nitrobenzoylameisensäure $C_8H_5NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CO_2H$. a. ***o-Säure.*** *B.* Das Amid dieser Säure entsteht bei längerem Stehen von o-Nitrobenzoylcyanid mit rauchender Salzsäure in der Kälte (Claisen, Shadwell, *B.* 12, 353). Die Lösung des Amids in verdünnter Kalilauge wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwickelung von NH_3 aufhört, dann mit HCl angesäuert und die freie Nitrobenzoylameisensäure mit Aether ausgezogen. — Lange, haarfeine Nadeln. Bleibt oft lange flüssig. Schmelzp.: 49°. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 122—123°. Löst sich in jedem Verhältniss in warmem Wasser (Claisen, *B.* 12, 1945). Geht, beim Behandeln mit Eisenvitriol und Natronlauge, in Isatin $C_8H_5NO_2$ über. Verhält sich gegen Benzol und Schwefelsäure wie Benzoylameisensäure.

Amid $C_8H_6N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2$. Kleine Prismen (Cl., Sh., *B.* 12, 352). Schmelzp.: 199° (Fehrlin, *B.* 23, 1577). Wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser.

Nitril $C_8H_4(NO_2).CO.CN$ — s. S. 1231.

o-Nitrobenzoylameisensäureoxim $C_8H_6N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).C(:N.OH).CO_2H$. Krystalle (V. Meyer, *B.* 26, 1252). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und o-Nitrobenzonitril. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Salicylsäure und beim Kochen mit Soda Salicylsäurenitril.

Aethylester $C_6H_4(NO_2).C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ = Nitrophenylnitrosoessigsäureäthylester S. 1319.

b. ***m-Säure.*** *B.* Durch Erwärmen des entsprechenden Amids mit verdünnter Kalilauge (Claisen, Thompson, *B.* 12, 1945). — Kleine, kurze Prismen. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt. mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure, dieselbe Farbenreaktion wie Benzoylameisensäure. Liefert, mit Eisenvitriol und Natronlauge, Azobenzoylameisensäure. Die Säure und ihre Salze schmecken stark bitter. — $Ba(C_8H_4NO_5)_2 + H_2O$. Warzig gruppirte Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Warzen.

Aethylester $C_{10}H_9NO_5 = C_8H_4NO_5.C_2H_5$. Dickes Oel. Erstarrt langsam im Exsiccator (Cl., Th.).

Amid $C_8H_6N_2O_4 = C_8H_4NO_4.NH_2$. *B.* Entsteht, neben viel m-Nitrobenzoësäure, beim Eintragen eines Gemisches aus gleichen Theilen Benzoylameisensäureamid und KNO_3 in 10 Thl.e auf -10^0 abgekühltes Vitriolöl (THOMPSON, *B.* 14, 1187). — *D.* Durch Stehenlassen von m-Nitrobenzoylcyanid (s. S. 1233) mit höchst koncentrirter Salzsäure (CL., TH.). — Flache, monokline (BODEWIG, *J.* 1881, 796) Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 151—152°. Kaum löslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in Aether, leichter in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und siedendem Wasser. Löst sich in verdünnter Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt.

Nitril $C_8H_4N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CN$ — s. S. 1233.

Aminobenzoylameisensäure $C_8H_7NO_3 = NH_2 . C_6H_4 . CO . CO_2H$. a. ***o-Säure (o-Aminophenylglyoxylsäure, Isatinsäure).*** *B.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzoylameisensäure mit Natronlauge und Eisenvitriol (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 353). Beim Behandeln ihres Anhydrids (Isatin) mit (festen) Alkalien (ERDMANN, *J. pr.* 24, 13; LAURENT, *J. pr.* 24, 435). — Die freie Isatinsäure, durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S und Verdunsten der Lösung im Vakuum bereitet, bildet ein weifses, flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser völlig löst. Sehr unbeständig; die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen sofort Isatin ab (E.). — Das Kaliumsalz, durch Kochen von Isatin mit Kalilauge dargestellt, bildet hellgelbe Krystalle. — $Ba(C_8H_6NO_3)_2$ (bei 150°) wird durch Abdampfen von Isatin mit Barytwasser in schwer löslichen Blättchen erhalten, die in heifsem Wasser nicht löslicher sind als in kaltem (L.). — Ag.Ā. Gelbe Prismen.

Acetylisatinsäure $C_{10}H_9NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von Acetylisatin in verdünnter, kalter Natronlauge und Fällen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (SUIDA, *B.* 11, 586). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Spaltet, beim Kochen mit Salzsäure, Isatin ab. Wird von Natriumamalgam zu Acetylhydrindinsäure reducirt. Alkalien wirken zersetzend ein. — Das Blei- und Silbersalz sind weifse Niederschläge.

Benzoylisatinsäure $C_{15}H_{11}NO_4 = C_7H_5O.NH.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von (1 Thl.) Benzoyltetrahydrochinolin mit (2,5 Thln.) $KMnO_4$ und (50 Thln.) Wasser (SCHOTTEN, *B.* 24, 773). Aus Isatin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHOTTEN). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Wasserverlust, bei 188°. — $Ba(C_{15}H_{10}NO_4)_2 + 3$ oder $4H_2O$. Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Anhydrid der o-Aminobenzoylameisensäure (Isatin, Isatinsäurelaktim) $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C.OH$. *B.* Bei der Oxydation von Indigo durch Salpetersäure oder Chromsäure (ERDMANN, *J. pr.* 24, 11; LAURENT, *J. pr.* 25, 434). Durch Behandeln von Aminooxindol mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Kupferchlorid. $C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2)}_{NH}\rangle CO + O = C_8H_5NO_2 + NH_3$ (BAEYER, *B.* 11, 1228). Beim Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien (BAEYER, *B.* 13, 2259). $C_6H_4(NO_2).C{:}C.CO_2H = C_8H_5NO_2 + CO_2$. Entsteht, neben o-Azobenzoësäure, beim Auflösen von Isatogensäureäthylester $C_9H_4NO_4.C_2H_5$ (S. 1439) in Soda (BAEYER, *B.* 15, 55). Die Lösung der Isatogensäure in H_2SO_4 hält, nach dem Zusatz von Wasser, sehr bald Isatin (BAEYER, *B.* 14, 1742). Bei der Oxydation von Carbostyril mit alkalischer Chamäleonlösung (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1921). Nitroso-γ-Oxycarbostyril zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in Isatin und Hydroxylamin (BAEYER, HOMOLKA, *B.* 16, 2217). Anthroxansäure liefert, beim Erwärmen mit verdünnter NH_3 und Eisenvitriollösung, Isatin, resp. Isatinsäure (SCHILLINGER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2224). $C_8H_5NO_3 + H_2 = C_8H_7NO_3$. — *D.* 500 g sehr fein geriebener Indigo werden in einer geräumigen Schale mit $1^1/_2$ l Wasser zum Kochen erhitzt, das Feuer entfernt und in kurzen Zwischenräumen 320 g Salpetersäure (spec Gew. = 1,35) (wenn der Indigo 45% Indigblau enthielt, 350 g Säure bei einem Indigblaugehalte von 50%) zugesetzt. Man filtrirt heifs und benutzt die Mutterlauge vom ausgeschiedenen Isatin zum Auskochen des Rückstandes (KNOP, *J.* 1865, 580). KNAPE (*J. pr.* [2] 43, 211) lässt, innerhalb 20 Minuten, 85 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) in 100 g besten Indigos, der mit 250 g siedendem Wasser fein zerrieben ist (in einem Kolben), einträufeln, schüttelt jedesmal um, kocht dann noch 2 Minuten lang und giefst 2 l siedenden Wassers hinzu (vgl. FORRER, *B.* 17, 976). Zur Reinigung löst man das Isatin in Kalilauge, fügt Salzsäure hinzu, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, filtrirt dann und fällt durch mehr Salzsäure und Erwärmen alles Isatin aus (HOFMANN, *A.* 53, 11). — Man kocht reine o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien oder Erden (BAEYER). — Gelbrothe, monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1879, 477). Schmelzp.: 200—201° (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.*

15, 2094). Mol.-Verbrennungswärme = 867,4 Cal. (bei konst. Vol.) (D'ALADERN, *Bl.* [3] 9, 880). Wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, sehr leicht in siedendem Alkohol, wenig in Aether. Die alkoholische Lösung ertheilt der Haut einen unangenehmen, haftenden Geruch. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit schwächerer Säure entsteht Nitrosalicylsäure (HOFMANN, *A.* 53, 11). Letztere Säure entsteht auch, wenn salpetrige Säure auf, in Wasser vertheiltes, Isatin einwirkt (HOFMANN, *A.* 115, 280), während mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol, Benzoësäure gebildet wird (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 4). Von CrO_3 + Essigsäure wird Isatin zu Anthranilcarbonsäure $C_8H_5NO_3$ oxydirt; ebenso verhalten sich die Subsitutionsprodukte des Isatins. Beim Schmelzen von Isatin mit Kali tritt Anilin auf. Chlor und Brom wirken substituirend; die erhaltenen Substitutionsprodukte zeigen die vollkommenste Analogie, im Verhalten, mit dem Isatin. Reduktionsmittel wirken lebhaft auf Isatin ein; in kalter, essigsaurer Lösung wird es von Zinkstaub zu **Hydroisatin** $C_8H_7NO_2$ (?) reducirt, das aber sehr unbeständig ist, denn beim Stehen der entfärbten Lösung an der Luft, schneller beim Kochen, tritt wieder Färbung und Bildung von Isatin ein. Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Isatin mit Zinkstaub und etwas Salzsäure wird Dioxindol $C_8H_7NO_2$ gebildet. Wendet man bei dieser Reaktion weniger Wasser an, als zum Lösen alles Isatins erforderlich ist, so entsteht Isatyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (BAEYER, *B.* 12, 1309). Natriumamalgam reducirt zu Dioxindol, in saurer Lösung zu Isatyd; Schwefelammonium oder Zink und Schwefelsäure reduciren zu Isatyd. Mit H_2S entsteht Dithioisatyd. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,4) bildet bei 100° zunächst auch Isatyd; erhitzt man auf 140°, so entstehen Isaton, Isatochlorin und Isatopurpurin (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 629). Schweflige Säure ist ohne Wirkung auf Isatin; mit Alkalidisulfiten verbindet sich Isatin nach Art der Aldehyde. PCl_5 erzeugt Isatinchlorid C_8H_4ClNO. Wird die Lösung von Isatin in viel Vitriolöl mit thiophenhaltigem Benzol geschüttelt, so färbt sich dieselbe blau, durch Bildung von Indophenin (empfindliche Reaktion auf Thiophen und Isatin). Der Wasserstoff in der Iminogruppe des Isatins kann durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Die salzartigen Verbindungen, besonders jene der Alkalien und Erden, sind sehr unbeständig und gehen, beim Erwärmen mit Wasser, sofort in isatinsaure Salze über. Verbindungen des Isatins mit NH_3 s. S. 1608. Mit Hydroxylamin verbindet sich Isatin zu Nitrosooxindol. Von Alkohol und KCN wird Isatin nicht verändert (Unterschied des Isatins von Diketonen) (JOURDAN, *B.* 16, 660). Isatin und Pyrrol s. Pyrrol. — Beim Erwärmen von, selbst stark verdünnten, wässerigen Isatinlösungen mit Phenylhydrazin entsteht ein Niederschlag von Isatinphenylhydrazin (s. Phenylhydrazin) (charakteristisch).

Isatin kondensirt sich, unter Wasseraustritt, mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Basen; der Austritt von Wasser wird durch Vitriolöl (oder auch $ZnCl_2$) bewirkt. So entsteht aus Isatin, Thiophen und H_2SO_4-Indophenin. Mit Benzol verbindet sich Isatin nicht, wohl aber mit Toluol. Hierbei treten 2 Mol. Toluol in Wirkung: $C_8H_5NO_2 + 2C_7H_8 = C_{22}H_{19}NO + H_2O$. Das gebildete Toluisatin ist ein Derivat des Pseudoisatins. In gleicher Weise erfolgt die Kondensation des Isatins mit Phenol, Dimethylanilin u. s. w. $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5.OH = C_{20}H_{15}NO_3 + H_2O$ u. s. w. Beim Erhitzen mit Phenylessigsäure auf 210° entsteht Isaphensäure $C_{16}H_{11}NO_3$. Mit Ketonen kondensirt sich Isatin, in Gegenwart von Natron, zu Chinolinderivaten. So entsteht aus Isatin, Aceton (und Natronlauge von 5%) α-Methylcinchoninsäure $C_{10}H_8N.CO_2H$; mit Acetophenon entsteht α-Phenylcinchoninsäure $C_{15}H_{10}N.CO_2H$ u. .s w.

Salze: LAURENT, *J. pr.* 35, 108. — Isatin löst sich in koncentrirter, kalter Kalilauge mit intensiv violettrother Farbe, unter Bildung von Isatinkalium $NH_2.C_6H_4.CO.CO.NH.C_6H_4.CO.CO_2K$ (?). Durch Zusatz von Wasser oder Erwärmen wird die Lösung gelb (Bildung von Isatinsäure). — $(C_8H_4NO_2)_2.Cu(N_2H_6)$. Wird als brauner Niederschlag erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Isatinlösung mit Kupferacetat (LAURENT). — $Ag.C_8H_4NO_2$. *D.* Man vertheilt Isatin in eiskaltem Wasser, giebt etwas weniger als 1 Mol. KOH und dann sofort 1 Mol. $AgNO_3$ hinzu. Der Niederschlag wird schnell abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2093). — Rother Niederschlag. In Gegenwart von überschüssigem Ammoniak entsteht $C_8H_4NO_2.NH_3.Ag$ (L.).

Verbindung mit Thiophenol $C_8H_5NO_2.C_6H_6S$. *B.* Beim Eintragen von Thiophenol in eine heifse, alkoholische Lösung von Isatin (BAUMANN, *B.* 18, 890). — Seideglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Lösen in heifsem Benzol, in seine Bestandtheile.

Vom Isatin leiten sich zwei Reihen isomere Derivate ab. Aether des Isatins von der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle C.OH$, z. B. den Methyläther $C_8H_4NO.OCH_3$, erhält man aus Isatinsilber und CH_3J. Von Alkalien wird derselbe zerlegt in Holzgeist und

Isatin. Die isomeren Alkyl- und Säurederivate leiten sich von einem Pseudoisatin $C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CO$ ab, das aber bis jetzt nicht im freien Zustande bekannt ist. Aus Isatin und Acetylchlorid entsteht Acetylpseudoisatin $C_6H_4\left\langle{CO \atop N(C_2H_3O)}\right\rangle CO$, das von Alkalien zunächst in Acetylisatinsäure $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.CO_2H$ umgewandelt, von Säuren aber in Essigsäure und Isatin gespalten wird. Die Alkylderivate (z. B. $C_6H_4\left\langle{CO \atop N(C_2H_5)}\right\rangle CO$) entstehen durch Oxydation von alkylirten Indolcarbonsäuren. Alkalien wandeln das Aethylpseusoisatin in Aethylisatinsäure um.

Methyläther $C_9H_7NO_2 = C_8H_4NO_2.CH_3$. *D.* Trockenes Isatinsilber bleibt 2 Tage lang mit Methyljodid stehen, dann zieht man das Produkt 3—4 mal mit kleinen Mengen Benzol aus, fällt aus der Lösung, durch ein gleiches Volumen Ligroïn, Beimengungen und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit. Der Rückstand wird in wenig heifsem Benzol gelöst (Baeyer, Oekonomides, *B.* 15, 2093). — Ziemlich grofse, blutrothe, rhombische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol und CS_2, etwas schwieriger in Alkohol, sehr wenig in Ligroïn. Löst sich langsam in verdünnter Kalilauge; aus der Lösung fällen Säuren freies Isatin. Sehr unbeständig; wandelt sich, schon beim Aufbewahren, in Methylisatoïd um. Liefert mit alkoholischem Schwefelammonium, an der Luft, Indigo.

Methylisatoïd $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_8H_4NO_2.CH_3 + C_8H_5NO_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Isatinmethyläther (Baeyer, Oekonomides, *B.* 15, 2094). — Gelbe, warzenförmig gruppirte Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 219° unter Zersetzung. Löst sich in kochender, verdünnter Natronlauge; aus der Lösung fällen Säuren Isatin.

Methylpseudoisatin $C_9H_7NO_2 = C_6H_4\left\langle{N(CH_3) \atop CO}\right\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von Dibrommethyloxindol mit alkoholischer Natronlauge (E. Fischer, Hess, *B.* 17, 564); besser durch 2—3stündiges Kochen von 1 Thl. Dibrommethyloxindol mit 30 Thln. Wasser (Colman, *A.* 248, 116). — Rothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134°. Mit rohem Benzol und H_2SO_4 liefert es ein Indophenin. Wird von Natriumamalgam oder Zinkstaub (+ HCl) zu Methyldioxindol reducirt.

Methylpseudoisatinoxim $C_9H_8N_2O_2 = C_9H_7NO.OH$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, wässerigen Lösung von Methylpseudoisatin mit schwefelsaurem Hydroxylamin (Colman, *A.* 248, 118). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Erweicht bei 170° und schmilzt bei 180—183°.

Methylpseudoisatinphenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_3O = C_9H_7NO.N_2H(C_6H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, wässerigen Lösung von Methylpseudoisatin mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (Colman, *A.* 248, 117). Entsteht auch aus Dibrommethyloxindol, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (Colman). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol.

Aethylpseudoisatinsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Aethylpseudoisatin in Alkalien (Baeyer, *B.* 16, 2194). — Existirt nicht im freien Zustande; beim Ansäuern der Salze scheidet sich sofort Aethylpseudoisatin aus. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_3)_2$. Gelbe, seideglänzende Nadeln.

Aethylpseudoisatin $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle{CO \atop N(C_2H_5)}\right\rangle CO$. *B.* Durch Reduktion und darauf folgende Oxydation von Pseudoisatinoximdiäthyläther (Baeyer, *B.* 16, 2193). $C_6H_4\left\langle{CO \atop N(C_2H_5)}\right\rangle C:N.OC_2H_5 + H_2O + H_2 = C_{10}H_9NO_2 + C_2H_5.OH + NH_3$. Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Aethylindolcarbonsäure $C_{10}H_{10}N.CO_2H$ mit NaClO fällt ein chlorhaltiger Körper nieder, welcher, beim Kochen mit alkoholischem Natron, in Aethylpseudoisatin, resp. Aethylpseudoisatinsäure übergeht (E. Fischer, Hess, *B.* 17, 566). — *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Pseudoisatoximdiäthyläther, unter Abkühlen, mit Zinkstaub bis zur Farblosigkeit, fügt dann viel Wasser hinzu und kocht 5—10 Minuten lang mit Eisenchlorid. Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Soda gewaschen und mit Natronlauge geschüttelt. Die abgegossene Natronlösung säuert man an und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, blutrothe Krystallplatten (aus Aether). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, etwas schwieriger in Aether. Unzersetzt (?) flüchtig, grünlichgelbe Dämpfe bildend. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, dabei äthylisatinsaure Salze bildend. Wird von konc. HCl, selbst bei 150—160°, nur sehr schwer angegriffen. Liefert, mit (rohem) Benzol und H_2SO_4, ein mit blauer Farbe in Aether lösliches Indophenin. Ver-

bindet sich mit Hydroxylamin zu Aethylpseudoisatinoxim und mit Indoxyl zu dem Indogenin $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Aethylpseudoisatin-β-Oxim $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{C(N.OH) \atop N(C_2H_5)}\rangle CO$. *B.* Beim Uebergiefsen von Aethylpseudoisatin mit einer Lösung von (1 Mol.) Hydroxylamin (äquivalente Mengen $NH_3O.HCl$ und Soda) in wässerigem Alkohol (BAEYER, *B.* 16, 2196). — Gelbe, vierseitige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 160—162°. Wird durch Reduktion und darauf folgende Oxydation in Aethylpseudoisatin zurückverwandelt. Mit Schwefelammonium entsteht kein Indigo.

Benzylpseudoisatin $C_{15}H_{11}NO_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von benzylindolcarbonsaurem Natrium in eine Lösung von Natriumhypochlorit (ANTRICK, *A.* 227, 364). Den gebildeten Niederschlag löst man in alkoholischem Natron, erwärmt gelinde, verdünnt dann mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und fällt den Rückstand mit HCl. Der Niederschlag wird in Aether gelöst. — Rothe, lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylpseudoisatin $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop N(C_2H_3O)}\rangle CO$. *D.* Durch Kochen von 1 Thl. Isatin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 11, 585). — Gelbe, prismatische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser, und noch leichter mit Salzsäure, in Isatin und Essigsäure gespalten. Löslich in kalter Natronlauge unter Bildung von Acetylisatinsäure; beim Erwärmen entsteht Isatinsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Essigsäure und CrO_3, Acetylanthranilsäure.

Carbanilidoisatin $C_{15}H_{10}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_8H_4NO$. *B.* Bei 2—3 stündigem Erhitzen von Isatin mit etwas mehr als 1 Mol. Phenylcarbonimid und etwas Benzol auf 130° (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 283). Man wäscht das Produkt mit kaltem Benzol und krystallisirt es aus heifsem Benzol um. — Kleine, kanariengelbe Nadeln. Schmilzt bei 180—185°, dabei in Isatin und Phenylcarbonimid zerfallend. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Carbanilidoisatinsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, schon in der Kälte, das Amid dieser Säure; ebenso entsteht mit Aethylamin das äthylirte Amid.

Carbanilidoisatinsäure $C_{15}H_{12}N_2O_4$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Carbanilidoisatin mit verdünnter, wässeriger Kalilauge (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 285). Man fällt die Lösung mit HCl. — Krystalle. Schmilzt bei 170—180°, dabei in Wasser und Carbanilidoisatin zerfallend. Wenig löslich in Wasser. Löst sich schwer und erst nach längerem Kochen in Alkohol, dabei die bei 175° schmelzende und in Nädelchen krystallisirende Verbindung $C_{16}H_{16}N_2O_2$ liefernd. $C_{15}H_{12}N_2O_4 + C_2H_5.OH = C_{16}H_{16}N_2O_2 + CO_2 + H_2O$. Ebenso entsteht mit Holzgeist, im Rohr bei 100°, der bei 197° schmelzende Körper $C_{15}H_{14}N_2O_2$.

Amid $C_{15}H_{13}N_3O_3 = C_{15}H_{11}N_2O_3.NH_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Carbanilidoisatin mit alkoholischem Ammoniak (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 288). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 229° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Alkohol; löst sich in verdünnter Natronlauge. Beim Einleiten von salpetriger Säure in das, mit Eisessig angerührte, Amid entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_2$ (= $C_{15}H_{13}N_3O_3 + NO_2H - CO_2 - N_2 - H_2O$).

Aethylamid $C_{17}H_{17}N_3O_3 = C_{15}H_{11}N_2O_3.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Carbanilidoisatin und einer alkoholischen Aethylaminlösung (von 33%) (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 290). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Löslich in Alkalien.

Hydroxylaminderivat $C_{15}H_{13}N_3O_4$. *B.* Aus Carbanilidoisatin und salzsaurem Hydroxylamin (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 291). — Undeutliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°.

Phenylhydrazinderivat $C_{21}H_{18}N_4O_3 = C_{15}H_{11}N_2O_3.N_2H_2(C_6H_5)$. *B.* Bei ½ stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Cabanilidoisatin mit Phenylhydrazin (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 291). — Schmelzp.: 193°.

Benzoylpseudoisatin $C_{15}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop N(C_7H_5O)}\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylisatinsäure über ihren Schmelzpunkt oder mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, *B.* 24, 774). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Bräunung, gegen 206°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether. Mit thiophenhaltigem Benzol (+ Vitriolöl) entsteht eine blaue Färbung.

Isataminobenzoësäure $C_{15}H_{10}N_2O_3 = NH\langle{C_6H_4 \atop CO}\rangle C:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Isatin mit m-Aminobenzoësäure und starkem Alkohol (SCHIFF, *A.* 210, 121). $C_8H_5NO_2 + C_7H_7NO_2 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. — Harte, gelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung und Bildung von Phenylimesatin bei 251—253°. Kaum löslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol.

Amid $C_{15}H_{11}N_3O_2 = C_8H_5NO.N.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen eines Gemenges von Isatin und m-Aminobenzamid mit Alkohol (SCHIFF, *A.* 218, 192). — Gelbes Krysallpulver oder orangefarbene Krystalle. Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Weingeist.

Benzylidenderivat $C_{37}H_{26}N_6O_4 = C_6H_5.CH(C_{15}H_{10}N_3O_2)_2$. *B.* Beim Kochen des Amids $C_{15}H_{11}N_3O_2$ mit Benzaldehyd (SCHIFF). — Gelbes Krystallpulver (aus einem Gemenge von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Alkohol). Indifferent.

Isatinschweflige Säure $C_8H_5NO_2.H_2SO_3$. Nicht im freien Zustande bekannt. Die Salze bilden sich beim Kochen von Isatin mit Alkalidisulfiten oder beim Abdampfen einer mit SO_2 gesättigten Lösung von isatinsaurem Kalium. Die Salze werden von Salzsäure, in der Kälte, langsam zersetzt, in der Wärme tritt sofort Spaltung in SO_2 und Isatin ein (LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 2; 28, 337). — $C_8H_5NO_2.(NH_4)HSO_3$. Blassgelbe, rhomboïdale Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem — $C_8H_5NO_2.KHSO_3 + 2H_2O$. Große, blassgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und in siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Reagirt neutral. Giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag von Isatin und Bleisulfit.

Die Verbindungen des Isatins mit den Disulfiten einsäuriger Alkoholbasen [Verbindung mit Isoamylamindisulfit $C_8H_5NO_2.C_5H_{11}(NH_2).H_2SO_3$, mit Anilindisulfit $C_8H_5NO_2.C_6H_5(NH_2).H_2SO_3$] krystallisiren und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Säuren und Alkalien bewirken sofortige Spaltung. Beim Erhitzen entweicht SO_2, und man erhält die Einwirkungsprodukte der Basen auf Isatin (SCHIFF, *A.* 144, 49).

Verbindung von Isatin mit Glycindisulfit: SCHIFF, *A.* 210, 126.

Isatinchlorid $C_8H_4ClNO = C_6H_4\langle{CO \atop N}\rangle CCl$. *D.* Man erwärmt 5 g Isatin mit 6—7 g PCl_5 und 8—10 g Benzol. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und mit Ligroïn gewaschen (BAEYER, *B.* 12, 456). — Braune Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 180°. Leicht löslich in Aether mit blauer Farbe. Zersetzt sich beim Stehen an feuchter Luft. Wird von Kali in Isatin übergeführt (BAEYER, *B.* 11, 1296). Wandelt sich, beim Behandeln mit HJ oder mit Zinkstaub und Essigsäure, in Indigblau um.

Chlorisatinsäure $C_8H_6ClNO_3$. *B.* Durch Erwärmen von Chlorisatin mit Kalilauge. — Höchst unbeständig; zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, schon in der Kälte in Chlorisatin und Wasser (ERDMANN, *J. pr.* 19, 339; 24, 5). — $K.C_8H_5ClNO_3$. Blassgelbe Schuppen oder flache, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in blassgelben Nadeln und mit $3H_2O$ in tiefgoldgelben Blättern. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. In der Lösung des Kalisalzes bewirkt Bleizucker einen gelatinösen, gelben Niederschlag, der nach einigen Minuten krystallinisch und scharlachroth wird. — $Ag.\bar{A}$. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln.

Chlorisatin $C_8H_4ClNO_2$. a. m-Chlorderivat. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Wasser vertheilten, Indigo oder Isatin (ERDMANN, *J. pr.* [2] 19, 337; 24, 5; LAURENT, *A.* 48, 269). — *D.* Man leitet im Sonnenlichte durch, in siedendem Wasser suspendirtes, Isatin Chlor (HOFMANN, *A.* 53, 12). — Orangegelbe, vierseitige Prismen; isomorph mit Isatin. Schmilzt unter Zersetzung bei 243° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 49). Löslich in 1000 Thln. Wasser bei 0°, in mehr als 200 Thln. kochenden Wassers, in 220 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,83) bei 14° (E.). Ertheilt der Haut einen unangenehmen Geruch. Giebt mit Schwefelammonium Chlorisatyd. Beim Einleiten von H_2S in eine Chlorisatinlösung werden Schwefel und ein farbloser Körper (Dichlorperthioisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2S_4$?) gefällt (E.). Liefert, bei der Destillation mit Kali, Chloranilin.

Chlorisatin löst sich in Kalilauge mit tiefrother Farbe, unter Bildung von Chlorisatinkalium. Beim Erwärmen wird die Lösung gelb (Bildung von Chlorisatinsäure). — Mit $AgNO_3$ und etwas NH_3 erhält man ein carminrothes Pulver $Ag.C_8H_3ClNO_2$; bei überschüssigem Ammoniak wird $C_8H_3ClNO_2.NH_3.Ag$ gebildet (L.). — $C_8H_4ClNO_2.KHSO_3$. Strohgelbe, faserige Lamellen (L.).

Oxim $C_8H_5ClN_2O_2 = C_8H_4ClNO:N.OH$. Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 252° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 545). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

b. p-Chlorderivat. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Bz-3-Chlorcarbostyril mit $KMnO_4$ (Einhorn, Lauch, *A.* 243, 346). — Gelbrothe, trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 247—248°.

Dichlorisatinsäure $C_8H_5Cl_2NO_3$. *B.* Durch Auflösen von Dichlorisatin in heifser Kalilauge (Erdmann, *J. pr.* 19, 348; 24, 9). — Gelbes Pulver, ziemlich löslich in Wasser. Zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen mit Wasser auf 60°, in Dichlorisatin und Wasser. — $K.C_8H_4Cl_2NO_3 + H_2O$. Blassgelbe, metallglänzende Nadeln und Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Goldglänzende Nadeln oder schmale Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Wird zunächst als braunrother Niederschlag erhalten, der sich bald in ein carmoisinrothes Krystallpulver umwandelt. — $Ag.\bar{A}$. Kleine, gelbliche Nadeln (aus heifsem Wasser).

Dichlorisatin $C_8H_3Cl_2NO_2$. *D.* Wie bei Chlorisatin (Laurent; Erdmann, *J. pr.* 19, 346; vgl. 22, 270; 24, 7). — Kleine, morgenrothe, glänzende Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 186° (Dorsch, *J. pr.* [2] 33, 51). In Alkohol viel leichter löslich als Monochlorisatin (löslich bei 14° in 30 Thln. Weingeist vom spec. Gew. = 0,83) (E.). Löst sich in kalter Kalilauge mit tiefrother Farbe, die beim Erhitzen blassgelb wird. Liefert, bei der Destillation mit Kali, Dichloranilin. — $C_8H_3Cl_2NO_2.KHSO_3$. Lichtgelbe, kleine Nadeln; wenig löslich in siedendem Wasser (L.).

Bromisatinsäure $C_8H_6BrNO_3$. *B.* Durch Erwärmen von Bromisatin mit Kalilauge (Gericke, *Z.* 1865, 591). — Die freie Säure zerfällt sofort in Bromisatin und Wasser. — $Na.C_8H_5BrNO_3$. Kleine, gelbliche Nadeln. — $K.\bar{A}$. Hellgelbe Warzen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Prismen; krystallisirt auch mit $1H_2O$ (oder $2H_2O$?) in dunkelgelben Tafeln und Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Bräunlicher Niederschlag, der sich in rothe Krystallkörner umwandelt. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, der sich in ein scharlachrothes Krystallpulver umwandelt. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Brauner Niederschlag, der bald blutroth und körnig wird. — $Ag.\bar{A}$. Kleine, hellgelbe, gekrümmte Nadeln (aus heifsem Wasser).

m-Bromisatin $C_8H_4BrNO_2$. *D.* Aus Isatin und Bromwasser (Erdmann, *J. pr.* 19, 358; Hofmann, *A.* 53, 40). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 255° (Baeyer, Oekonomides, *B.* 15, 2095). Gleicht ganz dem Chlorisatin. Wird von Kalilauge, in der Kälte, in Bromisatinsäure übergeführt. Bei der Destillation mit Kali entsteht Bromanilin. Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium, an der Luft, Bromindigo.

Die Aether des Bromisatins werden ebenso dargestellt wie die Aether des Isatins. Sie wandeln sich, obwohl viel langsamer als die Aether des Isatins, in gebromte Isatoïde um.

Methyläther $C_9H_6BrNO_2 = C_8H_3BrNO_2.CH_3$. *D.* Aus Bromisatinsilber und CH_3J, wie bei Isatinmethyläther (Baeyer, Oekonomides, *B.* 15, 2095). — Blutrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 147°. in Lösungsmitteln schwerer löslich als Isatinmethyläther. Sehr unbeständig; wandelt sich leicht in **Methylbromisatoïd** um, das bei 230—231° schmilzt.

Aethyläther $C_{10}H_8BrNO_2 = C_8H_3BrNO_2.C_2H_5$. *D.* Wie der Methyläther (Baeyer, Oekonomides). — Blutrothe, lange, prismatische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107 bis 109°. Geht, beim Behandeln mit Kalilauge, erst in Bromisatin und dann in Bromisatinsäure über.

Aethylbromisatoïd $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_4 = C_8H_3BrNO_2.C_2H_5 + C_8H_4BrNO_2$. *B.* Bei 4wöchentlichem Aufbewahren von Bromisatinäthyläther oder bei 2tägigem Stehen mit Essigsäureanhydrid (B., O.). — Feine Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmilzt bei 244 bis 245° unter Zersetzung. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas leichter in heifsem Alkohol und Aceton. Wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, aber nicht durch Behandeln mit Vitriolöl, in Bromisatin umgewandelt.

Isobutyläther $C_{12}H_{12}BrNO_2 = C_8H_3BrNO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Krystallisirt schlecht (Baeyer, Oekonomides).

Isobutylbromisatoïd $C_{20}H_{16}Br_2O_4 = C_8H_3BrNO_2.C_4H_9 + C_8H_4BrNO_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Bromisatinisobutyläther mit Essigsäureanhydrid (B., O.). — Gleicht dem Aethylbromisatoïd. Schmelzp.: 210°.

Acetylbromisatin $C_{10}H_6BrNO_3 = C_8H_3Br(C_2H_3O)NO_2$. *D.* Durch Kochen von 5 Thln. Bromisatin mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid (Baeyer, Oekonomides, *B.* 15, 2096). — Lange, strohgelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 170—172°. Löst sich in kalter, verdünnter Kalilauge, dabei offenbar in Acetylbromisatinsäure übergehend. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Bromisatin.

Bromisatinchlorid $C_8H_3ClBrNO$. *D.* Durch Erwärmen von Bromisatin mit PCl_5 und Benzol (BAEYER, *B.* 12, 1315). — Rothbraune, glänzende Nädelchen. Leicht löslich, mit rothbrauner Farbe, in heifsem Benzol, Alkohol, Aether Chloroform, sehr schwer in Ligroïn. Geht, beim Behandeln mit HJ, in Bromindigo über.

Dibromisatinsäure $C_8H_5Br_2NO_3$. *B.* Durch Erwärmen von Dibromisatin mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* 19, 360). — Gelbes, in Wasser lösliches Krystallpulver; zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Dibromisatin und Wasser. — $K.C_8H_4Br_2NO_3 + H_2O$. Strohgelbe Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2098).

Aethylester $C_{10}H_9Br_2NO_3 = C_8H_4Br_2NO_3.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalze und C_2H_5J (BAEYER, OEKONOMIDES). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, beim Erhitzen oberhalb 110°, Dibromisatin. Wird von Alkalien und Säuren, in der Wärme, leicht verseift.

Dibromisatin $C_8H_3Br_2NO_2$. *D.* Eine bei 100° gesättigte Lösung von Bromisatin in Eisessig wird mit (2 Mol.) Brom versetzt und dann noch 15—20 Stunden lang erhitzt. Das sich ausscheidende Dibromisatin führt man in dibromisatinsaures Kalium über und zerlegt dieses durch Säuren. Das freie Dibromisatin wird aus Alkohol umkrystallisirt (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2098). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol); isomorph mit Isatin. Schmelzp.: 250°. Löst sich in Kalilauge mit rother Farbe; geht, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Dibromisatinsäure über. Liefert, bei der Destillation mit Kali, Dibromanilin. — Dibromisatinkalium ist blauviolett, in Wasser sehr schwer löslich und sehr beständig. — $Ag.C_8H_2Br_2NO_2$. Braunviolettes Pulver (B., O.). — $C_8H_3Br_2NO_2.KHSO_3$. Gelb; sehr wenig löslich in Wasser (L.).

Aethyläther $C_{10}H_7Br_2NO_2 = C_8H_2Br_2NO_2.C_2H_5$. *D.* Aus Dibromisatinsilber und C_2H_5J (BAEYER, OEKONOMIDES). — Krystallisirt aus Alkohol in alkoholhaltigen, blutrothen, kugeligen Aggregaten, welche durch Verlust von Alkohol schnell matt werden. Schmelzpunkt: 87—89°. In Lösungsmitteln viel leichter löslich als Monobromisatinäthyläther. Liefert, beim Behandeln mit kalter, 5procentiger Kalilauge, Dibromisatin.

Nitroisatin $C_8H_4(NO_2)NO_2$. *D.* Man trägt (1 Mol.) Salpeter in die, im Kältegemisch befindliche, Lösung von 1 Thl. Isatin in 10 Thln. Vitriolöl ein und fällt die Lösung, nach einigen Stunden, mit Eis (BAEYER, *B.* 12, 1312). — Kleine, rosettenartig gruppirte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in Kali mit rothgelber Farbe, die beim Erwärmen nicht heller wird.

Acetyl-pseudo-Nitroisatin $C_{10}H_6N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{NO}_{N(C_2H_3O)}\rangle CO.HCl$. Hellgelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 193—194° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 547). Schwer löslich in kaltem Alkohol u. s. w.

Acetylnitroisatinsäure $C_{10}H_8N_2O_6 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO.CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Acetyl-pseudo-Nitroisatin in kalter verd. Kalilauge (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 546). Man übersättigt mit Essigsäure und extrahirt mit Aether. — Hellgelbe Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Bromnitroisatin $C_8H_3BrN_2O_4 = C_8H_3Br(NO_2)NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Bromisatin mit KNO_3 und H_2SO_4 (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 53). — Orangegelbe Warzen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und $CHCl_3$.

Sulfoisatinsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).CO.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Isatinsulfonsäure $C_8H_5NSO_5$ mit überschüssigem Alkali (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 12). — Die Salze sind hell citronengelb gefärbt. Sie werden nicht durch Essigsäure zerlegt, Mineralsäuren bewirken aber sofortige Umwandlung in Isatinsulfonsäure. — $K_2.C_8H_5NSO_6 + H_2O$. Wachsgelbe Prismen; leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Lange, seideglänzende, citronengelbe Nadeln; leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine, dunkelgelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, blassgelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Isatinsulfonsäure $C_8H_4NO_2.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Indigblausulfonsäure (G. und A. SCHLIEPER, *A.* 120, 1). — *D.* Man trägt in eine kochende Lösung von 18 Thln. Indigokarmin in 18 Thln. Wasser und 1—2 Thln. H_2SO_4 allmählich so lange (1 Thl.) $K_2Cr_2O_7$ ein, als noch Entfärbung erfolgt. Man filtrirt heifs und setzt zum Filtrat KNO_3; es fällt isatinsulfonsaures Kalium aus, das man in heifsem Wasser löst und so lange mit Barytwasser versetzt, bis die Lösung farblos wird. Der überschüssige Baryt wird durch CO_2 entfernt und durch genaues Ausfällen mit H_2SO_4 isatinsulfonsaures

Kalium erhalten. Giebt man aber zur Lösung (1 Mol.) HCl und erwärmt, so scheidet sich isatinsulfonsaures Baryum ab. — Gelbe, seideglänzende, krystallinische Masse. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Aether. Kräftige Säure. Sehr beständig; wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen; Königswasser (oder HCl und $KClO_3$) erzeugt langsam Chloranil. HJ wirkt nicht ein. Mit H_2S entsteht Hydrindindisulfonsäure. Geht, beim Erwärmen mit Alkalien oder Erden, in Sulfoisatinsäure (S. 1607) über. — $NH_4.C_8H_4NSO_5 + H_2O$. Glänzende, hochgelbe Nadeln. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Hochrothe Tafeln; wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl gefällt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine, goldgelbe Nadeln. Löslich in 20 Thln. kaltem Wasser, leichter in heifsem, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch Kaliumsalze fast völlig ausgefällt. Zersetzt sich erst oberhalb 180°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, goldgelbe Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Scharlachrothes Pulver, aus kleinen Blättchen und Schuppen bestehend. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. Charakteristisches Salz. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Honiggelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Ammoniakderivate des Isatins. Leitet man Ammoniakgas durch eine kochende Lösung von Isatin in absolutem Weingeist, so bildet sich Imesatin (LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 457). Die Darstellung dieses Körpers gelang SOMMARUGA und REICHARDT (*B.* 10, 432) nicht. Wendet man wässerigen Alkohol an, so entstehen Isatimid, Imasatin, Isatilim und Amisatin (LAURENT, *J. pr.* 35, 121). Aus Isatin und wässerigem Ammoniak wird Isamsäure gebildet (LAURENT, *J. pr.* 25, 462). Beim Erhitzen von Isatin mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, erhält man Diiminoisatin, Oxydiiminodiaminoisatin und Desoxyiminoisatin (SOMMARUGA, *A.* 190, 371).

a. **Imesatin** $C_8H_6N_2O$. *B.* Man leitet durch, in Alkohol suspendirtes, Isatin Ammoniakgas (LAURENT, *J. pr.* 25, 457). $C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_8H_6N_2O + H_2O$. — Dunkelgelbe, gerade Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Isatin.

Chlorimesatin $C_8H_5ClN_2O$. *D.* Man leitet Ammoniakgas durch eine siedende Lösung von Chlorisatin in absolutem Alkohol (LAURENT). — Gelbe, sechsseitige, prismatische Tafeln. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether; löslich in Kali mit rother Farbe.

Bromimesatin $C_8H_5BrN_2O$. Gelblichbraune, mikroskopische Krystalle (GERICKE, *Z.* 1865, 593).

Isoamylimesatin $C_{13}H_{16}N_2O = C_8H_5(C_5H_{11})N_2O$. *B.* Aus Isoamylamin und Isatin (SCHIFF, *A.* 144, 53). — Gelbes Krystallpulver (aus Aether). Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt sehr leicht in Isoamylamin und Isatin.

Phenylimesatin $C_{14}H_{10}N_2O = C_8H_5(C_6H_5)N_2O$. *B.* Aus Isatin und Anilin (ENGELHARDT, *J.* 1855, 541); beim Erhitzen von Isatinanilindisulfit (SCHIFF).

Durch Behandeln von Isatin mit Chlor- und Bromanilin (Nitranilin verbindet sich nicht mit Isatin) stellte ENGELHARDT **Chlorphenylimesatin** $C_{14}H_9ClN_2O$ und **Bromphenylimesatin** $C_{14}H_9BrN_2O$ dar. Dieselben bildeten — wie auch das Phenylimesatin — gelbe oder rothgelbe Nadeln, die sich leicht in heifsem Weingeist lösten.

Aethylphenylimesatin $C_{24}H_{25}N_3O$. *B.* Durch Erhitzen von Isatin mit Aethylanilin und Alkohol (SCHIFF). $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5.NH(C_2H_5) = C_{24}H_{25}N_3O + H_2O$. — Gelbes Pulver oder Blättchen. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von Säuren, Alkalien oder heifsem Wasser in Isatin und Aethylanilin gespalten.

b. **Imasatin** $C_{16}H_{11}N_3O_3$. *B.* Man erwärmt Isatin gelinde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Weingeist und leitet Ammoniakgas hindurch, bis Alles gelöst ist (LAURENT, *J. pr.* 25, 459; 35, 114; vgl. SOMMARUGA, REICHARDT, *B.* 10, 433). $2C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_{16}H_{11}N_3O_3 + H_2O$. — Gelbe, mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in Kalilauge und wird aus der Lösung durch Säuren oder Salmiak gefällt. Wird von kochender Salzsäure nicht angegriffen.

Dichlorimasatin $C_{16}H_9Cl_2N_3O_3$. *B.* Aus Chlorisatin, Alkohol und NH_3 (LAURENT). — Hellrothes Pulver.

Dibromimasatin $C_{16}H_9Br_2N_3O_3$. *D.* Aus Bromisatin und akoholischem Ammoniak (GERICKE, *Z.* 1865, 593). — Bräunlichgelbe, krystallinische Masse. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol; löst sich etwas in siedendem Wasser unter Entwickelung von NH_3.

Tetrabromimasatin $C_{16}H_7Br_4N_3O_3$. *B.* Aus Dibromisatin, Alkohol und NH_3 (LAURENT). — Rothgelbe, mikroskopische Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether, löslich in Kalilauge.

c. **Isatimid** $C_{24}H_{17}N_5O_4$. *B.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Imasatin erhalten und scheidet sich beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge ab. Durch Auflösen in kochendem, ammoniakhaltigem Weingeist wird es von beigemengtem Isatin befreit (LAURENT, *J. pr.* 35, 122). $3C_8H_5NO_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{17}N_5O_4 + 2H_2O$. — Gelbe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Kali unter Ammoniakentwickelung.

d. **Isatilim** $C_{24}H_{16}N_4O_5$. *B.* Scheidet sich beim Eindampfen, aus dem alkoholischen Filtrat von der Darstellung des Isatimids, ab (LAURENT). — Gelbe, amorphe Flocken. Löslich in Kali.

e. **Amisatin** $C_{48}H_{39}N_{11}O_9$. *B.* Wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Isatilims durch Wasser gefällt (LAURENT). — Mikroskopische Nadeln, unlöslich in Alkohol, löslich in alkoholischem Kali.

f. **Isamsäure** $C_{16}H_{13}N_3O_4$. *B.* Beim Abdampfen von istatinsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 25, 462; 35, 115). $2C_8H_7NO_3 + NH_3 = C_{16}H_{13}N_3O_4 + 2H_2O$. — *D.* Man verdampft die Lösung von isatinsaurem Ammoniak (erhalten durch Vermischen von isatinsaurem Kalium mit Ammoniumsulfat) zum Syrup, kocht denselben mit Alkohol aus und fällt die alkoholische Lösung mit HCl. — Rhomboïdale Lamellen von der Farbe des sublimirten Quecksilberjodids oder rubinrothe, dicke hexagonale Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol. Scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in violetten Krystallen ab, die mit Wasser in Berührung roth werden. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in NH_3 und Isatin. Das Ammoniaksalz geht, beim Erhitzen, in Isamid über. — $Ba(C_{16}H_{12}N_3O_4)_2$. Goldgelbe Schuppen. — Ag.Ā. Niederschlag.

Dichlorisamsäure $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$. *B.* Durch Verdampfen von chlorisatinsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 35, 118). — Rothe, mikroskopische Säulen. In Alkohol und Aether leichter löslich als Isamsäure. Löst sich in Säuren mit violetter Farbe.

Tetrachlorisamsäure $C_{16}H_9Cl_4N_3O_4$. *B.* Durch Kochen von Dichlorisamid mit Alkohol (LAURENT). — $Ag.C_{16}H_8Cl_4N_3O_4$. Gelbe Flocken.

Dibromisamsäure $C_{16}H_{11}Br_2N_3O_4$. *D.* Durch Auflösen von Dibromisamid in Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (GERICKE, *Z.* 1865, 594). — Rothes Pulver, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren mit violetter Farbe. Zersetzt sich, beim Kochen mit Kalilauge, unter Bildung von Bromisatinsäure. — $K.C_{16}H_{10}Br_2N_3O_4$. Kleine, hellgelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle.

g. **Isamid (Amasatin)** $C_{16}H_{14}N_4O_3$. *B.* Bildet sich, neben Isatinsäure, bei der Einwirkung von NH_3 auf Isatin (LAURENT, *J. pr.* 25, 460) und wird am besten dargestellt durch Verdampfen der Lösung von isamsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 35, 117). $C_{16}H_{13}N_3O_4.NH_3 = C_{16}H_{14}N_4O_3 + H_2O$. — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünntem Ammoniak, sehr wenig löslich in Weingeist. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich sehr leicht, mit violetter Farbe, in Salzsäure, dabei in Isamsäure übergehend. Wird von Kalilauge, schon in der Kälte, in NH_3 und Isamsäure gespalten.

Dichlorisamid $C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_3$. *B.* Wird durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von chlorisamsaurem Ammoniak als gelbes Pulver erhalten (LAURENT, *J. pr.* 35, 119).

Tetrachlorisamid $C_{16}H_{10}Cl_4N_4O_3$. *B.* Durch Abdampfen von dichlorisatinsaurem Ammoniak (L.).

Dibromisamid $C_{16}H_{12}Br_2N_4O_3$ (?). *D.* Durch Abdampfen von bromisatinsaurem Ammoniak bis zur Teigkonsistenz (GERICKE). — Orangegelb; fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

h. **Diiminoisatin (Isatindiamid)** $C_{16}H_{12}N_4O_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO.C(NH) \\ \vdots \\ NH.C_6H_4.CO.C(NH) \end{matrix}$ (?) (Isomer mit Imesatin). *B.* Aus Isatin und alkoholischem Ammoniak bei 100°. $2C_8H_5NO_2 + 2NH_3 = C_{16}H_{12}N_4O_2 + 2H_2O$. — *D.* Die Lösung von je 10—12 g Isatin in Alkohol (von 96 bis 98 %) wird mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und dann, in zugeschmolzenen Röhren, 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man erhitzt den Röhreninhalt zum Kochen, filtrirt und hat nun im Filtrate Desoxyiminoisatin, auf dem Filter Diiminoisatin und Oxydiiminodiaminoisatin. Man wäscht das Gemenge mit kaltem, ammoniakhaltigem Alkohol und trennt beide Körper durch Wasser oder Alkohol, in welchem sich Diiminoisatin viel schwerer löst. Man löst dasselbe in sehr verdünnter Schwefelsäure, beseitigt die ersten Anschüsse des Sulfates und zerlegt die späteren durch NH_3 (SOMMA-

RUGA, *A.* 190, 371; vgl. *A.* 194, 86; *B.* 12, 980). — Hellgelbe, verfilzte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in NH_3 und Monaminoisatin. Wird von Natriumamalgam zu Dihydromonaminoisatin reducirt. Das Gemenge von Zinn und Salzsäure wirkt nur sehr wenig ein. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die sehr beständig sind. Das Sulfat bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert (S., *M.* 1, 578). Mit salpetriger Säure entsteht nur etwas Monaminoisatin. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.HCl$. Eigelbes Krystallpulver; fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.HNO_3$. Eigelbe Nadeln. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln, in Wasser leichter löslich als das salzsaure Salz (S., *A.* 194, 87). — $C_{16}H_{12}N_4O_2.H_2CrO_4$. Orangerothes Krystallpulver (S., *A.* 194, 88).

Monaminoisatin $C_{16}H_{11}N_3O_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diiminoisatin mit verdünnter Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (SOMMARUGA, *M.* 1, 579). $C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O = C_{16}H_{11}N_3O_3 + NH_3$. — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 250—252°. Kaum löslich in Wasser, leicht in starkem Alkohol und Alkalien. Wird von Natriumamalgam in Dihydromonaminoisatin übergeführt. Verbindet sich mit Basen. — $NH_4.C_{16}H_{10}N_3O_3$. Silberglänzende Schüppchen. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Silberglänzende Nadeln oder Blättchen.

Dihydromonaminoisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$. *B.* Durch Behandeln von Diiminoisatin oder Monaminoisatin mit Natriumamalgam (SOMMARUGA, *A.* 194, 88). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Kaum löslich in Wasser und Aether. Wird beim Kochen mit HgO oder mit Eisenchloridlösung zu Monaminoisatin oxydirt (S., *M.* 1, 582). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,27), im Rohr, auf 100°. — $Na.C_{16}H_{12}N_3O_3$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $K.\bar{A}$. Breite, silberglänzende Nadeln.

i. **Oxydiiminodiaminoisatin** $C_{16}H_{14}N_6O_3$. *B.* Aus Isatin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (SOMMARUGA, *A.* 190, 377). $8C_8H_5NO_2 + 7NH_3 = C_{16}H_{14}N_6O_3 + 3C_{16}H_{11}N_3O_2$ (Desoxyiminoisatin) $+ 7H_2O$. — Lange Nadeln. Bräunt sich bei 260° und schmilzt bei 295—300°. Löslich in Wasser und sehr leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Alkalien, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch NH_3 nicht gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Natriumamalgam, in NH_3 und Diaminohydrindinsäure. — Die Verbindungen mit Säuren krystallisiren; ihre Lösungen zeigen eine intensive blaurothe Fluorescenz (S., *A.* 194, 92). — $C_{16}H_{14}N_6O_3.HNO_3$. Krystallkörner; reichlich löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $C_{16}H_{14}N_6O_3.H_2SO_4$. Gerade Prismen. In kaltem Wasser weniger löslich als das Nitrat.

Diaminohydrindinsäure $C_{16}H_{16}N_4O_3$. *B.* Man kocht Oxydiiminodiaminoisatin mit Wasser und 3procentigem Natriumamalgam, solange noch NH_3 entweicht, fällt dann mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (SOMMARUGA, *A.* 194, 95). $C_{16}H_{14}N_6O_3 + 10H = C_{16}H_{16}N_4O_2 + H_2O + 2NH_3$. — Krystallkörner. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 215—217°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Wird von Chromsäuregemisch oxydirt zu

Diiminohydrindincarbonsäure $C_{16}H_{12}N_4O_4$. Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Bleibt bei 300° unverändert. Liefert, beim Erhitzen mit Alkalien, CO_2.

t. **Desoxyiminoisatin** $C_{16}H_{11}N_3O_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO.C \\ \vdots \\ NH.C_6H_4.CO.C \end{matrix} \!\!>\! NH$ (?). *B.* Siehe Diiminoisatin (SOMMARUGA, *A.* 190, 378). — *D.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diiminoisatins (S. 1609) wird auf die Hälfte abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in kalter, verdünnter Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl gereinigt. — Amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 209—210°. Leicht löslich in Alkohol, heifsem Wasser und in Alkalien. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wandelt sich, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erwärmen mit Wasser und etwas Kalilauge auf 100°, im Rohr, um in

Oxyaminohydroisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$ (isomer mit Dihydromonaminoisatin). Hellgelbgraues, amorphes Pulver (SOMMARUGA, *A.* 194, 99). Zersetzt sich bei 187—190°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Hydrazisatin $C_8H_7N_3O = C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} C \!\!<\!\! \begin{matrix} NH \\ \vdots \\ NH \end{matrix} \\ N:C.OH \end{matrix}$ (?). *B.* Man kocht 1 Stunde lang 20 g Isatin mit 200 g absol. Alkohol und 7 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 188). — Blassgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 219° unter Zersetzung. Sehr

schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol; löslich in Säuren und Alkalien. Wird, durch Kochen mit Säuren, in Isatin und N_2H_4 zerlegt. Zerfällt, beim Destilliren im Vakuum, in Oxindol, Stickstoff und etwas NH_3. Wird von HgO zu Azoisatin oxydirt.

Azoisatin $C_8H_5N_3O = C_6H_4\langle{}^{CN_2}_{N}\rangle C.OH$ oder $C_{16}H_{10}N_6O_2$ $= C_6H_4\langle{}^{C:N.N==N.N=C}_{N:C(OH)OH.C\quad N}\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Man kocht (10 g) Hydrazisatin mehrere Tage lang mit (500 g) Benzol und (20 g) HgO und zersetzt das entstandene Quecksilbersalz durch H_2S (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 551). — Kleine, dunkelrothe Prismen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 161°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwerer in Aether und noch schwerer in absol. Alkohol. — $Hg.C_{16}H_8N_6O_2$. Rothes Krystallpulver. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Isatinbenzoylhydrazin $C_{15}H_{11}N_3O_2 = C_6H_4\langle{}^{C:N.NH.CO.C_6H_5}_{N\quad C.OH}\rangle$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Isatin mit (1 Mol.) Benzhydrazin (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 307). — Glänzende, goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp. 279°. Unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$.

Isatoxim (**Nitrosooxindol**) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(N.OH)}_{N}\rangle C.OH$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine einprocentige, wässerige Oxindollösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 34). Beim Kochen von Diazonitrosooxindolchlorid (S. 1321) mit Alkohol und HCl (GABRIEL, R. MEYER, *B.* 14, 2332). Aus Isatin und Hydroxylamin (GABRIEL, *B.* 16, 518; BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1706). — Sehr feine, lange, goldgelbe Nadeln. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unzersetzt löslich in Kalilauge mit dunkelrothbrauner Farbe; wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt. — Im Isatoxim können bis zu zwei Atomen Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden. Behandelt man diese beiden Arten von Aethern mit Zinkstaub und Eisessig und dann mit Eisenchlorid, so regeneriren sie leicht Isatin. — $Ag.C_8H_5N_2O_2$. Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Isatoxim und $AgNO_3$ mit verdünntem NH_3 als orangefarbener, flockiger Niederschlag erhalten, der zu einem ziegelrothen Pulver austrocknet.

Isomer mit Pseudoisatinoxim s. S. 1614.

Aethyläther (**Isatoäthyloxim**) $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(N.OC_2H_5)}_{N}\rangle C.OH$. *D.* Man übergiefst Isatoximsilber mit Aethyljodid, zieht das Produkt mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Der Rückstand wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit CO_2 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1707). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Unlöslich in kalter Sodalösung, ziemlich leicht löslich in heifser. Löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

Diäthyläther (**Aethylisatoäthyloxim**) $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(N.OC_2H_5)}_{N}\rangle C.OC_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz des Monäthyläthers (dargestellt durch Versetzen der alkoholischen Lösung desselben mit $AgNO_3$ und NH_3) und Aethyljodid, in Gegenwart von trocknem Aether, in der Kälte (BAEYER, COMSTOCK). — Krystalle, die sich bald in eine gelbrothe, schmierige Masse umwandeln. Wird von kalter Natronlauge langsam angegriffen, von kochender Lauge aber sofort in den Monäthyläther übergeführt. Ebenso wirkt Oxalsäurelösung beim Kochen.

Bromisatoxim $C_8H_5BrN_2O_2 = C_6H_3Br\langle{}^{C(N.OH)}_{N}\rangle C.OH$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Isatoxim mit Bromwasser, in der Kälte (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 35). — Krystallbüschel. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Dibromisatoxim $C_8H_4Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2.C_2H_2N_2O_2$. *B.* Aus Dibromisatin und Hydroxylaminlösung (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1708). — Dicke, hellgelbe, zugespitzte Nadeln (aus Eisessig). Verkohlt bei 255°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird aus der Lösung in Kalilauge durch CO_2 gefällt.

Aethyläther $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2\langle{}^{C(N.OC_2H_5)}_{N}\rangle C.OH$. *B.* Aus dem Silbersalz des Dibromisatoxims und Aethyljodid (BAEYER, COMSTOCK). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Benzol). Färbt sich bei 240° dunkel und schmilzt bei 252°.

Diäthyläther $C_{12}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2\langle{}^{C(N.OC_2H_5)}_{N}\rangle C.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$ und C_2H_5J (B., C.). — Lange, gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 115—116°. Leichter löslich als der Monoäthyläther. Beständig. Wird durch Reduktion (mit Zinkstaub und Eisessig) und darauf folgende Oxydation (mit Eisenchlorid) in Dibromisatin umgewandelt.

Tibromisatoxim $C_8H_3Br_3N_2O_2 = C_6HBr_3\langle{}^{C(N.OH)}_{N}\rangle C.OH$. *B.* Aus Isatoxim und überschüssigem Brom (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 36). — Schmutzig violette Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol. Beginnt bei 190° in langen, rothen, prismatischen Spiefsen zu sublimiren.

Reduktionsprodukte des Isatins. **Hydroisatin** — s. S. 1602.

Reduktionsprodukte durch HJ: SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 629. a. **Isatochlorin** $C_{32}H_{24}N_4O_5$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Isatin mit (5 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,4) auf 140°, entfärbt den Röhreninhalt mit SO_2 und kocht den Niederschlag mit Alkohol aus, wobei Isatochlorin zurück bleibt. Die in Lösung befindlichen Körper, Isaton und Isopurpurin, trennt man durch Aether, welcher nur Isatopurpurin löst. — Schwarzgrüne, amorphe Masse. Unlöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinn.

b. **Isatopurpurin** $C_{32}H_{28}N_4O_3$. Sehr feine, dunkelrothe Nadeln (aus Eisessig), die beim Trocknen blauroth werden. Liefert mit Zinn und Natronlauge ein farbloses Reduktionsprodukt, das bei der Oxydation wieder in Isatopurpurin übergeht.

c. **Isaton** $C_{32}H_{24}N_4O_3$. Feine, gelblichweifse Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln von Isatin mit Wasser und PJ_2 entsteht nur wenig Isatochlorin, dafür aber ein gelber, in Alkohol ziemlich löslicher Körper $C_{32}H_{24}N_4O_5$, der aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in gelben Flocken gefällt wird, und ein Körper $C_{32}H_{26}N_4O_5$, der sich schwer in Alkohol löst (SCHÜTZENBERGER).

d. **Dioxindol (Hydrindinsäure)** $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{NH}\rangle CO$ (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 9) (identisch mit o-Aminomandelsäureanhydrid ?). *D.* Man kocht eine, mit etwas Salzsäure versetzte, wässerige Lösung von Isatin mit Zinkstaub und zieht das gebildete Dioxindol mit Aether aus (BAEYER, *B.* 12, 1309). — Rhombische Prismen, die aus Alkohol farblos, aus Wasser von gelblicher Farbe erhalten werden. Schmilzt bei 180° zur violetten Flüssigkeit. Mol.-Verbrennungswärme = 915,3 Cal. bei konst. Vol. (D'ALADERN, *Bl.* [3] 9, 880). Löslich in 12 Thln. kalten und in 6 Thln. kochenden Wassers; in 15 Thln. kalten und in 10 Thln. kochenden, absoluten Alkohols. Zersetzt sich bei 195° unter Bildung von Anilin. Oxydirt sich, in wässeriger Lösung, sehr leicht und schon an der Luft zu Itatyd und dann zu Isatin. Chlor und Brom wirken substituirend; mit Alkohol und salpetriger Säure entsteht Nitrosodioxindol und dann Benzoësäureäthylester. Wird von Reduktionsmitteln, in saurer Lösung, zu Oxindol reducirt. Beim Erhitzen mit Glycerin erfolgt Wasserabscheidung und Bildung von Indin. Verbindet sich mit Basen und Säuren; das Silbersalz entwickelt bei 60° Bittermandelöl. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung violett und giebt beim Kochen einen violetten, in HCl löslichen Niederschlag. Mit PCl_5 entsteht Chloroxindolchlorid $C_8H_5Cl_2N$. — $Na.C_8H_6NO_2 + 2H_2O$. Silberglänzende Schüppchen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in koncentrirter Natronlauge, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Würfel, schwer löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Verliert das Krystallwasser erst bei 160° unter Gelbfärbung und Entwickelung von Anilin. — $Pb.C_8H_5NO_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiessig. — $Ag.C_8H_6NO_2$. Weifser, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$ und NH_3. — Durch Vermischen von Dioxindol mit $AgNO_3$, NH_3 und Alkohol fällt ein gelblichweifser, krystallinischer Niederschlag $Ag_3.C_{16}H_{11}N_2O_4 + 5H_2O$ aus. — $C_8H_7NO_2.HCl$. Grofse Warzen. — $C_8H_7NO_2.H_2SO_4 + H_2O$. Strahlig-krystallinische Masse.

Methyldioxindol $C_9H_9NO_2$. Beim Erwärmen von Methylpseudoisatin $C_9H_7NO_2$ (S. 1603) mit Zinkstaub und HCl (COLMAN, *A.* 248, 121). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 149—151°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Oxydirt sich, in wässeriger Lösung schon an der Luft, zu Methylpseudoisatin.

Acetyldioxindol $C_{10}H_9NO_3 = C_8H_6(C_2H_3O)NO_2$. *D.* Aus Dioxindol und Essigsäureanhydrid bei 140° (SUIDA, *B.* 12, 1326). — Kurze, prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Wandelt sich, beim Lösen in Barytwasser, um in

Acetylhydrindinsaure $C_{10}H_{11}NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. Entsteht auch beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Acetylisatinsäure mit Natriumamalgam (SUIDA, *B.* 11, 586). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Giebt, beim Kochen mit Kali, kein Isatin. Beim Behandeln mit HJ oder mit Natriumamalgam entstehen Essigsäure und Oxindol. — Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Chlordioxindol $C_8H_6ClNO_2$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte, kalte Dioxindollösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 18). — Gelbliche Nadeln. Färbt sich bei 80° bräunlich. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als Dioxindol.

Dichlordioxindol $C_8H_5Cl_2NO_2$. Schmutziggrüne Schüppchen (B., K.). Fängt bei 75° an sich zu zersetzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Bromdioxindol $C_8H_6BrNO_2$. Gelbliche, prismatische Nadeln (B., K., *A.* 140, 19). Färbt sich bei 130° violett, schmilzt bei 165°. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dibromdioxindol $C_8H_5Br_2NO_2$. Röthlichgelbe Blättchen (B., K.). Bräunt sich bei 115°, schmilzt bei 170° und sublimirt in dunkelrothen, prismatischen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Nitrosodioxindol $C_8H_6(NO)NO_2$. *D.* Man giefst die Lösung von 1 Thl. Dioxindol in möglichst wenig Alkohol in 10 Thln., vorher mit salpetriger Säure gesättigten, absoluten Alkohols und fügt dann 5 Thle., mit absolutem Alkohol fein geriebenen, Kaliumcarbonats hinzu. Die roth gewordene Masse wird mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst und durch HCl gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Kali und Fällen mit HCl wird der Niederschlag gereinigt (B., K., *A.* 140, 20). — Gelbes Krystallpulver oder Nadeln. Schmelzp.: 300—310°; sublimirt bei 340° in weifsen Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Färbt sich, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, nicht violett. Wird von Eisenvitriol und Kali zu Azodioxindol reducirt. — $NH_4.C_8H_5N_2O_3 + {}^1/_2H_2O$. Seideglänzende Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_4N_2O_3$. Weifser Niederschlag aus mikroskopischen Rhomben bestehend; löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_8H_4N_2O_3$. Gelblicher Niederschlag.

Dibromnitrosodioxindol $C_8H_4Br_2N_2O_3 + 3H_2O = C_8H_4Br(NO)NO_2 + 3H_2O$. *D.* Durch Versetzen von Nitrosodioxindol mit Bromwasser (BAEYER, KNOP). — Glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 275°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Azodioxindol $C_8H_6N_2O_2$. *D.* Man kocht 1 Thl. Nitrodioxindol mit 6 Thln. Eisenvitriol, überschüssiger Kalilauge und sehr viel Wasser und fällt die Lösung mit HCl (BAEYER, KNOP). — Weifse, glänzende, prismatische Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Kalilauge. Schmilzt bei 300°, sublimirt aber schon bei 260° in quadratischen Tafeln. Wird von Natriumamalgam zu Azoxindol reducirt. Giebt mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weifsen, krystallinischen Niederschlag $Ag.C_8H_4N_2O_2$.

e. **Oxindol** $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{NH \atop CH_2}\rangle CO$ s. S. 1320.

Indoxyl $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{C(OH) \atop NH}\rangle CH$. *V.* Findet sich als Indoxylschwefelsäure im Harn der Herbivoren und in kleinerer Menge im Menschenharn (SCHUNCK, *J.* 1857, 564; HOPPE, *J.* 1863, 656). — *B.* Indoxylschwefelsäure bildet sich im Organismus aus Indol. Wird Indol Hunden subcutan injicirt oder innerlich eingegeben, so treten im Harn grofse Mengen Indoxylschwefelsäure auf (JAFFÉ, *J.* 1872, 942). Beim Erhitzen von Indoxylsäure (S. 1440) über den Schmelzpunkt oder besser beim Kochen dieser Säure mit Wasser (BAEYER, *B.* 14, 1744). $C_9H_7NO_3 = C_8H_7NO + CO_2$. Beim Schmelzen von Indigo mit 10 Thln. Kali (HEUMANN, BACHOFEN, *B.* 26, 225). o-Nitrophenylacetylen liefert, beim Kochen mit Ammoniumdisulfit, eine Sulfitverbindung, welche von Zinkstaub und NH_3 in Indoxyl übergeführt wird (BAEYER, *B.* 15, 56). Isatogenschweflige Säure (S. 1440) wird von Zinkstaub und Ammoniak zu Indoxyl reducirt (BAEYER). — Oel; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Oxydationsmitteln quantitativ in Indigo übergeführt (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 13, 415). Oxydirt sich in alkalischer Lösung, an der Luft, rasch zu Indigblau; ebenso mit Eisenchlorid und Salzsäure, während mit Eisenchlorid allein ein weifser, amorpher Körper entsteht, der aber von Salzsäure sofort in Indigblau umgewandelt wird. Ziemlich beständig gegen koncentrirte Salz- oder Schwefelsäure; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht ein amorpher, rother Körper. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in Soda liefert, auf Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure, beim Erwärmen Indigblau. Wendet man in diesem Falle, statt Soda, Vitriolöl an, so

entsteht sofort Indoïn. Versetzt man eine Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit Soda, so bildet sich Indirubin. Liefert mit Brom Tribromanilin (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 12, 1192). Verbindet sich, in alkalischer Lösung, mit $K_2S_2O_7$ zu Indoxylschwefelsäure. Beim Ansäuern einer mit Nitriumnitrit versetzten Lösung von Indoxyl scheidet sich das Nitrosoderivat $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{N(NO)}\rangle CH$ in schwach gelblichen, feinen Nadeln aus. Dasselbe liefert, bei gelindem Erwärmen mit HCl, Indigblau (BAEYER, *B.* 16, 2190). Verbindet sich mit Aldehyden und Ketonsäuren, unter Wasseraustritt, zu **Indogeniden.**

Aethyläther $C_{10}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle CH$. *B.* Beim Schmelzen von Indoxyläthyläthersäure (S. 1440) (BAEYER). $C_8H_5N(OC_2H_5).CO_2H = C_8H_6N(OC_2H_5) + CO_2$. — Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht indolartig. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunroth. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Nadeln.

Pseudoisatin-α-Oxim (Isonitrosopseudoindoxyl) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:N.OH$. *B.* Beim Behandeln Indoxyläthyläthersäure mit salpetriger Säure (BAEYER, *B.* 14, 1743). $C_{11}H_{11}NO_3 + HNO_2 = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_5OH + CO_2$. — *D.* Man versetzt die Lösung der Indoxyläthyläthersäure in Soda mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um (BAEYER, *B.* 15, 782). — Gelbe bis orangegelbe, stark glänzende, flache Nadeln. Sehr beständig; zersetzt sich erst gegen 200°. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 ausgefällt. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 nicht die Nitroreaktion. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Aminoindoxyl übergeführt, das durch Eisenchlorid oder salpetriger Säure glatt in Isatin umgewandelt wird. — Schwache zweibasische Säure. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen braunen und mit ammoniakalischer Silberlösung einen violetten Niederschlag.

Isomer mit Isatoxim s. S. 1611.

Aethyläther $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_8H_5N_2O_2.C_2H_5$. *D.* Aus Pseudoisatinoxim, 1 Mol. KOH, Alkohol und Aethyljodid (BAEYER, *B.* 15, 782; 16, 2192). — Bräunlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe; die Lösung giebt auf Zusatz von $AgNO_3$ einen blauen Niederschlag. Wird durch Kochen mit konc. HCl nicht verändert. Kann durch Reduktion und darauf folgende Oxydation in Isatin übergeführt werden. Löst sich in Natriumäthylat mit blauer Farbe.

Aethylpseudoisatin-α-Aethyloxim $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N(C_2H_5)}\rangle C:N.OC_2H_5$. *B.* Aus Pseudoisatinoxim, (2 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) Aethyljodid (BAEYER, *B.* 16, 2193). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 99°. Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in kochender Salzsäure. Liefert, durch Reduktion und darauf folgende Oxydation, Aethylpseudoisatin. Wird durch alkoholisches Ammoniumsulfhydrat zu Diäthylindigo reducirt.

Nitrosoindoxyläthyläther $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{N(NO)}\rangle CH$. *D.* Man versetzt die alkoholische Lösung von Indoxyläthyläther mit etwas Essigsäure und dann mit $NaNO_2$, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um (BAEYER, B. 15, 781). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 84—85°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Reduktionsmitteln in Indoxyläthyläther zurück verwandelt. Liefert, beim Erwärmen mit HCl, Indigblau.

Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$. *V.* Im normalen Hundeharn (G. HOPPE, *H.* 8, 79). — *B.* Indol, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als Indoxylschwefelsäure über (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 254). Durch Versetzen einer Lösung von Indoxyl in Kali mit $K_2S_2O_7$ (BAEYER, *B.* 14, 1745). — *D.* Der Harn von mit (5 g) Indol (täglich) gefütterten Hunden wird, durch Eindampfen, von Salzen und Harnstoff befreit und dann mit Alkohol (von 90 %) extrahirt. Den alkoholischen Auszug fällt man kalt mit Oxalsäure, filtrirt, versetzt das Filtrat mit alkoholischer Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, filtrirt abermals und dampft das Filtrat, auf über die Hälfte, ein. Es wird nun mit viel Aether gefällt, der syrupartige Niederschlag mit Alkohol (von 96 %) ausgekocht und die Lösung mit Aether gefällt. Durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether erhält man das Salz rein (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 255). — $K.C_8H_6NSO_4$. Glänzende Tafeln oder Blättchen (aus heißem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol (B., B.). Zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in $KHSO_4$ und Indoxyl; ebenso

beim Erhitzen mit Wasser auf 120°. Dagegen bleibt es beim Erhitzen mit Alkalien, selbst auf 170°, unzersetzt. Beim trockenen Erhitzen des Salzes sublimirt Indigo; die Abscheidung des Indigo ist eine quantitative, wenn man das Salz mit Eisenchlorid und hierauf mit etwas Salzsäure versetzt und erwärmt (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 12, 1099). Beim Erhitzen des trockenen Salzes mit $Ba(OH)_2$ entweicht Anilin. Beim Behandeln mit Chamäleonlösung treten K_2SO_4 und Anthranilsäure (?) auf (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 12, 1192).

Brenztraubensäureindogenid $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer, mit Brenztraubensäure vermischten, wässerigen Indoxyllösung mit konc. HCl (BAEYER, *B.* 16, 2199). Der bald entstehende Niederschlag wird in NH_3 gelöst, durch die Lösung Luft geleitet und in der vom ausgeschiedenen Indigo abfiltrirten Lösung, durch HCl, das Indogenin gefällt. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Starke Säure.

Benzaldehydindogenid $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 7 Thln. Indoxyl mit 10 Thln. Benzaldehyd auf 110° und dann auf 120° (BAEYER, *B.* 16, 2197). $C_8H_7NO + C_7H_6O = C_{15}H_{11}NO + H_2O$. Man entfernt aus dem Produkt den überschüssigen Benzaldehyd durch Destillation mit Wasser und krystallisirt das Produkt erst aus Alkohol und dann aus Aether um. — Lange, orangegelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 175–176°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, schwieriger in Aether (mit gelbgrüner Fluorescenz). Unzersetzt löslich in Vitriolöl oder konc. HCl mit tiefrother Farbe; unlöslich in wässerigen Alkalien. Löst sich in alkoholischem Kali mit grünblauer Farbe, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet.

p-Nitrobenzaldehydindogenid $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C:CH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Fällt als rother Niederschlag aus, beim Versetzen einer Lösung von Indoxyl in salzsäurehaltigem Wasser mit einer Lösung von p-Nitrobenzaldehyd in Eisessig (BAEYER, *B.* 16, 2199). Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und dann aus Aceton umkrystallisirt. — Rothe Nädelchen. Schmelzp.: 273°. In Aceton leichter löslich als in anderen Lösungsmitteln.

Aethylpseudoisatin-β-Indogenid $C_{18}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C:C\langle{CO \atop C_6H_4}\rangle N(C_2H_5)$. *B.* Fällt in braunrothen Nadeln aus beim Eingiefsen einer heifsen, wässerigen Indoxyllösung in eine heifse, mit $^1/_4$ des Volumens konc. HCl vermischte Lösung von Aethylpseudoisatin (BAEYER, *B.* 16, 2200). — Kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 197—198°. Ziemlich schwer löslich in Aceton und in kochendem Alkohol, leichter in $CHCl_3$. Verhält sich wie Indigo; giebt mit Zinkstaub und Alkalien eine Küpe. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe, die beim Erhitzen violett wird.

f. **Indol** C_8H_7N s. Basen $C_nH_{2n-9}N$.

g. **Isatyd** $C_{16}H_{12}N_2O_4$. *B.* Bei der Reduktion von Isatin mit (alkoholischem) Schwefelammonium (ERDMANN, *J. pr.* [2] 24, 15; 25, 438; LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 436); beim Behandeln von Isatin mit Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 285). Eine wässerige Dioxindollösung oxydirt sich an der Luft, besonders in der Wärme, leicht zu Isatyd (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 10). — *D.* Man kocht Isatin mit wenig Eisessig und Zinkstaub, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist (BAEYER, *B.* 12, 1309). — Graulich weifse, mikroskopische Krystalle. Mol.-Verbrennungswärme = 1777,3 Cal. (bei konst. Vol.) (D'ALADERN, *Bl.* [3] 9, 880). Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Isatin und Indin, resp. die Reduktionsprodukte des Indins.

Dichlorisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. *D.* Durch Behandeln von Chlorisatin mit Ammoniumsulfhydrat (ERDMANN, *J. pr.* [2] 22, 261; 24, 6; LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 442). — Weifses Pulver. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen auf 220—240°, in Chlorisatin und Chlorindin. Von alkoholischer Kalilauge wird es in Chlorisatin und Chlorhydrindinsäure gespalten.

Tetrachlorisatyd $C_{16}H_8Cl_4N_2O_4$. *B.* Aus Dichlorisatin und $(NH_4)HS$ (ERDMANN, *J. pr.* [2] 22, 262; LAURENT). — Gleicht dem Dichlorisatyd. Giebt beim Erhitzen Dichlorisatin und Dichlorindin und, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, Dichlorisatin und Dichlorhydrindinsäure.

Tetrabromisatyd $C_{16}H_8Br_4N_2O_4$. *B.* Aus Dibromisatyd und $(NH_4)HS$ (ERDMANN, *J. pr.* [2] 22, 262). — Gleicht dem Dichlorisatyd und verhält sich diesem analog.

Thioisatyd (**Sulfisatyd**) $C_{16}H_{12}N_2O_3S$. *B.* Beim Eingiefsen von Kalilauge in eine alkoholische Lösung von Dithioisatyd (LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 444). — Farbloses Krystall-

pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Aether. Liefert mit Kalilauge Indin.

Dithioisatyd (**Disulfisatyd**) $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine kochende, alkoholische Isatinlösung (ERDMANN, *J. pr.* [2] 24, 16; LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 438). — Gelbgraues, amorphes Pulver, unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether. Liefert mit Kali Indin, mit Brom Bromindin. Mit Ammoniumdisulfit entstehen Isatin und sulfisatanige Säure.

Dibromdithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_2S_2$. *B.* Entsteht, neben Dibromtrithioisatyd, beim Einleiten von H_2S in eine siedende, alkoholische Lösung von Bromisatin. Hierbei wird das Trithioderivat gefällt, während Dibromdithioisatyd in Lösung bleibt (GERICKE, *Z.* 1865, 595). — Gelblichweifses Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser; löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Dibromtrithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2OS_3$. *B.* und *D.* siehe Dibromdithioisatyd. — Gelblichweifses Pulver (GERICKE).

Isatan $C_{32}H_{26}N_4O_6$. *B.* Entsteht zuweilen beim Kochen von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit (LAURENT, *J. pr.* [2] 28, 346). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine, durch H_2SO_4 stets sauer gehaltene, Lösung von Isatin (KNOP, *J.* 1865, 584). Wird der sauren Lösung durch Aether entzogen. — Kleine Würfel. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 130°, in Indiretin und Dioxindol. — $Ag_4.C_{32}H_{22}N_4O_6$. Weifser Niederschlag (K.).

Sulfisatanige Säure $C_8H_7NSO_4$ (?). *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit entsteht sulfisatanigsaures Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* [2] 28, 346). — Die freie Säure bildet kleine, blätterige Nadeln. — $NH_4.C_8H_6NSO_4 + H_2O$. Grofse, blassgelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

𝔥. **Indin** $C_{16}H_{10}N_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Isatyd, Thioisatyd oder Dithioisatyd mit alkoholischem Kali; beim Erhitzen von Isatan oder Hydrindin (LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 445; *A.* 72, 282). Bei anhaltendem Kochen einer Lösung von Dioxindol mit Glycerin (KNOP, *J.* 1865, 584). $2C_8H_7NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$. — Dunkelrosenrothe, mikroskopische Krystalle (L.); violettrothes, amorphes Pulver (K.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Aether. Giebt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, Hydrindin. — $K.C_{16}H_9N_2O_2$. *D.* Man erhitzt Indin mit etwas Alkohol und giebt alkoholisches Kali hinzu (LAURENT, *A.* 72, 283). — Kleine, schwarze Krystalle.

Dichlorindin $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. *B.* Durch Erhitzen von Dichlorisatyd auf 200°, oder durch Erwärmen mit alkoholischem Kali (ERDMANN, *J. pr.* [2] 22, 263). — Schmutzig violettes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure. Löst sich unter Zersetzung in Kalilauge.

Tetrachloridin $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. *B.* Aus Tetrachlorisatyd durch Erhitzen oder durch alkoholisches Kali (ERDMANN). — Gleicht ganz dem Dichlorindin.

Tetrabromindin $C_{16}H_6Br_4N_2O_2$. *B* Beim Erhitzen von Tetrabromisatyd (ERDMANN); durch Behandeln von Indin oder Dithioisatyd mit Brom (LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 453). — Tief schwarzroth; etwas löslich in Alkohol (E.). Violettschwarzes Pulver; wenig löslich in Alkohol und Aether (L.).

Dinitroindin $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Indin oder Hydridin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 452). — Violettrothes, glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether; löslich in Kali mit tiefblauer Farbe.

Indindisulfonsäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Hydrindindisulfonsäure (G. und A. SCHLIEPER, *A.* 120, 23). G. und A. SCHLIEPER nehmen in der Säure 1 Mol. Wasser mehr an und geben also der Säure die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$. Vielleicht ist die Säure Dioxindolsulfonsäure. $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2 + H_2O = 2C_8H_6NO_2(SO_3H)$. — *D.* des Baryumsalzes. Man versetzt eine Lösung von hydrindindisulfonsaurem Baryum mit NH_3, lässt 12 Stunden an der Luft stehen und entfernt dann Beimengungen durch Essigsäure. — Eine wässerige Lösung von hydrindindisulfonsaurem Baryum wird mit etwas Salpetersäure eingedampft, bis sich das Salz der Indinsulfonsäure abscheidet. — Die freie Säure ist ein dunkelrother Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether. Von Schwefelammonium wird sie sofort zu Hydrindindisulfonsäure reducirt. Sie bildet meist lösliche Salze. In Kali- oder Natronlauge löst sie sich mit violettrother Farbe; beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird die Lösung blassröthlich. In derselben Weise verhält sich

die Säure gegen Barytwasser. Dieselbe geht augenscheinlich, unter Wasseraufnahme, in eine andere Säure (Flavindindisulfonsäure?) $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$ (?) über, ganz wie die Isatinsulfonsäure in Sulfoisatinsäure. Versetzt man die blassröthlich gewordene Lösung mit einer Mineralsäure — Essigsäure ist ohne Wirkung —, so tritt Gelbfärbung ein, durch Abscheidung der freien Säure $C_{16}H_{10}N_2O_3(HSO_3)_2$. Dieselbe konnte nicht isolirt werden, da sie, beim Erwärmen, sofort in Wasser und Indindisulfonsäure zerfällt. — $K_2.C_{16}H_8N_2S_2O_8 + 5H_2O$. Scheidet sich, beim Vermischen einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit KCl in tief dunkelrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Löslich in 8—10 Thln. Wasser mit blutrother Farbe, unlöslich in Kalilauge. — Ba.Ä + $2H_2O$. Wird bei der Oxydation von hydrindindisulfonsaurem Baryum mit HNO_3 als ein karminrothes Krystallpulver erhalten. Durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung jenes Salzes an der Luft erhalten, bildet es rothbraune, sehr kleine Nadeln. Ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in barythaltigem, in Alkohol und in verdünnten Säuren. — Ag_2.Ä. Kleine, braunrothe Nadeln, unlöslich in Salzlösungen.

i. **Hydrindin** $C_{32}H_{22}N_4O_5$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Isatyd, Thioisatyd, Dithioisatyd oder Indin mit alkoholischem Kali (LAURENT, *J. pr.* [2] 25, 449; *A.* 72, 283). Beim Eindampfen der Lösungen krystallisirt Kaliumhydrindin, das schon an Wasser alles Kali abgiebt. — Blassgelbe, kleine Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol. — $K.C_{32}H_{21}N_4O_5 + 3H_2O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln.

Hydrindindisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Kochen von Indindisulfonsäure mit Schwefelammonium (G. und A. SCHLIEPER, *A.* 120, 20). Ist vielleicht Oxindolsulfonsäure. $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 = 2C_8H_6NO(SO_3H)$. — *D.* Siehe Leukindindisulfonsäure. — Strahlig-krystallinische Masse; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Oxydirt sich sehr leicht, schon beim Stehen der alkalischen Lösungen an der Luft, zu Indindisulfonsäure. Die Salze sind meist löslich in Wasser. — $Ba.C_{16}H_{12}N_2S_2O_8 + 4H_2O$. Farbloses Krystallpulver, aus glänzenden Schüppchen bestehend. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Chlorbaryumlösung.

Leukindindisulfonsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$. *B.* Beim Kochen von Isatinsulfonsäure mit Schwefelammonium, aus zunächst gebildeter Hydrindindisulfonsäure (?). $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 + 2H_2O = C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$. Die Wasseraufnahme wird durch das Kochen mit Baryt bewirkt (G. und A. SCHLIEPER, *A.* 120, 33). — *D.* Man löst 1 Thl. Isatinsulfonsäure in 5—6 Thln. H_2O, neutralisirt die Lösung mit NH_3, giebt $(NH_4)_2S$ hinzu und kocht, unter zeitweiligem Zusatz von $(NH_4)_2S$. Wird die Lösung hierauf eingedampft, so krystallisirt hydrindindisulfonsaures Ammoniak aus. Kocht man aber, nach beendeter Reduktion, mit Baryt, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2 und dampft ein, so erhält man leukindindisulfonsaures Baryum. — Weifse, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird durch Oxydationsmittel nicht in Indindisulfonsäure übergeführt. Kalilauge ist ohne Einwirkung. Beim Abdampfen des Baryumsalzes mit Salz- oder Salpetersäure wird Indindisulfonsäure gebildet. — $Ba.C_{16}H_{16}N_2S_2O_{10} + 5H_2O$. Farblose, stark glänzende Krystalle.

f. **Indiretin** $C_{16}H_{16}N_2O_4$. *B.* Beim Kochen von Isatin mit Zinn und Salzsäure; beim Erhitzen von Isatan mit alkoholischem Kali auf 130° (KNOP, *J.* 1865, 584). $C_{32}H_{26}N_4O_6 + 2KHO = C_{16}H_{16}N_2O_4 + 2C_8H_6NO_2.K$ (Dioxindolkalium). — Harz, das allmählich zu prismatischen Nadeln erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge; wird aus letzterer Lösung durch Säuren gefällt. — $Ag_2.C_{16}H_{14}N_2O_4$. Scheidet sich, beim Vermischen einer alkoholischen Indiretinlösung mit $AgNO_3$ und NH_3, in gelben Schuppen aus.

Kondensationsprodukte des Isatins. **Indophenin** $C_{12}H_7NOS$. *B.* Beim Schütteln von 1 Thl. Isatin mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol (BAEYER, *B.* 12, 1311; 16, 1478). $C_8H_5NO_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NSO + H_2O$. — *D.* Man schüttelt eine 1procentige Lösung von Thiophen in Benzol mit einer Lösung von überschüssigem Isatin in 20—30 Thln. Schwefelsäure (von 65° B.) bei 0—5° 2 Minuten lang, giefst dann in Wasser, wäscht den gebildeten Niederschlag mit heifsem Wasser, kocht ihn dann 6 bis 8-mal mit Essigsäure von 50 % und hierauf 3—4-mal mit Eisessig aus. Er wird schliefslich mit Alkohol gewaschen (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2637). — Blaues Pulver, das, wie Indigo, beim Reiben Kupferglanz annimmt. Krystallisirt aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol in kleinen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in Eisessig, leicht in Vitriolöl mit blauer Farbe. Verhohlt beim Erhitzen, ohne zu sublimiren. Wird von Zinkstaub und Eisessig (oder Kalilauge) in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das an der Luft wieder Indophenin abscheidet.

Bromindophenin $C_{12}H_6BrNOS$. *B.* Aus Bromisatin, thiophenhaltigem Benzol und Vitriolöl (BAEYER). — Verhält sich ganz wie Indophenin.

Dibromindophenin $C_{12}H_5Br_2NOS$. *B.* Aus Dibromisatin, thiophenhaltigem Benzol und H_2SO_4 (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2638).

p-Methylindophenin $C_{13}H_9NOS$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Methylisatin in Vitriolöl mit viel (rohem) Benzol (P. MEYER, *B.* 16, 2269). — Indigblaues Pulver. Verkohlt beim Erhitzen. Wenig löslich in Wasser mit schwach violetter Farbe, in Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe.

Toluisatin $C_{22}H_{19}NO = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4.CH_3)_2}{NH.CO}$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Isatin in Vitriolöl mit überschüssigem, reinem Toluol (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2638). $C_8H_5NO_2 + 2C_7H_8 = C_{22}H_{19}NO + H_2O$. Man fällt mit Wasser, entfernt das freie Toluol durch Destillation mit Wasser und krystallisirt den nicht flüchtigen Rückstand aus Alkohol um. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Aethyläther $C_{24}H_{23}NO = C_{22}H_{18}NO.C_2H_5$. *B.* Aus Toluisatin, Natriumäthylat und C_2H_5J; aus Aethylpseudoisatin, Toluol und H_2SO_4 (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2640). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Wird nicht verseift durch Kochen mit alkoholischem Kali, auch nicht durch Salzsäure bei 150°.

Acetylderivat $C_{24}H_{21}NO_2 = C_{22}H_{18}NO.C_2H_3O$. *B.* Durch Kochen von Toluisatin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2639). — Dünne Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Wird durch Alkalien in Essigsäure und Toluisatin zerlegt.

Tolubromisatin $C_{22}H_{18}BrNO$. *B.* Aus Bromisatin, Toluol und H_2SO_4 (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2641). — Nadeln. Schmelzp.: 235°. Liefert ein bei 156° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Acetylderivat.

Dimethylanilinisatin $C_{24}H_{25}N_3O = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}{>}\genfrac{}{}{0pt}{}{[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}{CO}$. *B.* Bei 5—6stündigem Erwärmen von Isatin mit überschüssigem Dimethylanilin und $ZnCl_2$, auf dem Wasserbade (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2642). Man verjagt das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf, löst den Rückstand in verdünnter H_2SO_4, fällt mit Natron und krystallisirt den Niederschlag mit Alkohol um. — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 234°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in verdünnten Säuren.

Phenolisatin $C_{20}H_{15}NO_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4.OH)_2}{NH.CO}$. *B.* Man löst Isatin in überschüssigem Phenol auf und setzt so lange Vitriolöl, unter Umschütteln, zu, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2641). $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5.OH = C_{20}H_{15}NO_3 + H_2O$. Man fällt mit Wasser, löst den gebildeten (und abfiltrirten) Niederschlag in NH_3 und fällt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4. Der gebildete Niederschlag wird in trockenem Aether gelöst und die Lösung mit $CHCl_3$ versetzt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Alkalien.

Acetylderivat $C_{22}H_{17}NO_4 = C_{20}H_{14}NO_3.C_2H_3O$. Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzpunkt: 185° (B., L., *B.* 18, 2642).

Anisolisatin $C_{22}H_{19}NO_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}{>}\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_4.OCH_3)_2}{CO}$. *B.* Aus Isatin, Anisol und H_2SO_4 (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2642). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Alkalien.

Indigblau (**Indigotin**) $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}C:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}C_6H_4$. *V.* Findet sich als farbloses Glykosid (s. Indikan) in verschiedenen Indigoferaarten (Indigofera tinctoria, J. Anil u. a.), in Isatis tinctoria (Waid), in Polygonum tinctorium u. s. w. Aus diesen Pflanzen scheidet sich, beim Gähren an der Luft, Indigblau ab. — *B.* Beim Erwärmen von Isatin mit PCl_3, Phosphor und etwas Acetylchlorid auf 70—80° (BAEYER, EMMERLING, *B.* 3, 515). Bei der Reduktion von Isatinchlorid C_8H_4ClNO mit Schwefelammonium, Zinkstaub und Essigsäure oder mit HJ (BAEYER, *B.* 11, 1297; 12, 456). Bei der Oxydation von Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$ mit Eisenchlorid (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 257). Beim Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Soda und etwas Glykose (BAEYER, *B.* 13, 2260). $2C_6H_4(NO_2).C{:}C.CO_2H = C_{10}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2O$. Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von o-Nitrophenyloxyakrylsäure für sich oder mit Phenol (BAEYER). $2C_6H_4(NO_2).C_2H(OH).CO_2H = 2[C_8H_5NO + CO_2 + H_2O + O]$. Indoxylsäure

$C_9H_7NO_3$ liefert, bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel oder durch Aussetzen ihrer alkalischen Lösung an die Luft, glatt Indigblau; Indoxylsäureäthylester wird, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, quantitativ in Indigosulfonsäure umgewandelt (BAEYER, *B.* 14, 1743). Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in Soda liefert, auf Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure, beim Erwärmen Indigblau (BAEYER). Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$ (S. 284) wird von Reduktionsmitteln (Schwefelammonium, Glykose und Alkali, Zinkstaub und Ammoniak oder Essigsäure) mit Leichtigkeit in Indigblau umgewandelt. Mit Schwefelammonium erfolgt die Reduktion quantitativ, und schon in der Kälte (BAEYER, *B.* 15, 53). Beim Behandeln des Additionsproduktes von Aldehyd oder Aceton an o-Nitrobenzaldehyd oder eines Gemenges von Aceton und o-Nitrobenzaldehyd mit verdünnter Natronlauge (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2860). $2C_7H_5(NO_2)O + 2C_3H_6O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CH_3.CO_2H + 2H_2O$. Aus o-Nitrocinnamylameisensäure (oder einem Gemisch von Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure) und Alkali (B., D.). $2C_{10}H_7NO_5 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_2O_4$ (Oxalsäure). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Methyl-o-Nitrocinnamylketon erst mit Kali und dann, nach einiger Zeit, mit HCl (B., D., *B.* 15, 2859). $2C_6H_4(NO_2).CH{:}CH.CO.CH_3 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CH_3.CO_2H$. Beim Erhitzen des Anhydrids der o-Nitrophenyl-β-Milchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$ mit Wasser oder Eisessig (EINHORN, *B.* 16, 2212). Beim Kochen von 1^2-Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$, $1^2,1^2$-Dibromacetophenon oder Dichlor-o-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2).CO.CHCl_2$ mit alkoholischem Schwefelammonium (GEVEKOHT, *A.* 221, 330). Entsteht, wenn man die Lösung von 1 g o-Nitroacetophenon und 1 g Acetophenon in 10 Thln. $CHCl_3$ mit einem Gemisch aus (24 g) Zinkstaub, 4 g Natronkalk und 2 g CaO zerreibt und nach 1—2 Tagen bis zur Entwickelung von Dämpfen erhitzt (ENGLER, *B.* 28, 310). Bei raschem Erhitzen von Bromacetanilid $CH_2Br.CO.NH.C_6H_5$ mit trockenem Kali (FLIMM, *B.* 23, 57). Beim Schmelzen von Anilinoessigsäure mit Natron (HEUMANN, *B.* 23, 3044). Beim Erhitzen von Phenylglycin-o-Carbonsäure mit Kali auf 80—200° und Einleiten von Luft in die wässerige Lösung (HEUMANN, *B.* 23, 3431). — *D.* **Aus käuflichem Indigo.** Man übergiefst in einer 144 Thle. fassenden Flasche 1 Thl. Indigo und 1 Thl. Glykose mit heifsem Alkohol (von 75 %), giebt die Lösung von $1\frac{1}{2}$ Thln. sehr koncentrirter Natronlauge in heifsem Weingeist hinzu, füllt die Flasche völlig mit heifsem Alkohol und verschliefst dieselbe. Die klar abgezogene Lösung scheidet an der Luft Indigblau ab, das man mit Alkohol und dann mit Wasser wäscht (FRITZSCHE, *A.* 44, 290). Das Indigblau ist dann noch mit Salzsäure zu waschen und wird endlich im Kolben bei 30—40 mm Druck sublimirt (SOMMARUGA, *A.* 195, 305). FRITZSCHE's Verfahren ist gut (SOMMARUGA), man erhält aber Verluste durch zu weit gehende Reduktion. Nach SCHUNCK (*Z.* 1865, 671) lässt man daher besser den Alkohol fort oder reducirt mit Alkohol und alkalischer Zinnchlorürlösung. — Krystallisirt, aus Anilin, in tiefblauen Krystallen mit kupferrothem Metallglanz (AGUIAR, BAYER, *A.* 157, 367). Sublimirt in rhombischen Krystallen; der Dampf ist feurig roth gefärbt mit einem deutlichen Stiche ins Violette. Mol.-Verbrennungswärme = 1815,2 Cal. (bei konst. Vol.) (D'ALADERN, *Bl.* [3] 9, 880). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich in kochendem Anilin, Chloroform (STOKVIS, *J.* 1868, 789), in kochendem, venetianischem Terpentin, und Paraffin, Petroleum (WARTHA, *B.* 4, 334), in Nitrobenzol, Ricinusöl, Chloralhydrat u. s. w. (JACOBSEN, *J.* 1872, 682), in heifsem Phenol (MEHU, *J.* 1872, 682). Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe; beim Stehen, rascher beim Erwärmen, wird die Lösung blau infolge der Bildung von Indigosulfonsäure. Die Lösung des Indigos in Fuselöl zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen D und d (VOGEL, *B.* 11, 1364). Indigblau sublimirt nur im Vakuum unzersetzt; für sich erhitzt, zersetzt es sich zum Theil unter Bildung von Anilin. Von Oxydationsmitteln wird Indigo in Isatin übergeführt. Nicht nur Chlor (KClO, $KClO_3$), HNO_3 u. s. w. zerstören die Farbe der Indigosolution (namentlich in der Hitze), sondern auch Eisenoxydsalze (Eisenoxydsulfat u. s. w.) (vgl. MARGARY, *G.* 13, 375). Mit HNO_3 entstehen nach einander Isatin, Nitrosalicylsäure und endlich Pikrinsäure. Mit feuchtem Chlor entstehen Chlorisatin, Dichlorisatin und daneben Trichloranilin und Trichlorphenol (ERDMANN, *J. pr.* 19, 330). Ebenso wirkt Brom. Beim Erhitzen mit Kali auf 300° entsteht Salicylsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] 13, 113). Beim Schmelzen von Indigo mit Kali entsteht zunächst Indoxyl (HEUMANN, BACHOFEN, *B.* 26, 225). Beim Schmelzen von Indigo mit Kali wird Anthranilsäure gebildet; in gröfserer Menge entsteht diese Säure beim Kochen von Indigo mit Kalilauge und Braunstein, wobei zugleich Ameisensäure gebildet wird (BÖTTINGER, *B.* 10, 269). Destillirt man Indigo mit Kali, so geht Anilin über (FRITZSCHE, *A.* 39, 76). Indigo löst sich in einer kochenden Kalilauge (spec. Gew. = 1,45) mit orangegelber Farbe; beim Stehen der mit Wasser verdünnten Lösung fällt Indigblau aus. Offenbar wird das Indigblau hierbei in Isatinsäure und Indoxyl gespalten. Reduktionsmittel (Natronlauge und Eisenvitriol; Opperment As_2S_3, Natronlauge und Glykose; Natronlauge

und Zinnchlorür) wandeln Indigblau in Indigweifs um. Beim Erhitzen mit Natron und hydroschwefligsaurem Natrium auf 170° entsteht der Körper $C_{32}H_{22}N_4O_4$ (S. 1624). Beim Erhitzen von Indigo mit viel gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 275° entsteht wesentlich Heptan C_7H_{16} (?), daneben NH_3, CH_4 und etwas Oktan (?) (BERTHELOT, *Bl.* 9, 189). Indigblau wird durch anhaltendes Kochen mit koncentrirtem Ammoniak nicht verändert (LIUBAWIN, *Ж.* 15, 17).

Zur Darstellung das Indigos werden die Indigoferapflanzen, beim Eintritt der Blüthe, abgeschnitten und mit Wasser übergossen, wodurch eine Gährung erfolgt, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit abzapft und durch Schlagen und Rühren möglicht mit Luft in Berührung bringt. Es scheidet sich nun Indigblau ab. — In gleicher Weise kann Indigo aus den Blättern des Waid genommen werden, doch dient der Waid jetzt nur als Zusatz zu Indigküpen bei der Blaufärberei. — Der beste Indigo ist der Bengalindigo, dann folgen Guatemala-, Caracasindigo u. a.

Im käuflichen Indigo finden sich, aufser Indigblau, Indigleim, Indigbraun und Indigroth (BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 7, 256).

Quantitative Bestimmung des Indigo. 1. Auf spektralanalytischem Wege nach VIERORDT: WOLFF, *Fr.* 17, 65; 23, 29. — 2. Durch Titriren mit $KMnO_4$, in schwefelsaurer Lösung: MILLER, *H.* 24, 275.

Indigleim. *D.* Man zieht käuflichen Indigo mit verdünnter Schwefelsäure aus, neutralisirt mit Kalk, verdampft und entzieht dem Rückstande den Leim durch Alkohol (BERZELIUS). — Durchsichtig, gelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnten Säuren. Wird durch Tannin und Sublimat gefällt. Entwickelt, bei der trockenen Destillation, NH_3.

Indigbraun. *D.* Der vom Indigleim befreite Indigo wird mit Kalilauge ausgekocht, die filtrirte Lösung mit Essigsäure neutralisirt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht (BERZELIUS). — Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Alkalien. Schwache Säure. Die Lösung des Kalisalzes ist schwarz. Bildet mit Baryt eine schwer lösliche und mit Kalk eine fast unlösliche Verbindung. Stickstoffhaltig.

Indigroth. *D.* Der von Indigleim und Indigbraun befreite Indigo wird mit Alkohol ausgekocht (BERZELIUS). — Rothbraunes Pulver, unlöslich in Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt im Vakuum zum Theil unzersetzt; hierbei entstehen zugleich farblose Krystalle. — Identisch mit Indirubin (?) (s. Indikan).

Indiggelb. *V.* Im Bengalindigo und daraus durch Sublimiren darstellbar (BOLLEY, CRINSOZ, *Z.* 1866, 573). — Goldgelbe Nadeln, die sich bei 130° verflüchtigen. Kaum löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in kochendem. Löslich in Natronlauge und Salpetersäure.

m-Dichlorindigo $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 3 Chlor-2-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethylketon, gelöst in Aether, mit verd. Natronlauge (BAEYER, WIRTH, *A.* 284, 156). — Sublimirt in Prismen. Nadeln (aus Anilin). Gleicht dem Indigo. Schwer löslich in $CHCl_3$.

Tetrachlorindigo $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Dichlor-o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge (GNEHM, *B.* 17, 753). — Gleicht dem Indigo. Liefert beim Erhitzen violettrothe Dämpfe, welche sich zu blauen, kupferglänzenden Nadeln verdichten.

Dibromindigo $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. *B.* Man stellt Bromisatinchlorid dar durch Kochen von Bromisatin mit (1 Mol.) PCl_5 und 8—10 Thln. $POCl_3$ und giefst die Flüssigkeit in eine überschüssige, 5—10procentige Lösung von HJ in Eisessig. Das Produkt wird durch Auskochen mit Alkohol und Aether gereinigt (BAEYER, *B.* 12, 1315). Beim Kochen von Tribrom-o-Acetaminoacetophenon $NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO.CHBr_2$ mit Soda (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 968). Analog dem Dichlorindigo (BAEYER, WIRTH, *A.* 284, 155). — Sublimirt in Prismen, die wie $KMnO_4$ aussehen. Krystallisirt aus einer, mit Alkohol versetzten, Lösung in Phenol in kleinen, schwarzen Nädelchen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$. Leicht löslich mit grüner Farbe in Vitriolöl; beim Erwärmen wird die Lösung blau durch Bildung einer Sulfonsäure. Kann in der Küpe reducirt werden wie Indigo. Sublimirt unter starker Verkohlung und Bildung purpurfarbener Dämpfe. Die Lösungen des Bromindigos zeigen das gleiche optische Verhalten wie jene des Indigos.

Dinitroindigo $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. *D.* Man stellt aus Nitroisatin mit PCl_5 und viel $POCl_3$ ein Chlorid dar und zerlegt dieses durch eine Auflösung von HJ in Eisessig (BAEYER). — Dunkelkirschrothes Pulver. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig; reichlich löslich in heifsem Nitrobenzol und Phenol. Die Lösungen zeigen einen

ähnlichen Absorptionsstreifen wie jene des Indigos. Verpufft schwach beim Erhitzen. Löst sich in Vitriolöl mit veilchenblauer Farbe. Wird durch Reduktionsmittel in Indigweifs übergeführt. Mit alkoholischem Kali entsteht ein schwarzer Körper (Azoindigo?), der, bei der Behandlung mit Zinkstaub und Säuren, in Diaminoindigo übergeht.

Diaminoindigo $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$. *D.* Man trägt Dinitroindigo in kochenden Eisessig ein und setzt allmählich Zinkstaub hinzu. Die farblose Lösung (von Diaminoindigo) wird an der Luft blau; durch Zusatz von Soda wird Diaminoindigo gefällt. Man löst denselben in verdünnter Salzsäure und fällt mit Natriumacetat (Baeyer). — Tief dunkelblaue Flocken, die beim Trocknen fast schwarzviolett erscheinen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht löslich in Eisessig mit blauer Farbe. Die Lösung zeigt einen ähnlichen Absorptionsstreifen wie der Indigo. Verkohlt beim Erhitzen vollständig. Giebt mit Zinkstaub und Essigsäure eine Küpe. Das salzsaure Salz wird durch Fällen mit koncentrirter Salzsäure als schwarzblauer Niederschlag erhalten, der sich in Wasser löst.

Dimethoxylindigo $C_{18}H_{14}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_3.OCH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2-Nitro-3-Methoxybenzaldehyd in Aceton mit etwas Natronlauge (Rieche, *B.* 22, 2351). — Glänzende, blauviolette Nadeln (aus $CHCl_3$). Sublimirt in violetten Blättchen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diäthylindigo $C_{20}H_{18}N_2O_2 = \left[C_6H_4\langle{}^{CO}_{N(C_2H_5)}\rangle C:\right]_2$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Aethylpseudoisatinäthyloxim in Aether mit überschüssigem Ammoniumsulfhydrat, bei Luftabschluss (Baeyer, *B.* 16, 2202). Sowie die Lösung hellgelb geworden ist, leitet man CO_2 hindurch, bis der Geruch nach H_2S verschwunden ist. Dann wird der ausgeschiedene Diäthylindigo abfiltrirt und das Filtrat, nach Zusatz von NH_3, 24 Stunden lang an die Luft gesetzt, wobei noch Diäthylindigo ausfällt. Derselbe wird durch Waschen mit CS_2 und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Tiefblaue, schwach kupferglänzende, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Verflüchtigt sich, purpurne Dämpfe bildend. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether, CS_2, Aceton, $CHCl_3$ und Anilin; die Lösungen sind blau und besitzen ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Indigolösungen. Löslich in Vitriolöl mit grünblauer Farbe, die beim Erwärmen blau wird (Bildung einer Sulfonsäure). Liefert mit Zinkstaub und Natronlauge eine Küpe, welche bei der Oxydation Diäthylindigo regenerirt.

α-**Diacetylindigo** $C_{20}H_{14}N_2O_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N(C_2H_3O)}\rangle C:C\langle{}^{CO}_{N(C_2H_3O)}\rangle C_6H_4$. *B.* Man übergiefst *α*-Diacetylindigweifs mit (70 Thln.) Eisessig und leitet dann N_2O_3 ein (Liebermann, Dickhuth, *B.* 24, 4130). Man kocht Indigo 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid und etwas Acetylchlorid (L., D.). — Karminrothe Blättchen (aus Eisessig). Schwer löslich. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid entsteht Tetraacetylindigweifs.

Dibenzoylindigo $C_{30}H_{18}N_2O_4 = C_{16}H_8(C_7H_5O)_2N_2O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Indigo mit überschüssigem Benzoylchlorid (Schwarz, *J.* 1863, 557). — Braun, amorph. Schmelzpunkt: 108°. Unlöslich in Wasser und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Indigomonosulfonsäure (**Phönicinschwefelsäure**, **Purpurschwefelsäure**) $C_{16}H_9N_2O_2(SO_3H)$ (Crum, *Berz. Jahresb.* 4, 189; Berzelius, *Berz. Jahresb.* 4, 190; 7, 262). *D.* Man behandelt 1 Thl. Indigo mit 8—10 Thln. Vitriolöl, lässt das Produkt abtropfen und wäscht es mit salzsäurehaltigem Wasser (Dumas, *A.* 48, 340). — Man reibt 1 Thl. Indigo mit 20 Thln. Vitriolöl an, lässt stehen, bis ein Tropfen der Lösung Wasser violett färbt, und fällt dann mit Wasser (Haeffely, *Gm.* 6, 462). — Purpurfarbig. Löslich in Wasser mit blauer Farbe; unlöslich in verdünnten Säuren. Die Salze sind im trockenen Zustande roth, in Lösung blau; sie sind meist wenig löslich in Wasser und unlöslich in Salzlösungen. — $C_{16}H_9N_2SO_5.K + H_2O$. Purpurfarbene Flocken (Dumas).

Indigodisulfonsäure (**Cörulinschwefelsäure**) $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ (Crum; Berzelius; Dumas, *A.* 22, 72). *D.* Man löst Indigo in rauchender Schwefelsäure, fällt aus der Lösung, durch Wasser, Indigomonosulfonsäure, filtrirt und legt in das Filtrat Wolle, auf der sich Indigodisulfonsäure niederschlägt. Aus der Wolle zieht man die Säure durch Ammoniumcarbonat aus (Berzelius). Lässt man die Wolle nicht zu lange in der Schwefelsäure liegen, so schlägt sich nur die Disulfonsäure nieder (Joss, *Berz. Jahresb.* 14, 316). Man trägt ein Gemisch aus (1 Thl.) Phenylglycin und (10—20 Thln.) Sand allmählich in (20 Thln.), auf 20—25° erwärmte, rauchende Schwefelsäure (von 80°) ein (Heymann, *B.* 24 1477). Man verdünnt die Lösung mit Vitriolöl. — Amorphe, blaue Masse. Sehr leicht

löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung zeigt eine kontinuirliche Absorption des Spektrums (VOGEL, *B.* 11, 1365). Reduktionsmittel (H_2S, $SnCl_2$) entfärben die Lösung unter Bildung von Indigweifsdisulfonsäure (?). Die Reduktion erfolgt viel leichter in alkalischer Lösung. Oxydationsmittel erzeugen Isatinsulfonsäure. — Die Salze sind amorph, blau, stark kupferglänzend. Die Alkalisalze lösen sich wenig in kaltem Wasser und gar nicht in Alkohol oder Salzlösungen. Das Natriumsalz kommt als Indigkarmin, in Teigform, im Handel vor. — $K_2.C_{16}H_8N_2S_2O_8$. Löslich in 140 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}$. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem.

Nach BERZELIUS (*Gm.* 6, 435) soll bei der Auflösung von Indigo in Schwefelsäure noch eine dritte Säure — die **Indigblauunterschwefelsäure** — entstehen. Ihr Ammoniaksalz ist in Alkohol löslich und unterscheidet sich dadurch vom Ammoniaksalz der Indigodisulfonsäure.

Indigotetrasulfonsäure $C_{16}H_{10}N_2S_4O_{14}$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 20 g Indigblau mit 500 g rauch. Schwefelsäure (mit 30% SO_3). Man giefst in Eiswasser und fällt aus der filtrirten Lösung, durch NaCl, das Natriumsalz (JUILLARD, *Bl.* [3] 7, 619). — $Na_4.C_{16}H_6N_2S_4O_{14} + 10H_2O$. Braunrothe Blättchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba_2.C_{16}H_6N_2S_4O_{14} + 6H_2O$. Hellblauer Niederschlag.

Als **Viridinschwefelsäure** (**Purpurin-**, **Flavinschwefelsäure** u. s. w.) beschreibt BERZELIUS verschiedene Zersetzungsprodukte der Indigosulfonsäuren durch Kalk und Baryt.

Indirubin, **Indigpurpurin**, **Isatinindogenin** $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C : C\left\langle{CO \atop C_6H_4}\right\rangle NH$. *V.* Im rohen Indigo (SCHUNCK, *B.* 12, 1220). — *B.* Entsteht, neben Indigblau, beim Behandeln von Isatin mit Acetylchlorid, PCl_3 und Phosphor (BAEYER, EMMERLING, *B.* 3, 515) oder beim Behandeln von Isatinchlorid mit Zinkstaub und Essigsäure (BAEYER, *B.* 12, 459). Durch Versetzen der Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit Soda (BAEYER, *B.* 14, 1745). $C_8H_7NO + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O$. — *D.* Die aus 1 Thl. Indoxylsäureäthylester erhaltene Indoxylsäure wird mit 100 Thln. Wasser auf gekocht und die gebildete, filtrirte Indoxyllösung in eine kochende Lösung von $^3/_4$ Thln. Isatin in 150 Thln. Wasser gegossen. Dann giebt man etwas Sodalösung hinzu und wäscht das ausgefallene Indirubin mit heifsem Wasser (FORRER, *B.* 17, 976). — Schwach metallglänzende, chokoladenbraune Nädelchen (aus Anilin) (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 541). Sublimirt, leichter als Indigo, in röthlichen Nadeln. Liefert, bei der Oxydation in alkalischer Lösung, Isatin. Ziemlich löslich in Alkohol mit purpurvioletter Farbe, leichter in Eisessig. Geht, beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, zunächst in Indirubinweifs über, das, in Gegenwart von Alkalien, an der Luft wieder in Indirubin übergeht. Bei längerer Reduktion entstehen Indigo, Indol und Indileucin.

Bromindirubin $C_{16}H_9BrN_2O_2$. *B.* Aus Bromisatin, Indoxyl und Soda (BAEYER). — Gleicht dem Indirubin.

Indileucin $C_{16}H_{12}N_2O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (im Verlauf einer Stunde) von 100 g Zinkstaub in ein kochendes Gemisch aus 10 g Indirubin und 150 g Eisessig. Man kocht noch 6 Stunden lang, unter zeitweisem Zusatz von etwas HCl und Zinkstaub, lässt dann erkalten und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus salzsäurehaltigem Alkohol um (FORRER, *B.* 17, 978). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Bräunt sich oberhalb 220° und ist bei 260° vollständig zersetzt. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in Aceton, ziemlich leicht in Eisessig. Wird, aus der Lösung in Vitriolöl, nicht durch Wasser gefällt. Spurenweise löslich in warmer Salzsäure, unlöslich in wässerigem Kali, löslich in alkoholischem Kali. Die alkoholische oder eisessigsaure Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gelbgrün gefärbt.

Pikrat $C_{16}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Scheidet sich beim Stehen der eisessigsauren Lösung der Komponenten in orangefarbenen Krystallen ab.

Methyläther $C_{17}H_{14}N_2O = C_{16}H_{11}N_2O.CH_3$. *D.* Man erwärmt 1 g Indileucin mit 10 g Alkohol, 2 g Natriumäthylat (mit 0,1 g Natrium) und überschüssigem Methyljodid auf 80—85°. Durch Wasser wird die gebildete Verbindung gefällt, der Niederschlag in Benzol gelöst und aus der Lösung, durch Ligroïn, Beimengungen gefällt. Man verdunstet die filtrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Aether um (FORRER, *B.* 17, 979). — Grofse, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 191—192° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von alkoholischem Kali, in der Wärme, verseift.

Triacetylindileucin $C_{22}H_{18}N_2O_4 = C_{16}H_9N_2O(C_2H_3O)_3$. *B.* Ein Gemisch aus 1 Thl. Indileucin, 3 Thln. Natriumacetat und 20 Thln. Essigsäureanhydrid bleibt 10 Tage stehen, wird dann auf 70—80° erwärmt und hierauf mit Wasser gefällt. Man wäscht den Nieder-

schlag mit warmem Benzol und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um (Forrer, *B.* 17, 980). — Gelbe, flache Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 277—278°.

Indigweifs $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH).CH.CH.C(OH)\\ N \diagup \qquad \diagdown N\end{matrix}\right>C_6H_4$ (Baeyer, *B.* 15, 54). *B.* Beim Behandeln von Indigblau mit Reduktionsmitteln, in alkalischer Lösung. Die Reduktion gelingt mit Eisenvitriol und Kalk oder Natron, Opperment und Natron, Glykose und Natron, hydroschwefligsaurem Natrium. Bei den Reduktionen mit Glykose und Eisenvitriol wird ein Theil des Indigblaus zerstört, und man erhält daher einen Verlust (von etwa 13%) an Indigweifs (Ullgren, *A.* 136, 96). — *D.* Man bringt ½ kg Indigo mit der nöthigen Menge Kalk und Eisenvitriol in ein Gefäfs von 100 l Inhalt, das man mit Wasser vollfüllt. Die klare Lösung wird nach 1—2 Tagen in mit CO_2 gefüllte Flaschen abgezogen, diese dann mit HCl versetzt, verstöpselt und unter Wasser gestellt. Die Lösung wird vom gefällten Indigweifs abgezogen und dieses im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome getrocknet (Dumas, *A.* 48, 257). — Grauweifse, seideglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich wie eine schwache Säure, reagirt aber neutral. Löst sich in Alkalien und Erden, und diese Lösungen geben mit Metallsalzen Niederschläge. Die Lösungen des Indigweifses bläuen sich rasch an der Luft unter Bildung von Indigblau. Beim Erhitzen von Indigweifs mit $Ba(OH)_2$, Zinkstaub und Wasser auf 180° entsteht Indolin (s. u.).

Diacetylindigweifs $C_{20}H_{16}N_2O_4$. a. α-Derivat $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\ N.C_2H_3O\end{matrix}\right>CH-CH\left<\begin{matrix}CO\\ N.C_2H_3O\end{matrix}\right>C_6H_4$ (?). *B.* Beim Behandeln von Indigo mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (Liebermann, *B.* 21, 442). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Oxydationsmittel erzeugen Diacetylindigo.

b. β-Derivat $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH)\\ N(C_2H_3O)\end{matrix}\right>C.C\left<\begin{matrix}C(OH)\\ N(C_2H_3O)\end{matrix}\right>C_6H_4$. *B.* Man erwärmt (17 Thle.) Diacetylindigo mit (11 Thln.) Phenylhydrazin und etwas Benzol und kocht den entstandenen Niederschlag mit verd. Alkohol (Liebermann, Dickhuth, *B.* 24, 4134). — Krystallpulver. Sehr schwer löslich in verd. Alkohol. Löst sich in kalter Kalilauge.

Tetraacetylindigweifs $C_{24}H_{20}N_2O_6 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(O.C_2H_3O)\\ N(C_2H_3O)\end{matrix}\right>C.C\left<\begin{matrix}C(O.C_2H_3O)\\ N(C_2H_3O)\end{matrix}\right>C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von α-Diacetylindigo mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat und Zinkstaub (Liebermann, Dickhuth, *B.* 24, 4134). Aus β-Diacetylindigweifs, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., D.). — Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 258°. Sehr schwer löslich; unlöslich in kalter Kalilauge.

Indigweifsschwefelsäure. Man erhält das Kaliumsalz, wenn man 25 g feuchtes, gut abgepresstes Indigweifs, im Wasserstoffstrome, in 25 g Kalilauge (1 : 2) löst und dann 1 Stunde lang mit 12—15 g $K_2S_2O_7$ schüttelt. Man giebt hierauf das gleiche Volumen Wasser hinzu, lässt an der Luft stehen, filtrirt vom Indigblau ab, schüttelt das Filtrat mit Aether und giebt dann das sechsfache Volumen Alkohol (von 99%) hinzu. Die noch in Lösung bleibenden Spuren Kaliumsulfat entfernt man durch $BaCl_2$ (Baumann, Tiemann, *B.* 13, 411; Baeyer, *B.* 12, 1600). — Die Lösung des Kaliumsalzes wird durch verdünnte Salzsäure sofort zerlegt unter Abscheidung von Indigweifs. Bei Luftzutritt oder Zusatz von Eisenchlorid erfolgt eine quantitative Fällung von Indigblau. Bei wiederholtem Abdampfen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Kaliumsalz vollständig unter Abgabe von Indigblau.

Indolin (Diindol) $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH:CH.NH\\ NH.CH:CH\end{matrix}\right>C_6H_4$. *B.* Bei 48stündigem Erhitzen von Indigweifs mit 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat, 1½ Thln. Zinkstaub und 180 Thln. Wasser auf 180° (Schützenberger, *J.* 1877, 511). Das Produkt wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Zinkstaub erhitzt, wobei Indolin sublimirt. Wird leichter erhalten durch Reduktion von Flavindin (S. 1624), in sehr verdünnter Natronlauge, mit 3procentigem Natriumamalgam (Giraud, *J.* 1880, 586). — Sublimirt in langen, blassgelben Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol und Aether. — Verbindet sich mit Säuren. Das Sulfat bildet braune Krystalle, das Chloroplatinat ist ein brauner, körnig-krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwer löslich in Alkohol.

Dichlorindolin $C_{16}H_{12}Cl_2N_2$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Indolin in $CHCl_3$ (Giraud, *J.* 1880, 586).

Dinitroindolin $C_{16}H_{12}(NO_2)_2N_2$. *D.* Durch Auflösen von Indolin in warmer Salpetersäure (Giraud). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol).

Indolindisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Indolin mit rauch. Schwefelsäure auf 180° (G.). — $Na_2.C_{16}H_{12}N_2S_2O_6$. Krystalle.

Gleichzeitig mit Indolin entsteht, wenn das Erhitzen von Indigweifs mit Baryt und Zinkstaub rechtzeitig unterbrochen wird, ein basischer **Körper** $C_{16}H_{12}N_2O$, der sich aus der Barytlösung, beim Stehen an der Luft, in rothen Flocken absetzt. Er krystallisirt aus Alkohol in rothen Körnern, löst sich in verdünnter Salzsäure und wird daraus durch NH_3 gefällt.

Verbindung $C_{32}H_{22}N_4O_4$. *B.* Bei 48stündigem Erhitzen von 50 g Indigo mit 1 l einer, durch Natron alkalisch gemachten, Natriumhydrosulfitlösung auf 175—180° (Giraud, *Bl.* 34, 530). Die Lösung setzt, beim Stehen, einen Niederschlag ab, aus welchem Alkohol den Körper $C_{32}H_{22}N_4O_4$ aufnimmt und Indigblau zurücklässt. — Dunkelroth, fast schwarz. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe; beim Kochen wird die Lösung gelb, und Säuren fällen dann gelbes, flockiges **Flavindin** $C_{32}H_{24}N_4O_5$, welches, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Indolin liefert. Auch beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Flavindin mit Natriumamalgam wird Indolin gebildet. Laurent (*A.* 72, 284) erhielt Flavindin bei längerem Kochen von Indin oder Dithioisatyd mit alkoholischem Kali. Es löste sich wenig in kochendem Alkohol und krystallisirte daraus in gelblichen, mikroskopischen Nadeln.

Indigodicarbonsäure $C_{18}H_{10}N_2O_6 = CO_2H.C_6H_3.\overset{NH\,.\,C}{C}O.\overset{C\,.\,NH}{C}O.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Nitroterephtalaldehydsäure $CHO.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ mit Aceton und Natronlauge (W. Löw, *B.* 18, 950). Beim Erhitzen von Nitrophenylpropiolcarbonsäure $CO_2H.C_6H_3(NO_2).C:C.CO_2H$ mit Natronlauge und Glykose (Löw). — Tiefblauer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, löslich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe. Die Lösung in Alkalien ist blaugrün und zeigt dasselbe Absorptionsspektrum wie Indigo. Die Salze sind meist grün oder blau. — $Ba.C_{18}H_8N_2O_6$. — $Ag_4.C_{18}H_6N_2O_6$. Sepiabraun.

Diäthylester $C_{22}H_{18}N_2O_6 = C_{18}H_8N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandeln von m-Nitroterephtalaldehydsäureäthylester mit Aceton und Natronlauge (Löw, *B.* 18, 951). — Tiefblaue Flocken. Sublimirt in Tafeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe.

Anthroxanaldehyd $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-COH\\ \dot{N}>O\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Kochen von 1 Thl. o-Nitrophenyloxyakrylsäure mit 40 Thln. Wasser (Schillinger, Wleügel, *B.* 16, 2222). $C_9H_7NO_5 = C_8H_5NO_2 + CO_2 + H_2O$. — *D.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile o-Nitrophenyloxyakrylsäure und Eisessig einige Stunden lang auf dem Wasserbade, bis keine CO_2 mehr entweicht, neutralisirt dann mit Kreide und destillirt so lange, bis das Destillat sich, auf Zusatz von NH_3 und Zinkstaub, nicht mehr röthet. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. Den ausgeschiedenen Aldehyd befreit man, vom beigemengten Anthranil, durch Umkrystallisiren aus Ligroïn. — Lange, gelbliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Riecht schwach aromatisch, stechend. Leicht löslich in heifsem Wasser und anderen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn. Leicht löslich in $NaHSO_3$. Färbt fuchsinschweflige Säure intensiv roth. Verbindet sich lebhaft mit NH_3. Wird durch Oxydationsmittel leicht in Anthroxansäure übergeführt. Die Lösung in sehr verdünntem, wässerigem NH_3 färbt sich, auf Zusatz von Zinkstaub, bei gelindem Erwärmen, intensiv rothviolett.

Anthroxansäure $C_8H_5NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-CO_2H\\ \dot{N}>O\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Anthroxanaldehyd in sehr verdünnter Natronlauge mit der theoretischen Menge Chamäleonlösung (Schillinger, Wleügel). — Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190—191°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Leicht löslich in Aceton, schwieriger in Eisessig und noch weniger in Benzol. Liefert, beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak und Eisenvitriollösung, Isatin.

b. ***m-Aminobenzoylameisensäure*** $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der m-Nitrobenzoylameisensäure mit Eisenvitriol und Barytwasser (Claisen, Thompson, *B.* 12, 1946). — Prismen und Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270 bis 280°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt mit Benzol und Schwefelsäure dieselbe Färbung wie Benzoylameisensäure. Starke Säure; ihre Salze werden nicht durch Essigsäure zerlegt. — $Ag.C_8H_6NO_3$. Käsiger Niederschlag; wandelt sich, nach kurzem Stehen, in ein Krystallpulver um. — $C_8H_7NO_3.HCl$. Leicht lösliche, flache Prismen. Verbindet sich mit Platinchlorid.

c. *p-Aminobenzoylameisensäure* $C_8H_7NO_3$. **Dimethylaminobenzoylameisensäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen von Aethyloxalsäurechlorid in (2 Mol.) auf 100° erwärmtes Dimethylanilin (MICHLER, HANHARDT, *B.* 10, 2081). — Kleine Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 187°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in $CHCl_3$ und Aether. — $Na.C_{10}H_{10}NO_3$ (bei 150°). Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Wird durch Verseifen des Aethylesters mit Barytwasser dargestellt. Blättchen.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 95° (M., H.). Nicht unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

2. *Methylalphenmethylsäure(2), o-Phtalaldehydsäure, o-Aldehydobenzoësäure* $CHO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. (bromfreiem) Bromphtalid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHBr\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ mit 5 Thln. Wasser (RACINE, *A.* 239, 81). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und nimmt den Rückstand in Soda auf. Beim Kochen von $1^1,1^1,1^1,2^1,2^1$-Pentachlor-o-Xylol mit 150—200 Thln. Wasser 12 Stunden lang (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 509). Beim Kochen ven (2 g) 1^1-Chlor-o-Toluylsäurenitril mit (4 g) $AgNO_3$ und (50 ccm) Wasser (DRORY, *B.* 24, 2571). Beim Erhitzen von $1^1,1^1$-Dichlor-o-Toluylsäurenitril $CHCl_2.C_6H_4.CN$ mit (3 Thln.) rauchender Salzsäure auf 170° (GABRIEL, WEISS, *B.* 20, 3197). Bei der Oxydation von o-Zimmtcarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ durch alkalische Chamäleonlösung (EHRLICH, *M.* 10, 576). — Viereckige, monokline (SORET, *J.* 1886, 1453) Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 97,2°; spec. Gew. = 1,404 (C., G.). Nicht destillirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat. Beim Kochen des Aethylesters mit KCN und absol. Alkohol entsteht Biphtalyl. Verbindet sich mit (alkoholischem) Ammoniak zu $C_{24}H_{18}N_2O_6$. Beim Erhitzen mit methylalkoholischem NH_3 auf 160° entstehen Bis-m-Indolon $C_{16}H_{10}N_2O_2$ und Dihydrodiphtalyldiimid $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Mit Hydrazinacetat entsteht, in der Kälte, Diphtalaldehydhydrazonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_4$, in der Hitze Phtalazon $C_8H_6N_2O$. Mit Anilin entsteht eine Verbindung $C_8H_6O_4.N.C_6H_5$. Mit Hydroxylamin erhält man, in wässeriger Lösung, $C_8H_6O_2.N.OH$, in kalter, alkoholischer Lösung das Anhydrid $C_8H_5NO_2$; beim Kochen der alkoholischen Lösung mit NH_3O entsteht Phtalimid. Verbindet sich mit o-Diaminen unter Abspaltung von Wasser und (1 Mol.) Wasserstoff. Liefert, mit Phenol und Schwefelsäure (von 57° B.), das Anhydrid der Säure $C_{14}H_{12}O_4$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dünne, monokline (SORET, *J.* 1886, 1453) Prismen (RACINE). Reichlich löslich in heißem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Feine Nadeln (aus heißem Wasser).

Methylester $C_9H_8O_3 = C_8H_5O_3.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 44° (RACINE).

Aethylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_5O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen der Säure oder von Bromphtalid mit Alkohol (RACINE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Anhydrid (Diphtalidäther) $C_{16}H_{10}O_5 = O\left[CH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO\right]_2$. *B.* Entsteht, neben Phtalaldehydsäure, beim Behandeln von Bromphtalid mit Wasser, und bleibt hierbei ungelöst. Entsteht auch beim Erhitzen von Bromphtalid mit Phtalaldehydsäure (RACINE, *A.* 239, 90). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 221°. Unlöslich in Wasser. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

Acetylaldehydophtalanhydrid $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(O.C_2H_3O)\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ (?). *B.* Aus Phtalaldehydsäure und Essigsäureanhydrid bei 200° (RACINE, *A.* 239, 84). Aus α-Bromphtalid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHBr\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ und Natriumacetat (R., *B.* 21 [2] 353). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 60—63°. Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Beständig gegen Wasser; wird von Alkalien in Essigsäure und Phtalaldehydsäure zerlegt.

Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6 = [CO_2H.C_6H_4.CH]_3N_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Phtalaldehydsäure (RACINE, *A.* 239, 88). So wie die Lösung schwach alkalisch geworden ist, fällt man sie durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Löst sich, beim Erwärmen mit Alkalien, unter Entwickelung von NH_3.

Bis-m-Indolon $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle N \quad N\left\langle\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht,

neben Dihydrodiphtalyldiimid$_2$, bei 6—8stündigem Erhitzen auf 160° von Phtalaldehydsäure mit methylalkoholischem NH_3 (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 539). Man entfernt das Dihydrodiphtalyldiimid durch Auskochen mit Eisessig. — Mikroskopische Prismen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 330°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Dihydrodiphtalyldiimid $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH—\\CO\end{matrix}\right\rangle NH\quad NH\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Findet sich in der eisessigsauren Mutterlauge von der Darstellung des Bis-m-Indolons (s. o.) (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 539). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 284°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

Phtalaldehydsäure-Anilid $C_{14}H_{11}NO_2 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phtalaldehydsäure mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Anilid (RACINE, *A.* 239, 89). — Krystallpulver. Schmelzp.: 174°. Wenig löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen.

Urobenzoylcarbonsäure $C_9H_8N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Phtalaldehydsäure und Harnstoff (RACINE, *B.* 21, [2] 353). — Nadeln. Schmilzt bei 140° unter Abgabe von NH_3. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

Oxim $C_8H_7NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Phtalaldehydsäure und $NH_3O.HCl$ (RACINE, *A.* 239, 85). — Feine Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 120° unter Bildung von Phtalimid. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich gut in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Löst sich gut in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.O\\CH:N\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (4 g) o-Phtalaldehydsäure in (12 g) Alkohol (von 80 %) mit (2,2 g) $NH_3O.HCl$ (ALLENDORFF, *B.* 24, 2347). — Krystalle (aus Benzol). Geht, bei raschem Erhitzen auf 120°, in Phtalimid, bei allmählichem Erhitzen in o-Cyanbenzoësäure über.

Jodmethylat des Phtalaldehydsäurehydrazons $C_8H_8N_2O_2.CH_3J = CO_2H.C_6H_4.CH:N_2H_2.CH_3J$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, neben 3-Methylphtalazon, bei ½stündigem Kochen von 4,4 g Phtalazon (s. u.) in 7,5 ccm vierfach-normalem Natron und 30 ccm Holzgeist mit 6 g CH_3J (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 707). Man verdampft die Lösung zur Trockne und löst den Rückstand in wenig siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Säure aus; eine weitere Menge desselben fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether aus. Man zerlegt es durch HCl. — Schiefe Nadeln. Schmilzt, bei 179° unter Zerfall, in Phtalazon, CH_3J und H_2O.

Diphtalaldehydhydrazonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der kalten, gesättigten, wässerigen Lösungen von (2 Mol.) Phtalaldehydsäure und (1 Mol.) Hydrazinsulfat (+ Natriumacetat) (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 535). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 211°. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Reduzirt FEHLING'sche Lösung auch, in der Hitze, nicht. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Phtalazon $C_8H_6N_2O$ über. — $Ag_2.C_{16}H_{10}N_2O_4$. Niederschlag.

Phtalazon $C_8H_6N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CH:N\end{matrix}\right.$. *B.* Man gießt eine heiße Lösung von 25 g Hydrazinsulfat und 7,7 g NaOH in 80 ccm Wasser in die heiße Lösung von phtalaldehydsaurem Natrium (dargestellt aus 40 g α-Bromphtalid) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 523; LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 535). Beim Schmelzen des Jodmethylats des Phtalaldehydsäurehydrazons (s. o.) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 708). — Glasglänzende, lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183—184°. Siedep.: 337° (G., N.). Sublimirt in Prismen. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol oder Benzol. Wird von Zink + HCl in NH_3 und Phtalimidin gespalten. $POCl_3$ erzeugt Chlorphtalazin. — $Ag.C_8H_5N_2O$. Niederschlag; mikroskopische Nadeln (aus heißem Wasser).

3-Methylderivat $C_9H_8N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.N.CH_3\\CH:N\end{matrix}\right.$. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Jodmethylates des Phtalaldehydsäurehydrazons $CO_2H.C_6H_4.CH:N_2H_2.CH_3J$ (s. d.) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 708). — Glasglänzende Rhomben (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Das überdestillirte Methylphtalazon krystallisirt in kalkspatähnlichen Krystallen (aus Essigäther) vom Schmelzpunkt: 102—103°. Siedep.: 301° (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 524). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Ligroïn.

Acetylderivat $C_{10}H_8N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.N.CO.CH_3\\CH:N\end{matrix}\right.$. Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 132—133° (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 535).

3. ***Methylalphenmethylsäure(3), Isophtalaldehydsäure*** $COH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von m-Cyanbenzaldehyd mit konc. Salzsäure (REINGLASS, *B.* 24, 2423). — Nädelchen. Schmelzp.: 164—166°. — $Cu(C_8H_5O_3)_2$. Grünblaue Nadeln.

Oxim (**Benzaldoxim-m-Carbonsäure**) $C_8H_7NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.OH$. Schmilzt bei 165°, unter Zersetzung (REINGLASS).

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 112—115° (REINGLASS).

4. ***Methylalphenmethylsäure(4), Terephtalaldehydsäure*** $COH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man versetzt eine heifs gesättigte wässerige Lösung von 4 Thln. Terephtalaldehyd mit Schwefelsäure und der wässerigen Lösung von 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$, erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade und lässt langsam erkalten. Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und mit Sodalösung erwärmt. Man fällt die Sodalösung mit H_2SO_4 und entzieht dem Niederschlage, durch $CHCl_3$, die Terephtalaldehydsäure (W. Löw, *A.* 231, 366). Entsteht auch beim Behandeln von $1^4,1^4$-Dibrom-p-Xylol mit rauchender Salpetersäure (Löw, *B.* 18, 2074). Beim Kochen von p-Cyanbenzaldehyd mit konc. Salzsäure (REINGLASS, *B.* 24, 2423). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 246° (L.); 285° (R.). Sublimirt in kleinen Nadeln. Nicht leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwer in heifsem Wasser. Reducirt nur sehr schwer ammoniakalische Silberlösung. Reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat. Liefert mit NH_3 kein dem Hydrobenzamid analoges Derivat $N_2(CH.C_6H_4.CO_2H)_3$. Diese Säure entsteht aber aus Terephtalaldehyd (s. d.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ entsteht das Zinksalz der Leukomalachitgrüncarbonsäure. — $Cu(C_8H_5O_3)_2$. Grünblaue Nadeln (R.).

Der Aethylester $C_8H_5O_3.C_2H_5$ wird durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl erhalten. Er krystallisirt und ist viel reaktionsfähiger als die freie Säure. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung und liefert, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Zimmtcarbonsäuremonoäthylester $C_{10}H_7O_4.C_2H_5$.

Oxim $C_8H_7NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.OH$. Schmelzp.: 208—210° (REINGLASS, *B.* 24, 2424).

Das **Phenylhydrazon** schmilzt bei 212—214° (REINGLASS), bei 226° (Löw).

Nitroterephtalaldehydsäure $C_8H_5NO_5 = CHO.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. 2-Nitrosäure. *B.* Siehe die 3-Nitrosäure (Löw, *A.* 231, 368). — Grofse, vierseitige, nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 160°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit Aceton und Natronlauge, Indigodicarbonsäure.

b. 3-Nitrosäure. *B.* Entsteht, in geringerer Menge, neben der 2-Säure, beim allmählichen Eintragen der Lösung von 3 Thln. KNO_3 in Vitriolöl in eine auf 105° erwärmte Lösung von 4 Thln. Terephtalaldehydsäure in 48 Thle. Vitriolöl (W. Löw, *A.* 231, 368). Man giefst das erkaltete Gemisch in 150 Thle. kalten Wassers, filtrirt die gefällte Terephtalaldehydsäure ab, sättigt das Filtrat mit NaCl und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und löst ihn in heifsem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt die 2-Nitrosäure aus; gelöst bleibt die 3-Nitrosäure. — Schmelzp.: 184°.

2. Säuren $C_9H_8O_3$.

1. ***2-Phenolpropenylsäure, o-Cumarsäure (o-Oxyzimmtsäure)*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *V.* Im Steinklee (Melilotus officinalis), in den Fahamblättern (Angrecum fragans) (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 30). — *B.* Cumarin $C_9H_6O_2$ geht, beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge oder leichter mit Natriumäthylat (EBERT, *A.* 226, 351), in Cumarsäure über (DELALANDE, *A.* 45, 333; BLEIBTREU, *A.* 59, 183). Beim Behandeln von o-Aminozimmtsäure mit salpetriger Säure (E. FISCHER, *B.* 14, 479). — *D.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. o-Aminozimmtsäure in 30 Thln. H_2O und 1 Thl. H_2SO_4 mit etwas weniger als der theoretischen Menge Natriumnitrit und erhitzt zum Sieden. Die ausgefällte Cumarsäure wird aus Wasser umkrystallisirt (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 222, 274). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 207—208° (PERKIN, *A.* 147, 232). Schmilzt unter Zersetzung bei 200—202° (EBERT, *A.* 216, 146). Verflüchtigt sich nicht mit den Wasserdämpfen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 277. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2, sehr schwer löslich in reinem Aether. Lässt sich zwischen Uhrgläsern sublimiren. Zerfällt bei der Destillation zum gröfsten Theile in CO_2 und Phenol. Zersetzt sich ziemlich rasch beim Kochen mit H_2SO_4 (von 10%) (MILLER, KINKELIN, *B.* 22, 1714). Wird beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure zerlegt. Löst sich in verdünntem Ammoniak (und festen Alkalien) zur gelblichen Flüssigkeit, die im reflektirten Licht maigrün gefärbt erscheint

(empfindliche Reaktion). In Gegenwart von CS_2 verbindet sich Cumarsäure langsam, in der Kälte, mit Brom. Das gebildete Additionsprodukt verliert, beim Stehen über KOH, HBr und hinterlässt β-Dibromcumarin (EBERT, *A.* 226, 352). Cumarsäure wird durch Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt), schon nach 24 Stunden, völlig in Cumarin umgewandelt (E., *A.* 226, 351). Mit P_2S_5 entsteht Thiocumarin.

Salze: ZWENGER. — Das Silbersalz scheidet, beim Erhitzen, freie Cumarsäure aus, während das Zink- und Bleisalz Cumarin entwickeln. Die Säure giebt mit Eisenchlorid einen gelben oder gelbrothen Niederschlag. Die Lösungen der Alkalisalze fluoresciren. — $Ba(C_9H_7O_3)_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in überschüssigem Bleiacetat. — $Ag.\bar{A}$. Sehr voluminöser Niederschlag.

Von der o-Cumarsäure leiten sich zwei Reihen isomerer (Mono- oder Di-) Alkylderivate ab. Die α-Reihe entsteht aus Cumarin, Natron und Alkyljodiden. Durch Kochen gehen die α-Derivate in die isomeren β-Derivate über. Diese entstehen ebenfalls durch Behandeln der Aether des Salicylaldehyds mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Doch auch aus Cumarin (resp. Cumarinsäure), Natron und Alkyljodiden sind β-Derivate, neben den α-Derivaten beobachtet worden. Durch Aufnahme von Wasserstoff gehen beide Reihen von Derivaten in ein und dieselben Derivate der Melilotsäure über. Durch Addition von Brom entstehen aber zwei Reihen isomerer Derivate der Dibrommelilotsäure. Bei der Oxydation liefern beide Reihen von Cumarsäurealkylderivaten einerlei Produkte. Die Isomerie der beiden Reihen von Aethersäuren erklärt sich durch die verschiedene Lagerung der Gruppen im Raume (WISLICENUS, *räumliche Anordnung der Atome.* Leipzig, 1887, S. 53). In der α-Reihe liegen sich die Gruppen $C_6H_4.OR$ und CO_2H gegenüber = $\begin{matrix} H.C.C_6H_4.OR \\ \ddot{HC}.CO_2H \end{matrix}$, in der β-Säure sind sie aber diametral entgegengesetzt gelagert = $\begin{matrix} RO.C_6H_4.C.H \\ \quad H.\ddot{C}.CO_2H. \end{matrix}$

Aus gleichem Grunde ist die Existenz zweier isomerer Cumarsäuren möglich. Die α-Säure $\begin{matrix} H.C.C_6H_4.OH \\ H.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$ wird leicht in Wasser und Cumarin zerfallen; die β-Säure $\begin{matrix} OH.C_6H_4.C.H \\ \quad \ddot{HC}.CO_2H \end{matrix}$ wird, im freien Zustande, beständig sein.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. a. α-Säure. *B.* Beim Erhitzen von Natriumcumarin $C_9H_6O_2.2NaOH$ mit (1 Mol.) Methyljodid auf 150°; wendet man überschüssiges Methyljodid an, so resultirt der Methylester $C_{10}H_9O_3.CH_3$ (PERKIN, *J.* 1877, 793; *Soc.* 39, 409). — Monokline Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 448). Schmelzpunkt: 88—89°. Mäfsig löslich in Ligroïn und Essigsäure (von 50 %), sehr leicht in Alkohol. Geht, beim Kochen, in die β-Säure über; ebenso beim Aussetzen der koncentrirten alkoholischen Lösungen an die Sonne. Liefert, mit Natriumamalgam, Methyläthermelilotsäure. Verbindet sich mit Brom (in Gegenwart von CS_2) zu α-Methylätherdibrommelilotsäure; mit freiem Brom entsteht Methyläthertribrommelilotsäure. Das Chlorid der α-Säure giebt mit NH_3 β-Amid. Auch durch Erhitzen des Methylesters mit NH_3 auf 150° wird nur das Amid der β-Säure erhalten. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Methyläthersalicylsäure. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_2O_2.CH_3$. Flüssig. Siedet bei 275—276° (P. *Soc.* 39, 411); spec. Gew. = 1,1404 bei 15°, = 1,1277 bei 30°.

b. β-Säure. *B.* Beim Erhitzen von 2 Thln. Salicylaldehydmethyläther $CH_3O.C_6H_4.CHO$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 175° (PERKIN, *J.* 1877, 793). Die freie α-Methyläthercumarsäure, sowie ihr Methylester, gehen beim Erhitzen in β-Säure, resp. β-Methylester über. Beim Behandeln des entsprechenden Aldehyds mit Siberoxyd (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] 51, 320). — Kleine, monokline (FLETCHER) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure. Verbindet sich mit Brom zu β-Methylätherdibrommelilotsäure und mit überschüssigem Brom zu Methyläthertribrommelilotsäure. Polymerisirt sich beim Liegen am Lichte.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_2O_2.CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der β-Säure und Holzgeist; entsteht auch bei der Darstellung des Methylesters der α-Säure, und bei längerem Digeriren von Natriumcumarin mit Methyljodid, namentlich bei etwas überschüssigem Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 411). — Dickes, stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 293°. Spec. Gew. = 1,1486 bei 15°, = 1,1362 bei 30° (P.). Dampfdichte = 6,5 (ber. = 6,6) (EBERT, *A.* 226, 354).

Amid $C_{10}H_9O_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192° (PERKIN).

c. Bimere β-Methyläthercumarsäure $(C_{10}H_{10}O_3)_2$. *B.* Bei 14tägigem Liegen im zerstreuten Tageslicht einer dünnen Schicht von β-Methyläthercumarsäure (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] 51, 323). — Krystallpulver. Schmelzp.: 260—262°. In Eisessig schwerer löslich als β-Methyläthercumarsäure.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. a. α-Säure (Aethyläthercumarsäure). *B.* Aus Cumarin, Natron und Aethyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 412). — Blättchen oder kleine, glänzende Krystalle (aus Wasser); ziemlich grofse, stark glänzende Tafeln (aus einem Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol). Schmelzp: 101—102° (E.); 103—104° (P.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Mäfsig löslich in heifsem Ligroïn, leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff. Wandelt sich, durch Erhitzen, in die β-Säure um (EBERT, *A.* 216, 142). Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt. Bei der Oxydation von $KMnO_4$ entsteht Aethoxysalicylaldehyd $C_2H_5O.C_6H_4.CHO$, resp. Aethyläthersalicylsäure. Wird von Natriumamalgam in Aethyläthermelilotsäure übergeführt.

Salze: EBERT. — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 21° 2,15 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr lange, feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 290—291°; spec. Gew. = 1,084 bei 15°, = 1,074 bei 30° (PERKIN).

b. β-Säure (Aethyläthercumarsäure). *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 160° (PERKIN). Beim Destilliren der α-Säure oder bei längerem Erhitzen dieser Säure auf höhere Temperatur. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von o-Cumarsäure mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) Aethyljodid (EBERT, *A.* 216, 146). — Sehr feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132—133° (E.); 135° (P.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. Verhält sich gegen Chromsäuregemisch, $KMnO_4$, Natriumamalgam oder Brom wie die α-Säure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse Nadeln (aus Wasser). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 21° 0,43 g wasserfreies Salz (EBERT). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Krystallwarzen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, äufserst leicht in Alkohol. Leicht löslich in Benzol.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. *D.* Aus dem Chlorid der Säure und Alkohol (PERKIN). — Flüssig. Siedep.: 302—304°.

Acetcumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem, gelindem Erhitzen von 3 Thln. Salicylaldehyd mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 Thln. Natriumacetat (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 284). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 146°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen, in Essigsäure und Cumarin. Wird beim Kochen mit Wasser, und leichter durch verdünnte Natronlauge, in Essigsäure und Cumarsäure zerlegt.

o-Cumaroxyessigsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. o-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit 5—6 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (RÖSSING, *B.* 17, 2997). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäure, ein Anhydrid. — $Ag_2.\bar{A}$. Schwer löslich.

Anhydrid $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH.CO\\O.CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Bei kurzem Kochen von o-Cumaroxyessigsäure mit koncentrirter Phosphorsäurelösung (RÖSSING, *B.* 17, 3001). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um. — Krystalle. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien in Cumaroxyessigsäure zurückverwandelt.

Cumarin $C_9H_6O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}\right.$. *V.* In den Tonkabohnen (den Samen von Dipterix odorata) (BOULLAY, BOUTRON, *Berz. Jahresb.* 7, 237); im Steinklee (Melilotus officinalis) (FONTANA, *Berz. Jahresb.* 14, 311; GUILLEMETTE, *A.* 14, 328). Im Kraut von Asperula odorata (Waldmeister) (KOSSMANN, *A.* 52, 387), von Anthoxanthum odoratum (BLEIBTREU, *A.* 59, 197); in den Fahamblättern (GOBLEY, *A.* 76, 354). — *B.* Beim Erwärmen von Natriumsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 230) oder einfacher durch Kochen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 8, 1599). $NaO.C_6H_4.CHO + (C_2H_3O)_2O = NaO.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_2H_3O + H_2O = C_9H_6O_2 + Na.C_2H_3O_2 + H_2O$ (FITTIG, *Z.* 1868, 595; *A.* 153, 360). Acetylcumarsäure $C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ zerfällt, beim Erhitzen, in Essigsäure und Cumarin (TIEMANN, HERZFELD,

B. 10, 287). Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Aepfelsäure mit Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 929). $C_6H_6O + C_4H_6O_5 = C_9H_6O_2 + CO + 3H_2O$. Aus Cumarsäure (s. d.) und HBr. Beim Ueberleiten von Bromdämpfen bei 170° über Melilotsäureanhydrid $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}O-CO\\CH_2.CH_2\end{array}\right.$ (HOCHSTETTER, *A.* 226, 360). — *D.* Fein zerschnittene Tonkabohnen werden mit dem gleichen Volumen Alkohol (von 80%) längere Zeit nahe zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt. Die alkoholischen Auszüge werden destillirt, bis der Rückstand sich zu trüben anfängt, und dann das vierfache Volumen Wasser dazu gegeben. Man kocht auf und filtrirt (WÖHLER, *A.* 98, 66). Ausbeute: 1,4% der Tonkabohnen. — Man verdampft den koagulirten Saft der Blätter des Riesenklees (Melilotus vulgaris) zur Extraktkonsistenz und zieht das Cumarin mit Aether aus (REINSCH, *J.* 1867, 439). — Rhombische Krystalle (aus Aether) (PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 6, 353); SCACCHI, *G.* 14, 569). Schmelzp.: 67° (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 148). Siedep.: 290—290,5° (PERKIN, *A.* 147, 232). Riecht gewürzhaft (Anwendung des Cumarins in der Parfümerie: zur Darstellung von Waldmeisteressenz u. s. w.). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Geht, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Cumarsäure über und zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Salicylsäure. Leichter als durch wässerige Kalilauge erfolgt die Umwandlung des Cumarins durch Natriumäthylat (EBERT, *A.* 226, 351). Cumarin löst sich beim Kochen mit Potaschelösung und wird aus dieser Lösung durch Aether nicht aufgenommen. Beim Verdunsten der Lösung bleibt ein Gemenge von K_2CO_3 und Cumarin. Auch in Barytwasser löst sich Cumarin beim Kochen und wird dieser Lösung ebenfalls nicht durch Aether entzogen. Die Lösung hält keine Cumarsäure; beim Einleiten von CO_2 fallen $BaCO_3$ und Cumarin nieder (EBERT, *A.* 216, 139). Liefert mit Hydroxylamin keine stickstoffhaltige Verbindung (SPIEGLER, *M.* 5, 201). Von P_2S_5 wird Cumarin in Thiocumarin umgewandelt. Wird von Natriumamalgam, in wässeriger Lösung, in Melilotsäure übergeführt. Lässt man aber Natriumamalgam auf überschüssiges Cumarin, in alkoholischer Lösung, einwirken, so entsteht Hydrocumarsäure. Verbindet sich mit Basen (R. WILLIAMSON, *J.* 1876, 587). Cumarin giebt mit Jod und Kali kein Jodoform; durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat (SCHIFF, *B.* 5, 665). Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. Bildet mit HBr bei 0° ein krystallisirtes, äufserst unbeständiges Additionsprodukt (EBERT, *A.* 226, 347). — $C_9H_6O_2.2NaOH$ (bei 120°). Zerfliefslich. Wird durch CO_2 langsam zersetzt. Geht bei 150° über in $C_9H_6O_2.Na_2O$. — $C_9H_6O_2.2KOH$. — $C_9H_6O_2.Ba(OH)_2$ (bei 200°). Gummiartig; zerfliefslich — $C_6H_6O_2.2PbO$. Wird durch Fällen der Natronverbindung mit Bleinitrat erhalten. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Bleinitrat. — $C_9H_8O_2.Ag_2O$. Gelber Niederschlag.

Melilotsaures Cumarin $C_{18}H_{16}O_5 = C_9H_6O_2.C_9H_{10}O_3$. *V.* Im Steinklee, welcher kein freies Cumarin enthält (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* 126, 257). — *D.* Man kocht den fein zerschnittenen Steinklee mit Wasser aus, dampft ein und schüttelt den dünnen Extrakt mit Aether aus. — Tafeln oder (bei raschem Krystallisiren) Nadeln. Schmelzp.: 128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von NH_3 in seine Bestandtheile zerlegt.

Cumarinchlorid $C_9H_6O_2.Cl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin in Chloroform (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Honigartiger Syrup. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Kali, in HCl und α-Chlorcumarin.

Bromid $C_9H_6O_2.Br_2$. *B.* Durch Eintragen von 14 Thln. Cumarin in eine Lösung von 16 Thln. Brom in CS_2 (PERKIN, *A.* 157, 116). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 105° und verliert bei 120° Brom (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 163). Löslich in Aether und CS_2, leicht löslich in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali in HBr und α-Bromcumarin gespalten. Beim Kochen mit Wasser wird viel Cumarin regenerirt; daneben entstehen β-Bromcumarin und α-Dibromcumarin (EBERT, *A.* 226, 348).

Cumaroxim $C_9H_7NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:CH\\O\ .\ \dot{C}:N.OH\end{array}\right.$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Thiocumarin mit $NH_3O.HCl$ und Soda und erwärmt, bis kein H_2S mehr entweicht. Dann verdunstet man die Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (TIEMANN, *B.* 19, 1662). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Säuren und Alkalien. Sehr beständig gegen Alkalien; wird durch längeres Erhitzen mit HCl in Cumarin und NH_3O zerlegt. Wird von Natriumamalgam in Hydrocumaroxim $C_9H_9NO_2$ übergeführt.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:CH\\O\ .\ \dot{C}:N.OC_2H_5\end{array}\right.$. *B.* Bei 4—5stündigem Kochen von Cumaroxim mit C_2H_5ONa und C_2H_5J (TIEMANN, *B.* 19, 1664). — Blättchen (aus

Alkohol). Schmelzp.: 50°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Chlorcumarsäure $C_9H_7ClO_3$. **Aethyläthersäure** (**o-Aethoxylphenylchlorakrylsäure**) $C_{11}H_{11}ClO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CCl:CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben o-Aethoxylacetophenon bei einstündigem Kochen von o-Aethyläthercumarilsäure $C_2H_5O.C_6H_4.C:C.CO_2H$ mit 20—30 Thln. verd. HCl (Fittig, Claus, *A.* 269, 10). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 108—109°. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht o-Aethoxylacetophenon. Wird von Natriumamalgam zu Aethyläthermelilotsäure reducirt.

Chlorcumarine $C_9H_5ClO_2$. a. *α*-Chlorcumarin = $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O.CO\\ /\\ C_2HCl\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Durch Erhitzen oder Behandeln mit alkoholischem Kali von Cumarinchlorid; durch Erhitzen von Cumarin mit PCl_5 auf 200° (Perkin, *Z.* 1871, 178). — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Ziemlich löslich in Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ über.

b. *β*-Chlorcumarin $C_6H_3Cl.C_3H_2O_2$. *B.* Beim Destilliren der Natriumverbindung des Chlorsalicylaldehyds $NaO.C_6H_3Cl.CHO$ mit Essigsäureanhydrid (Baesecke, *A.* 154, 85). — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in der Wärme. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, langsam in Chlorcumarsäure über. Unlöslich in NH_3. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelblich gefärbt.

Tetrachlorcumarin $C_9H_2Cl_4O_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin und Jod in CCl_4 (Perkin, *Z.* 1871, 178). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Schwer löslich in Alkohol.

Bromcumarsäure $C_9H_7BrO_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_9BrO_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von *α*- oder *β*-Methylätherdibrommelilotsäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit 50procentiger Kalilauge (Perkin, *Soc.* 39, 422). — Kleine, glänzende Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 169,5—171°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. 100 Thle. CS_2 lösen bei 14° 0,32 Thle. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in HBr und Methyläthercumarilsäure $CH_3O.C_6H_4.C_2.CO_2H$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{11}BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Dibrommelilotsäurediäthylat $C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.C_2H_5$ mit kalter alkoholischer Kalilauge (Perkin). — Flache, quadratische Prismen. Schmelzp.: 164°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol.

Bromcumarine $C_9H_5BrO_2$. a. *α*-Bromcumarin $C_6H_4.C_3HBrO_2$. *B.* Beim Behandeln von Cumarinbromid mit alkoholischem Kali (Perkin, *A.* 157, 118). — Prismen. Schmelzp.: 110°. Geht, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in Cumarilsäure über.

b. *β*-Bromcumarin $C_6H_3Br.C_3H_2O_2$. *B.* Aus Natriumbromsalicylaldehyd $C_7H_4BrO_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (Perkin, *Z.* 1871, 178). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Dibromcumarine $C_9H_4Br_2O_2$. a. *α*-Dibromcumarin $C_6H_3Br.C_3HBrO_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Cumarin mit Brom und etwas Jod (Perkin, *A.* 157, 117; *Z.* 1871, 178). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 183° (P.); 179° (Ebert, *A.* 226, 350). Destillirt fast unzersetzt. In siedendem Alkohol leicht löslich, in kaltem weniger als *α*-Monobromcumarin. Wird von alkoholischem Kali in Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3$ übergeführt.

b. *β*-Dibromcumarin $C_6H_2Br_2.C_3H_2O_2$. *B.* Aus Natriumdibromsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (Perkin, *Z.* 1871, 178). Aus o-Cumarsäure und Brom (Ebert, *A.* 226, 353). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 176°. In Alkohol schwer löslich. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt.

Nitrocumarsäure $C_9H_7NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. a. *α*-3-Nitrocumarsäure. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Anhydrides (s. S. 1632) mit Soda (Miller, Kinkelin, *B.* 22, 1706). — Lange, gelbe Prismen (aus Weingeist). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 150° unter Wasserverlust. Geht, bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, in das Anhydrid über. — $Na_2.C_9H_5NO_5$. Rothe Prismen, erhalten aus der Säure und Natriumäthylat. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. — $Ba.C_9H_5NO_5 + 3^1/_2H_2O$. Amorpher Niederschlag, krystallisirt (aus heifsem Wasser) in feinen, rothen Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Purpurrother, krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_9NO_5 = C_9H_6NO_5.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Dimethylesters mit ($^1/_2$ Mol.) Soda (Miller, Kinkelin). — Täfelchen. Schmelzp.: 135—136°.

Dimethylester $C_{11}H_{11}NO_5 = CH_3O.C_8H_5NO_2.CO_2.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalze und CH_3J (Miller, Kinkelin). — Prismen. Schmelzp.: 69°. Zerfällt, schon beim Erwärmen mit genügend Soda, in Holzgeist und Nitrocumarsäure. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 150° entsteht das Amid der 3-Nitro-2-Aminozimmtsäure.

Anhydrid (Nitrocumarin) $C_9H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{O . CO \atop CH:CH}$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 170—180° von 60 g 3-Nitrosalicylaldehyd mit 90 g Natriumacetat und 130 g Essigsäureanhydrid (Miller, Kinkelin, *B.* 22, 1706). Man kocht das Produkt mit Essigsäure (von 50%) aus. — Grofse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 191°.

b. β-3-Nitrocumarsäure. *B.* Bei längerem Erhitzen des Dimethylesters (s. u.) mit Natronlauge (Miller, Kinkelin, *B.* 22, 1710). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Erleidet, durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder HBr, keine Zersetzung (Unterschied von der α-Säure).

Methyläthersäure $C_{10}H_9NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitrosalicylaldehydmethyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Miller, Kinkelin, *B.* 22, 1709). Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds $CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CHO$ (Schmelzp.: 115°) durch Silberoxyd (M., K., *B.* 22, 1716). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°.

Dimethylester $C_{11}H_{11}NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Methyläthersäure und CH_3J (Miller, Kinkelin). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Liefert mit NH_3 dasselbe 3-Nitro-2-Aminozimmtsäureamid wie der Dimethylester der α-Säure. Beim Kochen mit verd. Soda entsteht nur der Monomethyläther.

c. 5-Nitrocumarsäure. **Methyläthersäure (m-Nitro-o-Methoxylzimmtsäure)** $C_{10}H_9NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 5 Thln. 5-Nitrosalicylaldehydmethyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$ mit 15 Thln. Essigsäureanhydrid und 5 Thln. Natriumacetat (Schnell, *B.* 17, 1383). Man behandelt das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Soda geschüttelt und die Sodalösung durch HCl gefällt. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 238°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

5-Nitrocumarin $C_9H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{O-CO \atop CH:CH}$. *B.* Beim Auflösen von Cumarin in kalter, rauchender Salpetersäure (Delalande, *A.* 45, 337; Bleibtreu, *A.* 59, 191). Beim Kochen von 5-Nitrosalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf freiem Feuer (Täge, *B.* 20, 2110). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 183°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu 5-Nitrosalicylsäure oxydirt. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. — $2C_9H_5NO_4.3PbO$. Pomeranzengelber Niederschlag (B.). — $C_9H_5NO_4.Ag_2O$. Orangefarbener Niederschlag (B.).

Dinitrocumarsäure $C_9H_6(NO_2)_2O_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von a- oder β-Methyläthercumarsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Entsteht am leichtesten und in gröfster Menge aus der β-Säure (Perkin, *Soc.* 39, 416). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Zersetzt sich wenig unterhalb des Schmelzpunktes. Fast unlöslich in $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Alkohol und kochendem Benzol.

Dibromnitrocumarin $C_9H_3Br_2NO_4$. *B.* Bei längerem Behandeln von 5-Nitrocumarin mit dampfförmigem Brom (Täge, *B.* 20, 2110). — Schmelzp.: 271°.

5-Aminocumarin $C_9H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3\langle{O-CO \atop CH:CH}$. *B.* Beim Eintragen von Eisenvitriollösung in eine heifse, ammoniakalische Lösung von 5-Nitrocumarin (Frapolli, Chiozza, *A.* 95, 253; Täge, *Privatmitth.*). Bei der Elektrolyse einer Lösung von m-Nitrozimmtsäure oder dem Aethylester dieser Säure in Vitriolöl (Gattermann, *B.* 27, 1937). — Röthlichgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 168—170°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in kochendem Alkohol. — $(C_9H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetylderivat $C_{11}H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_9H_5O_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 216—217° (Gattermann).

Benzoylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_9H_5O_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173° (G.).

5-Aminocumarinsäure $C_9H_9NO_3 = OH.C_6H_3(NH_2).C_2H_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH_2).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Digeriren einer ammoniakalischen Lösung von 5-Nitro-2-Methoxylzimmtsäure mit $FeSO_4$ (SCHNELL, *B.* 17, 1384). Die ammoniakalische Lösung wird mit Essigsäure übersättigt. — Nadeln. Schmelzp.: 189°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Liefert mit salpetriger Säure Oxymethoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$.

Acetylphenyl-α-Aminocumarin $C_{17}H_{15}NO_3 = \overset{O}{\dot{C}_6}H_4.CH:\overset{CO}{\dot{C}}.N.(C_6H_5).(C_2H_3O)$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Acetylphenylglycins $N(C_6H_5.C_2H_3O).CH_2.CO_2H$ mit (1 Mol.) Salicylaldehyd und überschüssigem Essigsäureanhydrid (REBUFFAT, *G.* 19, 57). Kleine Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 155—156°. Unzersetzt löslich in Alkalien.

Cyancumarin $C_{10}H_5NO_2 = C_6H_4\langle{}^{O.CO}_{CH:C(CN)}$. *B.* Beim Versetzen von o-oxybenzaldicyanessigsaurem Kali mit Schwefelsäure (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 23). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Ligroïn. Mit Kalilauge entsteht Cumarincarbonsäure $C_{10}H_6O_4$.

Säure $C_{16}H_{13}NO_4$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erwärmen auf 100° von 25 g hippursaurem Natrium mit 15 g Salicylaldehyd und 12,6 g Essigsäureanhydrid (REBUFFAT, *G.* 19, 49). $C_9H_9NO_3 + C_7H_6O_2 = C_{16}H_{13}NO_4 + H_2O$. Wendet man mehr Essigsäureanhydrid an, so entsteht weniger Säure und dafür die isomeren Anhydride $C_{16}H_{11}NO_3$. Man giefst das Produkt in $\frac{1}{2}$ l kalten Wassers und verdunstet die filtrirte Lösung. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und durch HCl gefällt. Die freie Säure kocht man mit Ligroïn aus und krystallisirt sie aus verd. Alkohol um. — Grofse Krystalle (aus verd. Weingeist). Schmilzt, unter Aufschäumen, bei 195°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol. Acetylchlorid bewirkt, in der Kälte, die Umwandlung der Säure in Benzoyliminocumarin; beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht Isobenzoyliminocumarin. Bei 7stündigem Kochen von 1 Thl. Säure mit 10 Thln. Benzol und 5 Thln. Acetylchlorid entsteht ein dritter Körper $C_{16}H_{11}NO_3$, der aus absol. Alkohol in orangerothen Tafeln krystallisirt und bei 181—182° schmilzt und sich, beim Kochen mit Alkohol, in Benzoyliminocumarin umwandelt. Beim Kochen dieses Körpers mit Sodalösung entsteht eine kirschrothe, vorübergehende Färbung, und HCl fällt aus der Lösung die Säure $C_{16}H_{13}NO_4$.

Anhydrid (Benzoyliminocumarin) $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_4.\underset{O}{CH}\overset{N.C_7H_5O}{:CH}.CO$. *B.* Siehe die Säure $C_{16}H_{13}NO_4$. Entsteht, neben einer isomeren Verbindung, beim Erwärmen von 30 g hippursaurem Natrium mit 20 g Salicylaldehyd und 70 g Essigsäureanhydrid (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* 18, 1184; REBUFFAT, *G.* 19, 43). Man kocht das Produkt mit Wasser aus, übergiefst den Rückstand mit Kalilauge (von 5%) und filtrirt nach 1—2 Tagen. Aus dem Filtrat wird durch HCl Benzoyliminocumarin gefällt. Den in Kalilauge unlöslichen Rückstand krystallisirt man aus Aceton um und behandelt das Auskrystallisirte wieder mit Kalilauge von 5%, wobei abermals Benzoyliminocumarin in Lösung geht. Das Ungelöste krystallisirt man erst aus Toluol, dann aus Aceton um (R.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Löst sich in Alkalien. Mit Kalilauge (von 50%) scheidet sich allmählich ein Salz $C_{16}H_{11}NO_3.2KHO$ in Krystallkrusten aus, das von Wasser zerlegt wird (REBUFFAT). Bleibt Benzoyliminocumarin längere Zeit mit der Kalilauge (von 50%) stehen, so wandelt es sich in die Säure $C_{16}H_{13}NO_4$ um. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf.

Bromid $C_{16}H_{11}NO_3Br_2$. *B.* Aus Benzoyliminocumarin und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (REBUFFAT, *G.* 19, 54). — Karmoisinrothe Krystallflocken. Sehr unbeständig.

Isobenzoyliminocumarin $C_{16}H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:\overset{N-C_7H_5O}{C.CO}$. *B.* Siehe Benzoyliminocumarin (REBUFFAT, *G.* 19, 45; vgl. PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* 18, 1184). — Kurze, dicke, gelbe, stark glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 154—155°. Sehr schwer löslich in Essigsäure, schwer in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Geht, durch Erwärmen mit konc. Kalilauge, in die Säure $C_{16}H_{13}NO_4$ über. Wird durch Kochen mit Acetylchlorid nicht verändert.

Thiocumarin $C_9H_6SO = C_6H_4\langle{}^{CH:CH.CS}_{O}$. *B.* Beim Erhitzen eines innigen Gemenges aus gleichen Theilen Cumarin und P_2S_5 auf 120°; aus o-Cumarsäure und P_2S_5

(TIEMANN, *B*. 19, 1661). Man kocht das Produkt mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol von 50% um. — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 101°. Sublimirt unzersetzt. Geruchlos. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, durch Kochen mit Kalilauge, rasch in Cumarin über. Liefert mit NH_3O Cumaroxim und ebenso mit Phenylhydrazin das Derivat $C_9H_6O.N_2H.C_6H_5$. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Cumarinsulfonsäure $C_9H_6SO_5 + 2H_2O = SO_3H.C_6H_3.C_3H_2O_2 + 2H_2O$. *B*. Beim Auflösen von Cumarin in rauchender Schwefelsäure (PERKIN, *Z*. 1871, 94, 179). — Glänzende Oktaëder. — $Sr(C_9H_5SO_5)_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

Cumarindisulfonsäure $C_9H_6S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_6H_2.C_3H_2O_2$. *B*. Beim Behandeln von Cumarin mit überschüssiger Schwefelsäure (PERKIN, *Z*. 1871, 94 u. 179). — $Ba.C_9H_4S_2O_8 + H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem (Trennung der Disulfonsäure von der Monosulfonsäure).

2. ***3-Phenolpropenylsäure, m-Cumarsäure (m-Oxyzimmtsäure)*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B*. Beim Kochen von m-Diazozimmtsäurenitrat mit Wasser (GABRIEL, *B*. 15, 2297); beim Kochen des zugehörigen Acetates (s. u.) mit Kalilauge (TIEMANN, LUDWIG, *B*. 15, 2049). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 191°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, Aether und Benzol.

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = OH.C_8H_6.CO_2.CH_3$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 85° (RIECHE, *B*. 22, 2357).

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B*. Aus m-Oxybenzaldehydmethyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder besser aus m-Cumarsäure, KOH und CH_3J (TIEMANN, LUDWIG). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Unschwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetat $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B*. Bei 5stündigem Kochen eines Gemisches aus 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd, 7 Thln. $Na.C_2H_3O_2$ und 5 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LUDWIG, *B*. 15, 2048). — Nadeln. Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Phenoxyessigsäure-m-Akrylsäure (m-Cumaroxyessigsäure) $C_{11}H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B*. Bei 5stündigem, gelindem Sieden von m-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit der gleichen Menge Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid (ELKAN, *B*. 19, 3047). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 219°. — $Ag_2.C_{11}H_8O_5$.

Nitrocumarsäure $C_9H_7NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$. a. 2-Nitrocumarsäure. *B*. Siehe 6-Nitrocumarsäure (LUFF, *B*. 22, 293). Entsteht auch beim Nitriren von m-Cumarsäure (LUFF). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, zu 2-Nitro-m-Oxybenzoësäure oxydirt. Schmeckt süfs. — Das Zinksalz krystallisirt in Nadeln und löst sich sehr leicht in Alkohol.

b. 4-Nitro-m-Cumarsäure. *B*. Man löst je (50 g) m-Oxyzimmtsäure (dargestellt aus m-Aminozimmtsäure) in Eisessig und versetzt, unter Kühlung, mit etwas überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Aus der Lösung krystallisirt zunächst 4-Nitrocumarsäure aus. Aus dem Filtrat werden, durch H_2O, 2-Nitrocumarsäure und 5-Nitrocumarsäure gefällt (LUFF, *B*. 22, 296). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 248°. Aeufserst schwer löslich in Wasser, in kaltem Alkohol und Aether. Liefert mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, 4-Nitro-m-Oxybenzoësäure.

Methyläther-4-Nitro-m-Cumarsäure $C_{10}H_9NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. *B*. Aus dem entsprechenden Methylester (s. u.) und Kalilauge (von 0,5%) (ULRICH, *J*. 1885, 2092). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 218°.

Methylester $C_{11}H_{11}NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2.CH_3$. *B*. Entsteht, neben Dinitromethyläther-m-Cumarsäuremethylester (RIECHE, *B*. 22, 2358), beim Behandeln von Methyläther-m-Cumarsäuremethylester mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) bei 0° (ULRICH, *B*. 18, 2572). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°; (ULRICH); 143° (RIECHE). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in $CHCl_3$.

c. 5-Nitrocumarsäure. *B*. Siehe 6-Nitrocumarsäure (LUFF, *B*. 22, 293). Das Filtrat vom 2-nitrocumarsauren Zink scheidet, bei weiterem Eindampfen, 5-nitrocumarsaures Zink aus. Entsteht auch beim Nitriren von m-Cumarsäure (LUFF). — Perlmutterglänzende Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schmeckt nicht süfs.

Ziemlich löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch zu 5-Nitro-m-Oxybenzoësäure oxydirt. — Das Zinksalz krystallisirt in Nädelchen und ist in Alkohol unlöslich.

d. 6-Nitrocumarsäure. *B.* Man trägt allmählich (1 Mol.) KNO_3 in die Lösung von (30 g) m-Aminozimmtsäure in (150 g) Vitriolöl, unter Kühlung, ein. Man giefst das Gemisch in Wasser, versetzt mit überschüssigem $NaNO_2$, lässt einge Zeit stehen und kocht dann mit Wasser (LUFF, *B.* 22, 292). Hierbei entstehen 6-Nitrocumarsäure, 5-Nitrocumarsäure und 2-Nitrocumarsäure. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich zuerst 2-Nitrocumarsäure aus. Das Filtrat kocht man mit $ZnCO_3$ und filtrirt heifs. Beim Erkalten scheidet sich das Zinksalz der 2-Nitrocumarsäure aus, in Lösung bleibt das Zinksalz der 5-Nitrocumarsäure (L.). 6-Nitrocumarsäure wird sicherer erhalten, wenn man m-Aminozimmtsäure mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat überführt und dieses, in eisessigsaurer Lösung, mit (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) versetzt und dann wie oben verfährt (L.). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, in Aether und Essigsäure, sehr leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu 6-Nitro-m-Oxybenzoësäure oxydirt.

6-Nitro-3-Methoxylzimmtsäure $C_{10}H_9NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei 72stündigem Kochen von 5-Chlor-2-Nitrozimmtsäure, gelöst in 100 g absol. Holzgeist, mit der allmählich zugesetzten Lösung von 3,4 g Kalium in Holzgeist (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 171). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224,5—225,5°. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag; feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, hellblaue Nadeln (aus NH_3). — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_5 = C_{10}H_8NO_5.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 72,5° (E., E.). Sehr schwer löslich in Aether und Ligroïn.

Methylätherdinitro-m-Cumarsäure $C_{10}H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht, neben dem Mononitroderivat, beim Eintragen von Methyläther-m-Cumarsäuremethylester in stark gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (RIECHE, *B.* 22, 2358). — Krystalle, zersetzt sich bei 215°.

Methylester $C_{11}H_{10}N_2O_7 = C_{10}H_7N_2O_7.CH_3$. *B.* Siehe die Säure (RIECHE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Aminocumarsäure $NH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. a. 4-Aminocumarsäure. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen der entsprechenden Säure $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$ (s. o.) mit NH_3 und $FeSO_4$ (ULRICH, *J.* 1885, 2093). Man fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure. — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 158°.

b. 6-Aminocumarsäure $C_9H_9NO_3 + H_2O$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrobenzoësäure in Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 27, 1936). — Nadeln (aus Wasser). Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 160° entsteht Oxycarbostyril $C_8H_5N(OH)_2$.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_9H_8NO_3.CH_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 178—179° (G.).

3. ***4-Phenolpropenylsäure, p-Cumarsäure (p-Oxyzimmtsäure, p-Oxyphenylakrylsäure)*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + H_2O$. *V.* Im Ueberwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus Laricio *Poir.*) (M. BAMBERGER, *M.* 12, 458). Im Harze von Xanthorrhoea hastilis (BAMBERGER, *M.* 14, 337). — *B.* Beim Kochen von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, *A.* 136, 31). Aus p-Oxybenzaldehyd — s. Acetyl-p-Cumarsäure. Beim Behandeln von p-Aminozimmtsäure mit salpetriger Säure (GABRIEL, *B.* 15, 2301). Beim Kochen von Naringenin mit konc. Kalilauge (WILL, *B.* 18, 1324; 20, 299). $C_{15}H_{12}O_5 + H_2O = C_9H_8O_3 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin). — *D.* Man kocht 2 Stunden lang, in einer Schale, 2,5 kg Aloë mit 5 kg Wasser und 400 g Vitriolöl, unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Man dekantirt, nach dem Erkalten, und kocht den Rückstand nochmals mit 2 kg Wasser. Die wässerigen Auszüge werden bis auf 2 kg verdampft und dann mit Aether ausgeschüttelt (EIGEL, *B.* 20, 2528). Man kocht Xanthorroeaharz mit Kalilauge (von 3%), fällt die filtrirte Lösung mit verd. H_2SO_4 und kocht die gefällte Säure mit $CHCl_3$ aus (BAMBERGER). — Man erhitzt 12 Stunden lang, im Rohr, auf 175° 5 Thle. p-Oxybenzaldehyd mit 8 Thln. Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid (EIGEL). — Krystallisirt (aus heifsem Wasser) in wasserfreien, körnigen Krystallen, aus kalter Lösung, mit 1 H_2O, in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 206° (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 66). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 277. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Aether. Wenig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die alkoholische Lösung giebt

mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung. Reducirt weder Silberlösung, noch FEHLING'sche Lösung. Wird von Natriumamalgam in Hydro-p-Cumarsäure $C_9H_{10}O_2$ übergeführt. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit H_2SO_4 (von 10%) (MILLER, KINKELIN, *B.* 22. 1715). Liefert, beim Schmelzen mit Kali oder mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259), p-Oxybenzoësäure. — Salze: HLASIWETZ. — $NH_4.C_9H_7O_3 + H_2O$. Breite, monokline Tafeln. — $Cd(C_9H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grünlichblaue Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792) auf 175—180° (EIGEL, *B.* 20, 2530). Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Tyrosin mit Kali und Methyljodid (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 11, 549). Lässt sich leichter darstellen durch Erwärmen des Ketons $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ mit einer Lösung von NaClO (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 242, 364). Man schüttelt und erwärmt, bis alles Chloroform verschwunden ist, kocht dann rasch, löst das ausgeschiedene Salz in Wasser und fällt durch SO_2. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171°. Mäfsig löslich in Alkohol und heifser Essigsäure, sehr wenig in Wasser. Zersetzt sich beim Sieden unter Entwickelung von CO_2 und Bildung des Phenoläthers $CH_3O.C_8H_7$ (?). — $Na.C_{10}H_9O_3$. Krystallinisch. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_9O_3.CH_3$. *D.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (PERKIN, *Soc.* 39, 439). — Ziemlich grofse, unregelmäfsige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Siedep.: 303°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem.

Chlorid $C_{10}H_9O_2.Cl$. Schmelzp.: 50° (PERKIN).

Amid $C_{10}H_9O_2.NH_2$. Schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp: 186° (P.).

Paracumarhydrin $C_9H_8O_3$ — s. Cotoïn.

Acet-p-Cumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_3H_3O_2$. *B.* Bei mehrstündigem, gelindem Sieden von (8 Thln.) Natrium-p-Oxybenzaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit (5 Thln.) Natriumacetat und (20 Thln.) Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 65). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Sublimirt unzersetzt, schon vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol.

Phenoxyessigsäure-p-Akrylsäure (**p-Cumaroxyessigsäure**) $C_{11}H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von p-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ELKAN, *B.* 19, 3046). — Warzen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$.

3-Nitro-p-Cumarsäure $C_9H_7NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der entsprechenden Methyläthersäure mit Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt ist, unter Druck auf 100° (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 374). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 198°. Die Salze sind roth gefärbt. — $K_2.C_9H_5NO_5$. Krystallinisch.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_3.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitrocumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Aether auf 80—90° (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 375) oder aus der Säure mit Alkohol und HCl (E., G.). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5°.

Methyläther-3-Nitro-p-Cumarsäure $C_{10}H_9NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Mono- und Dinitromethoxylphenyläthylen, bei der Einwirkung von HNO_3 auf Methyläther-p-Cumarsäure (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 367). — *D.* Man trägt Methyläther-p-Cumarsäure bei 0° allmählich in konc. HNO_3 ein, fällt die Lösung mit H_2O und behandelt den getrockneten Rückstand mit $CHCl_3$. Das hierbei Ungelöste wird in verdünnter Sodalösung gelöst und die filtrirte Lösung durch verdünnte H_2SO_4 gefällt (E., GR., *A.* 243, 367). Bei 8stündigem Erhitzen auf 140—150° von 10 g m-Nitroanisaldehyd mit 14 g Essigsäureanhydrid und 6 g wasserfreiem Natriumacetat (E., GR.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich nicht mit HBr. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht m-Nitroanisaldehyd.

Methylester. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 372). Leicht löslich in Aether.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_5 = C_{10}H_8NO_5.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-p-Cumarsäure im geschlossenen Rohr mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Aether auf 80—90° (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 373). Auch aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°.

Methyläther-3-Nitrobromcumarsäure $C_{10}H_8BrNO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2HBr.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Methylätherdibrom-m-Nitro-p-Hydrocumarsäure CH_3O.

$C_6H_3(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$ in Kalilauge und Fällen der filtrirten Lösung durch H_2SO_4 (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 377). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 205°.

p-Methoxyphenyl-α-Cyanakrylsäure $C_{11}H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei eintägigem Stehen einer Lösung von 2 g Cyanessigester und 2,5 g Anisaldehyd in ca 20 g absol. Alkohol, versetzt mit 0,01 g Natrium, gelöst in Alkohol (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 10). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in $CHCl_3$. — $Ag.C_{11}H_8NO_3$. Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_3 = C_{11}H_8NO_3.C_2H_5$. Lichtgelbe, trikline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 85° (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 10). Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Anisaldehyd und Cyanessigester. Brom liefert ein Substitutionsprodukt.

Bromderivat $C_{12}H_{12}BrNO_3 = CH_3O.C_6H_4.CBr:C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von (1 Mol.) p-Methoxyphenyl-α-Cyanakrylsäureester, gelöst in $CHCl_3$, mit (2 Mol.) Brom (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 12). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

4. ***p-Oxytruxillsäure*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) α-sulfotruxillsaurem Natron in (4—5 Thle.) schmelzendes Kali (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 783). — Glänzende Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 273°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_7O_3$. Pulveriger Niederschlag.

5. ***β-Oxy-α-Truxillsäure*** $OH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-α-Truxillsäuresulfat und $NaNO_2$ (HOMANS, STELTZNER, SUKOW, *B.* 24, 2591). — Krystallflocken (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Schwer löslich. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 150°). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_8H_6.CO_2H$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 244° (HOMANS, STELTZNER, SUKOW).

6. ***Phenpropenylol(1²)-Säure, α-Phenyloxyakrylsäure, α-Oxyzimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben der isomeren Phenylglycidsäure, beim Behandeln von Phenyl-1¹-Brommilchsäure $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$ mit alkoholischem Kali (PLÖCHL, *B.* 16, 2821). — Zerfällt leicht unter Bildung von Phenylacetaldehyd und Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$. Das in Aether suspendirte Natriumsalz absorbirt HCl unter Bildung von Phenyl-1¹-Chlor-α-Milchsäure.

Phenyläther (α-Phenoxylzimmtsäure) $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH:C(OC_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen (von 10 Thln.) phenoxylessigsaurem Natrium mit (8 Thln.) Benzaldehyd und (28 Thln.) Essigsäureanhydrid auf 150—160° (OGLIALORO, *J.* 1880, 875). $C_6H_5O.CH_2.CO_2H + C_6H_5.CHO = C_{15}H_{12}O_3 + H_2O$. Die entstandene Säure wird von der gleichzeitig gebildeten Zimmtsäure, durch Auskochen mit Wasser, befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende, ziemlich grofse Prismen. Schmelzp.: 179—180°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Das Baryumsalz bildet grofse, durchsichtige Krystalle; die Lösung verharzt leicht beim Erwärmen. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver, scheidet sich aus viel heifsem Wasser in kleinen Prismen aus.

Kresyläthersäure, Kresoxylzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH:C(O.C_6H_4.CH_3).CO_2H$. 1. o-Derivat. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 160° von o-kresoxylessigsaurem Natrium $CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.Na$ mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, FORTE, *G.* 20, 505). — Prismen. Schmelzp.: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; unlöslich in Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Wenig löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}O_3.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 61° (OGLIALORO, FORTE). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

2. m-Derivat. *B.* Analog dem o-Derivat (OGLIALORO, FORTE). — Nadeln. Schmelzpunkt: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

3. p-Derivat. *B.* Analog dem o-Derivat (OGLIALORO, FORTE). — Nadeln. Schmelzp.: 159—160°. — $Ag.\bar{A}$.

Thymyläthersäure $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5.CH:C(O.C_{10}H_{13}).CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 150—160° von 92 g entwässertem thymoxylessigsaurem Natrium $C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2.Na$, 43 g Benzaldehyd und 180 g Essigsäureanhydrid (NICOTERA, *G.* 19, 357). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Nädelchen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Eugenoläthersäure $C_{19}H_{18}O_4 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).O.C(CO_2H):CH.C_6H_5$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 160° von trockenem eugenolglykolsaurem Natrium C_3H_5.

$C_6H_3(OCH_3).OCH_2.CO_2H$ mit 1 Mol (1 Thl.) Benzaldehyd und 4 Thln. Essigsäureanhydrid (DENOZZA, *G.* 23 [1] 557). — Dicke, trikline Prismen. Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in kaltem Benzol. — Na.Ā. 1 Thl. löst sich in 182 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — Ag.Ā. Niederschlag.

Thiophenyloxyakrylsäure (**Sulfhydrylzimmtsäure**) $C_9H_8SO_2 = C_6H_5.CH:C(SH).CO_2H$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$stündigem Erwärmen von 1 Thl. Benzylidenrhodaninsäure mit 25 Thln. Barytwasser (von 20 %), auf dem Wasserbade (BONDZYNSKI, *M.* 8, 350). $C_6H_5.CH:C(SH).CO.S.CN + H_2O = C_9H_8SO_2 + HSCN$. Man fällt die Lösung durch HCl. — Krystalle. Schmelzp.: 119°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird von Jod, in Gegenwart von Wasser, zu Disulfidzimmtsäure $C_{18}H_{14}S_2O_4$ oxydirt. Setzt man einem Gemisch der Säure und Wasser einige Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung hinzu und dann NH_3, so entsteht eine tiefsmaragdgrüne Färbung (ANDREASCH, *M.* 10, 81). — Die Salze sind meist amorph. — $Ag_2.C_9H_6SO_2$. Gelblicher, amorpher Niederschlag.

Nitrothiophenyloxyakrylsäure $C_9H_7NSO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:C(SH).CO_2H$. *B.* Man trägt 10 g Benzylidenrhodaninsäure allmählich in ein eiskaltes Gemisch aus 100 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 150 g Vitriolöl ein. Nach zweitägigem Stehen fällt man mit Wasser und bindet die gefällte Säure an Baryt (BONDZYNSKI, *M.* 8, 355). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. — $Ba(C_9H_6NSO_4)_2$. Lange Nadeln.

o-Aminothiophenyloxyakrylsäure $C_9H_9NSO_2 = NH_2.C_6H_4.CH:C(SH).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von o-Aminobenzylidenrhodaninsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (BONDZYNSKI, *M.* 8, 360). — Krystallinisch. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Carbamidsulfhydrylzimmtsäure (**Benzylidencarbamidthioglykolsäure**) $C_{10}H_9NSO_3 = NH_2.CO.S.C\left\langle\begin{matrix}CH.C_6H_5\\CO_2H\end{matrix}\right.$. Nicht in freiem Zustande bekannt. Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Vermischen von (1 Mol.) Senfölessigsäure $CO\left\langle\begin{matrix}S-CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right.$ (Bd. I, S. 1228) mit etwas mehr als (1 Mol.) Benzaldehyd und (1 Mol.) Natron, gelöst in wenig Wasser (ANDREASCH, *M.* 10, 73). Man setzt Alkohol hinzu, bis der Benzaldehyd vollständig in Lösung gegangen ist. Säuren scheiden aus den Salzen sofort das Anhydrid $C_{10}H_7NSO_2$ aus. Dieses entsteht auch beim Kochen von Amidinsulfhydrylzimmtsäure mit konc. Salzsäure (A.). $NH_2.C(NH)S.C(CH.C_6H_5).CO_2H + HCl = C_{10}H_7NSO_2 + NH_4Cl$. — $Na.C_{10}H_8NSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Perlmutterglänzende, dünne Blättchen. Schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und in starkem Alkohol.

Anhydrid (**Benzylidensenfölessigsäure**) $C_{10}H_7NSO_2 = \underset{NH-CO}{CO.S.C}:CH.C_6H_5$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 242° (ANDREASCH, *M.* 10, 75). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit Vitriolöl Benzylidensenfölessigsulfonsäure $C_{10}H_7NS_2O_5$ (s. Benzaldehyd).

Disulfidzimmtsäure $C_{18}H_{14}S_2O_4 = [C_6H_5.CH:C(CO_2H).S-]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Thiophenyloxyakrylsäure in CS_2 abwechselnd mit Jod und Wasser (BONDZYNSKI, *M.* 8, 351). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. — $Na_2.C_{18}H_{12}S_2O_4$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Säure $C_{18}H_{14}O_4S = S\left(C\left\langle\begin{matrix}CH.C_6H_5\\CO_2H\end{matrix}\right.\right)_2$. *B.* Man erwärmt 15 g Thiodiglykolsäure mit 20 g Benzaldehyd und 40 g Essigsäureanhydrid, giebt zur klaren Lösung 5—10 g geschmolzenes (nicht gepulvertes) Natriumacetat und kocht $\frac{3}{4}$—1 Stunde lang (LOVÉN, *B.* 18, 3242). Man gießt das Produkt in Wasser, saugt das gefällte, bald erstarrte Oel ab, löst es in Natron, reinigt das gebildete Natriumsalz durch Umkrystallisiren und zerlegt es durch HCl. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Akohol, $CHCl_3$, sehr leicht in Aether. Brom wirkt erst in der Wärme ein und erzeugt dann ein Dibromderivat $C_{18}H_{12}Br_2O_4S$. — $Na_2.C_{18}H_{12}SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Silberglänzende, dünne Tafeln. Fast unlöslich in koncentrirter Sodalösung.

Benzylidenthiohydantoinsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H).S.C(NH_2):NH$ s. Benzaldehyd.

7. *β-Phenyloxyakrylsäure (Phenylglycidsäure)* $C_6H_5.\overset{O}{\overline{CH.CH}}.CO_2H = C_6H_5.C(OH):CH.CO_2H$. *B.* 1²-Chlor- oder Bromphenylmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$

zerfallen, schon beim Uebergiefsen mit kalter, alkoholischer Kalilauge, in HCl (resp. HBr) und Phenyloxyakrylsäure (GLASER, *A.* 147, 98). Aus 1[1]-Chlormilchsäure und Natronlauge (ERLENMEYER, *A.* 271, 153). Der Aethylester entsteht, neben dem Natriumsalz, durch Vermischen von Chloressigsäureester mit Benzaldehyd, Natrium und etwas absol. Alkohol (ERLENMEYER). — Die freie Säure wird aus der koncentrirten Lösung ihrer Salze, durch starke Säuren, ölig gefällt. Sie krystallisirt bei 0° in glänzenden Flitterchen, ist aber sehr unbeständig und zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in CO_2 und α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 308). Beim Kochen der Säure mit Wasser entstehen CO_2, α-Toluylaldehyd und Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$. Verbindet sich mit HCl zu 1[1]-Chlormilchsäure. Das Natriumsalz verbindet sich mit NH_3 zu aminomilchsaurem Natrium. PBr_5 wirkt lebhaft ein, ohne HBr zu entwickeln (MELIKOW, *Ж.* 13, 232). Beim Behandeln des Aethylesters mit Natriumamalgam entsteht β-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$. — $Na.C_9H_7O_3$. Nadeln. In Alkohol viel weniger löslich als das Kaliumsalz. — K.Ā. Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen und scheidet ein Harz aus. — Ag.Ā. Niederschlag; fällt aus kochender, wässeriger Lösung als krystallinisches Pulver nieder.

Die obige Säure ist inaktiv. Aus + Phenylbrommilchsäure entsteht, durch Natron, eine — Phenyloxyakrylsäure und ebenso aus — Phenylbrommilchsäure eine + Phenyloxyakrylsäure (ERLENMEYER, *A.* 271, 160).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (GLASER). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 273° (kor. 279,5°). Wird beim Kochen mit Barytwasser zersetzt unter Bildung von $BaCO_3$.

Nitrophenyloxyakrylsäure, Nitrophenylglycidsäure $C_9H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2).CH.CH.CO_2H$ (mit —O— Brücke zwischen den beiden CH). a. **o-Säure** $C_9H_7NO_5 + H_2O$. *B.* Durch Stehenlassen von o-Nitrophenyl-1[2]-Chlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (BAEYER, *B.* 13, 2262). Entsteht auch bei der Einwirkung von koncentrirtem NH_3 auf o-Nitrophenylbrommilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHBr.CO_2H$ (MORGAN, *B.* 17, 219) oder beim Kochen von o-Nitrophenyl-1[2]-Chlormilchsäure mit Sodalösung (LIPP, *B.* 19, 2649). Aus o-Nitrophenyl-1[1]-Chlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H$ und alkoholischem Kali (LIPP). Man trägt (1 Thl.) gepulvertes o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ in 50—100 Thle. einer 75° warmen Lösung von NaClO (dargestellt durch Fällen des bei 50° bereiteten Auszuges aus 1 kg Chlorkalk und 4 l Wasser mit konc. Soda) ein (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 135). So wie alles Keton sich gelöst hat, kühlt man ab, übersättigt mit SO_2 und extrahirt mit Aether. — Glasglänzende Täfelchen (aus Benzol), die bei 124,5—125° schmelzen. Krystallisirt, aus Wasser, in wasserhaltigen Nadeln, die bei 94° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, warmem Benzol und warmem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Indigo. Färbt sich, beim Erhitzen mit Vitriolöl, roth. Mit Anilin entsteht o-Nitrophenylanilinomilchsäure $C_{15}H_{14}N_2O_5$. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Anthroxanaldehyd $C_8H_5NO_2$, CO_2 und Anthranil C_7H_5NO. Verbindet sich leicht mit HCl zu o-Nitro-1[1]-Chlorphenylmilchsäure. Beim Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure scheiden sich o-Nitro-1[1]-Bromphenylmilchsäure, Indigblau und ein (aus Eisessig) in Nadeln krystallisirder Körper aus, während in der Bromwasserstoffsäure ein Körper $C_6H_4(NO_2).CBr:CH_2$ (?) gelöst bleibt, welcher durch Wasser ausgefällt werden kann und (aus Aceton) in bei 255° schmelzenden, scharlachrothen Prismen krystallisirt (M.). — $NH_4.C_9H_6NO_5 + H_2O$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser oder Alkohol (M.). — $Ba.(C_9H_6NO_5)_2 + H_2O$. Käsiger Niederschlag. Nädelchen (aus Wasser). Unlöslich in absol. Alkohol. — $Ag.C_9H_6NO_5$. Beständiger, weifser, krystallinischer Niederschlag (B.).

Methylester $C_{10}H_9NO_5 = C_9H_6NO_5.CH_3$. Glänzende Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65° (EINHORN, GERNSHEIM).

b. **p-Säure.** *B.* Entsteht, neben Chlor-p-Nitrostyrol und p-Nitrophenylchlormilchsäure, durch Eintragen einer Lösung von unterchloriger Säure in eine Lösung von p-nitrozimmtsaurem Natrium (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). Bei einstündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenyl-1[2]-Chlormilchsäure $C_6H_4(NO_2)CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (LIPP, *B.* 19, 2644). Man verdünnt mit dem 6—8fachen Vol. Wasser und fällt durch H_2SO_4. Entsteht auch glatt beim Behandeln der p-Nitrophenylchlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H$ mit alkoholischem Kali (LIPP). — Atlasglänzende Blättchen. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 186—188°. Schwer löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol. Geht, durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in p-Nitrophenylglycerinsäure über. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu p-Nitrophenylchlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H$.

5-Chlor-2-Nitrophenylglycidsäure $C_9H_6ClNO_5 = C_6H_3Cl(NO_2).\overline{CH.CH}.CO_2H$ (—O— bridge). *B.* Beim Schütteln von 25 g Methyl-5-Chlor-2-Nitrophenylmilchsäureketon $C_6H_3Cl(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ mit $^1/_2$ l einer auf 70—80° erwärmten Lösung von NaClO (dargestellt aus Chlorkalklösung und überschüssiger Soda) (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 148). So wie Lösung erfolgt ist, wird schnell abgekühlt, filtrirt, das Filtrat mit SO_2 übersättigt und 12 Stunden stehen gelassen. Aus 5-Chlor-2-Nitrophenylmilchsäurealdehyd mit NaClO (E., E.). — Glänzende, monokline (*A.* 262, 149) Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 156° unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in warmem Wasser. Löst sich in Vitriolöl und in heifser Kalilauge mit rother Farbe. — K.Ā. Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — Das Ca- und Ag-Salz sind unlöslich in Wasser. — Das Kupfersalz bildet grüne Wärzchen.

Aethylester $C_{11}H_{12}ClNO_5 = C_9H_7ClNO_5.C_2H_5$. Kleine Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110° (E., E.). Leicht löslich in Alkolol u. s. w.

5-Brom-2-Nitrophenylglycidsäure $C_9H_6BrNO_5 = C_6H_3Br(NO_2).\overline{CH.CH}.CO_2H$ (—O— bridge). *B.* Man trägt 5 g gepulvertes 5-Brom-2-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethylketon $C_6H_3Br(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ in 500 ccm einer 75° warmen Lösung von NaClO (dargestellt durch Fällen des Auszuges von 1 kg Chlorkalk mit 1 l Wasser, mit konc. Soda) ein (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 147). So wie Lösung erfolgt, kühlt man ab, übersättigt mit SO_2 und extrahirt mit Aether. Beim Versetzen von 2-Nitro-5-Bromphenyl-1^2-Chlormilchsäure mit alkoholischem Kali (E., G.). Bei der Oxydation von 2-Nitro-5-Bromphenyl-β-Milchsäurealdehyd mit NaOCl (E., G.). — Glänzende Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 156° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und warmem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

8. ***Phenmethenoloäthylsäure, Oxymethylenphenylessigsäure, Phenyl-2-Oxyakrylsäure (Phenylformylessigsäure)*** $C_6H_5.C(:CH.OH).CO_2H$. **Methylester** $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 398). — Dickflüssig. Siedep.: 135—136° bei 14 mm.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen, beim Eintragen eines Gemenges aus (1 Mol.) Phenylessigsäureester und (etwas über 1 Mol.) Ameisensäure, in (1 At.), mit absol. Aether übergossenes Natrium (WISLICENUS, *B.* 20, 2931; 28, 771). $H.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_9H_7O_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Man lässt, unter Kühlung, stehen, schüttelt dann mit Eiswasser, säuert die erhaltene wässerige Lösung, unter Abkühlen, an und schüttelt mit Aether aus. Dieser ätherische Auszug wird mit Soda neutralisirt und dann im Vakuum verdunstet. Den Rückstand filtrirt man. Hierbei bleibt der β-Ester auf dem Filter; das ölige Filtrat wird im Vakuum destillirt.

a. **α-Ester** $C_6H_5.CH(CHO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe oben. Entsteht auch beim Erhitzen des festen β-Esters (W.). — Flüssig. Siedep.: 144—145° bei 16 mm. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in Alkohol, Phenylessigsäure und Ameisensäure. Liefert, mit Phenylhydrazin, dieselben Produkte wie die feste Modifikation. Löst sich sehr langsam und unvollständig in Soda, leichter in Kalilauge, dabei in den festen β-Ester übergehend. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Benzoylameisensäure oxydirt (PECHMANN, *B.* 25, 1054).

b. **β-Ester** $C_6H_5.C(:CH.OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen der flüssigen Modifikation in Kalilauge (W.). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 69—71°, dabei in die flüssige Modifikation übergehend. Spielend leicht löslich in Soda. Mit Phenylhydrazin entstehen, in der Kälte, Formylphenylessigesterphenylhydrazon und Formylphenylessigsäurephenylhydrazid. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird von Natron in Phenylessigsäure und Ameisensäure zerlegt.

Acetat des Methylesters $C_{12}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.CH:C(C_6H_5).CO_2.CH_3$. Oel. Siedep.: 176° bei 16,5 mm (B., CL., S.).

9. ***Aethenylol(2²)-Phenmethylsäure(1)*** $CH(OH):CH.C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid, Isocumarin** $C_9H_6O_2 = C_6H_4\langle{CO.O \atop CH:CH}\rangle$. *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. isocumarincarbonsaurem Silber, vermischt mit 2 Thln. Porzellanpulver (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 207). Zur Reinigung schüttelt man die ätherische Lösung des Produktes mit Soda und dann mit $NaHSO_3$-Lösung. — Glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 47°. Siedet, nicht unzersetzt, bei 285—286° (i. D.) bei 719 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Beim Erhitzen mit alkoholischem

NH_3 auf 125° entsteht Isocarbostyril. Beim Erwärmen mit Soda entsteht Anhydro-o-Oxyvinylbenzoësäure $C_{18}H_{14}O_5$ (s. u.).

Isocumarindibromid $C_9H_6Br_2O_2 = C_6H_4\langle{CO \; O \atop CHBr.CHBr}$. *B.* Bei einstündigem Stehen von 14 Thln. Isocumarin mit 16 Thln. Brom, beide gelöst in CS_2 (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 208). — Glänzende, mikroskopische Pyramiden. Schmelzp.: 135°.

Anhydro-o-Oxyvinylbenzoësäure $C_{18}H_{14}O_5 = CO_2H.C_6H_4.CH:CH.O.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Isocumarin mit Sodalösung (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 208). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol); kleine Tafeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 183—184°. Aeufserst löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Die Lösung in Soda ist citronengelb. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. $KMnO_4$ oxydirt zu Phtalsäure. Beim Erhitzen mit HCl auf 150° entsteht das Anhydrid $C_{18}H_{12}O_4$. Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine Säure $C_{14}H_{10}.CO_2H$. — $Pb.C_{18}H_{12}O_5$. Krystallflocken. — Cu.Ā (bei 100°). Krystallinischer, erbsengrüner Niederschlag. — Ag_2.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_{18}H_{12}O_4$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—160° von 1 Thl. Anhydro-o-Oxyvinylbenzoësäure mit Salzsäure (8 Thle. konc. HCl und 8 Thle. Wasser) (BAMBERGER, FREW). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 234—235°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Imid $C_{18}H_{13}NO_3 = O\langle{CH:CH.C_6H_4.CO \atop CH:CH.C_6H_4.CO}\rangle NH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Anhydrids $C_{18}H_{12}O_4$ (s. o.) mit alkoholischem NH_3 auf 170° (BAMBERGER, FREW). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 285°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ag.C_{18}H_{12}NO_3$. Citronengelber Niederschlag.

10. ***Hydrocumarilsäure*** $C_6H_4\langle{O \atop CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ mit Natriumamalgam (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 166). Man neutralisirt das frei Alkali von Zeit zu Zeit mit Säure, übersättigt dann mit HCl, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Kleine, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 116,5°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 298,5—300.5°. Mit Wasserdämpfen viel flüchtiger als Cumarilsäure. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Liefert, beim Glühen mit Kalk, etwas Phenol. — $Ca(C_9H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln, die erst bei 125° wasserfrei werden. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in kleinen Krystallen sich ausscheidend.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. Krystallmasse. Schmelzp.: 23°; Siedep.: 273° (FITTIG, EBERT). Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert.

11. ***Phenpropylon(1²)-Säure, Phenylbrenztraubensäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Benzoyliminozimmtsäure mit (mindestens 2 Mol.) Kalilauge oder beim Erhitzen dieser Säure mit verdünnter Salzsäure, im Rohr auf 120°, bis die feste Säure ölig geworden ist (PLÖCHL, *B.* 16, 2817; ERLENMEYER, *A.* 271, 165). $C_7H_5O.N\langle{CH.C_6H_5 \atop CH.CO_2H} + 2H_2O = NH_3 + C_7H_5O.OH + C_9H_8O_3$. Aus der alkalischen Lösung des Produktes wird, durch HCl, zunächst Benzoësäure und dann Phenylbrenztraubensäure gefällt. Entsteht, in kleiner Menge, neben α-Oxyzimmtsäure, beim Behandeln von Phenyl-1¹-Brommilchsäure mit alkoholischem Kali (PLÖCHL). Beim Kochen von Phenyloxalessigester $(CO_2.C_2H_5).CH(C_6H_5).CO.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt durch Eintropfen von Phenylessigester $C_7H_7O_2.C_2H_5$ in ein Gemisch aus Diäthyloxalat, absolutem Aether und Natrium) mit Schwefelsäure (von 10 $^0/_0$) (W. WISLICENUS, *B.* 20, 592). — Atlasglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Sehr wenig löslich selbst in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt, unter Entwickelung von CO_2, bei 154—155°. Die alhoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt. Verbindet sich nicht mit HBr. Liefert mit NH_3 Phenyl-β-Aminomilchsäure (?). Wird von Natriumamalgam in Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ übergeführt.

Oxim, Phenyl-α-Isonitrosopropionsäure $C_9H_9NO_3 = C_6H_5.CH_2.C(N.OH).CO_2H$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 159—160° (ERLENMEYER, *A.* 271, 167). Unlöslich in Ligroïn. — Ag.Ā. Niederschlag.

Phenylcyanbrenztraubensäure $C_{10}H_7NO_3$. a. ***1¹-Säure*** $C_6H_5.CH(CN).CO.CO_2.H$. *B.* Siehe den Aethylester (ERLENMEYER, *A.* 271, 175). — Schmelzp.: 213°.

b. ***Phenyloxymaleïnimid*** $C_6H_5.C\langle{C(OH) \atop CO.NH}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Isocyanphenylbrenztraubensäureamid (s. u.) mit 55 Thln. Salzsäure (von 5,5%) (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 72). $C_{10}H_8N_2O_2 + H_2O = C_{10}H_7NO_3 + NH_3$. — Glänzende, gelbe Schuppen. Schmelzp.: 216—218°. Löslich in 80 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in Weingeist; die Lösung wird durch $FeCl_3$ moosgrün gefärbt. Natronlauge bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in Phenylbrenztraubensäure, Phenylacetamid, NH_3, CO_2 und Oxalsäure. Reagirt sauer. — $Na.C_{10}H_6NO_3 + 3H_2O$. Rothe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Purpurrothe Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Zinnoberrother Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6NO_3.C_2H_5$. a. α-Derivat. *B.* Man giefst die Lösung von 4,6 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol in ein Gemisch aus 29,2 g Diäthyloxalat und 23,48 g Benzylcyanid (ERLENMEYER, *A.* 271, 173). — Schmelzp.: 130°. Wenig löslich in absol. Aether. $FeCl_3$ bewirkt eine Grünfärbung. Leicht löslich in Soda. Wird von NH_3 glatt in Oxamid und Benzylcyanid zerlegt. Wird von Natronlauge in Benzylcyanid, Oxalsäure und Alkohol zerlegt. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 (von 50%) entsteht erst Phenylcyanbrenztraubensäure und dann Phenylbrenztraubensäure.

b. β-Derivat $C_6H_5.C\langle{C(OC_2H_5) \atop CO.NH}\rangle CO$. *B.* Aus dem Silbersalze des Phenyloxymaleïnimids und AgJ (VOLHARD, HENKE). — Hellgelbe, glänzende, lange Nadeln mit grünem Schimmer (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 128—130°. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Löst sich kaum in Soda. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure entsteht Phenyloxymaleïnimid. Giebt mit NH_3 das β-Amid $C_{10}H_8N_2O_2$ (s. u.). Beim Erwärmen mit Soda entsteht das Anhydrid $C_{12}H_{10}O_4$ der Phenäthoxymaleïnsäure $C_{12}H_{12}O_5$.

Acetylderivat $C_{12}H_9NO_4 = C_{10}H_6NO_3.C_2H_3O$. *B.* Beim Aufkochen des Imids $C_{10}H_7NO_3$ mit Essigsäureanhydrid (V., H.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°.

Benzoylderivate der Aethyläther $C_{19}H_{15}NO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_5NO_2.C_7H_5O$.

a. Derivat des α-Aethers. Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103° (V., H.).

b. Derivat des β-Aethers. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (V., H.).

Isocyanphenylbrenztraubensäureamid $C_{10}H_8N_2O_2$.

a. α-Amid $C_6H_5.C\langle{C(OH).C:NH \atop CO — NH}$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen, auf 100°, von 20 g Diphenylketipinsäurenitril mit 30 ccm alkoholischem NH_3 (bei 0° gesättigt) und 70 ccm absol. Alkohol (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 68). $C_6H_5.CH(CN).CO.CO.CH(C_6H_5).CN + NH_3 = C_{10}H_8N_2O_2 + C_6H_5.CH_2.CN$. Man zieht das abgeschiedene Produkt mit natronhaltigem Wasser aus und fällt die Lösung durch CO_2. — Rothe Nadeln. Schmilzt nicht bei 280°. Sehr schwer löslich. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl, in NH_3 und Phenyloxymaleïnimid. Mit Isoamylnitrit (und Eisessig) entsteht ein Nitroderivat. Beim Erhitzen mit verd. NH_3, im Rohr auf 100°, entstehen Oxalsäure und Phenylacetamid. — $Ba(C_{10}H_7N_2O_2)_2 + H_2O$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Nitroderivat $C_{10}H_7N_3O_4 = C_{10}H_7(NO_2)N_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Amids mit 5 Mol. Isoamylnitrit (V., H., *A.* 282, 71). — Lange, gelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 246° unter Zersetzung. Schwer löslich in absol. Alkohol. Kalkwasser scheidet rasch oxalsauren Kalk ab.

b. β-Amid $C_6H_5.C\langle{C(NH_2).CO \atop CO \quad NH}$. *B.* Bei einstündigem Stehen von β-Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester mit konc. alkoholischem NH_3 (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 80). Beim Erhitzen von $C_{18}H_{10}ClNO_2$ (erhalten aus Diphenylketipinsäurenitril $C_{18}H_{10}N_2O_2$ und PCl_5) mit konc. alkoholischen NH_3 auf 100° (V., H.). Bei mehrtägigem Stehen von Pulvinsäuredimethylester mit konc. alkoholischem NH_3 (SCHENCK, *A.* 282, 43). — Goldgelbe, glänzende, dünne Tafeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 248—249°. Schwer löslich in Alkohol.

12. ***Phenpropylon(1¹)-Säure, Benzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Fällen einer Lösung von Phenylpropiolsäure in Vitriolöl durch Eis (BAEYER, *B.* 15, 2705). $C_9H_5O_2.C_2H_5 + H_2O = C_9H_7O_3.C_2H_5$. Bei zwölfstündigem Stehen von Dehydrobenzoylessigsäure mit koncentrirtem, alkoholischem Kali,

in der Kälte (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 66). $C_{18}H_{12}O_4 + H_2O = 2C_9H_8O_3$. Der Aethylester entsteht beim Kochen von Diazoessigsäureäthylester mit Benzaldehyd und Toluol (BUCHNER, CURTIUS, *B.* 18, 2373). $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CHO = C_9H_7O_3.C_2H_5 + N_2$. Beim Behandeln von 1^2-Bromzimmtsäureester mit Vitriolöl, dann mit Wasser (MICHAEL, BROCONE, *B.* 19, 1393). $C_6H_5.CH:CBr.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_9H_7O_3.C_2H_5 + HBr$. Ebenso aus Poly-$1^1$-Bromzimmtsäure und H_2SO_4 (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 84). Beim Versetzen von Aethylbenzoat mit (alkoholfreiem) Natriumäthylat und dann mit Aethylacetat und Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade, oder einfacher durch Erhitzen eines Gemisches von Aethylbenzoat und Aethylacetat mit Natrium (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 20, 653). Beim Vermischen von Acetophenon mit Diäthylcarbonat und alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 656). $C_6H_5.CO.CH_3 + CO(OC_2H_5)_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Bei dreiwöchentlichem Einwirken von CO_2 auf die, in absol. Aether suspendirte, Natriumverbindung des Acetphenons (BECKMANN, PAUL, *A.* 266, 17). Der Aethylester hinterbleibt beim Erhitzen von Acetophenonoxalsäureester auf 230—250° (WISLICENUS, *B.* 28, 812). Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von salzsaurem Benzoylacetiminoäthyläther mit wässerigem Alkohol (HALLER, *Bl.* 48, 25). $C_6H_5.CO.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl + H_2O = NH_4Cl + C_9H_7O_3.C_2H_5$. Bildung aus Cyanacetophenon s. das Amid. — *D.* Man lässt Phenylpropiolsäureäthylester 24 Stunden lang mit verdünnter Natronlauge stehen, übersättigt dann bei 0° mit verdünnter H_2SO_4, schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und trocknet den Rückstand über H_2SO_4 im Vakuum (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2128; PERKIN, *Soc.* 45, 174). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 103—104°, unter Abgabe von CO_2. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2 und Acetophenon. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Ligroïn. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erwärmen mit Alkalien werden Benzoësäure und Acetophenon gebildet. Liefert, mit 1 Mol. Diazobenzol (und Eisessig), Phenylglyoxalphenylhydrazon und wenig Formazylphenylketon, mit 2½ Mol. Diazobenzolchlorid und überschüssigem Natron entsteht nur Formazylphenylketon. Löst sich in Vitriolöl mit goldgelber Farbe, beim Erwärmen verschwindet die Färbung. — Ag.A. Amorpher Niederschlag (PERKIN).

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$. *D.* Wie der Aethylester (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 154). — Flüssig. — $Na.C_{10}H_9O_3$. Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. Sehr beständig.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O.C_2H_5$. Flüssig. Siedet fast unzersetzt bei 165 bis 175° bei 20 mm (CLAISEN, LOWMAN). Destillirt, bei raschem Erhitzen, unter geringer Zersetzung bei 265—270°. Siedep.: 147—149° bei 11 mm; unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig (BERNHARD, *A.* 282, 155). Spec. Gew. = 1,1311 bei 4°; 1,1219 bei 15°; 1,1154 bei 25°; 1,1029 bei 50°; 1,0896 bei 100°; magnet. Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 862. Riecht nach Acetessigester. Zersetzt sich, bei 7—8 Minuten langem Sieden, in Alkohol und Dehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{12}O_4$. Kocht man 15 Minuten lang, so entstehen daneben Essigsäure, Acetophenon, ein krystallisirter Körper $(C_9H_6O_2)_3$, der bei 273 bis 275° schmilzt, sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol löst und eine amorphe Säure $(C_9H_6O_2)_x$ bildet, die oberhalb 300° schmilzt und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löst, wohl aber in Natron (PERKIN, *Soc.* 47, 280). Beim Stehen mit Aldehydammoniak entweicht NH_3, und es entsteht ein bei 82° schmelzender Körper (Aethylidenbenzoylessigäther $CH_3.CH[CH(C_7H_5O).CO_2.C_2H_5]_2$?) (ENGELMANN, *A.* 231, 68). Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2, Alkohol und Acetophenon. Liefert mit NH_3O: Phenylisoxazolon $C_9H_7NO_2$. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid: BERNHARD, *A.* 282, 171. Hydrazinhydrat erzeugt 3-Phenylpyrazolon $C_9H_8N_2O$. Verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin (s. d.) zu Diphenylpyrazolon $C_{15}H_{12}N_2O$. Verhält sich vielfach dem Acetessigester analog. Giebt mit PCl_5 1^2-Chlorzimmtsäurechlorid. Bei der Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Benzoylessigsäureesters entsteht Dibenzoylbernsteinsäureester $C_{18}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen β-Phenylmilchsäure und ein bei 102° schmelzender Körper $(C_5H_4O)_x$ (PERKIN, *Soc.* 47, 254). Aus dem Natriumsalz und $CSCl_2$ entsteht das Thiocarbonylderivat $C_9H_5(CS)O_3.C_2H_5$ (S. 1646). Aus Natriumbenzoylessigsäureester und Monochloraceton resultiren Acetophenon, Phenuvinsäureester $C_{12}H_9O_3.C_2H_5$, Benzoësäure und wenig Methylphenylfuran $C_{11}H_{10}O$ (COLFAX, *Soc.* 59, 191). Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Phenyluracil $C_{10}H_8N_2O_2$, mit Thiocarbanilid entsteht Benzoylessigsäureanilid. Beim Kochen mit Guanidincarbonat entsteht Iminophenyluracil $C_{10}H_9N_3O$. Liefert, mit Pyrogallol (und Vitriolöl), β-Phenyldaphnetin $C_{15}H_{10}O_4$. Liefert, mit Pyrogallol (und $ZnCl_2$), m-Dioxy-β-Phenylcumarin $C_{15}H_{10}O_4$. — $Na.C_{11}H_{11}O_3$. Fällt beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Aethylesters mit Natriumäthylat krystallinisch nieder (CURTIUS, *Dissertation*, München

1886, S. 74). — $Cu(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Blassgrüne, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 180° (FEIST, *B.* 23, 3737). Schwer löslich in heifsem Alkohol und in Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und warmem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Acetat $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5.C(O.C_2H_3O):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Acetylchlorid auf Kupferbenzoylessigester (BERNHARD, *A.* 282, 164). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 27—28°. Siedet nicht unzersetzt bei 176° bei 13 mm. Wird von Natriumäthylat bei 0° zerlegt in Essigäther und Natriumbenzoylessigsäureester.

Aethylcarbonat $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5.C(O.CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Benzoylmalonsäureester, aus Natriumbenzoylessigester und Chlorameisensäureester, in Gegenwart von Aether (BERNHARD, *A.* 282, 169). Man schüttelt die ätherische Lösung mit Eiswasser und dann mit Natronlauge, wodurch Benzoylessigester und Benzoylmalonsäureester entfernt werden. — Dickes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 200 bis 202° bei 15 mm. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Kaltes Natriumäthylat bewirkt Spaltung in $CO_3(C_2H_5)_2$ und Natriumbenzoylessigester.

Amid $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Bei 2tägigem Stehen von 1 Thl. 1^2-Cyanacetophenon (s. S. 1645) mit 9 Thln. Vitriolöl (OBREGIA, *A.* 266, 332). Man fällt durch Eis. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 111—113°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3, Benzoësäure und Essigsäure. Verbindet sich mit NH_3O zu Phenylisoxazolon.

Anilid $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Anilin und Benzoylessigsäuremethylester auf 150° (KNORR, *A.* 245, 374). Durch Erhitzen von β-Phenylaminophenylakrylsäureanilid (s. u.) mit verd. Säuren (KNORR). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 107—108°. Fast unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure, unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heifsem Benzol, in Alkohol und $CHCl_3$. Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt. Liefert ein Isonitrosoderivat. Bei der Destillation mit Kalilauge entstehen CO_2, Anilin, ab-Diphenylharnstoff und Acetophenon. Ist in kaltem Vitriolöl unverändert löslich; liefert mit heifsem Vitriolöl 2-Phenyl-4-Oxychinolin (Schmelzp.: 254°). — $C_{15}H_{13}NO_2.HCl$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Benzoylessiganilidlösung mit trockenem HCl-Gas (KNORR). — Glänzende Prismen. Schmilzt bei 99° unter Zersetzung. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Isonitrosobenzoylacetanilid $C_{15}H_{12}N_2O_3 = C_{15}H_{12}(NO)NO_2$. *A.* Aus Benzoylessiganilid, $NaNO_2$ und verd. H_2SO_4 (KNORR, *A.* 245, 375). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 190°.

β-Phenylaminophenylakrylsäure $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2H$. **Methylester** $C_{16}H_{15}NO_2 = C_{15}H_{12}NO_2.CH_3$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von 1 Mol. Benzoylessigsäuremethylester mit 1 Mol. Anilin (KNORR, *A.* 245, 372). — Prismen. Schmelzp.: 92—93°.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_2 = C_{15}H_{12}NO_2.C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Benzoylessigsäureäthylester und Anilin (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 521). — Dickes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Säuren, schon in der Kälte, in Anilin und Benzoylessigester zerlegt. Zerfällt bei 250° in Alkohol und 2-Phenyl-4-Oxychinolin.

Anilid $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5.C(NH.C_6H_5):CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Benzoylessiganilid, bei längerem Erhitzen auf 150° von 1 Mol. Benzoylessigsäuremethylester mit 2 Mol. Anilin (KNORR, *A.* 245, 372). — Nadeln. Schmelzp.: 133°. Unlöslich in Wasser. Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Anilin und Benzoylessiganilid zerlegt. Bei raschem Destilliren entstehen Anilin und Diphenylharnstoff.

Iminophenyluracil $C_{10}H_9N_3O$. a. α-Derivat $NH_2.C\langle{N:C(C_6H_5) \atop N.C(OH)}\rangle CH$ (?). *B.* Bei 7stündigem Kochen von 16 g Guanidincarbonat mit 30 g Benzoylessigsäureäthylester und 100 g absol. Alkohol (WARMINGTON, *J. pr.* [2] 47, 214; JÄGER, *A.* 262, 372). Entsteht auch beim Erhitzen von Phenylthiouracil mit alkoholischem NH_3 und etwas HgO auf 150° (W.). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 294—295°. 100 g absol. Alkohols lösen bei 26,5° 0,2418 g. Unlöslich in NH_3. Geht, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200°, in Phenyluracil über; ebenso wirkt HNO_2. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol auf 180°, in eine tautomere Form (s. u.) über. — $(C_{10}H_9N_3O)_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 269°. — Das Pikrat schmilzt bei 240—241°.

Acetylderivat $C_{12}H_{11}N_3O_2 = C_{10}H_8N_3O.C_2H_3O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 248° (WARMINGTON).

b. β-Derivat $NH = C\langle^{N \;\; C(C_6H_5)}_{NH.C(OH)}\rangle CH$ (?). *B.* Beim Erhitzen des α-Derivats mit Alkohol auf 180° (WARMINGTON, *J. pr.* [2] 47, 220). — Prismen oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 272—274°. 100 g absol. Alkohols lösen bei 26,5 0,4703 g Substanz. Gut löslich in heifsem Alkohol und in NH_3. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, das Acetylderivat des α-Derivats. Verhält sich gegen HCl und HNO_3 wie das α-Derivat. Wird durch Kalilauge nicht verändert. — $(C_{10}H_9N_3O)_2.HCl$. Nadeln. Schmelzpunkt: 276—277°. — $C_{10}H_9N_3O.HNO_3$. — Das **Pikrat** schmilzt bei 240—242°.

Nitril (1²-Cyanacetophenon) $C_9H_7NO = C_6H_5.CO.CH_2.CN$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Benzoylcyanessigester $C_6H_5.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ mit 120 Thln. Wasser (HALLER, *Bl.* 45, 271; 48, 23). Beim Behandeln von Iminobenzoylmethylcyanid mit HCl (MEYER, *J. pr.* [2] 39, 243). $C_6H_5.C(NH).CH_2.CN + H_2O = C_9H_7NO + NH_3$. Bei eintägigem Erwärmen von 17 g Natriumbenzoylacetaldehyd mit 4 g NaOH, 120 g H_2O und der konc. wässerigen Lösung von 7 g $NH_3O.HCl$ (CLAISEN, STOCK, *B.* 24, 133). Beim Uebergiefsen von Benzoylacetaldoxim mit Essigsäureanhydrid (CL., ST.). Aus Phenylisoxazol, beim Uebergiefsen mit alkoholischem Natriumäthylat oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (CL., ST.). Beim Erhitzen von Phenylisoxazolcarbonsäure (SALVATORI, *G.* 21 [2] 238). — Nadeln. Schmelzp.: 80,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in NH_3, Essigsäure und Benzoësäure. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht bei 0° Benzoylacetiminoäthyläther. Bei längerer Einwirkung der Salzsäure wird Aethylbenzoat gebildet. Beim Stehen mit Vitriolöl entsteht Benzoylacetamid $C_6H_5.CO.CH_2.CO.NH_2$. Liefert, mit freiem Hydroxylamin, das Oxim $C_9H_8N_2O$, während mit $NH_3O.HCl$ Phenyloxazolon $C_9H_7NO_2$ gebildet wird. — $Ag.C_9H_6NO$. Niederschlag.

Oxim (Phenylisoxazolonimid, 3-Phenyl-1-Imidoxazolin (?)) $C_9H_8N_2O = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.CN = NH:C\langle^{CH_2.C.C_6H_5}_{O.N}$ (?). *B.* Aus 1²-Cyanacetophenon und $NH_3O.HCl$ (OBRÉGIA, *A.* 266, 329). Beim Stehen einer, mit $NH_3O.HCl$ versetzten, alkoholischen Lösung von Iminobenzoylmethylcyanid $C_6H_5.C(NH).CH_2.CN$ (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 123). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether. Kaum löslich in Ligroïn und in kalten Alkalien. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. — $C_9H_8N_2O.HCl$. Kleine Nadeln. Unlöslich in Aether.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_2 = C_9H_7N_2O.C_2H_3O$. Flocken (aus Benzol). Schmelzp.: 164° (BURNS). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Phenylaminoisoxazolondibromid $C_9H_7Br_2N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C : N.O \\ CHBr.CBr.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2 g 1²-Cyanacetophenonoxim in absol. Aether mit Brom (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 126). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 128—130°. Beim Kochen mit Wasser entsteht Phenylbromisoxazolon.

Benzoylacetiminoäthyläther $C_{11}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Auflösen bei 0° von 1²-Cyanacetophenon in absol. Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (HALLER, *Bl.* 48, 24). Man zerlegt das gefällte Salz durch NH_3. — Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 89,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit wässerigem Alkohol erfolgt Spaltung in NH_4Cl und Benzoylessigsäureester. — $C_{11}H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Aether.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.C(N.NO).OC_2H_5$. Schmelzpunkt: 117° (HALLER).

Benzoylchloressigsäureäthylester $C_{11}H_{11}ClO_3 = C_6H_5.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 20 g Benzoylessigsäureester und 14 g SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* 22 [2] 41). — Flüssig. Siedep.: 191—195° bei 40 mm.

Benzoylisonitrosoessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}NO_4 = C_6H_5.CO.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$. *D.* Man versetzt eine unter 0° abgekühlte Lösung des Benzoylessigesters in verdünnter Natronlauge mit $NaNO_2$ und dann mit verdünnter H_2SO_4, macht wieder alkalisch und wiederholt die Operation (BAEYER, PERKIN; PERKIN, *Soc.* 47, 244). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, bleibt die Lösung längere Zeit stehen, so hält sie Benzoylglykolsäure $C_9H_8O_4$.

p-Nitrobenzoylessigsäure $C_9H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 15stündigem Erwärmen von 50 g p-Nitrophenylpropiolsäureäthylester mit 2—3 kg Vitriolöl (von 80—85 %) auf 35—40° (W. PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 443). Man giefst die Lösung auf

Eis und schüttelt sofort mit Aether aus. Man wäscht die ätherische Lösung mit H_2O, entwässert sie über $CaCl_2$ und dampft ab. Den Rückstand krystallisirt man aus Benzol um. — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn, schwer in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv röthlich-braun gefärbt. Zerfällt beim Erhitzen für sich, mit Alkalien, oder mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2 und p-Nitroacetophenon. — Die Salze sind unbeständig.

Methylester $C_{10}H_9NO_5 = C_9H_6NO_5.CH_3$. Monokline Prismen (HAUSHOFER, *Soc.* 49, 445). Schmelzp.: 106—107° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 445). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlich-violett gefärbt. — $Na.C_{10}H_8NO_5$. Gelbe Krystalle. Unzersetzt löslich in Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_5 = C_9H_6NO_5.C_2H_5$. *D.* Man sättigt ein Gemisch der Säure und überschüssigem, absolutem Alkohol mit Salzsäuregas bei höchstens 20°, gießt nach 2 Stunden auf Eis und schüttelt das Gemisch mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit H_2O gewaschen, entwässert, verdunstet und der Rückstand aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisirt (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 447). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Monokline Tafeln (aus 1 Thl. Benzol + 2 Thln. Ligroïn) (HAUSHOFER, *Soc.* 49, 447). Schmelzp.: 74—76°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlich-violett gefärbt. — $Na.C_{11}H_{10}NO_5$. Schmeckt sehr bitter. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Unzersetzt, aber schwer löslich in Wasser.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{10}N_2O_6 = C_6H_4(NO_2).CO.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte Lösung von p-Nitrobenzoylessigsäureäthylester in trockenem Aether (P., B., *Soc.* 49, 449). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Leicht löslich in Natronlauge, Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Benzol und Ligroïn.

1²-Cyanbenzoylessigsäure $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_5.CO.CH(CN).CO_2H$. **Methylester** $C_{11}H_9NO_3 = C_{10}H_6NO_3.CH_3$. *B.* Aus Cyanessigsäuremethylester, $CH_3O.Na$ und Benzoylchlorid (BARTHE, *B.* 21 [2] 529). — Prismen. Schmelzp.: 74°. — $Na.C_{11}H_8NO_3$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen.

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Man versetzt die Lösung von 2,4 g Natrium in 30 g absoluten Alkohols mit 20 g Benzoylessigsäureäthylester und leitet dann CNCl hindurch, bis zu neutraler Reaktion der Lösung. Man säuert an und schüttelt mit Aether aus (HALLER, *Bl.* 45, 271). — Durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 40,5—41° (H., *J.* 1887, 164). Löslich in Alkohol, Aether und Soda. Reagirt sauer. Zerfällt, beim Kochen mit sehr viel Wasser, in CO_2, Alkohol und Cyanacetophenon. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung entstehen Essigäther und Benzoësäureester.

Thiocarbonylbenzoylessigsäureäthylester $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5.CO.C(CS).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylessigsäureesters und $CSCl_2$ (gelöst in Aether) (BERGREEN, *B.* 21, 351). — Gelbliche Nadeln. Erweicht bei 151° und schmilzt bei 162—164°. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe.

13. ***2-Aethanoylphenmethylsäure, o-Acetylbenzoësäure, Acetophencarbonsäure*** $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Benzoylessig-o-Carbonsäure zerfällt, beim Schmelzen oder bei längerem Kochen mit Wasser, in CO_2 und Acetylbenzoësäure: $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3 + CO_2$; Phtalylessigsäure zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in CO_2 und Acetylbenzoësäure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1554). $C_6H_4(CO)_2.CH.CO_2H + H_2O = C_9H_8O_3 + CO_2$. Phtalylessigsäure zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in CO_2 und das Anhydrid der Acetylbenzoësäure (GABRIEL, *B.* 17, 2521). — Breite Krystalle. Schmelzp.: 114—115°. Schmeckt süfs. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, eine bei 204—210° schmelzende Iminoverbindung $C_{18}H_{17}N_3O_3$ (GABRIEL, *B.* 18, 1258). Liefert, beim Erhitzen mit Brom und Eisessig auf 100°, Methylenphtalid $C_9H_6O_2$, Brommethylenphtalid $C_9H_5BrO_2$ und wenig eines Körpers $C_9H_6O_3$. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_9H_7NO_2$ (S. 1650). Liefert mit Hydrazin 1-Methylphtalazon $C_9H_8N_2O$. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Isomethylenphtalid und von Diacetophenoncarbonsäure. — Das Baryum- und Bleisalz sind syrupartig und trockenen im Vakuum zu glasigen Massen ein.

Anhydrid (Methylenphtalid) $C_9H_6O_2 = C_6H_4\langle{}^{C:CH_2}_{CO.O}\rangle$. *B.* Bei der Destillation von Phtalylessigsäure im Vakuum. Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phtalylessigsäure erhalten (GABRIEL, *B.* 17, 2522). — *D.* Man kocht 7 Stunden lang 1 Thl.

Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 1/3 Thl. Natriumacetat, giebt dann das doppelte Volum Eisessig hinzu und gielst das Ganze in viel siedenden Wassers. Der erhaltene Niederschlag wird im Vakuum destillirt und das Destillat mit Wasserdämpfen destillirt. — Kleine, glasglänzende Rhomben. Schmelzp.: 58—60°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Wandelt sich, bei längerem Aufbewahren oder bei wiederholtem Kochen mit Wasser, in ein nicht flüchtiges Harz um. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Acetylbenzoësäure um.

Bromid $C_9H_6Br_2O_2 = C_6H_4\langle^{CBr.CH_2Br}_{C.O_2}\rangle$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids in $CHCl_3$ mit einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ (Gabriel, *B.* 17, 2523). Man verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in heifsem Chloroform und versetzt mit heifsem Ligroïn. — Diamantglänzende Krystalle. Schmelzp.: 98—99°. Zersetzt sich beim Auflösen in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und Methylenphtalidoxyd.

Methylenphtalidoxyd $C_9H_6O_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Methylenphtalidbromid $C_9H_6Br_2O_2$ mit 15 Thln. Wasser (Gabriel, *B.* 17, 2524). Man verdampft die Lösung und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—146°.

Isomethylenphtalid $C_{18}H_{12}O_4$. *B.* Bei längerem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Acetophenoncarbonsäure in 15 Thln. Vitriolöl (Roser, *B.* 17, 2620; Gabriel, *B.* 17, 2666). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag, nach dem Auskochen mit Wasser, erst aus Alkohol und dann aus verd. Essigsäure um. — Blättchen. Schmelzp.: 215—216,5° (G.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{18}H_{13}NO_4$.

Verbindung $C_{18}H_{13}NO_4$. *B.* Beim Erhitzen von Isomethylenphtalid mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 150—160° (Gabriel, *B.* 17, 2666). — Krystallkörner (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 179—180°.

Diacetophenoncarbonsäure $C_{18}H_{14}O_5$. *B.* Entsteht, neben Isomethylenphtalid, bei 1—2tägigem Stehen von 1 Thl. Acetophenoncarbonsäure mit 15 Thln. Vitriolöl (Gabriel, *B.* 17, 2667). $2C_9H_8O_3 = C_{18}H_{14}O_5 + H_2O$. Man versetzt mit Wasser, filtrirt vom Isomethylenphtalid ab und lässt das Filtrat 1 Tag lang stehen. — Feine Kryställchen (aus sehr verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 132—135°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in Alkalien. Geht, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, in Isomethylenphtalid über. — Einbasische Säure.

Essigacetylbenzoësäureanhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_7O_2.O.C_2H_3O$. *D.* Durch Erhitzen von Acetylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Gabriel, *B.* 14, 920). — Lange, platte Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 70,5—71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn; unlöslich in Alkalien.

Anilid $CH_3.CO.C_6H_4.CO.NHC_6H_5$ s. Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$.

Jodäthylat des Acetophenon-o-Carbonsäurehydrazons $C_9H_{10}N_2O_2.C_2H_5J = CO_2H.C_6H_4.C(CH_3):N_2H_2.C_2H_5J$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, neben 1-Methyl-3-Aethylphtalazon $C_9H_6NO.NH.C_2H_5$ (s. u.), aus 1-Methylphtalazon (s. u.) mit C_2H_5J, Natronlauge und Alkohol (Gabriel, Neumann, *B.* 26, 706). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 188 bis 189°, dabei in 1-Methylphtalazon, C_2H_5J und H_2O zerfallend. Leicht löslich in Alkalien.

1-Methylphtalazon $C_9H_8N_2O = C_6H_4\langle^{C(CH_3):N}_{CO——NH}\rangle$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen einer Lösung von Acetophenon-o-Carbonsäure (dargestellt aus 19 g Phtalylessigsäure) in Wasser mit einer Lösung von 13 g $N_2H_4.H_2SO_4$ in 40 ccm fünffach-normaler Salzsäure (Gabriel, Neumann, *B.* 26, 705). Beim Schmelzen des Jodäthylats des Acetophenon-o-Carbonsäurehydrazons $CO_2H.C_6H_4.C(CH_3):N_2H_2.C_2H_5J$ (G., N.). — Schiefe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Siedep.: 347—348°. Löslich in Alkalien und starken Mineralsäuren. Wird von Zink + HCl zu Methylphtalimidin reducirt. Beim Erwärmen mit $POCl_3$ entsteht 1-Methyl-4-Chlorphtalazin $C_9H_7ClN_2$.

1-Methyl-3-Aethylphtalazon $C_{11}H_{12}N_2O = C_6H_4\langle^{C(CH_3):N}_{CO \quad N.C_2H_5}\rangle$. *B.* Entsteht, neben dem Natriumsalz des Jodäthylats des Acetophenon-o-Carbonsäurehydrazons, bei 3/4stündigem Kochen von 2 g 1-Methylphtalazon, gelöst in 15 ccm Alkohol und 3 ccm fünffach-normalem Natron mit 3 g C_2H_5J (Gabriel, Neumann, *B.* 26, 707). Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und versetzt die Lösung mit starker Natronlauge. Den entstandenen Krystallbrei trocknet man auf Thon. Aether entzieht dem

Trockenrückstande nur Methyläthylphtalazon. — Krystallmasse. Schmelzp.: 75—76°. Siedep.: 309° bei 735 mm.

1-Methylphtalimidin $C_9H_9NO = C_6H_4\langle{CH(CH_3) \atop CO}\rangle NH$ oder $C_6H_4\langle{CH(CH_3) \atop C(:NH)}\rangle O$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methylphtalazon mit Zn + HCl (spec. Gew. = 1,19) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 706). $C_6H_4\langle{C(CH_3):N \atop CO \quad \dot{N}H}$ $+ H_4 = C_9H_9NO + NH_3$. — Glasglänzende Rhomben (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 110—111°. Schwache Base.

2²-Chloracetylbenzoësäure (Chloracetophenoncarbonsäure) $C_9H_7ClO_3 = CH_2Cl.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Phtalylchloressigsäure, beim Erwärmen von Trichlorakrylbenzoësäure $CCl_2:CCl.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 378). Man verfährt wie bei der Darstellung von Phtalylchloressigsäure. Das Filtrat von der Darstellung dieser Säure (durch Fällen mit Natriumacetat und HCl) schüttelt man mit Aether aus. Das Anilid der Säure entsteht beim Erwärmen von Phtalylchloressigsäure mit Anilin und Alkohol (Z., C.). — Dicke Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Methylester $C_{10}H_9ClO_3 = C_9H_6ClO_3.CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78—79° (Z., C.).

Anilid $C_{15}H_{12}ClNO_2 = CH_2Cl.CO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Siehe die Säure (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 381). — Krystallkrusten (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°.

2²,2²-Dichloracetylbenzoësäure $C_9H_6Cl_2O_3 = CHCl_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man übergiefst das Diketon $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CCl_2$ mit Holzgeist, giefst ganz allmählich konc. Kalilauge hinzu und fällt dann mit HCl (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2399). Beim Auflösen von Dichlormethylenphtalyl (s. u.) (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 384) oder des Anhydrids $C_6H_4\langle{CO.O \atop CH.CCl_2(NO_2)}\rangle$ (ZINCKE, *A.* 268, 295) in alkoholischem Natron. — Glänzende, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 124—126°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol, schwer in Ligroïn. Geht, bei vorsichtigem Erwärmen mit Vitriolöl, in das Anhydrid $C_9H_4Cl_2O_2$ über.

Methylester $C_{10}H_8Cl_2O_3 = C_9H_5Cl_2O_3.CH_3$. Monokline Krystalle (Z., G.). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Anhydrid (Dichlormethylenphtalyl) $C_9H_4Cl_2O_2 = C_6H_4\langle{C:CCl_2 \atop CO.O}\rangle$. *B.* Entsteht, neben Tetrachlormethylphtalyl, beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus (10 Thln.) Eisessig und (1 Thl.) Phtalylchloressigsäure (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 383). Man verdunstet das Gemisch an der Luft, fällt den Rückstand mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst Dichlormethylenphtalyl aus. Entsteht auch bei vorsichtigem Erwärmen von Dichloracetophenoncarbonsäure mit Vitriolöl (Z., C.). Beim Erwärmen von Dichlornitromethylphtalid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat (ZINCKE, *A.* 268, 294). $C_6H_4\langle{CO.O \atop CH.CCl_2(NO_2)}\rangle = C_9H_4Cl_2O_2 + HNO_2$. — Lange, feine Nadeln (aus heifsem Alkohol), die sich in der Mutterlauge bald in dicke Krystalle umwandeln. Schmelzp.: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, heifsem Ligroïn und Benzol. Alkoholisches Kali erzeugt sofort Dichloracetophenoncarbonsäure $C_9H_6Cl_2O_3$.

Tetrachlormethylphtalid (Tetrachlormethylenphtalyl) $C_9H_4Cl_4O_2 = C_6H_4\langle{CCl.CCl_3 \atop CO.O}\rangle$. *B.* Siehe Dichlormethylenphtalyl (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 386). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Alkoholisches Kali spaltet in Phtalsäure und $CHCl_3$.

2²,2²,2²-Trichloracetylbenzoësäure $C_9H_5Cl_3O_3 = CCl_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Durchleiten von Chlor durch eine erwärmte Lösung von Phtalylessigsäure in verdünntem Eisessig (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1556). $C_{10}H_6O_4 + H_2O + 6Cl = C_9H_5Cl_3O_3 + CO_2 + 3HCl$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dichloracetophenoncarbonsäure oder des Diketons $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CCl_2$ in überschüssiger Sodalösung (ZINCKE, GERLAND, *B.*

21, 2397). Ebenso aus Chloracetophenoncarbonsäure (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 390). — Schmelzp.: 144°. Zerfällt, durch Alkalien, sofort in Chloroform und Phtalsäure.

Methylester $C_{10}H_7Cl_3O_3 = C_9H_4Cl_3O_3.CH_3$. Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzpunkt: 127—128° (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 391).

Hexachloracetylbenzoësäure $C_9H_2Cl_6O_3 = CHCl_2.CO.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Man versetzt, unter (10 Thln.) Holzgeist befindliches, Hexachlor-α-Diketohydrinden $C_9Cl_6O_2$ (1 Thl.) bei 0° mit einem Gemisch aus konc. Kalilauge und Holzgeist (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 264). Man fällt durch HCl. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 192—193°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn. HClO erzeugt Heptachloracetylbenzoësäure.

Heptachloracetylbenzoësäure $C_9HCl_7O_3 = CCl_3.CO.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Man leitet Chlor in eine Lösung von Hexachloracetylbenzoësäure in überschüssiger Soda ein (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 265). — Krystallkörner. Schmelzp.: 240—241°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig. Natronlauge erzeugt Tetrachlorphtalsäure und $CHCl_3$.

Bromacetylbenzoësäure $C_9H_7BrO_3$. **Anhydrid** (**Brommethylenphtalyl**) $C_9H_5BrO_2 = C_6H_4\langle{C:CHBr \atop CO.O}\rangle$. *B.* Entsteht, neben Oxymethylenphtalyl, beim Erhitzen von 2 Thln. Acetophenoncarbonsäure mit 2 Thln. Brom und 40 Thln. Eisessig auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1010). Das Reaktionsprodukt wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Brommethylenphtalyl. Phtalylbromessigsäure $C_{10}H_{15}BrO_4$ zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in CO_2 und das Anhydrid $C_9H_5BrO_2$ (GABRIEL, *B.* 17, 2525). — Lange, breite Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig, Benzol, CS_2, $CHCl_3$; unlöslich in Wasser und kalten, wässerigen Alkalien. Wird von alkoholischer Kalilauge zersetzt unter Bildung von KBr. Durch Zink und Essigsäure wird das Brom nicht eliminirt.

Bromid $C_9H_5Br_3O_2 = C_6H_4\langle{CBr.CHBr_2 \atop CO.O}\rangle$. *D.* Durch Erhitzen von Brommethylenphtalyl mit Brom und $CHCl_3$ auf 100° (G., M.). — Rhomboëderartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 117,5—118°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig.

Oxymethylenphtalyl $C_9H_6O_3 = C_6H_4.C_2O_2.CH(OH)$ (?). *D.* Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Brommethylenphtalyls werden mit Wasser versetzt und das gefällte Oel mit Wasser destillirt. Den nicht flüchtigen, festen Rückstand krystallisirt man aus Alkohol um (G., M.). — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 145 bis 146°. Sublimirt unter Zersetzung.

$2^2,2^2,2^2$-Tribromacetylbenzoësäure $C_9H_5Br_3O_3 = CBr_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalylessigsäure mit verdünntem Eisessig und Brom (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1555). Beim Behandeln des Diketons $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CBr_2$ mit Brom und Soda (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2400). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Krystallisirt auch mit $1H_2O$. Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 159,5—160°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien in Bromoform und Phtalsäure gespalten. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

$2^2,2^2,2^2$-Chlordibromacetylbenzoësäure $C_9H_5ClBr_2O_3 = CClBr_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Diketons $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CClBr$ mit Brom, in Gegenwart von Soda oder von $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CBr_2$ mit Chlor und Soda (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2400). — Schmelzpunkt: 153°.

Dichlorbromacetylbenzoësäure $C_9H_5Cl_2BrO_3 = CCl_2Br.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des Diketons $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CCl_2$ mit Brom und Soda (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2400). — Schmelzp.: 150°. Natronlauge spaltet $CHCl_2Br$ ab.

2^2-Cyanacetylbenzoësäure $C_{10}H_7NO_3 = CN.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen der Dialkylester der Benzoylcyanessigcarbonsäure mit viel Wasser (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 498). $(CO_2.C_2H_5).C_6H_4.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + 2C_2H_5.OH + C_{10}H_7NO_3$. — Schmelzp.: 136—138°.

Nitromethylenphtalyl $C_9H_5NO_4 = C_6H_4\langle^{CO.O}_{C:CH.NO_2}$. *B.* Die syrupförmige Mutterlauge von der Darstellung der Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure $CHCl(NO_2).CHCl.C_6H_4.CO_2H$ (aus Nitro-β-Naphtochinon) wird mit Essigsäure verdünnt und mit Natriumacetat erwärmt. Man säuert dann stark mit HCl an, erwärmt so lange durch Wasser noch eine Trübung erfolgt, verdünnt hierauf mit dem gleichen Vol. Wasser und erwärmt die filtrirte Lösung mit überschüssiger CrO_3 (ZINCKE, *A.* 268, 290). Das ausgeschiedene Produkt wird wiederholt mit heißem Alkohol ausgezogen und dann aus Essigsäure umkrystallisirt. — Große Nadeln oder Blätter (aus Essigsäure). Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Eine kalte Lösung von KOH in Holzgeist erzeugt die Säure $CH_3O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (lange Nadeln [aus Benzol + Ligroïn], Schmelzp.: 147°).

Phenylmethylacetoxim-o-Carbonsäureanhydrid $C_9H_7NO_2 = C_6H_4\langle^{C(CH_3)}_{CO_2}\rangle N$. Bei zweitägigem Stehen von Acetophenoncarbonsäureester (dargestellt durch Behandeln dieser Säure mit Alkohol und HCl) mit Hydroxylamin, in alkoholisch-wässeriger Lösung (GABRIEL, *B.* 16, 1995). $C_9H_7O_3.C_2H_5 + NH_3O = C_9H_7NO_2 + C_2H_5.OH + H_2O$. Beim Schmelzen der Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ (aus Benzoylessigcarbonsäure $C_{10}H_8O_5$ und NH_3O) oder bei mehrtägigem Stehen einer wässerig-alkoholischen Lösung von Benzoylessigcarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin (GABRIEL). $C_{10}H_7NO_4 = CO_2 + C_9H_7NO_2$. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 157—159°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Dibromderivat $C_9H_5Br_2NO_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ (aus Benzoylessigcarbonsäure und NH_3O) mit Eisessig und überschüssigem Brom (GABRIEL). — Zackige Schuppen (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 223—223,5°. Aeußerst schwer löslich in siedendem Alkohol, besser in siedendem Eisessig.

14. ***4-Aethanoylphenmethylsäure, p-Acetylbenzoësäure, Acetophenoncarbonsäure*** $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Terephtalsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Oxyisopropylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$ mit 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. H_2O (R. MEYER, *A.* 219, 260). Man löst das Rohprodukt in NH_3 und erhält, durch Verdunsten, zunächst Krystalle von acetylbenzoësaurem Ammoniak. Siehe das Nitril. — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 200°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_4H_2O$. Große, glänzende Blätter. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Amorpher Niederschlag. — $Ag.C_9H_7O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$. *D.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (MEYER). — Kleine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 92°. In Alkohol und Holzgeist viel leichter löslich als Terephtalsäuremethylester.

Nitril (p-Cyanacetophenon) $C_9H_7NO = CH_3.CO.C_6H_4.CN$. *B.* Aus p-Aminoacetophenon $CH_3.CO.C_6H_4.NH_2$ durch Austausch von NH_2 gegen CN (AHRENS, *B.* 20, 2955). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali in NH_3 und p-Acetylbenzoësäure zerlegt. Verbindet sich mit einem Molekül Hydroxylamin.

Hydroxylaminderivat $C_9H_8N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C_6H_4.CN$. *B.* Bei zweitägigem Kochen einer alkoholischen Lösung des Nitrils C_9H_9NO mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natron (AHRENS, *B.* 20, 2956). — Blättchen (aus Wasser) Schmelzp.: 160°

15. ***Methylphenäthylonsäure(3), m-Toluylcarbonsäure, m-Toluylameisensäure*** $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$.

4-Nitrosoaminomethylphenylglyoxylsäure $C_9H_8N_2O_4 = NH(NO).C_6H_3(CH_3).CO.CO_2H$. *B.* Man gießt eine Lösung von p-Methylpseudoisatin und $NaNO_2$ in verd. Natron in verdünnte, stark gekühlte Schwefelsäure ein (SCHAD, *B.* 26, 218). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 107°, unter Zersetzung. Reduktionsmittel bewirken blos Rückbildung von Methylpseudoisatin.

p-Methylisatin $C_9H_7NO_2 = CH_3.C_6H_3\langle^{NH}_{CO}\rangle CO$ (CO:NH = 3:4). *B.* p-Methylisatin-p-Tolylimid (s. S. 1652) zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in p-Methylisatin und p-Toluidin (P. MEYER, *B.* 16, 2265). — Glänzende, rothe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 187° (M.); 184° (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 58). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißer Salzsäure. Löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen gelb unter Bildung von methylisatinsaurem Salz. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren p-Methylisatin. Verbindet sich mit Basen unter

Wasseraustritt. Liefert, mit Vitriolöl und rohem Benzol, p-Methylindophenin. Wird von CrO_3 zu o-Amino-m-Toluylcarbonsäure $C_9H_7NO_3$ oxydirt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylmethylpseudoisatin $C_{11}H_9NO_3$.

p-Methylnitrosooxindol $C_9H_8N_2O_2$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von (1 Mol.) p-Methylisatin, (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (½ Mol.) Soda (MEYER, *B.* 16, 2268). — Lange, durchsichtige, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—226°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Kali.

Methylpseudotolisatin $C_{10}H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3 \langle {N(CH_3) \atop CO} \rangle CO$ (CO:NH = 3:2).

a. o-Tolylderivat. *B.* Man behandelt eine schwach alkalische Lösung von Methyl-o-Tolindolcarbonsäure mit NaClO und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser (HEGEL, *A.* 232, 221). — Ziegelrothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 157°.

b. p-Tolylderivat. *B.* Eine neutrale Lösung von Methyl-p-Tolindolcarbonsäure in Natronlauge giebt mit NaClO einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der bei 135° schmilzt und sich, beim Kochen mit Wasser, in p-Methylpseudotolisatin umwandelt (HEGEL, *A.* 232, 217). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 148°.

p-Aethylmethylpseudoisatin (Aethylpseudo-p-Tolisatin) $C_{11}H_{11}NO_2$. *B.* Beim Uebergießen des Aethylderivates des p-Tolyl-p-Methylimesatins (S. 1652) mit koncentrirter Salzsäure (DUISBERG, *B.* 18, 199). $C_{16}H_{13}N_2O.C_2H_5 + H_2O = C_{11}H_{11}NO_2 + C_7H_9N$ (p-Toluidin). Entsteht auch beim Versetzen einer schwach alkalischen Lösung von Aethyl-p-Tolindolcarbonsäure $C_{12}H_{13}NO_2$ mit NaClO und Kochen des gebildeten Niederschlages mit Wasser (HEGEL, *A.* 232, 219). — Blutrothe Nadeln und Prismen (aus Wasser oder Ligroïn). Schmelzp.: 109—110°. Destillirt unzersetzt (?). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn und in heißem Wasser. Löslich in Natronlauge. Giebt, mit rohem Benzol und Vitriolöl, die Indopheninreaktion. Lässt sich durch Reduktionsmittel u. s. w. nicht in einen indigoartigen Körper überführen.

Acetylmethylpseudoisatin $C_{11}H_9NO_3$. *B.* Beim Uebergießen des Acetylderivates des p-Tolyl-p-Methylimesatins mit kalter, koncentrirter Salzsäure (DUISBERG, *B.* 18, 197). $C_{18}H_{16}N_2O_2 + H_2O = C_{11}H_9NO_3 + C_7H_9N$ (p-Toluidin). Die ausgeschiedene Verbindung wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Aus p-Methylisatin und Essigsäureanhydrid (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 71). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Wasser, absolutem Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in kalter Natronlauge, dabei in Acetylmethylisatinsäure übergehend.

Acetylmethylisatinsäure $C_{11}H_{11}NO_4$. *B.* Beim Auflösen von Acetylmethylpseudoisatin in kalter Natronlauge (DUISBERG, *B.* 18, 197; BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* 28, 724). Man fällt die Lösung mit HCl. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 166°. Sehr schwer löslich in Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn, leichter in heißem Wasser und Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Eisessig, Acetylmethylpseudoisatin. Beim Kochen mit alkoholischem NH_3 entsteht p-Tolu-β-Methylmiazin-α-Carbonsäure $C_{11}H_{13}N_3O_2$.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_4 = C_{11}H_{10}NO_4.C_2H_5$. *D.* Beim Kochen von Acetylpseudoisatin mit wässerigem Alkohol (DUISBERG, *B.* 18, 198). — Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 78—79°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in anderen Lösungsmitteln.

Propionyl-p-Methylisatin $C_{12}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_3 \langle {N.C_3H_5O \atop CO} \rangle CO$. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Thl.) p-Methylisatin mit (2 Thln.) Propionsäureanhydrid (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* 28, 731). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol. Mit alkoholischem NH_3 entsteht Propionyl-p-Methylisatinsäureamid.

Propionyl-p-Methylisatinsäure $C_{12}H_{13}NO_4 = CH_3.C_6H_3(NH.C_3H_5O).CO.CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Propionyl-p-Methylisatin in verd. Natronlauge (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* 28, 731). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 entsteht p-Tolu-β-Aethylmiazin-α-Carbonsääre.

Amid $C_{12}H_{14}N_2O_3 = C_{12}H_{12}NO_3.NH_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (BISCHLER, MUNTENDAM).

Benzoyl-p-Methylisatin $C_{16}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_3 \langle {N.C_7H_5O \atop CO} \rangle CO$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen bis auf 160° von (1 Thl.) p-Methylisatin mit (3 Thln.) Benzoësäureanhydrid (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* 28, 735). — Seideglänzende, gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzoyl-p-Methylisatinsäure $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_3(CH_3)(NH.C_7H_5O).CO.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoyl-p-Methylisatin mit Natronlauge (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* 28, 735). — Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Amid $C_{16}H_{14}N_2O_3 = C_{16}H_{12}NO_3.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219° (BISCHLER, MUNTENDAM). Reichlich löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Ammoniakderivate des p-Methylisatins. **p-Methylimesatin** (**p-Methylisatinimid, Diimino-p-Methylisatin**) $C_9H_8N_2O = C_9H_7NO.NH$. *B.* Beim Erhitzen von p-Methylisatin-p-Tolylimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (P. MEYER, *B.* 16, 2264). — Aeufserst feine, seideweiche Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird durch Säuren oder Basen nicht in Methylisatin zurückverwandelt.

p-Methylisatinphenylimid $C_{15}H_{12}N_2O = C_9H_7NO.N(C_6H_5)$. *B.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von p-Methylisatin in absolutem Alkohol mit Anilin (P. MEYER, *B.* 16, 2267). — Dicke, gelbrothe, durchsichtige Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 239 bis 240°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Wird von HCl leicht in Anilin und Methylisatin gespalten. Mit warmer Natronlauge entsteht p-Methylisatinsäure.

p-Methylisatintolylimid $C_{16}H_{14}N_2O = C_9H_7NO.N(C_7H_7) = CH_3.C_6H_4.N:C . C_6H_3.CH_3.$
$\dot{C}O.\dot{N}H$

a. o-Tolylderivat. *B.* Aus p-Methylisatin und o-Toluidin (MEYER). — Rothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

b. p-Tolylderivat. *B.* Aus p-Methylisatin und p-Toluidin. Beim Digeriren einer alkoholischen Lösung von Dichloressigsäure mit (4 Mol.) p-Toluidin (P. MEYER, *B.* 16, 2262). $2C_7H_9N + C_2H_2Cl_2O_2 = C_{16}H_{14}N_2O + 2HCl + H_2O + H_2$. Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Goldglänzende Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 259° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Wird durch kalte koncentrirte Salzsäure in p-Methylisatin und p-Toluidin gespalten. Auch mit Aethylnitrit entsteht p-Methylisatin (DUISBERG, *B.* 18, 198). Liefert, mit alkoholischem NH_3 bei 100°, Methylisatinimid.

Aethylderivat $C_{18}H_{18}N_2O = C_{16}H_{13}N_2O.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Methylisatin-p-Tolylimid mit Natriumäthylat und Aethylbromid (DUISBERG, *B.* 18, 198). Man verdunstet die abfiltrirte Lösung, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Grofse, orangerothe Prismen. Schmilzt bei 151—152° zu einer blutrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. Wird durch Kochen mit Alkalien nur langsam verändert, aber koncentrirte Salzsäure bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in Toluidin und Aethyl-p-Methylpseudoisatin $C_{11}H_{11}NO_2$ (S. 1651).

Acetylderivat $C_{18}H_{16}N_2O_2 = C_{16}H_{13}N_2O.C_2H_3O$. *D.* Man löst p-Methylisatin-p-Tolylimid in viel überschüssigem, heifsem Essigsäureanhydrid, erhitzt noch so lange, bis beim Erkalten keine unveränderte Substanz mehr auskrystallisirt, versetzt dann mit Eiswasser und neutralisirt nahezu mit Na_2CO_3. Das ausgefällte Produkt wird in heifsem Alkohol gelöst und die Losung mit Wasser versetzt (DUISBERG, *B.* 18, 196). — Hochrothe, stark glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 121—122°. Unlöslich in Wasser, Alkalien, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von kalter, koncentrirter Salzsäure in p-Toluidin und Acetylmethylpseudoisatin (S. 1651) zerlegt.

p-Methylisatin-3-Brom-p-Tolylimid $C_{16}H_{13}BrN_2O = C_9H_7NO.NC_6H_3Br.CH_3$. *B.* Aus p-Methylisatin und 3 Brom-p-Toluidin (MEYER, *B.* 19, 2267). — Ziegelrothe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°.

Acetylmethylisatinamid $C_{11}H_{11}N_2O_3$. *B.* Beim Vermischen von Acetylmethyl-(pseudo)isatin mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 72). — Rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Phenylhydrazinmethylisatin $C_{15}H_{13}N_3O$. *B.* Aus p-Methylisatin und Phenylhydrazin (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 73). — Goldgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Sublimirt unzersetzt bei 240°. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und $CHCl_3$.

Diphenylhydrazinmethylisatin $C_{21}H_{19}N_5$ (?). *B.* Aus Acetylmethyl(pseudo)isatin und Phenylhydrazin (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 74). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). Schmilzt bei 255° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

p-Tolylamino-p-Methyloxindol $C_{16}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_4.NH.CH.C_6H_3.CH_3$ (?). *B.*
CO.NH
Beim Vermischen von (1 Mol.) Dichloressigsäure (oder Dibromessigsäure) mit (2 Mol.) p-Toluidin (DUISBERG, *B.* 18, 191). $C_2H_2Cl_2O_2 + 2C_7H_9N = C_{16}H_{16}N_2O + 2HCl + H_2O$. Man wäscht das Produkt mit heifsem Wasser und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus absolutem Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 166—167° zu einer röthlichen Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Unlöslich in wässerigem Kali, löslich in alkoholischem Kali mit tiefblutrother Farbe. Geht, durch Oxydationsmittel und schon beim Kochen mit Alkohol an der Luft, in p-Methylisatin-p-Tolylimid über. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wird p-Toluidin abgespalten. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen p-Toluidin und Methylindol C_9H_9N. Liefert ein Nitrosoderivat und ein Diacetylderivat. — $C_{16}H_{16}N_2O.HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, sehr schwer in koncentrirter Salzsäure.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{15}N_3O_2 = C_{16}H_{15}N_2O(NO)$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Tolylaminomethyloxindol mit überschüssiger Salzsäure und dann mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (DUISBERG, *B.* 18, 193). — Kleine, hellgelbe Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt oberhalb 220° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Ligroïn und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_3 = C_{16}H_{14}N_2O(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von Tolylaminomethyloxindol mit Essigsäureanhydrid (DUISBERG, *B.* 18, 193). — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether.

16. ***Methylphenäthylonsäure(4), Toluylcarbonsäure, p-Tolylglyoxylsäure*** $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Der Isoamylester entsteht beim allmählichen Eintragen von (35 g) Aluminiumchlorid in ein Gemenge von (60 g) Toluol und (50 g) Oxalsäureisoamylesterchlorid (ROSER, *B.* 14, 1750). $C_6H_5.CH_3 + COCl.CO_2.C_5H_{11} = CH_3.C_6H_4.CO.CO_2.C_5H_{11} + HCl$. Bei 6stündigem Behandeln, in der Kälte, von p-Methyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$ mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 1763). — Grofse, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn (CLAUS, KROSEBERG, *B.* 20, 2049), fast unlöslich in kaltem Wasser. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Natriumamalgam in eine Säure $C_9H_{10}O_3$ und durch HJ in eine Säure $C_9H_{10}O_2$ umgewandelt. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von $KMnO_4$ zu p-Toluylsäure und Terephtalsäure oxydirt. Versetzt man die Lösung der Säure im Vitriolöl mit Benzol, so färbt sich die Lösung tiefroth und dann blauviolett, durch Verdünnen mit Wasser und Verdunsten des Benzols wird nun ein rothes Pulver gefällt. Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 144° (B., J.). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (CL., KR.). — $K.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen (B., J.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Undeutliche Schuppen (CL., KR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln (B., J.). Krystallisirt wasserfrei (CL., KR.). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (R.).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. Flüssig. Schmelzp.: 260—270° (CL., KR.).

Amid $C_9H_9NO_2 = C_9H_7O_2.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (CL., KR.).

Nitril, p-Toluylcyanid $C_9H_7NO = CH_3.C_6H_4.CO.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Acetyl-p-Toluylformoxim $CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.O.C_2H_3O$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3462). — Lange Prismen. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. ***(2)-Phenol-1¹-Butenylsäure, o-Propioncumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Propioncumarin** $C_{10}H_8O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit Propionsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1875, 590). — Rhombische Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 446) (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Siedep.: 292,5° (PERKIN, *Soc.* 39, 439). Riecht wie Cumarin. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kalter Kalilauge. Giebt, bei starkem Schmelzen mit Aetzkali, Salicylsäure; vielleicht entsteht dabei zuvor Propioncumarsäure. Verbindet sich mit Brom zu einer klebrigen Flüssigkeit $(C_{10}H_8O_2.Br_2$ (?), welche mit Alkalien wieder Propioncumarin erzeugt.

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. a. α-Säure. *B.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Natriumpropioncumarin mit Methyl-

jodid (PERKIN, *Soc.* 39, 429). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (FLETCHER, *Soc.* 39, 449). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, mäfsig leicht in heifsem Ligroïn. Liefert, beim Behandeln mit H_2SO_4 oder PCl_5, Propioncumarin. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. — Das Baryumsalz ist amorph und in Wasser äufserst leicht löslich.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 274—275°; spec. Gew. = 1,1112 bei 15°, = 1,1061 bei 30° (PERKIN). Wandelt sich, beim Destilliren, nicht um in den Ester der β-Säure.

b. β-Säure. *B.* Aus Salicylaldehydmethyläther, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN; vgl. *J.* 1877, 793). — Monokline Krystalle (FLETCHER). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_{11}H_{11}O_2.Cl$. Wird durch H_2SO_4 polymerisirt (?). — Das Calciumsalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 150°). Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. *D.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (PERKIN). — Dickes Oel. Siedep.: 286°; spec. Gew. = 1,1279 bei 15°, = 1,1136 bei 30°.

β-**Aethyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN). — Ziemlich grofse Tafeln oder flache Prismen. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol. — Das Baryumsalz bildet feine Nadeln, die sich mäfsig in kaltem Wasser lösen.

β-**Brompropioncumarin** $C_{10}H_7BrO_2 = C_6H_3Br.C_4H_4O_2$. *B.* Beim Auflösen von Propioncumarin in Brom oder aus Natriumbromsalicylaldehyd $C_7H_4BrO_2.Na$ und Propionsäureanhydrid (PERKIN). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Dibrompropioncumarin $C_{10}H_6Br_2O_2 = C_6H_2Br_2.C_4H_4O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Propioncumarin mit (2 Thln.) Brom und CS_2 auf 150° (PERKIN). — Krystalle. Wird von Kali, erst beim Schmelzen, angegriffen.

Propioncumarinsulfonsäure $C_{10}H_7O_2(SO_3H)$. *B.* Durch Auflösen von Propioncumarin in rauchender Schwefelsäure (PERKIN). — $Ba(C_{10}H_7SO_5)_2 + xH_2O$. Glänzende Krystalle.

2. ***Phen-1-Propenylol(1³)-Säure, Phenyl-α-Oxycrotonsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H$. **Nitril (Zimmtaldehydhydrocyanid)** $C_{10}H_9NO = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CN$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Zimmtöl mit absoluter Blausäure (PINNER, *B.* 17, 2010). Beim Eintröpfeln von konc. HCl auf ein Gemenge von (etwas mehr als 1 Mol.) KCN und Zimmtaldehyd, gelöst in wenig Aether (PEINE, *B.* 17, 2113). — *D.* Zu (220 g) fein zerriebenem und mit (220 g) Wasser versetzten Cyankalium (mit 96% KCN) fügt man eine Lösung von (250 g) rohem Zimmtöl in (250 g) Aether und setzt dann, unter Eiskühlung und starkem Schütteln, (330 g) Salzsäure (von 37%) in kleinen Portionen hinzu. Man lässt 12 Stunden stehen, verdunstet den Aether bei Zimmertemperatur und lässt den Rückstand über Schwefelsäure stehen. Wenn die Masse erstarrt ist (nach etwa 10 Tagen), saugt man den Krystallkuchen ab und wäscht ihn mit Benzol und Ligroïn (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 686). — Krystallkörner. Schmelzp.: 80—81° (PINNER); 75° (PEINE). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und $CHCl_3$, sehr wenig in Ligroïn.

Phenylvinyloxäthenylamidoxim $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).C(NH_2):N.OH$. *B.* Entsteht, neben Zimmtaldoxim, bei 12stündigem Stehen bei 7° von Zimmtaldehydhydrocyanid mit $NH_3O.HCl$, Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (BORNEMANN, *B.* 19, 1513). Man lässt den Alkohol an der Luft verdunsten und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether. — Kleine Blättchen oder dicke Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Fängt bei 136° an, sich zu zersetzen und zerfliefst bei 141° zu einer schwarzen Masse. Löslich in Alkohol.

Phenylcrotonnitrilharnstoff $C_{11}H_{11}N_3O = C_6H_5.CH:CH.CH(CN).NH.CO.NH_2$. *B.* Bei langsamem Erhitzen auf 96° von 1 Mol. Zimmtaldehydhydrocyanid mit 1 Mol. Harnstoff (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 2353). Sobald die Masse ganz erstarrt ist, wird sie aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse Nadeln. Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich, unter Zersetzung, bei längerem Kochen mit Wasser. Wird, durch Kochen mit verdünnter HCl, in Styryl-m-Pyrazolon umgewandelt.

Styrylhydantoïnsäure $C_{11}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CH:CH.CH\langle^{CO.NH_2}_{NH.CO_2H}$. *B.* Bei vierstündigem Kochen, am Kühler, von (1 Mol.) Styrylhydantoïn (s. u.) mit Barytwasser

[$^3/_4$ Mol. $Ba(OH)_2$] (Pinner, Spilker, *B.* 22, 692). Man leitet CO_2 ein, filtrirt und fällt, aus dem etwas eingeengten Filtrat die Styrylhydantoïnsäure, durch Essigsäure. Wird leichter erhalten aus dem Amid der Säure mit (1 Mol.) Natron (P., Sp.). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 185°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Salzsäure, Styrylhydantoïn. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Amid $C_{11}H_{13}N_3O_2 = C_{10}H_{11}N_2O.CO.NH_2$. *B.* Man löst 1 Thl. Phenylcrotonnitrilharnstoff (s. o.) bei 0° in (10 Thln.) konc. Schwefelsäure und giefst, nach 24 Stunden, auf (50 Thle.) Eis (Pinner, Spilker, *B.* 22, 692). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210—220°. Liefert, mit verd. Säuren, Styrylhydantoïn.

Styrylhydantoïn (Styryl-m-Pyrazolon) $C_{11}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH\langle{CO.NH \atop NH.CO}$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Phenylcrotonnitrilharnstoff mit 60—80 Thln. verdünnter HCl (Pinner, Lifschütz, *B.* 20, 2353; Pinner, Spilker, *B.* 22, 687). — Glänzende Blättchen. Schmilzt bei 172°. Das aus der Lösung in verdünnten Alkalien, durch Säuren, gefällte Styrylhydantoïn schmilzt bei 195—198°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in konc. Natronlauge, wird aber daraus durch Säuren nicht wieder gefällt. Nimmt, bei Abwesenheit von Wasser, 1 Mol. Brom auf; mit Bromwasser entsteht das Derivat $C_{11}H_{11}BrN_2O_3$. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Pseudostyrylhydantoïn.

Aethylderivat $C_{13}H_{14}N_2O_2 = C_8H_7.CH\langle{CO.N.C_2H_5 \atop NH.CO}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Styrylhydantoïn mit alkoholischem Kali und überschüssigem C_2H_5Br (Pinner, Spilker, *B.* 22, 688). — Krystallkrusten (aus Benzol). Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit wenig Barytwasser, CO_2, Aethylamin und Styrylhydantoïnsäure $C_{11}H_{12}N_2O_3$, mit viel Barytwasser entsteht Phenyl-α-Aminocrotonsäure $C_8H_7.CH(NH_2).CO_2H$.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7.CH\langle{CO.N.C_2H_3O \atop NH.CO}$. Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 185° (Pinner, Spilker). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Dibromid $C_{11}H_{10}Br_2N_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH\langle{CO.NH \atop NH.CO}$. *B.* Beim Eintragen von Brom, gelöst in $CHCl_3$, in eine kochende Lösung von Styrylhydantoïn in $CHCl_3$ (Pinner, Spilker, *B.* 22, 693). — Schmilzt unter Schäumen, bei 198—200°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Styrylhydantoïnhydroxylbromid $C_{11}H_{11}BrN_2O_3$ über.

Styrylhydatoïnhydroxylbromid $C_{11}H_{11}BrN_2O_3 = C_6H_5.CHBr.CH(OH).CH\langle{CO.NH \atop NH.CO}$. *B.* Aus Styrylhydantoïn und Bromwasser (Pinner, Spilker, *B.* 22, 694). Beim Kochen des Styrylhydantoïndibromids mit Wasser (P., Sp.). — Kleine Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 223°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Liefert, mit Natronlauge, Oxystyrylhydantoïn.

Aethyläther $C_{13}H_{15}BrN_2O_3 = C_6H_5.CHBr.CH(O.C_2H_5).CH\langle{CO.NH \atop NH.CO}$. *B.* Man versetzt eine kalte Lösung von Styrylhydantoïn in absol. Alkohol mit Brom und fällt mit Wasser (Pinner, Spilker, *B.* 22, 659). — Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol.

Oxystyrylhydantoïn $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.CH:C(OH).CH\langle{CO.NH \atop NH.CO}$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Styrylhydantoïnhydroxylbromid mit (1 Mol.) Kalilauge (Pinner, Spilker, *B.* 22, 694). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 185°. Kaum löslich in Wasser.

Pseudostyrylhydantoïn $C_{11}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH\langle{CO.NH \atop O\ .\ C:NH}$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Styrylhydantoin mit (2 Mol.) KOH und absol. Alkohol (Pinner, Spilker, *B.* 22, 688). Man setzt das gleiche Volumen Wasser hinzu und säuert mit Essigsäure an. — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 300°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Alkalien. Nimmt 1 Mol. Brom auf.

Aethylderivat $C_{13}H_{14}N_2O_2 = C_8H_7.CH\langle{}^{CO.N.C_2H_5}_{O\ .\ \dot{C}:NH}$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von Pseudostyrylhydantoïn mit Kali, gelöst in Alkohol (von 80%), und überschüssigem C_2H_5Br (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 689). — Krystalle. Schmelzp.: 280°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, Fuselöl und Eisessig. Liefert, beim Erhitzen mit Barythydrat, Aethylamin und Phenyl-α-Oxycrotonsäure $C_8H_7.CH(OH).CO_2H$.

Dibromid $C_{11}H_{10}BrN_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH\langle{}^{CO.NH}_{O\ .\ \dot{C}:NH}$. *B.* Beim Erhitzen von Pseudostyrylhydantoïn mit Brom (und $CHCl_3$) (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 693). — Undeutliche Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leichter in heifsem Alkohol, unter Zersetzung (?).

Phenylbromoxycrotonsäure $C_{10}H_9BrO_3$. *B.* Aus Phenyl-α-Oxycrotonsäure, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2561). — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 95—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, viel schwerer in Ligroïn. Sodalösung erzeugt Phenylketooxybuttersäure $C_{10}H_{10}O_4$.

3. ***Phenol(2)-Metho(1¹)-Propenylsäure, o-β-Methylcumarsäure*** $OH.C_6H_4.C(CH_3):CH.CO_2H$. **β-Methylcumarin** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{O\qquad\quad CO}_{C(CH_3):\dot{C}H}$. *B.* Beim Versetzen eines äquivalenten Gemisches aus Phenol und Acetessigester mit Vitriolöl (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2127). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 125—126°.

4. ***Phenol(2)-Metho(1²)-Propenylsäure, α-Methylcumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$. **α-Methylcumaroxim** $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{O\quad\dot{C}:N.OH}$. *B.* Beim Kochen von Thio-α-Methylcumarin (s. S. 1657), gelöst in Alkohol, mit NH_3O (ALDRINGEN, *B* 24, 3460). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{12}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{O\quad\dot{C}:N.O.C_2H_3O}$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 56° (ALDRINGEN).

Thio-α-Methylcumarin $C_{10}H_8SO = C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{O\quad\dot{C}S}$. *B.* Aus α-Methylcumarin und P_2S_5 bei 120° (ALDRINGEN, *B.* 24, 3460). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 122°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Hydroxylamin und Alkohol entsteht α-Methylcumaroxim.

5. ***Phenol(4)-Metho(1²)-Propenylsäure, Propion-p-Cumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Zerfällt beim Sieden in CO_2 und Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ (?). — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$.

p-Anisylisocrotonsäure $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dianisyltetrylen $C_{16}H_{12}(OCH_3)_2$ und Dianisylpentolsäure $(CH_3O)_2.C_{16}H_{11}.CO_2H$, bei 30—40stündigem Erhitzen auf 120° von 1 Mol. Anisaldehyd mit 1 Mol. bernsteinsaurem Natrium (bei 140° getrocknet) und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (POLITIS, *A.* 255, 293). Man rührt das Produkt mit Wasser an, übersättigt, in der Wärme, mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die vom Dianisyltetrylen abfiltrirte, alkalische Lösung, fällt man mit HCl. Aus dem Niederschlage zieht heifses Wasser Anisylisocrotonsäure aus und lässt Dianisylpentolsäure ungelöst. — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5°. Ziemlich schwer löslich in CS_2, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Nimmt direkt Brom auf; das Produkt zerfällt aber rasch in HBr und das Anhydrid $C_{11}H_{11}BrO_3$. Wird von Natriumamalgam kaum verändert. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln; schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blätter. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

6. ***Homocumarsäure*** $CH_3.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-m-Toluylaldehyd (CH_3 = 1) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (?) (SCHOTTEN, *B.* 11, 787).

7. ***2¹-Propenylol(2²)-Phenmethylsäure*** $CH_3.C(OH):CH.C_6H_4.CO_2H$.

3-Methylisocumarin $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{CO\ .\ \dot{O}}$. *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen auf 180° von 2 g Pseudodiacetyl-o-Cyanbenzylcyanid mit 8 ccm Essigsäure (von 75%), die mit HCl-Gas gesättigt ist (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 3565). $CN.C_6H_4.C(C_2H_3O)_2.CN$

$+ 4H_2O = CO_2 + C_{10}H_8O_2 + CH_3.CO_2H + 2NH_3$. — Glänzende Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 100° 3-Methylisocarbostyryl $C_6H_4\langle{CH:C.CH_3 \atop CO.NH}$.

8. ***4-Propenylsalicylsäure*** $CH_2:C(CH_3).C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Oxyisopropylsalicylsäure $OH.C(CH_3)_2.C_6H_3(OH).CO_2H$ mit verdünnter HCl (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3313). Man krystallisirt das Produkt erst aus Alkohol (von 50%) und dann aus CS_2 um. — Feine Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 145—146°. Sublimirt bei 150° unter geringer Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in siedendem CS_2. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Wird von Natriumamalgam in Isooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ umgewandelt. — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine, grüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser. — Ag.Ā. Fein krystallinischer Niederschlag.

Poly-4-Propenylsalicylsäure $(C_{10}H_{10}O_3)_x$. *B.* Bei ½stündigem Kochen einer wässerigen Lösung von Oxyisopropylsalicylsäure $C_{10}H_{12}O_4$ mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3314). — Schmilzt bei 230° unter Abgabe von CO_2. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in (heifsem) Wasser und CS_2. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Wird von Natriumamalgam nicht verändert.

Salze: HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 20, 2391. — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2 + 1\frac{1}{4}H_2O$. Schmutziggelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch und grün wird. Unlöslich in Wasser. Ag.Ā. Unlöslicher Niederschlag.

9. ***Methylalphenpropylsäure(4), p-Aldehydhydrozimmtsäure*** $CHO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. **4¹,4²-Dibromaldehydhydrozimmtsäure** $C_{10}H_8Br_2O_3 = CHO.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus p-Aldehydzimmtsäure $C_{10}H_8O_3$ und Brom (W. LÖW, *A.* 231, 376). — Prismen (aus Holzgeist). Schmilzt bei 176° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

10. ***Phen-1¹-Butylonsäure, β-Benzoylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch 50—60stündiges Kochen von 1 Thl. Zimmtaldehyd mit 100—150 Thln. Wasser, 5—6 Thln. Blausäure (von 12%) und 7—8 Thln. koncentrirter Salzsäure (MATSMOTO, *B.* 8, 1145). Wird leichter und in gröfserer Menge erhalten durch Kochen von Zimmtaldehydhydrocyanid mit verdünnter Salzsäure (PEINE, *B.* 17, 2114). Das Baryumsalz entsteht bei 10stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) Pseudostyrylhydantoinäthyläther mit einer koncentrirten Lösung von (6 g) Baryumhydrat (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 689). $C_6H_5.CH:CH.CH\langle{CO.N.C_2H_5 \atop O\ .\ C:NH} + 3H_2O = C_{10}H_{10}O_3 + CO_2 + NH_3 + C_2H_5.NH_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 435). $C_4H_4O_3 + C_6H_6 = C_{10}H_{10}O_3$. Bei der Reduktion von Benzoylakrylsäure (PECHMANN, *B.* 15, 889). Benzoylbernsteinsäurediäthylester $C_6H_5O.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Benzoylpropionsäure, CO_2 und Alkohol (PERKIN, *Soc.* 47, 245). β-Benzoylisobernsteinsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erwärmen glatt in CO_2 und β-Benzoylpropionsäure (KUES, PAAL, *B.* 18, 3325). Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Benzol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1375). Phenacylbenzoylessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5).CO.C_6H_5$ wird von kalter, verd. Kalilauge in Benzoësäure und Benzoylpropionsäure zerlegt (KAPF, PAAL, *B.* 21, 1487). Beim Kochen von Phenylbrom- oder Phenylisobromparakonsäure mit Wasser (FITTIG, LEONI, *A.* 256, 81). Beim Kochen von γ-Phenyl-1¹,1²-Dibrombuttersäure mit Wasser (OBERMÜLLER, SCHIFFER, *A.* 268, 74). — *D.* Man lässt ein Gemenge von 10 Thln. Benzol, 1 Thl. Bernsteinsäureanhydrid und 1½ Thln. Chloraluminium 4 Tage lang in der Kälte stehen, trägt es dann allmählich in viel Wasser ein, schüttelt und setzt von Zeit zu Zeit etwas HCl hinzu. Die Benzollösung wird abgehoben, wiederholt mit kleinen Mengen Kalilauge geschüttelt und die alkalische Lösung mit HCl gefällt. Die ausgeschiedene Säure reinigt man durch Umkrystallisiren aus Aether und dann aus Wasser (BURCKER). — Schmelzp.: 116°; die geschmolzene Substanz färbt sich bei weiterem Erhitzen orangegelb. Destillirt theilweise unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; krystallisirt aus diesen Lösungen in wasserfreien Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Wasser von 70°. Elektr.-Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 23. Zerfällt, beim Behandeln mit CrO_3 oder HNO_3 und beim Schmelzen mit Kali, in Propionsäure und Benzoësäure. Liefert mit P_2S_3 (oder P_2S_5) 1,2-Phenylthiophen $C_6H_5.C_4H_3S$. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein in Blättern krystallisirendes, gemischtes Säureanhydrid (P.). Wird von Zinkstaub und

Essigsäure in bei 165° schmelzende Krystalle übergeführt, die unzersetzt flüchtig sind. Mit Natriumamalgam entsteht Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$. Die Alkalisalze sind amorph, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Orthorhombische, prismatische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (B.). Ist wasserfrei (F., L.). — $Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, rothe Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem (Trennung der Benzoylpropionsäure von der Zimmtsäure). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der beim Erhitzen mit viel Wasser schmilzt, sich dann löst und beim Erkalten in federbartartigen Nadeln auskrystallisirt.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_9O_3.CH_3$. *D.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (PEINE, *B.* 17, 2115). — Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 290°.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_3.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BURCKER). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 30—32°; Siedep.: 160° (B.). Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 295° (PEINE, *B.* 17, 2115). Hydrazin erzeugt Phenylpyridazinon $C_{10}H_{10}N_2O$.

Acetat (?) $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH(O.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Aus Benzoylpropionsäure und Acetylchlorid (BIEDERMANN, *B.* 24, 4077). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Anhydrid (?) $C_{10}H_8O_2$. *B.* Bei 15stündigem Kochen von Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid (BIEDERMANN, *B.* 24, 4077). — Hellrothe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Eisessig.

Amid $C_{10}H_{11}NO_2 = C_9H_9O.CO.NH_2$. Fettglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 125° zu einer blauen Flüssigkeit (BIEDERMANN). Unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung entsteht ein blauer Körper.

Anilid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_9H_9O.CO.NH.C_6H_5$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 150° (BIEDERMANN). Unlöslich in Ligroïn und Benzol.

Benzoyldibrompropionsäure $C_{10}H_8Br_2O_3$ s. Benzoylakrylsäure.

Oxim (**Phenylketoximpropionsäure**) $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.C(N.OH).C_2H_4.CO_2H$.
a. Stabile Form (syn-Derivat) $C_6H_5.\underset{\text{N.OH}}{\overset{}{C}}.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoylpropionsäure, $NH_3O.HCl$ und Natronlauge (DOLLFUS, *B.* 25, 1932). — Spiefsige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Elektr. Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 24. Liefert, in Aether gelöst, mit Acetylchlorid, ein bei 99° schmelzendes Acetat $C_{10}H_{10}NO_2.C_2H_3O_2$.

b. Labile Form $C_6H_5.\underset{\text{OH.N}}{C}.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei 2tägigem Stehen der stabilen Form mit Vitriolöl (DOLLFUS). Man fällt durch Schnee. — Schmelzp.: 95—96°. Wandelt sich allmählich in die stabile Form um. Elektr.-Leitungsvermögen: H., M., *Ph. Ch.* 10, 24.

11. ***Phen-1²-Butylonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$. **Phenacetylcyanessigsäureäthylester** $C_{13}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CH_2.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigester und Phenylessigsäurechlorid (HALLER, *B.* 21 [2] 644). — Warzen. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

12. ***Phenmethopropylon(1¹)-Säure, Methylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Man versetzt allmählich und unter Kühlung die Lösung von 11 g Natrium in 120 g absolutem Alkohol mit einem Gemisch aus 80 g CH_3J und 90 g Benzoylessigsäureäthylester und erhitzt das Ganze 3 Stunden lang auf 100° (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 156). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 226 bis 227° bei 225 mm; 235° bei 300 mm. Liefert mit PCl_5 α-Methyl-β-Chlorzimmtsäureester $C_6H_5.CCl:C(CH_3).CO_2:C_2H_5$.

Nitril, α-Benzoylcyanäthyl, α-Cyanäthylphenylketon $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CN$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Iminobenzoylcyanäthyl (s. S. 1659) mit verd. HCl (E. MEYER, *J. pr.* [2] 39, 190). $C_{10}H_{10}N_2 + H_2O = C_{10}H_9N + NH_3$. — Dickes Oel, das allmählich eisblumenähnlich erstarrt.

Iminobenzoylcyanäthyl $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5.C(NH).CH(CH_3).CN$. *B.* Beim Eintragen von 4,5 g Natrium in die Lösung von 21 g Benzonitril und 12 g Propionitril in absol.

Aether (E. MEYER, *J. pr.* [2] 39, 189). — Prismen (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzpunkt: 97°. Wird, durch Erwärmen mit verd. HCl, in NH_3 und Benzoylcyanäthyl zerlegt.

13. ***Phenpropylon-1¹-Methylsäure, Phenylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. **2,4-Dinitrophenylacetessigsäure** $C_{10}H_8N_2O_7 = C_2H_3O.CH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht, neben Bis-Dinitrophenylessigester $C_{14}H_7(NO_2)_4O_2.C_2H_5$, beim Behandeln von Natriumacetessigäther mit Brom-2,4-Dinitrobenzol (HECKMANN, *A.* 220, 131).

Aethylester $C_{12}H_{12}N_2O_7 = C_{10}H_7N_2O_7.C_2H_5$. *D.* Man versetzt die Lösung von (1 At.) Natrium in der 10fachen Menge absoluten Alkohols mit (1 Mol.) Acetessigester und dann mit ($1^1/_{10}$ Mol.) Brom-2,4-Dinitrobenzol, gelöst in möglichst wenig warmem, absolutem Alkohol und lässt 6—7 Tage lang bei 20—25° stehen. Dann fällt man die Lösung mit Wasser, löst den erhaltenen Niederschlag in kalter, verdünnter Kalilauge, filtrirt die Lösung rasch und fällt durch eine Säure. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (H.). — Bernsteingelbe Blättchen (aus Alkohol); dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in kalter, verdünnter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 10%), in Alkohol, Dinitrophenylessigsäure und Essigsäure. Bei 3stündigem Kochen mit alkoholischem Kali (von 20%) entstehen KNO_2, NH_3 und die Säure $C_{21}H_{14}N_3O_{10}$, die ein in Wasser unlösliches, schwarzes Pulver darstellt, und deren Silbersalz, beim Erhitzen, heftig explodirt. Kocht man 5—6 Stunden lang, mit ganz koncentrirtem, alkoholischem Kali, so entsteht die schwarze Säure $C_{48}H_{32}N_6O_{19}$, deren Silbersalz $Ag_3.C_{48}H_{29}N_6O_{19}$ beim Erhitzen nicht explodirt.

2,4,6-Trinitrophenylacetessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}N_3O_9 = CH_3.CO.CH[C_6H_2(NO_2)_3].CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Bis-Trinitrophenylacetessigsäureäthylester $C_{18}H_{12}N_6O_{15}$, beim Eintragen von Pikrylchlorid in eine Lösung von Natriumacetessigester in absol. Alkohol (DITTRICH, *B.* 23, 2720). Man erwärmt ½ Stunde lang auf dem Wasserbade und filtrirt vom ausgeschiedenen Bis-Trinitrophenylacetessigester ab. — Gelbe Krystalle (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Aether und Benzol.

Bromdinitrophenylacetessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}BrN_2O_7 = C_6H_2Br(NO_2)_2.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man vermischt 15 g 1,3,5-Tribromdinitrobenzol, gelöst in 150 ccm Benzol, mit Natriumacetessigester (20 g Acetessigester und 3 g Natrium, gelöst in 150 ccm absol. Alkohol) (JACKSON, MOORE, *Am.* 12, 167). Man erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, schüttelt dann mit ½—2 l Wasser, entfernt die Benzolschicht, säuert die wässerige Lösung schwach mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und lässt den Rückstand mit sehr wenig Alkohol stehen. — Gelbe, rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 96°. Unlöslich in Ligroïn; mäßig löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in CO_2, Alkohol und Methylbromdinitrobenzylketon. — $Na.C_{12}H_{10}BrN_2O_7$. Ziegelrothe, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

14. ***(2¹)-Propylonphenmethylsäure, o-Propiophenoncarbonsäure*** $CH_3.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Phtalylpropionsäure zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Alkali, in CO_2 und Propiophenoncarbonsäure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1014). Siehe das Anhydrid (s. u.). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 91—92°. — $Ag.C_{10}H_9O_3$. In Wasser ziemlich lösliche, lange, feine Nadeln.

Anhydrid (**Phtaläthyliden, Aethylidenphtalyl**) $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{C:CH.CH_3}_{CO>O}$.

B. Beim Destilliren des Anhydrides der β-Benzoylpropion-o-Carbonsäure (ROSER, *B.* 18, 3117). $C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_8O_2 + CO_2$. Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure und Natriumacetat auf 250—260° (GABRIEL, *B.* 19, 838). — Kleine, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 67—69° (R.); 63—64° (G.). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Alkalien, in Propiophenoncarbonsäure über. Beim Kochen mit Natriummethylat + Holzgeist entsteht β-Methyl-αγ-Diketohydrinden $C_{10}H_8O_2$. Nimmt direkt N_2O_4 auf.

Dinitrür $C_{10}H_8N_2O_6 = C_6H_4\langle{}^{C(NO_2).CH(NO_2).CH_3}_{CO>O}$. *B.* Beim Einleiten von NO_2 in die Lösung von 1 Thl. Phtaläthyliden in 5 Thln. Benzol (GABRIEL, *B.* 19, 839). Man verdunstet das Benzol und fällt den Rückstand mit dem 3fachen Volumen Alkohol. — Kleine, wasserhelle Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

Amid $C_{10}H_{11}NO_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Anhydrid und alkoholischem NH_3 bei 100° (GABRIEL, *B.* 19, 840). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:

159°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in kaltem Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn.

$2^2,2^2,2^3,2^3,2^3$-Pentachlorpropionylbenzoësäure (Pentachlorpropiophenon-o-Carbonsäure) $C_{10}H_5Cl_5O_3 = CCl_3.CCl_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben C_2Cl_6, bei 3—4stündigem Erhitzen auf 140—150° von (5 g) o-Trichlorakrylbenzoësäure $CCl_2:CCl.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit (5 g) Braunstein und (25 ccm) konc. Salzsäure (Zincke, Cooksey, *A.* 255, 376). — Glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 185—186°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig. Zerfällt, bei höherer Temperatur, in Phtalsäureanhydrid und Pentachloräthan. Ebenso spalten Alkalien in Phtalsäure und C_2HCl_5.

Methylester $C_{11}H_7Cl_5O_3 = C_{10}H_4Cl_5O_3.CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 78—79° (Z., C.).

15. ***Methylphen-2^1-Propylonsäure, o-Toluylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Cyanacetyl-o-Toluol $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CN$ mit alkoholischer Salzsäure (Haller, *B.* 22 [2] 439). Der Aethylester entsteht beim Kochen von o-Toluylacetiminoäthyläther mit alkoholischer Salzsäure (Haller, *J.* 1890, 1435). — Flüssig.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig.

o-Toluylacetiminoäthyläther $C_{12}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich ab beim Stehen von o-Methylcyanacetophenon $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CN$ mit Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (Haller, *J.* 1890, 1435). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116,3° (kor.). — $C_{12}H_{15}NO_2.HCl$.

o-Toluylcyanessigsäureäthylester $C_{13}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und o-Toluylsäurechlorid (Haller, *B.* 21 [2] 644). — Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 35,2°. — $Ca(C_{13}H_{12}NO_3)_2$. Nädelchen.

16. ***Aethylphenäthylonsäure(4), Aethylbenzoylameisensäure*** $C_2H_5.C_6H_4.CO.CO_2H$. **$1^1,1^2,1^2$-Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure** $C_{10}H_7Cl_2NO_5 = CHCl(NO_2).CHCl.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Man sättigt die Lösung von 10 g Nitro-β-Naphtochinon in 60 g Eisessig rasch mit Chlor, lässt, gut verschlossen, 24 Stunden stehen und verdunstet die filtrirte Lösung rasch (Zincke, *A.* 268, 276). Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit verd. Essigsäure gewaschen und aus Aether + Benzol umkrystallisirt. — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 174° unter totaler Zersetzung. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe, die Lösung wird bald violett und scheidet einen indigoblauen Niederschlag ab. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O; der Rückstand liefert, beim Umkrystallisiren aus Aether + Benzol, die ursprüngliche Säure. Soda bewirkt sofortige Spaltung in HCl und das Anhydrid $C_{10}H_6Cl(NO_2)O_3$. Chromsäure erzeugt das Anhydrid $C_9H_6Cl(NO_2)O_2$. Liefert ein Acetylderivat.

Methylester $C_{11}H_9Cl_2NO_5 = C_{10}H_6Cl_2NO_5.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit $CH_3.OH$ und H_2SO_4 (Z., *A.* 268, 280). — Glänzende Nadeln (aus Benzol + und Ligroïn). Schmelzpunkt: 139°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{12}H_9Cl_2NO_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6Cl_2NO_4$. *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (Z., *A.* 268, 279). — Krystallisirt, aus Benzol, in benzolhaltigen, wasserhellen Tafeln. Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Alkalien.

Methylester des Acetates $C_{13}H_{11}Cl_2NO_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_5Cl_2NO_4.CH_3$. *B.* Aus dem Methylester $C_{11}H_9Cl_2NO_5$ (s. o.) und Acetylchlorid (Zincke). — Glasglänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 130—131°.

p-Aethylisatin $C_{10}H_9NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Phenäthyl-p-Aethylimesatin (s. u.) mit Salzsäure (Pauksch, *B.* 17, 2805). Die Lösung wird mit NH_3 versetzt. — Lange, rothe Nadeln. Schmelzp.: 137°.

p-Phenäthyl-p-Aethylimesatin $C_{18}H_{18}N_2O$. *B.* Aus p-Aminoäthylbenzol $NH_2.C_6H_4.C_2H_5$ und Dichloressigsäure (Pauksch, *B.* 17, 2805). — Krystalle. Wird durch Erhitzen mit HCl zerlegt unter Bildung von p-Aethylisatin.

17. ***1,2-Dimethylphenäthylonsäure(4), o-Xylylglyoxylsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-o-Xylylketon $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_3$ mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, in der Kälte (Buchka, Irish, *B.* 20, 1766). — Schmelzp.: 92°. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln.

18. ***1,3-Dimethylphenäthylonsäure(4), m-Xylylglyoxylsäure, 2,4-Dimethylphenylglyoxylsäure, 1,3-Dimethylbenzoylameisensäure(4)*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von (15 g) Methyl-m-Xylylketon in

(500 g) verd. Natron mit (31,6 g) $KMnO_4$, gelöst in 3 l Wasser (CLAUS, *B.* 19, 231; *J. pr.* [2] 41, 485). Man schüttelt die angesäuerte Lösung mit viel Aether aus. Bei der Oxydation von Aethyl-m-Xylylketon $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, mit angesäuerter Chamäleonlösung, in der Kälte (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 141). — Krystallmasse. Schmelzp.: 85°. Krystallisirt aus heifsem Wasser, mit $1H_2O$, in langen, flachen Prismen, die bei 53—54° schmelzen. Zerfällt bei 200° in CO_2 und den Aldehyd der Xylylsäure. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Jodwasserstoff erzeugt 1,3-Dimethylphenylessigsäure (4). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entstehen Dinitrosoxylylglyoxylsäure und Nitrosonitroxylylcarbonsäure. Salpeterschwefelsäure erzeugt Dinitroxylylglyoxylsäure. — $Na.C_{10}H_9O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Blättchen (aus Wasser). Krystallisirt (aus verd. Alkohol) mit $6H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Krystallinisch. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Krystallisirt auch mit $4\frac{1}{2}H_2O$ in glänzenden Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen oder Nädelchen. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. Krystallisirt (aus heifsem Wasser) in kleinen Nadeln.

Nitril (1,3-Xyloyl-4-Cyanid) $C_{10}H_9NO = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CN$. *B.* Bei 2—3stündigem Erwärmen von 1,3-Xyloyl-4-Formoxim $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH:N.OH$ mit Essigsäureanhydrid auf 100° (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3464). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 47°. Sehr leicht löslich.

Dinitrosoxylylglyoxylsäure $C_{10}H_8N_2O_5 = (CH_3)_2.C_6H(NO)_2.CO.CO_2H$. *B.* Bei 2 Minuten langem Erwärmen von m-Xylylglyoxylsäure mit wenig rauchender Salpetersäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 489). — Krystalle. Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig. Geht, beim Erwärmen mit konc. Salpetersäure, in Nitrosonitroxylylsäure über. — $K.C_{10}H_7N_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol.

6-Nitroxylylglyoxylsäure $C_{10}H_9NO_5 = C_6H[CO(CO_2H).CH_3.H.CH_3.NO_2.H]$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-5-Nitro-2-4-Xylylketon mit einer (0,2 procentigen) kalten Chamäleonlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 497). — Krystallinisch erstarrendes Oel. — $Ca(C_{10}H_8NO_5)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; kleine Nädelchen.

2,6-Dinitroxylylglyoxylsäure $C_{10}H_8N_2O_7 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.CO.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Xylylglyoxylsäure bei 0° mit Salpetersäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 491). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. — $Ba(C_{10}H_7N_2O_7)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

19. ***1,4-Dimethylphenäthylonsäure(2), p-Xylylglyoxylsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Schütteln von 15 g Methyl-p-Xylylketon $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit der Lösung von 31,6 g $KMnO_4$ in 3—4 l Wasser (CLAUS, WOLLNER, *B.* 18, 1859). Durch Oxydation einer verd. Lösung von Aethyl-p-Xylylketon mit angesäuerter Chamäleonlösung, in der Kälte (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 144). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, als ein Oel gefällt, das im Exsiccator langsam strahlig-krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 70—80°. Zerfliefst an der Luft. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt oberhalb 200° in CO_2 und 1,4-2-Dimethylbenzaldehyd $(CH_3)_2.C_6H_3.COH$. Wird von verdünnter HNO_3 zu 1,4-2-Dimethylbenzoësäure oxydirt. — Die Alkalisalze zersetzen sich leicht beim Erwärmen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

20. ***Indanol(5))-Methylsäure(5)*** $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH).CO_2H \\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right.$. **Dichloroxyindencarbonsäure** $C_{10}H_8Cl_2O_3$. *B.* Beim Kochen von α- oder β-Tetrachlor-α-Ketonaphtalin $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO \\ C_3Cl_4\end{matrix}\right.$ mit verdünntem Alkohol oder mit verd. Essigsäure (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1042). Beim Behandeln von Pentachlorketohydronaphtalin $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\ .\ CCl_2 \\ CCl_2.CHCl\end{matrix}\right.$ mit konc. Kalilauge und etwas Alkohol (Z., K.).

6,6,7-Trichlorindanolmethylsäure, Trichloräthylenphenylenglykolsäure, Trichloroxyhydrindonaphtencarbonsäure $C_{10}H_7Cl_3O_3 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH).CO_2H \\ CHCl.CCl_2\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Auflösen von Trichlordiketohydronaphtalin in kalter, verdünnter Natronlauge oder in erwärmter Sodalösung (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2894). $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\ .\ CO \\ CHCl.CCl_2\end{matrix}\right. + H_2O = C_{10}H_7Cl_3O_3$. — Flüssig. Wird von CrO_3 zu dem Keton $C_9H_5Cl_3O$ oxydirt.

Methylester $C_{11}H_9Cl_3O_3 = C_{10}H_6Cl_3O_3.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (Z., FR.). — Glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.: 150°. Liefert, mit Acetylchlorid, ein bei 114—116° schmelzendes **Acetylderivat.**

Tetrachlor-α-Oxyhydrindencarbonsäure $C_{10}H_6Cl_4O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CO_2H \\ CCl_2.CCl_2\end{matrix}\right.$.

Methylester $C_{11}H_8Cl_4O_3 = C_{10}H_5Cl_4O_3.CH_3$. *B.* Man lässt Tetrachlor-o-Diketohydronaphtalin-Methylalkoholat mit Sodalösung (von 10%) stehen (ZINCKE, ARNST, *A.* 267, 338). Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung des Dichloroxyindencarbonsäuremethylesters $C_{10}H_5Cl_2O_3.CH_3$ (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 360). — Große Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 130—131°.

Aethylester $C_{12}H_{10}Cl_4O_3 = C_{10}H_5Cl_4O_3.C_2H_5$. *B.* Wie der Methylester (ZINCKE, ARNST). — Große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Dichlorketohydrindencarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$. Salpetersäure erzeugt den Aethylester dieser Säure. Beim Behandeln mit Natronlauge entsteht Trichlorvinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_5Cl_3O_3$.

Acetat des Aethylesters $C_{14}H_{12}Cl_4O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 \\ CCl_2.CCl_2\end{matrix}\right.$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120° (ZINCKE, ARNST).

Amid $C_{10}H_7Cl_4NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CO.NH_2 \\ CCl_2.CCl_2\end{matrix}\right.$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin in (15—20 Thln.) Benzol bei 0° mit NH_3 (ZINCKE, ARNST). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 189°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. HNO_3 oxydirt zu Dichlordiketohydrinden $C_9H_4Cl_2O_2$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° entstehen Dichlorketoinden $C_9H_4Cl_2O$ und Dichloroxyhydrindencarbonsäureamid.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_3$.

1. ***Phenol(2)-1¹-Butenylsäure, o-Butyrcumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Einkochen und schließlichem Schmelzen von Butyrcumarin (s. u.) mit Kalilauge (PERKIN, *A.* 150, 84). — Flache Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 174°. Schwer löslich in Wasser und Chloroform (Trennung von Butyrcumarin); äußerst löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Blassgelber Niederschlag, der bald fast weiß und krystallinisch wird.

Anhydrid (Butyrcumarin, Aethylcumarin) $C_{11}H_{10}O_2$. *B.* Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 233). Entsteht auch beim Kochen von Butyrylsalicylaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 150, 84). Bei der Destillation von Cumarinpropionsäure (BROWN, *A.* 255, 288). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O \quad CO \\ CH:C.CH(CH_3).CO_2H\end{matrix}\right. = C_{11}H_{10}O_2 + CO_2$. — Monokline Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 447). Schmelzp.: 70—71°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 299° (PERKIN, *Soc.* 39, 439). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether. Riecht wie Cumarin. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure.

Methylätherbutyrcumarsäure $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$. a. α-Säure. *B.* Der Methyläther entsteht beim Behandeln von Natriumbutyrcumarin mit Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 435). — Durchsichtige, monokline Krystalle (aus Alkohol) (FLETCHER, *Soc.* 39, 451). Schmelzp.: 88°. Mäßig löslich in kochendem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol. Liefert, mit H_2SO_4 oder mit PCl_5, Butyrcumarin. — Das Baryumsalz ist sehr löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. Dickes Oel. Siedep.: 282°; spec. Gew. = 1,1044 bei 15°; = 1,0882 bei 30° (PERKIN). Liefert mit H_2SO_4 Butyrcumarin.

b. β-Säure. Beim Erhitzen von Salicylaldehydmethyläther mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 793). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 105°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Ligroïn. — Das Baryumsalz ist in Wasser weniger löslich als das Salz der α-Säure. — Das Silbersalz ist durchaus amorph (P., *Soc.* 39, 437).

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. *D.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (PERKIN). — Dickes Oel. Siedep.: 292°; spec. Gew. = 1,1100 bei 15°, = 1,1008 bei 30°.

2. ***Phenol(4)-1[1]-Pentenylsäure, p-Butyrcumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (Perkin, *J.* 1877, 792). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°.

3. ***Phen-1[1]-Pentenylol(1[3])-Säure*** $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CH_2.CO_2H$. **p-Nitrophenylvinyl-β-Oxypropionsäure** $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH(OH).CH_2.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{11}H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_2.\overset{O\,.\,CO}{CH.CH_2}$. *B.* Bei 24stündigem Stehen der Säure $C_6H_4(NO_2).C_2H_3Br.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit überschüssiger Sodalösung (Einhorn, Gehrenbeck, *A.* 253, 371). — Blättchen. Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Wasser und Soda, schwer löslich in Aether, leicht in absol. Alkohol.

4. ***Phenyloxypentensäure*** $C_6H_5.CH(OH).C_3H_4.CO_2H$ oder $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von (1 Mol.) δ-Phenyl-1[1],1[3]-Dibromvaleriansäure mit (2 Mol.) Soda (gelöst in der 20fachen Menge Wasser) (Fittig, Perrin, *A.* 283, 331). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. Beim Erwärmen der Salze mit verd. Mineralsäuren scheidet sich das Anhydrid ab. — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Warzen. Etwas löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Glasig. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_2$. Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 60° (Fittig, Perrin). Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn; leicht in $CHCl_3$, sehr leicht in Aether. Verbindet sich (in Gegenwart von $CHCl_3$) mit Brom zu dem **Anhydrid** $C_{11}H_{10}Br_2O_2$, das (aus $CHCl_3$ + Ligroïn) in silberglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 99—100° schmilzt und sich leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol löst.

5. ***1[1]-Butenylphenol(2)-Methylsäure(1[2]), α-Aethylcumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. **α-Aethylcumaroxim** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH:C.C_2H_5\\ O\quad C:N.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Thio-α-Aethylcumarin und NH_3O (Aldringen, *B.* 24, 3462). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{13}H_{13}NO_3 = C_{11}H_{10}O:N.O.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 61° (Aldringen). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Thio-α-Aethylcumarin $C_{11}H_{10}SO = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH:C.C_2H_5\\ O\quad CS\end{smallmatrix}$. *B.* Aus α-Aethylcumarin und P_2S_5 bei 120° (Aldringen, *B.* 24, 3462). — Gelbrothe Blättchen. Schmelzp.: 93—94°. Sublimirt unzersetzt.

6. ***o-Oxyphenylmethylisocrotonsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Entsteht, neben Cumarinpropionsäure $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}O\quad CO\\ CH:C.CH(CH_3).CO_2H\end{smallmatrix}$, beim Erhitzen gleicher Moleküle Salicylaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 120° (Brown, *A.* 255, 290). — *D.* Siehe Cumarinpropionsäure. Man kocht die rohe Säure mit Wasser und $BaCO_3$, krystallisirt das gebildete Baryumsalz aus Wasser um und zerlegt es dann durch HCl und Aether. — Groſse, glänzende Blätter (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Wird, mit Wasser in Berührung, ölig, ohne sich zu lösen. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 120°). Syrup, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

7. ***Methylphenol(4)-3[1]-Methopropenylsäure, ββ-Dimethylcumarsäure*** $CH_3.C_6H_3(OH).C(CH_3):CH.CO_2H$. Das **Anhydrid** (Dimethylcumarin) $C_{11}H_{10}O_2$ dieser Säure entsteht aus p-Kresol, Acetessigester und Vitriolöl (Pechmann, Duisberg, *B.* 27, 2127). — Das **Anhydrid** bildet lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 148° (Pechmann, Cohen, *B.* 17, 2188).

3[2]-Bromdimethylcumarin $C_{11}H_9BrO_2 = CH_3.C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}C(CH)_3:CBr\\ O\quad CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Dimethylcumarin in CS_2 mit Brom (Hantzsch, Lang, *B.* 19, 1299). — Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. Liefert, mit alkoholischem Kali, Dimethylcumarilsäure $C_{11}H_{10}O_3$.

8. ***Phen-1[1]-Pentylonsäure, γ-Benzoylbuttersäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben dem Diketon $C_3H_6(CO.C_6H_5)_2$ aus Glutarylchlorid $CH_2(CH_2.COCl)_2$,

Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 360). — Längliche Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125—126°. Schwer löslich in kochendem Wasser.

9. ***Phen-1²-Pentylonsäure, δ-Phenyllävulinsäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von δ-Phenyl-βγ-Dibromvaleriansäure mit verd. Sodalösung (FITTIG, STERN, *A.* 268, 89). — Seideglänzende, feine Nadeln (aus $CHCl_3$ + wenig Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Aether, CS_2 und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; Blätter (aus heifsem Wasser).

Phenyloxyangelikasäureanhydrid $C_{11}H_{10}O_2$. *B.* Entsteht, neben δ-Phenyllävulinsäure, bei 6 stündigem Kochen von δ-Phenyl-βγ-Dibromvaleriansäure mit 200 Thln. Wasser (FITTIG, STERN, *A.* 268, 88). Man neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Riecht pfefferminzartig. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Aether.

10. ***Phen-1¹-Butylonmethylsäure(1²), Aethylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht durch Vermischen, unter Abkühlen, von 10 g Benzoylessigester mit der Lösung von 1,2 g Natrium in absolutem Alkohol, Zusatz von 19 g Aethyljodid und Kochen (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2130; PERKIN, *Soc.* 45, 179). Der gebildete Aethylester bleibt einige Tage mit alkoholischem Kali stehen, dann wird mit Wasser verdünnt, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangene freie Säure wird abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 112—115° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Der Aethylester zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter alkoholischer Kalilauge, in Benzoësäure, Alkohol und Buttersäure und beim Kochen mit verdünntem, alkoholischem Kali in CO_2, Alkohol und Propylphenylketon.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 210—211° bei 90 mm; 223—224° bei 150 mm; 231—232 mm bei 225° (PERKIN, *Soc.* 47, 241).

Oxim $C_{11}H_{13}NO_3 = C_6H_5.C(:N.OH).CH(C_2H_5).CO_2H$. Krystalle. Schmelzp.: 89 bis 90° (HANTZSCH, MIOLATI, *B.* 26, 1691). Wird durch Vitriolöl nicht verändert.

Aethyl-p-Nitrobenzoylessigsäure $C_{11}H_{11}NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. Aethylester $C_{13}H_{15}NO_5 = C_{11}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *B.* Bei 3 stündigem Erhitzen des Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters mit Aethyljodid und etwas Alkohol auf 100° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 450). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 39—40°. Selbst sehr verdünnte Kalilauge bewirkt sofort Zerlegung bis zu p-Nitrobenzoësäure. Mit Jod entsteht Dinitrodibenzoylbernsteinsäurediäthylester $C_{18}H_{10}(NO_2)_2O_6(C_2H_5)_2$. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

11. ***Phen-1³-Butylonmethylsäure(1¹), Phenylacetpropionsäure, α-Phenyllävulinsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenylacetbernsteinsäureester mit verdünnter H_2SO_4 (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 72). $C_{12}H_{12}O_5 = C_{11}H_{12}O_3 + CO_2$. — Büschelförmig vereinigte Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Geht beim Destilliren in Phenylangelilakton $C_{11}H_{10}O_2$ (s. u.) über. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von Natriumamalgam in die Säure $C_{11}H_{14}O_3$ umgewandelt. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit P_2S_3 oder P_2S_5 entsteht 2,4-Methylphenylthiophen $CH_3.C_4H_2S.C_6H_5$. — Das charakteristische Zinksalz krystallisirt in langen Nadeln.

12. ***Phenyloxyangelikasäure.*** Phenylangelilakton $C_{11}H_{10}O_2$. *B.* Bei der Destillation von α-Phenyllävulinsäure bei 38 mm (H. ERDMANN, *A.* 254, 219). — Grofse Tafeln (aus Ligroïn + CS_2). Schmelzp.: 53°. Siedet nicht unzersetzt bei 205—210°. Schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in CS_2. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Geht, durch Kochen mit überschüssigem Kalkwasser, in α-Phenyllävulinsäure über.

13. ***Phenbutylon(1³)-Methylsäure(1²), Benzylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH.(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester (EHRLICH, *A.* 187, 12). — *D.* Wie Aethylacetessigester (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 179). — Die freie Säure ist ein stark sauer reagirendes, aromatisch riechendes Oel. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in CO_2 und Benzylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_7H_7)$ (CERESOLE, *B.* 15, 1875). Salpetrige Säure liefert Nitrobenzylaceton. — Das Baryumsalz ist in Wasser löslich. Es reducirt, in Wärme, Silberlösung. Mit Eisenchlorid giebt es einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 283—284°; 164—165° bei 12 mm (CHRIST, *A.* 268, 123). Spec. Gew. = 1,036 bei 15,5°/16,5° (C., B.). Wird durch sehr koncentrirte, alkoholische Kalilauge in Weingeist, CO_2 und das Keton $CH_3.CO.CH_2$.

$CH_2.C_6H_5$ zerlegt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird γ-Methylindencarbonsäure $C_{11}H_{10}O_2$ gebildet.

Chlorbenzylacetessigester $C_{13}H_{15}ClO_3$ s. Benzalacetessigester $C_{11}H_9O_3.C_2H_5$ S. 1681.

Dibrombenzylacetessigester $C_{13}H_{14}Br_2O_3$ s. Benzalacetessigester $C_{11}H_9O_3.C_2H_5$ S. 1681.

Benzuramidobuttersäureäthylester $C_{14}H_{18}N_2O_3 = CO\langle\begin{smallmatrix}NH.CH(CH_3)\\NH.CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}\rangle CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam (mit 3 % Na) in eine auf 60—70° erwärmte Lösung von Benzuramidocrotonsäureester $C_{12}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$ in Alkohol (von 40 bis 50 %), durch die fortwährend CO_2 streicht (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 366). — Nadelbüschel. Schmilzt bei 229—230° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol.

14. ***Methylphen-4¹-Butylonsäure, p-Toluyl-β-Propionsäure*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus p-Toluol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). Beim Behandeln eines Gemenges von (1 Thl.) Bernsteinsäureanhydrid und (15—20 Thln.) Toluol mit (15 Thln.) Aluminiumchlorid (BURCKER, *Bl.* 49, 449). — Blättchen oder feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 120° (B.); 127° (CL.). Färbt sich bei etwas höherer Temperatur roth und behält diese Farbe beim Erkalten. Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Toluol, unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Warzen. — Ag.Ā. Kleine Nadeln.

15. ***Phen-2³-Butylonmethylsäure(1), Benzylaceton-o-Carbonsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von je 1 g Benzylacetessigester-o-Carbonsäure mit 100 ccm kaltgesättigtem Barytwasser (BÜLOW, *A.* 236, 192). $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_{11}H_{12}O_3 + C_2H_5.OH + CO_2$. — Feine, leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 114°.

16. ***Phenmethopropylon(2¹)-Methylsäure(1), Isobutyrylbenzoësäure, Benzoylisopropyl-o-Carbonsäure*** $(CH_3)_2.CH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phtalylisopropyliden (s. u.) mit Kalilauge und etwas Alkohol (ROSER, *B.* 17, 2777). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Liefert, mit Natriumamalgam, das Anhydrid $C_{11}H_{12}O_2$ einer Säure $C_{11}H_{14}O_3$.

Anhydrid (Phtalylisopropyliden) $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:C(CH_3)_2\\ \diagdown \\ CO.O\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Brenzweinsäure und 1 Thl. Natriumacetat auf 240—250° (ROSER, *B.* 17, 2776). $C_8H_4O_3 + C_5H_8O_4 = C_{11}H_{10}O_2 + 2CO_2 + H_2O$. Man kocht das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 96°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Geht, durch Kochen mit Kalilauge, in Isobutyrylbenzoësäure über.

17. ***1,4-Dimethylphen-2¹-Propylonsäure, om-Dimethylbenzoylessigsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Xylylcarbonsäure, beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 31,6 g $KMnO_4$ in ein Gemisch aus 16 g Aethyl-p-Xylylketon $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ und 4 l H_2O (CLAUS, FICKERT, *B.* 19, 3183). Man säuert die filtrirte Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden an Baryt gebunden. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Dimethylbenzoylessigsäure. — Grofse Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 132°. Wenig löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — Na.Ā + H_2O. Krusten. Leicht löslich in Wasser. — Ca.$Ā_2$ + $2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Grofse, glasglänzende Säulen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag.

18. ***Methoäthylphenäthylonsäure(4), p-Isopropylbenzoylameisensäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 5 g p-Isopropylphenylglykolsäure (gelöst in 250 g Wasser und wenig Kali) mit 6 g $KMnO_4$, gelöst in 500 ccm Wasser (FILETI, AMORETTI, *G.* 21, 49). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 106—107°. Unlöslich in CS_2, Benzol und Ligroïn. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{13}NO_2 = C_{10}H_{11}O.CO.NH_2$. Krystallpulver. Schmelzpunkt: 189° (FILETI, AMORETTI).

Oxim (p-Isopropylphenyl-Isonitrosoessigsäure) $C_{11}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_4.C(N.OH).CO_2H$. Flache Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 124° (FILETI, AMORETTI).

19. ***1,2,4-Trimethylphenäthylonsäure(5), Pseudocumylglyoxylsäure, Trimethylphenyl-α-Ketoncarbonsäure*** $(CH_3).C_6H_2.CO.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Methylpseudocumylketon mit 1—1,2procentiger Chamäleonlösung bei 12—14° (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 510; DITTRICH, V. MEYER, *A.* 264, 147). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Liefert, bei der Oxydation, Durylsäure und 2,5-Dimethylterephtalsäure. — $Na.C_{11}H_{11}O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Kleine Blättchen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rosettenförmige Aggregate. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

20. ***1,3,5-Trimethylphenäthylonsäure, Mesitylglyoxylsäure, 1,3,5-Trimethylbenzoylameisensäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Trimethylbenzoësäure, bei der Oxydation von Methylmesitylketon mit (0,4procentiger) kalter, alkalischer Chamäleonlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 505; DITTRICH, V. MEYER, *A.* 264, 139). Man trennt die beiden Säuren durch Behandeln mit kaltem Wasser, wobei nur Trimethylbenzoësäure in Lösung geht. — Große Säulen. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation, erst β-Isodurylsäure und dann 2,5,6-Dimethylterephtalsäure. Bei der Destillation entstehen Trimethylbenzoësäure, Trimethylbenzaldehyd, CO_2 und CO. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (CL.); hält 3 Mol. H_2O (FEITH, *B.* 24, 3543). — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Blättchen (F.).

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 170° bei 100 mm (FEITH); 273—275° (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 1587).

Dinitromesitylglyoxylsäure $C_{11}H_{10}N_2O_7 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.CO.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Mesitylglyoxylsäure in 6 Thle. kalt gehaltene, rauchende HNO_3 (DITTRICH, V. MEYER, *A.* 264, 143). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 178 bis 185°. — Der **Methylester** schmilzt bei 158—160°.

21. ***1-Phenomethylolcyclopropan-1-Methylsäure(1), Aethylenoxybenzylessigsäure, Hydroxylbenzyltrimethylencarbonsäure*** $C_6H_5.CH(OH).C(C_2H_4).CO_2H$. *B.* Aus Aethylenbenzoylessigsäure mit Natriumamalgam (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 884). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 94—96°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

22. ***Säuren*** $C_{11}H_{12}O_3$. Beim Verseifen des Dicyanhydrins des Benzoylacetons entstehen zwei Säuren $C_{11}H_{12}O_3$.

α-Säure. *B.* Benzoylacetondihydrocyanid, gelöst in Salzsäure, wird mit HCl gesättigt, einige Tage stehen gelassen und dann gekocht (CARLSON, *B.* 27, 1571). — Krystallkörner (aus Wasser). Schmelzp.: 124—125°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Niederschlag.

β-Säure. *B.* Durch Kochen von Benzoylacetondihydrocyanid mit etwas mehr als zwei Mol. alkoholischem Kali (CARLSON, *B.* 27, 1572). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

5. Säuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. ***Isovaleriancumarsäure*** $OH.C_6H_4.C_5H_8.CO_2H$. Isovaleriancumarin $C_{12}H_{12}O_2$. *B.* Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Isovaleriansäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 235). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 301°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

2. ***Phenol(2)-1³-Metho-1¹-Butenylmethylsäure(1²), α-Isopropylcumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C[CH(CH_3)_2].CO_2H$.

α-Isopropylcumaroxim $C_{12}H_{13}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_3H_7\\O-C:N.OH\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Thio-α-Isopropylcumarin (s. u.) und NH_3O (ALDRINGEN, *B.* 24, 3464). — Prismen. Schmelzp.: 171°.

Acetylderivat $C_{14}H_{15}NO_3 = C_{12}H_{12}O:N.O.C_2H_3O$. Kleine Nadeln. Schmelp.: 85°. (ALDRINGEN).

Thio-α-Isopropylcumarin $C_{12}H_{12}SO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_3H_7\\O-CS\end{matrix}\right.$. *B.* Aus α-Isopropylcumarin und P_2S_5 bei 120° (ALDRINGEN, *B.* 24, 3463). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 81°. Sublimirbar. Schwer löslich in Aether.

3. ***Phenbutylenol(1³)-Aethylsäure(1²), Säure*** $C_6H_5.CH_2.C\langle{C(OH).CH_3 \atop CH_2.CO_2H}$. Anhydrid (Benzylangelikalaketon) $C_{12}H_{12}O_2$. *B.* Bei wiederholtem Destilliren von Benzyllävulinsäure an der Luft (ERDMANN, *A.* 254, 209). $C_{12}H_{14}O_3 = C_{12}H_{12}O_2 + H_2O$. — Hellgelbes Oel. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Geht, durch Kochen mit Kalkhydrat, in Benzyllävulinsäure über. Nimmt direkt Brom auf.

4. ***Methoäthylphenol(2)-Propenylsäure(4), m-Oxycumenylakrylsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Aminocumenylakrylsäure mit salpetriger Säure (WIDMAN, *B.* 19, 417). — Platte Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 205—206°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

5. ***Methoäthylphenol(3)-Propenylsäure(4), o-Oxycumenylakrylsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3.(OH).CH:CH.CO_2H$. *B.* Aus o-Aminocumenylakrylsäure und salpetriger Säure (WIDMAN, *B.* 19, 268). — Schiefe Tafeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 176°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol.

6. ***Phen-1¹-Pentylonmethylsäure(1²), Propylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7).CO_2H$. Aethylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Propyljodid bei 100° (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 160). — Flüssig. Siedep.: 238—239° bei 225 mm; 250—252° bei 300 mm. Liefert mit PCl_5 α-Propyl-β-Chlorzimmtsäureester $C_6H_5.CCl:C(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$.

7. ***Phen-1¹-Pentylonmethylsäure(1³), α-Aethyl-β-Benzoylpropionsäure, Aethylphenacylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Aethyl-β-Benzoylisobernsteinsäure über 150° (DITTRICH, PAAL, *B.* 21, 3446) $C_7H_5O.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2 = C_{12}H_{14}O_3 + CO_2$. — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 81—83°. Nicht unzersetzt destillirbar. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Blätter (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Aethylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. Erstarrt nicht im Kältegemisch (DITTRICH, PAAL).

8. ***Phen-1³-Methobutylon(1¹)-Methylsäure(1²), Isopropylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH[CH(CH_3)_2].CO_2H$. Aethylester $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, $C_2H_5O.Na$ und Isopropyljodid (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 164). — Flüssig. Siedep.: 236—237° bei 225 mm.

9. ***Phen-1³-Butylonäthylsäure(1¹), β-Phenyl-γ-Acetylbuttersäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenylcyclohexandion (3,5) mit Natronlauge (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] 43, 393). Bei zweitägigem Kochen von Phenyldihydroresorcylsäureester mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) (VORLÄNDER, *B.* 27, 2057). — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 83—84°. Kaum löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aceton. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$.

Oxim $C_{12}H_{15}NO_3 = CH_3.C(N.OH).CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Schmilzt bei 93—94° unter Zersetzung (MICHAEL, FREER). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

10. ***Phen-1³-Butylonäthylsäure(1²), Benzyllävulinsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 700 g Natriumamalgam (mit 8% Na) in ein (durch verd. H_2SO_4 stets sauer gehaltenes) Gemisch aus 50 g Benzallävulinsäure $C_6H_5.CH:C(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$ und 300 ccm heifsen Wassers (ERDMANN, *A.* 254, 202). Man kühlt schliefslich durch hineingeworfene Eisstücke ab, übersättigt mit Soda, schüttelt mit Aether aus und fällt endlich die alkalische Lösung durch verd. H_2SO_4. — Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Siedep.: 230—235° bei 40 mm. Wird durch Kochen mit Kalilauge oder mit verd. H_2SO_4 nicht verändert. Die Lösung in Vitriolöl ist gelb, wird aber nach 1—2 Tagen dunkelblaugrün. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, theilweise in Wasser und das Anhydrid $C_{12}H_{12}O_2$ einer Säure $C_{12}H_{14}O_3$. Wird, in alkalischer Lösung, von Natriumamalgam zu Benzyloxyvaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3$ reducirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen.

Oxim $C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CH_2.CH[C(N.OH).CH_3].CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 2stündigem Erwärmen von Benzyllävulinsäure mit einer Lösung von $NH_3O.HCl$ und Soda (ERDMANN, *A.* 254, 207). — Zähflüssig. Schwer löslich in Wasser.

1¹,1²-Dibrombenzyllävulinsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_3 = C_6H_5.CHBr.CBr(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzallävulinsäure und Brom, beide gelöst in Eisessig (E. ERLENMEYER, *B.* 23, 76). — Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 153°. Die (gelbe) Lösung in Vitriolöl wird, beim Erwärmen, blaugrün.

11. ***Phen-1²-Methobutylon(1³)-1²-Methylsäure, Methylbenzylacetessigsäure*** $CH_3.CO.C(CH_3)(C_6H_5.CH_2).CO_2H$. *B.* Der Aethylester bildet sich, wenn Benzylacetessigester mit Natriumäthylat und dann mit Methyljodid versetzt wird, oder aus Natriummethylacetessigester und Benzylchlorid (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 204, 180).

Aethylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 287°; spec. Gew. = 1,046 bei 23°/17,5°. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge, in Weingeist, Essigsäure und Methylbenzylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

12. ***1,3-Dimethylphen-4¹-Butylonsäure, op-Dimethylbenzoyl-p-Propionsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus m-Xylol Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1376). — Nadeln. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

13. ***1,4-Dimethylphen-2¹-Butylonsäure, p-Xylyl-γ-Ketoncarbonsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus p-Xylol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Nadeln. Schmelzp.: 84°.

14. ***Methyl-3-Propylphenäthylonsäure(4), Methyl-3-Propyl-4-Benzoylameisensäure*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 1 Mol. 4-Methyl-1,3-Cymylketon mit einer wässerigen Lösung von 3 Mol. $KMnO_4$, in der Kälte (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 493). — Oel. Zerfällt, bei der Destillation, in m-Cymylcarbonsäurealdehyd, m-Cymylcarbonsäure, CO_2 und CO. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol).

15. ***Methyl-4-Propylphenäthylonsäure(3), Methylpropylbenzoylameisensäure, p-Cymylglyoxylsäure, p-Cymyl-α-Ketoncarbonsäure*** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CO.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation der entsprechenden Ketone $(CH_3,C_3H_7)C_6H_3.CO.CH_3$, $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3).C_3H_7$ u. s. w. mit $KMnO_4$, in der Kälte (CLAUS, *B.* 19, 233; *J. pr.* [2] 42, 512; 43, 533). — Dickflüssiges Oel, das im Exciccator allmählich fest wird. Zerfällt leicht in CO_2 und den Aldehyd $C_{11}H_{14}O$. Wird von verdünnter HNO_3 in die Säure $CH_3.C_6H_4(CO_2H)_2$ übergeführt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

16. ***1,2,3,4-Tetramethylphenäthylonsäure, v-Tetramethylbenzoylameisensäure, Durylglyoxylsäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CO.CO_2H$. *B.* Bei gemäfsigter Oxydation von Methyl-v-Durylketon durch $KMnO_4$ (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2] 38, 232). — Zähes Oel. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Mit $KMnO_4$ entsteht, in der Wärme, 1,2,3,4-Tetramethylbenzoësäure. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grüne Wärzchen. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

17. ***1,2,3,5-Tetramethylphen-4-Aethylonsäure, a-Tetramethylphenglyoxylsäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CO.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Ketons $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$ mit $KMnO_4$, in der Kälte (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3099). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Undeutliche Krusten. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Körner. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine, hellgrüne Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

18. ***1,2,4,5-Tetramethylphenäthylonsäure, s-Tetramethylphenylglyoxylsäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CO.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Ketons $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$ mit $KMnO_4$, in der Kälte (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3102). — Kleine, perlmutterglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. — $K.\bar{A} + 5H_2O$. Krystallinisch. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Undeutliche Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

6. Säuren $C_{13}H_{16}O_2$.

1. ***Methyl-4-Methoäthylphenol(3)-Propenylsäure(2), o-Methyl-p-Isopropylcumarinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2].CH:CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Thymol und Aepfelsäure mit Vitriolöl (PECHMANN, WELSCH, *B.* 17, 1647). Man giefst das Produkt in Wasser, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand destillirt, das Destillat, durch Abkühlen, zum Erstarren gebracht, dann abgepresst und aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt.

Anhydrid $C_{13}H_{10}O_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 220—230°. Riecht nach Thymol und Cumarin. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

2. ***Methyl-4-Methoäthylphenol(5)-Propenylsäure(2), p-Thymoakrylsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2].CH:CH.CO_2H$. Das Acetat dieser Säure entsteht bei 5stündigem Sieden eines Gemenges von 2 Thln. p-Thymotinaldehyd $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CHO$, 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid (KOTEK, *B.* 16, 2104). — Mikroskopische Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 280°.

Methyläthersäure $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Methyläther des p-Thymotinaldehyds mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (KOTEK). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

3. ***Phen-1[1]-Heptylonsäure, ω-Benzoylcapronsäure*** $C_6H_5.CO.(CH_2)_5.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von $\alpha\omega$-Dibenzoylcapronsäureäthylester mit alkoholischem Kali (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 350). $C_6H_5.CO.(CH_2)_4.CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_{13}H_{15}O_3.K + C_7H_5O_2.K + C_2H_6O$. — Lange, glänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 81—82°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in kaltem Ligroïn. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Oxim $C_{13}H_{17}NO_3 = C_6H_5.C(N.OH).C_5H_{10}.CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 75° (KIPPING, PERKIN). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

4. ***Phen-1[4]-Methopentylon(1[1])-Methylsäure(1[2]), Isobutylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$. **Aethylester** $C_{15}H_{20}O_3 = C_{13}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, $C_2H_5O.Na$ und Isobutyljodid (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 165). — Flüssig. Siedep.: 246—247° bei 225 mm.

5. ***Phen-1[2]-Aethobutylon(1[1])-Methylsäure(1[2]), Diäthylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln der Natriumverbindung des Aethylbenzoylessigesters $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5$ mit Aethyljodid (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2131). — Diäthylbenzoylessigsäure ist eine krystallinische Masse. Schmelzp.: 128—130°. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünntem, alkoholischem Kali, in CO_2 und Diäthylacetophenon $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)_2$.

6. ***Phen-1[2]-Aethobutylon(1[3])-Methylsäure(1[2]), Aethylbenzylacetessigsäure*** $CH_3.CO.C(C_2H_5)(C_6H_5.CH_2).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Benzylacetessigester, Natriumäthylat und Aethyljodid (CONRAD, *B.* 11, 1057). — Siedepunkt: 295 bis 298°.

7. ***1,2,4-Trimethylphen(5[1])-Butylonsäure, Pseudocumyl-γ-Ketoncarbonsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Pseudocumol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 105°.

8. ***1,3,5-Trimethylphen-2[1]-Butylonsäure, s-Trimethylbenzoyl-β-Propionsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von (5 g) Mesitylen, gelöst in (45 g) CS_2, mit 4,16 g Bernsteinsäureanhydrid und $AlCl_3$ (V. MEYER, *B.* 28, 1269). Man zersetzt das ausgeschiedene Produkt durch Eiswasser. — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 109°. Zerfällt, mit HJ (oder mit konc. HCl), in Mesitylen und Bernsteinsäure.

9. ***Säure*** $C_3H_7.CO.C_6H_3(CH_3).CH_2.CO_2H$ oder $C_3H_7.CO.CH_2.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 195—200° von je 1 g des Diketons $C_{13}H_{14}O_2$ mit 20 ccm kaltgesättigtem Barytwasser (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 3, 124). — Lange Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 73—74°. Wird, aus den Salzen, ölig gefällt. Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht die Säure $C_{10}H_{10}O_4$. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln oder Prismen.

10. ***Pentamethylphenäthylonsäure, Pentamethylphenylglyoxylsäure*** $(CH_3)_5.C_6.CO.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methylpentamethylphenylketon $CH_3.CO.C_6(CH_3)_5$ mit $KMnO_4$, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 22, 1218). Der Aethylester entsteht bei gelindem Erwärmen einer Lösung von (50 g) Pentamethylbenzol in (40 g) Chloroxalsäureäthylester (JACOBSEN). — Gelbe, glasglänzende Prismen (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und CS_2. — $Na.C_{13}H_{15}O_3 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. — Ba.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Warzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Cu.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

11. ***Phenylcyclohexanol(4)-Methylsäure(4), Oxyhexahydro-p-Phenylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH\begin{cases}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{cases}C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1,6 g Hexahydro-

p-Phenylbenzoësäure mit 150 ccm Chamäleonlösung (von 4 %) (Rassow, *A.* 282, 148). — Amorph. Schmilzt gegen 145°. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, in Tetrahydrophenylbenzoësäure um.

7. Cymyl-γ-Ketoncarbonsäure $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_3[CH(CH_3)_2].CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

B. Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Cymol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (Claus, *B.* 20, 1378). — Dickflüssig. — $Pb.\bar{A}_2$.

8. Säuren $C_{15}H_{20}O_3$.

1. ***Phen-1⁶-Methoheptylon(1¹)-Methylsäure(1³), Isoamylphenacylessigsäure, α-Isoamyl-β-Benzoylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH.[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylphenacylmalonsäure über ihren Schmelzpunkt (Paal, Hoffmann, *B.* 23, 1504). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Zerfällt, bei wiederholter Destillation, in ein **Anhydrid** $C_{15}H_{18}O_2$, das bei 310—320° siedet.

Der **Aethylester** siedet bei 260°.

2. ***Diäthylbenzylacetessigsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. **Dibromdiäthylbenzylacetessigester** $C_{17}H_{22}Br_2O_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ siehe Benzaldiäthylacetessigester $C_{15}H_{17}O_3.C_2H_5$.

3. ***d-Santonige Säure*** (Ring mit CH_3 oben, OH links, CH_3 unten, Seitenketten $—CH_2.CH_2$ und $—CH_2.CH.CH(CH_3).CO_2H$, verbunden). *B.* Bei längerem Kochen von Santonin mit rothem Phosphor und überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Cannizzaro, Carnelutti, *B.* 12, 1574. — *D.* In 900 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) trägt man ein Gemisch aus 70 g Santonin und 90 g rothem Phosphor ein und kocht 12 Stunden lang am Rückflusskühler. Man filtrirt durch Asbest, behandelt den Niederschlag mit kalter Sodalösung, fällt die Lösung durch HCl und löst den Niederschlag in Alkohol. Die alkoholische Lösung versetzt man, bis zur Trübung, mit heifsem Wasser, reinigt die ausgeschiedene Säure noch einige Male durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser und krystallisirt sie endlich aus Aether um (Cannizzaro, Carnelutti, *G.* 12, 393). — Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Zersetzt sich etwas beim Sieden; destillirt unzersetzt bei 200—260° bei 5 mm. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Löst sich in Soda und in alkalischen Erden. $[\alpha]_D = +74,5°$. Wird von PCl_3 kaum angegriffen. Mit PCl_5 entsteht ein chlorhaltiger Körper, der aber mit Wasser nicht santonige Säure regenerirt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Barythydrat, zunächst in isosantonige Säure um; beim Erhitzen mit Baryt oberhalb 360° wird Dimethylnaphtol gebildet. Geht beim Erhitzen zunächst in das Anhydrid der isosantonigen Säure über. Zerfällt, beim Erhitzen auf 300—360°, in Propionsäure und Hydrodimethylnaphtol $C_{12}H_{14}O$; daneben entstehen Dimethylnaphtol, Hydrodimethylnaphtolpropionat und wenig Dimethylnaphtalin (Cannizzaro, *G.* 13, 385). $C_{15}H_{20}O_3 = C_3H_6O_2$ (Propionsäure) $+ C_{12}H_{14}O$ (Hydrodimethylnaphtol). Liefert, bei der Destillation über Zinkstaub, Dimethylnaphtol $C_{12}H_{11}(OH)$, α-Dimethylnaphtalin, Propylen und sehr wenig Xylol (Cannizzaro, Carnelutti, *B.* 13, 1517. — $Na.C_{15}H_{19}O_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Nädelchen gefällt. — $Ba.\bar{A}_2$. Wenig löslich in Alkohol.

Methylester $C_{16}H_{22}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.CH_3$. *D.* Durch Sättigen einer Lösung der Säure in Holzgeist mit HCl (C., C., *G.* 12, 395). — Schmelzp.: 81—84°.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 116 bis 117° (C., C.). Für die Lösung in Benzol oder $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = +77,9°$; für die Lösung in Essigsäure $= 67,25°$. Beim Behandeln mit Brom entsteht Bromsantonigsäureester.

Aethyläthersantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3 = C_2H_5O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Santonigsäureäthylester scheidet sich eine krystallinische Natriumverbindung ab, die mit Wasser sofort Santonigsäureester regenerirt. Durch Behandeln derselben mit Aethyljodid bildet sich krystallinischer **Santonigsäurediäthylester**, der, beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge, in Alkohol und äthyläthersantonige Säure zerfällt (Cannizzaro, Carnelutti, *G.* 12, 398). — Lange, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 115,5—116°. Für die Lösung in $CHCl_3$ oder Benzol ist $[\alpha]_D = +77,9°$. — $Ba.\bar{A}_2$. In Alkohol leichter löslich als in Wasser.

Aethylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_{17}H_{23}O_3.C_2H_5$. Entsteht auch beim Behandeln von äthyläthersantoniger Säure mit Alkohol und HCl (C., C.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 31 bis 32°. Leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Benzoylsantonigsäureäthylester $C_{24}H_{28}O_4 = C_7H_5O_2.C_{14}H_{18}.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus Santonigsäureäthylester und Benzoylchlorid (C., C.). — Krystalle. Schmelzp.: 78°. Sehr leicht löslich in Aether.

4. ***l-Santonige Säure.*** *B.* Beim Behandeln von Isodesmotroposantonin mit Zinkstaub und Essigsäure (ANDREOCCI, *G.* 23 [2] 488). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Fast unlöslich in Wasser. Für die Lösung von 4,91 g zu 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = -74,30°$.

Methyläthersantonige Säure $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. *B.* Aus Santonigsäureester mit Natriumäthylat und CH_3J u. s. w. (ANDREOCCI, *B.* 28 [2] 393). Beim Behandeln von Methylätherisodesmotroposantonin mit Zinkstaub und Essigsäure (A.). — Schmelzp.: 116—117°.

Aethyläthersantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3 = C_2H_5O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. Schmelzp.: 120 bis 121° (ANDREOCCI, *B.* 28 [2] 393).

5. ***i-Santonige Säure (Isosantonige Säure).*** *B.* Beim Erhitzen von santoniger Säure mit 3 Thln. Barythydrat bei Schmelzhitze des Bleies (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 400). Man löst die Masse in Wasser, fällt durch CO_2 den freien Baryt und schlägt im Filtrate vom $BaCO_3$, durch HCl, die isosantonige Säure nieder. Dieselbe wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und schliefslich aus Aether umkrystallisirt. Entsteht auch, neben santoniger Säure, bei anhaltendem Kochen von Santonin mit Jodwasserstoffsäure. Durch Vermischen von d- und l-santoniger Säure (ANDREOCCI, *G.* 23 [2] 489). — Tafeln. Schmelzp.: 153—155°. Destillirt unzersetzt bei 150—160° bei 4 mm; zersetzt sich theilweise beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser. Inaktiv. Liefert, beim Erhitzen mit Baryt, dieselben Produkte wie santonige Säure. Kräftige Säure.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (C., C.). — Krysallinisch. Schmelzp.: 125°. Versetzt man die Lösung des Esters in absolutem Aeter mit Natrium (oder Kalium), so tritt keine Einwirkung ein, fügt man aber Alkohol hinzu, so fällt augenblicklich das Salz $Na.C_{15}H_{18}O_3.C_2H_5$ als Pulver nieder, das von Wasser in Natron und Isosantonigsäureester gespalten wirden.

Methyläthersantonige Säure $CH_3O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. *B.* Durch Vereinigen von d- und l-Methyläthersantoniger Säure (ANDREOCCI, *B.* 28 [2] 393). — Schmelzp.: 135—135,5°.

Aethylätherisosantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3 = C_2H_5O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali (C., C.). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 144—145° (ANDREOCCI, *B.* 28 [2] 393). Inaktiv. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_{15}H_{18}O_3(C_2H_5)_2$. *D.* Man kocht die Kaliumverbindung des Aethylesters mit Aethyljodid (CANNIZZARO, CARNELUTTI). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Inaktiv.

Benzoylisosantonigsäureäthylester $C_{24}H_{28}O_4 = C_7H_5O_2.C_{14}H_{18}.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus Isosantonigsäureester und Benzoylchlorid bei 100°. Man destillirt bei 4 mm das Benzoylchlorid ab, wäscht den Rückstand erst mit warmem Wasser, hierauf mit Soda, dann wieder mit Wasser und endlich mit etwas Alkohol (C., C.). — Nadeln. Schmelzp.: 90—91°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

6. ***Desmotroposantonige Säure, Dimethyloxytetrahydronaphtylpropionsäure***

```
        CH3  CH2
      /    \ /   \
     |      |     CH2
     |      |     |
 OH  \     / \   CH.CH(CH3).CO2H
      \   /   \ /
       CH3    CH2
```

. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Desmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$ mit 40 Thln. Essigsäure (von 72%) und überschüssigem Zinkstaub (ANDREOCCI, *G.* 23 [2] 477). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 175°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 360°, in 1,4-Dimethylnaphtol(2) und Propionsäure. Unlöslich in Wasser. Für die Lösung von 5 g zu 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = -53°19'$.

Methylester $C_{16}H_{22}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.CH_3$. Warzen (aus Aether). Schmelzp.: 95—96° (ANDREOCCI).

Methyläthersäure $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus Desmotroposantonigsäuremethylester, Natriummethylat und CH_3J (ANDREOCCI, *G.* 23 [2] 480). Beim Behandeln von Desmotroposantoninmethyläther mit Zinkstaub und Essigsäure (ANDREOCCI, *B.* 28 [2] 393). — Warzen (aus kalter Ligroïnlösung). Schmelzp.: 97—98°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{16}H_{21}O_4.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 300—305° bei 80 mm.

Aethylätherdesmotroposantonige Säure $C_{17}H_{22}O_3 = C_2H_5O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. Trikline Prismen. Schmelzp.: 127° (ANDREOCCI, *B.* 28 [2] 393).

Bromsantonige Säure $C_{15}H_{19}BrO_3 = OH.C_{12}H_{13}Br.C_2H_4.CO_2H$. a. d-Derivat. *B.* Der Aethylester entsteht beim Bromiren von d-Santonigsäureester, in der Kälte (ANDREOCCI, *B.* 28 [2] 394). — Schmelzp.: 116°. Beim Erhitzen mit Kali entsteht zunächst eine Säure $C_{15}H_{18}O_3$ (Schmelzp.: 170°) und dann Dimethylnaphtol und Propionsäure.

Aethylester $C_{17}H_{23}BrO_3 = C_{15}H_{18}BrO_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 86° (A.).

b. l-Derivat. *B.* und *V.* ganz wie beim d-Derivat (ANDREOCCI).

c. ±-Derivat. Durch Vermischen von d- und l-bromsantoniger Säure (ANDREOCCI). Der Aethylester entsteht beim Bromiren von ±-Santonigsäureester (A.). — Schmelzp.: 193—195°.

Aethylester $C_{15}H_{18}BrO_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 104° (A.).

7. ***Hyposantoninsäure***

```
          C.CH3 CH2
           /\ C /\
     CH   |   |    CH2
          |   |       CO2H
     CH   |   |    CH.CH.CH3
           \/ C \/
          C.CH3 CH.OH
```

B. Man giefst eine heifse, alkoholische Lösung von Hyposantonin in kochendes Barytwasser, verdünnt die klare Lösung durch ein gleiches Vol. Wasser und sättigt mit CO_2. Die filtrirte Lösung wird durch sehr verd. HCl gefällt (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [1] 15). — Monokline (BUCCA, *G.* 22 [1] 16) Tafeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in starkem Alkohol. Für die Lösung von 4,03 g zu 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = -4,62°$. Geht bei 100° in Isohyposantonin über. Essigsäureanhydrid erzeugt Hyposantonin.

Hyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$ =

```
           CH3
           C     CH2
     CH  /   \ C /  \ CH2
        |     |      |
     CH  \   / C \  / CH.CH.CH3
          C.CH3  CH . O . CO
```

B. Beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Santoninoxim (GUCCI, *G.* 19, 378) oder von Santoninphenylhydrazid (GRASSI, *G.* 19, 387) mit Natriumamalgam. Beim Erwärmen von Santoninamin mit verd. Mineralsäuren (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [1] 13). $C_{15}H_{21}NO_2 = C_{15}H_{18}O_2 + NH_3$. — Trimetrische (BUCCA, *G.* 22 [2] 14) Tafeln (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 152—153°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol. Wenig löslich in Aether. Rechtsdrehend; für die Lösung von 2,424 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D = +32,7°$. Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in heifsen. Löst sich in einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Vitriolöl und sehr verdünnter Eisenchloridlösung mit pfirsichblüthrother Farbe, die allmählich malachitgrün wird. Beim Kochen mit Eisessig und Jod entsteht Santinsäure $C_{15}H_{16}O_2$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu 3,6-Dimethylphtalsäure oxydirt. Geht, durch Kochen mit Barytwasser, in Hyposantoninsäure über. Wandelt sich, beim Lösen in Alkalien oder durch überschüssiges Vitriolöl, in Isohyposantonin um.

8. ***Isohyposantoninsäure.*** *B.* Beim Eintragen einer heifsen, alkoholischen Lösung von Isohyposantonin in kochendes Barytwasser (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [2] 20). — Sehr leicht löslich in Alkohol. Linksdrehend. Sehr unbeständig; geht rasch in Isohyposantonin über.

Isohyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$. *B.* Beim Auflösen von Hyposantonin in warmen Alkalien oder beim Kochen desselben mit verdünnten Säuren (GUCCI, GRASSI). Man fällt die alkalische Lösung durch verd. HCl. Beim Erhitzen von Hyposantoninsäure für sich oder mit Wasser und durch Stehen von Hyposantoninsäure mit verd. Mineralsäuren (G., G., *G.* 22 [2] 18). — Nadeln. Trimetrische (BUCCA, *G.* 22 [2] 19) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 168,5°. Sublimirt in Blättchen. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -73,73°$. Löst sich in Benzol weniger als Hyposantonin. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien und in Soda.

Wird von kochendem Barytwasser in Isohyposantoninsäure übergeführt. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure entstehen 2 isomere Dihydrosantoninsäuren $C_{15}H_{18}O_2$.

Verbindung $C_{15}H_{24}O_3$. *B.* Entsteht, neben Anilin und Hyposantonin, beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Santoninphenylhydrazid mit Natriumamalgam (GRASSI, *G.* 19, 390). Wird von den anderen Körpern, durch Lösen in Soda, getrennt. Man säuert die Sodalösung an und schüttelt mit Aether aus. — Schuppen. Schmelzp.: 152—153°. Sublimirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Für die Lösung von 2,2812 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D = +34{,}64°$.

9. ***Hyposantonsäure.*** *B.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von Santoninsäureäthylester mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und verseift das, nach 2 Tagen ausgeschiedene, Oel durch alkoholische Barytlösung (FRANCESCONI, *G.* 22 [1] 192). — Mikroskopische Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 135—136°.

10. ***Pipitzahoïnsäure (Perezon).*** *V.* In der Wurzel (Radix pereziae) von Dumerilia Humboldtia, *Lessing* (Trixis pipitzahuac, *Schaffner*) (Mexico), die als Purgirmittel verwendet wird (WELD, *A.* 95, 188 und *J.* 1855, 492). Wird aus der Wurzel, durch Ausziehen mit Alkohol, gewonnen. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol); schief-rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 103—104° (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 96). Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in kaltem Ligroïn oder Eisessig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch SO_2 reducirt. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf und liefert ein unbeständiges, leicht lösliches Additionsprodukt (A., L.). Verbindet sich direkt mit Basen, z. B. mit Anilin zu Anilinopipitzahoïnsäure $C_{15}H_{19}O_3.NH.C_6H_5$; dieselbe wird, durch Erwärmen mit Alkohol und etwas H_2SO_4, in Anilin und Oxypipitzahoïnsäure zerlegt. Löst sich in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe. — **Salze:** WELD. — Das **Baryumsalz** ist dunkel-purpurfarbig und in Wasser sehr wenig löslich. Aus den Salzen der Alkalien und Erden wird durch CO_2 die freie Säure abgeschieden. — $Pb.C_{15}H_{18}O_3$. — $Cu(C_{15}H_{19}O_3)_2$. Dunkelgrünlichblau, amorph. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{15}H_{19}O_3$. Dunkel-purpurfarbiger, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol (A., L.).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5Br (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 98). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°.

Acetylderivat $C_{17}H_{22}O_4 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{19}O_2$. *B.* Aus 1 Thl. Pipitzahoïnsäure und 2 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° (ANSCHÜTZ, LEATHER). — Grofse, trimetrische Krystalle (HINTZE, *A.* 237, 98). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Perezonoxim (Aminopipitzahoïnsäure) $C_{15}H_{21}NO_3 = OH.C_{15}H_{18}(NH_2).O_2$. *B.* Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von 1 Thl. Perezon mit 1 Thl. salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Kali (MYLIUS, *B.* 18, 938). Beim Erhitzen von Anilinopipitzahoïnsäure mit alkoholischem NH_3 auf 100° (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 106). $C_{21}H_{25}NO_3 + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + C_{15}H_{21}NO_3$. — Braune, flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 153—154°. Sublimirt leicht. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; in Alkalien mit blauer Farbe; die Lösungen in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol sind purpurroth. Wird durch koncentrirte Salzsäure in NH_3 und Oxyperezon $C_{15}H_{20}O_4$ zerlegt.

Methylaminoperezon $C_{16}H_{23}NO_3 = C_{15}H_{19}O_3.NH.CH_3$. *B.* Aus Perezon und Methylamin (MYLIUS, *B.* 18, 940). Man übersättigt die filtrirte Lösung mit HCl. — Kornblumenblaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—114°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit purpurrother Farbe. Leicht löslich in Alkalien.

Anilinopipitzahoïnsäure (Anilinoperezon) $C_{21}H_{25}NO_3 = C_{15}H_{19}O_3.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Pipitzahoïnsäure mit überschüssigem Anilin (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 714; *A.* 237, 103; MYLIUS, *B.* 18, 941). — Kleine, violette Nadeln. Schmelzp.: 133° (A.); 138—139° (M.). Sublimirt unzersetzt in stahlblauen Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol, Eisessig. Schwer löslich in Alkalien, unlöslich in Salzsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit NH_3 auf 100°, in Anilin und Perezenoxim. Zerfällt, beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, in Anilin und Oxypipitzahoïnsäure.

Toluidopipitzahoïnsäure $C_{22}H_{27}NO_3 = C_{15}H_{19}O_3.NH.C_7H_7$. a. o-Toluidoderivat. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Pipitzahoïnsäure und o-Toluidin (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 104). — Violette Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—111° (A., L.); 135—136° (MYLIUS, *B.* 18, 942). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. p-Toluidoderivat. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Pipitzahoïnsäure und p-Toluidin (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 104). — Blauviolette Nädelchen. Schmelzp.: 136° (A., L.); 133—135° (MYLIUS, *B.* 18, 942). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Oxypipitzahoïnsäure (Oxyperezon) $C_{15}H_{20}O_4$. *B.* Bei ½stündigem Erwärmen der mit H_2SO_4 angesäuerten, alkoholischen Lösung von Anilinopipitzahoïnsäure u. s. w. (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 119; MYLIUS, *B.* 28, 942). — Glänzende, rothgelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129° (A., L.); 133—134° (M.). Löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroïn und CS_2. Geht, durch Erwärmen mit Vitriolöl, in Perezinon $C_{15}H_{18}O_3$ über. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf und bildet eine sehr unbeständige, rothe Verbindung $C_{15}H_{20}Br_2O_4$, die sich leicht in Alkohol und Aether löst (A., L.).

Perezinon $C_{15}H_{18}O_3$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von Oxyperezon mit Vitriolöl auf 60—80° (MYLIUS, *B.* 18, 944). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und noch leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Zn + HCl zu einem farblosen Körper reducirt. Liefert, beim Erwärmen mit MILLON'schem Reagenz, eine granatrothe Färbung. Schwache Säure. — $Na.C_{15}H_{17}O_3$ (bei 60 bis 70°). Goldgelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Natronlauge. Wird durch CO_2 zersetzt.

9. Benzoylnonylsäure $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5.CO.C_8H_{16}.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben dem Diketon $C_8H_{16}(CO.C_6H_5)_2$, aus Sebacylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 364). — Silberglänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78—79°.

10. Säure $C_{20}H_{30}O_3$. *B.* Im russischen Colophonium (von Pinus silvestris) findet sich das Anhydrid $C_{40}H_{58}O_5$ einer Säure $C_{20}H_{30}O_3$. Beim Kochen mit Soda wandelt sich das Anhydrid in die Säure um (SCHKATELOW, *Ж.* 20, 477). — Das Natriumsalz löst sich wenig in soda- oder natronhaltigem Wasser. — $Ca(C_{20}H_{29}O_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag. Löst sich schwer in Alkohol und scheidet sich daraus als Krystallpulver ab. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol, reichlich löslich in Aether. — $Ag.\bar{A}$. Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether.

Aethylester $C_{22}H_{34}O_3 = C_{20}H_{29}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (SCHKATELOW). — Dickflüssig. Zerfällt, bei der Destillation, in Wasser und ein Oel $C_{22}H_{32}O_2$.

Anhydrid $C_{40}H_{58}O_5$. *D.* Man zieht (russisches) Colophonium mit kaltem Alkohol von 50—60% aus und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus heißem Alkohol um (SCHKATELOW). — Krystalle. Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und in Kohlenwasserstoffen. Linksdrehend; für die alkoholische Lösung ist bei 20° $\alpha_j = -73{,}59°$. Unbeständig: oxydirt sich und verharzt beim Liegen an der Luft. Zerlegt Sodalösung, beim Kochen, unter Bildung des Salzes $Na.C_{20}H_{29}O_3$. Wandelt sich, beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung, in ein isomeres Anhydrid $C_{40}H_{58}O_5$ um, das bei 159—160° schmilzt, aus Alkohol oder Eisessig in dreieckigen Tafeln krystallisirt; $\alpha_j = -92{,}58°$. Dieses isomere Anhydrid treibt CO_2 aus Soda aus; Säuren fällen aus der Sodalösung wieder das isomere Anhydrid.

F. Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$ entstehen beim Behandeln eines Gemenges der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und Anhydride der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ mit Chloraluminium.

$$C_6H_6 + \begin{matrix} CH.CO \\ \ddot{C}H.CO \end{matrix}\!\!>\!O = C_6H_5.CO.CH{:}CH.CO_2H.$$

Diese Säuren sind fest, nehmen 2 Atome Brom auf und gehen durch Reduktion in Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ über. Beim Kochen mit Alkalien werden sie in Glyoxylsäure (resp. Oxalsäure und Glykolsäure) und Ketone $C_nH_{2n-8}O$ zerlegt. Diese Spaltung erfolgt an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome:

$$C_6H_5.CO.CH{:}CH.CO_2H + H_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + CHO.CO_2H.$$

I. Säuren $C_9H_6O_3$.

1. *o-Cumarilsäure* $OH.C_6H_4.C:C.CO_2H = C_6H_4\langle{O \atop CH}\rangle C.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Chlor- oder α-Bromcumarin $C_9H_5BrO_2$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — *D.* Man trägt Cumarinbromid $C_9H_6Br_2O_2$ in überschüssige, heifse, alkoholische Kalilösung ein, erwärmt noch kurze Zeit, verdünnt dann mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit HCl. Die freie Säure wird aus einem Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol umkrystallisirt (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 163). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 192—193° (P.); 190—191° (F., E.). Destillirt fast unzersetzt bei 310—315°. Verflüchtigt sich sehr schwer mit Wasserdämpfen. Mäfsig löslich in siedendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, schwer in CS_2 und Chloroform. Wird von $KMnO_4$ total verbrannt. Verbindet sich weder mit Brom, noch mit HBr, wird aber von Natriumamalgam glatt in Hydrocumarilsäure $C_9H_8O_3$ übergeführt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Salicylsäure. Wird, durch Glühen mit Kalk, in CO_2 und Cumaron C_8H_6O gespalten. — Die Salze sind meist unlöslich oder schwer löslich.

Salze: FITTIG, EBERT. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, perlmutterglänzende Blättchen (aus siedendem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{10}O_3 = C_9H_5O_3.C_2H_5$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 27°; Siedep.: 274° bei 720 mm (HANTZSCH, *B.* 19, 2401).

Methyläthersäure $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Methylätherbromcumarinsäure $CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$ mit verdünnter Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 423). — Glänzende Nadeln (aus CS_2). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 124—126°. Mäfsig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether, schwer in CS_2.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_2.CO_2H$. *B.* Bei 3 stündigem Kochen von (10 g) Aethylätherdibrommelilotsäure $C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit (15 g) Kali, gelöst in (100 g) Alkohol (FITTIG, CLAUS, *A.* 269, 6). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Bräunung, bei 112—112,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht o-Aethoxylacetophenon. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen Aethoxylphenylacetylen und Aethoxylacetophenon. — $Ca(C_{11}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (?). Grofse Prismen.

Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3 = OH.C_6H_3Br.C:C.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von α-Dibromcumarin $C_9H_4Br_2O_2$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Z.* 1871, 179). — Nadeln. Schmilzt über 250°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Methyläthersäure $C_{10}H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Methylätherdibrommelilotsäure mit (50 procentiger) Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 419). $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br_2.CO_2H = 2HBr + CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 168°. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, sehr wenig in kaltem.

Cumaron $C_8H_6O = C_6H_4\langle{O \atop CH}\rangle CH$. *V.* Im Steinkohlentheer (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 78). — *B.* Beim Glühen von Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ mit Kalk (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 168). Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. o-Aldehydophenoxyessigsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 4—5 Thln. Natriumacetat (RÖSSING, *B.* 17, 3000). $CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_8H_6O + H_2O$. Beim Erwärmen von 1^2-Chlor-o-Oxystyrol $OH.C_6H_4.CH:CHCl$ mit konc. Kalilauge (KOMPPA, *B.* 26, 2971). — Erstarrt nicht bei — 18°. Siedep.: 171—172° (kor.) bei 752,6 mm; Brechungsvermögen: GENNARI, *G.* 24 [1] 470. Leicht flüchtig mit Wasser- und Aetherdämpfen. Unlöslich in Wasser und Kalilauge. Nimmt direkt Brom auf, wird aber von Natriumamalgam nicht verändert. Wird von konc. NH_3 bei 280° nicht angegriffen; PCl_5 erzeugt bei 170° Chlorcumaron (DOHME, *Am.* 13, 31). Wird von Natrium (+ absol. Alkohol) zu Hydrocumaron C_8H_8O und Aethylphenol reducirt. Wird von konc. Brom- oder Jodwasserstoffsäure oder auch durch einen Tropfen Schwefelsäure in amorphe Produkte umgewandelt (E., *A.* 226, 354). Wird von Vitriolöl in harziges P a r a c u m a r o n $(C_8H_6O)_x$ umgewandelt, das sich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol löst (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 81). Cumaron wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Entweicht fast unzersetzt durch ein glühendes Rohr. Beim Durchleiten eines Gemenges von Cumaron und Benzol durch ein glühendes Rohr entsteht etwas Phenanthren; ebenso entsteht aus Cumaron + Naphtalin: Chrysen. Mit N_2O_3 (und Aether) entstehen **Cumaronnitrosit** (Schmelzp.: 114—116°) u. a. Körper (DENNSTEDT, AHRENS, *B.* 28, 1333). Beim Erhitzen mit Anilin (+ $ZnCl_2$) auf 220° entsteht eine kleine Menge Aminophenanthren (BIZZARRI, *G.* 20, 608). — Das P i k r a t schmilzt bei 102—103° (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 3276).

Monochlorcumaron C_8H_5ClO. *B.* Durch Behandeln von Cumarondichlorid mit alkoholischem Kali (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 80). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°; Siedep.: 215—217°.

Cumarondichlorid $C_8H_6Cl_2O$. *B.* Durch Sättigen einer ätherischen Lösung von Cumaron mit Chlor (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 80). — Oel. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 245—248°.

Bromcumaron C_8H_5BrO. *B.* Beim Eintragen von Cumaronbromid in alkoholisches Kali (EBERT, *A.* 226, 354). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 39°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Siedep.: 218—220° (KRÄMER, SPILKER, *B.* 23, 79). Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cumaronbromid $C_8H_6Br_2O$. *D.* Man vermischt die Lösungen von Cumaron und Brom in CS_2 (FITTIG, EBERT). — Große Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 86°. Unbeständig. Regenerirt, beim Kochen mit Wasser, viel Cumaron (EBERT, *A.* 226, 354).

2. ***Phenol(4)-Propinylsäure, p-Oxyphenylpropiolsäure*** $OH.C_6H_4.C:C.CO_2H$. **m-Nitro-p-Methoxylphenylpropiolsäure** $C_{10}H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C:C.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Nitrodibromhydrocumarinsäure $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$ in absol. Alkohol mit konc. alkoholischer Kalilauge (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 378). — Glänzende Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 135°.

2. Säuren $C_{10}H_8O_3$.

1. ***β-Methylcumarilsäure*** $C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{O.C.CO_2H}\rangle$ (C.CH₃ ⫽ C.CO₂H). *B.* Beim Versetzen von Chloracetessigester mit Phenolnatrium (dargestellt durch Auflösen von Phenol in 1 Mol. C_2H_5ONa und Trocknen der Verbindung im Wasserstoffstrome bei 100—110°) entsteht Phenoxylacetessigester. $C_6H_5ONa + CH_3.CO.CHCl.C_2H_5 = CH_3.CO.CH(OC_6H_5).CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Man erwärmt das Gemisch einige Zeit, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und dann verdunstet. Den Rückstand löst man, unter Abkühlen, in dem gleichen Volum Vitriolöl, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Hierdurch wird Methylcumarilsäureester aufgenommen (HANTZSCH, *B.* 19, 1292). $CH_3.CO.CH(OC_6H_5).CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_7O_3.C_2H_5 + H_2O$. Die ätherische Lösung wird über K_2CO_3 entwässert, dann verdunstet und der Rückstand durch alkoholisches Kali verseift. — Federartige Nadeln oder kurze, glänzende Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 188—189°. Sublimirbar. Zerfällt, bei raschem Erhitzen, fast völlig in CO_2 und β-Methylcumaron. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Dünne, glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Niederschlag; scheidet sich (aus heißem Wasser) in glänzenden Krystallen aus. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Prismen.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7O_3.C_2H_5$. Große, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 51°; Siedep.: 290° (HANTZSCH). Liefert mit P_2S_5 Thiomethylcumarilsäureester. Mit alkoholischem NH_3 entsteht bei 250—300° Methylcumarilamid.

β-Methylcumaron $C_9H_8O = C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{O.CH}\rangle$. *B.* β-Methylcumarilsäure zerfällt bei der Destillation in CO_2 und β-Methylcumaron (HANTZSCH, *B.* 19, 1294). Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von Phenacetol $C_6H_5.O.CH_2.CO.CH_3$ in Vitriolöl (STÖRMER, *B.* 28, 254). — Flüssig. Siedep.: 188—189°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin. Wird von $KMnO_4$ oder CrO_3 (und Essigsäure) total verbrannt.

Amid $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{O.C.CO.NH_2}\rangle$. *B.* Aus dem Aethylester und alkoholischem NH_3, in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$, bei 250—300° (HANTZSCH, *B.* 19, 2401). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145°.

p-Nitromethylcumarilsäure $C_{10}H_7NO_5 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{C.CH_3}_{O.C.CO_2H}\rangle$. *B.* Man erwärmt gelinde wasserfreies p-Nitrophenolnatrium mit Chloracetessigester, trägt das mit Wasser gewaschene Produkt in Vitriolöl ein und fällt die Lösung, nach einigen Stunden, mit Wasser. Der gefällte Aethylester wird durch alkoholisches Kali verseift (NUTH, *B.* 20, 1333). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 178°. Kaum löslich in kaltem Wasser, mäßig in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus kochendem Wasser in kurzen, feinen Nadeln.

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_5 = C_{10}H_6NO_5.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 74° (NUTH). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Thiomethylcumarilsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_2S = C_6H_4\langle{C.CH_3 \atop O.C.CO.S.C_2H_5}\rangle$. *B.* Aus Methylcumarilsäureäthylester und P_2S_5 (HANTZSCH, *B.* 19, 2400). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Liefert, mit alkoholischem Kali, Methylcumarilsäure und H_2S.

2. ***Methylalphenpropenylsäure(4), p-Aldehydzimmtsäure*** $CHO.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Thln. Terephtalaldehyd mit 2 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150—160° (W. LÖW *A.* 231, 375). Man zieht das Produkt mit warmer Sodalösung aus, fällt mit H_2SO_4 und krystallisirt die gefällte Säure aus $CHCl_3$ um. — Flache Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 247°. Sublimirt in Blättern. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Wasser, leicht in heifsem Eisessig. Reducirt sehr schwer ammoniakalische Silberlösung. Reagirt nicht mit Natriumacetat und Eisessig; dies gelingt aber mit dem Aethylester. Nimmt leicht (2 Atome) Brom auf.

m-Nitro-p-Aldehydzimmtsäure $C_{10}H_7NO_5 = CHO.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von p-Aldehydzimmtsäure in kalter, rauchender Salpetersäure (LÖW, *A.* 231, 376). — Prismen. Schmelzp.: 194°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, Eisessig und Aceton, sehr wenig in $CHCl_3$ und Aether. Giebt, mit Aceton und Natron, keine Indigoreaktion. — $Ag.\bar{A} + H_2O$.

Aethylester. Prismen. Schmelzp.: 80° (LÖW).

3. ***Phen-1¹-Butenylonsäure, Cinnamylameisensäure*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl und Brenztraubensäure mit Salzsäure (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2472). Das Amid entsteht durch Stehenlassen einer, mit konc. Salzsäure versetzten, Lösung von Cinnamylcyanid $C_6H_5.CH:CH.CN$ in Eisessig (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 2124). — *D.* Ein bei 0° mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch gleicher Moleküle Bittermandelöl und Brenztraubensäure bleibt einige Tage stehen und wird dann mit Eiswasser versetzt. Man übersättigt hierauf vorsichtig mit Soda, lässt längere Zeit stehen und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Sie wird dann mit HCl übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung entwässert man durch $CaCl_2$ und verdunstet sie an der Luft (CLAISEN, CLAPARÈDE). — Syrup, der im Exsiccator zur hellgelblichen, gummiartigen, in Wasser wenig löslichen Masse eintrocknet. Wird von Alkalien, schon in der Kälte, allmählich in Brenztraubensäure und Bittermandelöl zerlegt. Die Salze sind meist schwer löslich oder unlöslich. — $Ag.C_{10}H_7O_3$. Schwer löslicher Niederschlag.

Amid $C_{10}H_9NO_2 = C_{10}H_7O_2.NH_2$. Flache Prismen oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 129—130° (CL., A.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Löst sich in warmer, verdünnter Kalilauge, dabei in NH_3 und Cinnamylameisensäure zerfallend.

o-Nitrocinnamylameisensäure $C_{10}H_7(NO_2)O_3$. *D.* Man sättigt ein auf 10° abgekühltes Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure mit Salzsäuregas, saugt nach 2—3 Tagen die gebildeten Krystalle ab und krystallisirt sie aus Benzol um (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2862). — Krystalle. Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in heifsem Wasser. Liefert mit Alkalien, schon in der Kälte, Indigo, neben Oxalsäure u. a. Produkten.

Säure $C_{24}H_{18}N_2O_5 = C_6H_5.CH:CH.C\langle{N.C_6H_4.CO_2H \atop CO.NH.C_6H_4.CO_2H}\rangle$. a. m-Derivat. *B.* Bei kurzem Kochen von 40 g Benzaldehyd mit 25 g Brenztraubensäure, 52 g m-Aminobenzoësäure und Alkohol (DÖBNER, FETTBACK, *A.* 281, 5). — Pulver (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

b. p-Derivat. *B.* Analog dem m-Derivat (DÖBNER, FETTBACK, *A.* 281, 4). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn.

4. ***Phen-1²-Butenylonsäure, Benzoylakrylsäure*** $C_6H_5.CO.CH:CH.CO_2H + xH_2O$. *B.* Beim Versetzen eines Gemenges von Benzol und Maleïnsäureanhydrid mit Chloraluminium (PECHMANN, *B.* 15, 885). Man lässt 0,5 g Phenyl-γ-Keto-α-Oxybuttersäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$ mit 4 ccm Vitriolöl 4 Stunden lang bei 0° stehen und giefst dann in Eiswasser (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 558). — Krystallisirt (aus heifsem Wasser) in atlasglänzenden Blättchen, die bei 64° schmelzen und, einmal geschmolzen und erstarrt,

erst bei 96—97° schmelzen. Krystallisirt (aus Toluol) in langen Nadeln, die bei 99° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in Acetophenon und Glyoxylsäure, resp. Glykolsäure und Oxalsäure. Bleibt beim Kochen mit verdünnten Säuren unverändert. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Wird, durch Reduktionsmittel, in Benzoylpropionsäure übergeführt. Geht durch wasserentziehende Mittel in das Kondensationsprodukt $C_{10}H_6O_2$ über. Beim Erhitzen mit Anilin, Nitrobenzol und HCl entsteht 4-Phenylchinaldinsäure $C_{16}H_{11}NO$.

Verbindung $(C_{10}H_6O_2)_X$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylakrylsäure über den Schmelzpunkt oder beim Behandeln derselben mit Acetylchlorid, $POCl_3$ oder PCl_3 (PECHMANN). — *D.* Man kocht 1 Thl. Benzoylakrylsäure mit 1—2 Thln. Essigsäureanhydrid am Kühler und wäscht die gebildeten Krystalle mit Eisessig, Alkohol und Aether. — Glänzende, rubinrothe, dünne Blättchen oder Nadeln. Wenig löslich in Lösungsmitteln; die Lösung in Benzol zeigt, besonders nach dem Zusatz von etwas Ligroïn, eine goldgelbe Fluorescenz. Beginnt bei 270° zu sublimiren. Löst sich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe und wird daraus, durch Wasser, unverändert gefällt. Beim Erwärmen wird die blaue Lösung roth und nimmt, auf Zusatz von Wasser, eine röthliche Farbe und intensiv grüne Fluorescenz an. Unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in alkoholischem Kali. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, einen Kohlenwasserstoff; beim Erhitzen mit sehr wenig Zinkstaub werden gelbe Nadeln erhalten, die unzersetzt destilliren.

Benzoylakrylsäurebromid (Benzoyldibrompropionsäure) $C_{10}H_8Br_2O_3 = C_6H_5.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Benzoylakrylsäure (PECHMANN). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, gelbe Nadeln, die bei 100—101° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

5. ***Aethenylphenäthylonsäure(2)*** $CH_2:CH.C_6H_4.CO.CO_2H$. **Chlor-o-Vinylbenzoylcarbonsäure** $C_{10}H_7ClO_3 = CHCl:CH.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von, mit Wasser verriebenem, β-Naphtochinondichlorid in, mit Eisstücke versetzte, Natronlauge (von 10 %) (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2760). — Feine, gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 102—103°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation entsteht Monochlor-o-Vinylbenzoësäure $C_9H_7ClO_2$.

Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_3 = C_2HCl_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von β-Pentachlor-β-Ketohydronaphtalin in überschüssiger Kalilauge (von 25 %) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3557). — Dicke Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wird von Oxydationsmitteln in o-Dichlorvinylbenzoësäure umgewandelt.

6. ***2-Propenoylphenmethylsäure(1)*** $CH_2:CH.CO.C_6H_4.CO_2H$.

Trichlorakrylbenzoësäure, Trichlorakrylphenon-o-Carbonsäure $C_{10}H_5Cl_3O_3 = CCl_2:CCl.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Tetrachlor-αα-Diketohydronaphtalin und alkoholischem Kali (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 372). $C_6H_4\langle{CO.CCl_2 \atop CO.CCl_2}\rangle + H_2O = C_{10}H_5Cl_3O_3 + HCl$. Entsteht ebenso aus Hexachlorketohydronaphtalin $C_6H_4\langle{CO\ .\ C.Cl_2 \atop CCl_2.CCl_2}$ (Z., C.). — Beim Behandeln von Tetrachlor-α-Oxyhydrindencarbonsäureäthylester mit Natronlauge (ZINCKE, ARNST, *B.* 267, 336). $C_{10}H_5Cl_4O_3.C_2H_5 + H_2O = C_{10}H_5Cl_3O_3 + C_2H_5.OH + HCl$. — Nadeln oder kurze Prismen (aus heißem Eisessig). Schmelzp.: 126—127°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Aether. Wasser erzeugt bei 140—150° einen Körper $C_9H_5O_2$ (s. S. 1679). Alkalien bewirken Spaltung in Phtalsäure und Trichloräthylen. Mit Anilin entsteht Phtalanil. Chlor erzeugt bei 140° Pentachlorpropionylbenzoësäure $CCl_3.CCl_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ und C_2Cl_6. CrO_3 oxydirt zu Trichlorvinylbenzoësäure $C_9H_5Cl_3O_2$. Schwefelsäure erzeugt Phtalylchloressigsäure $C_{10}H_5ClO_4$ und einen Körper $C_{10}H_9ClO_3$ (siehe S. 1679). Die Salze sind sehr unbeständig. — $Ba(C_{10}H_4Cl_3O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol.

Methylester $C_{11}H_7Cl_3O_3 = C_{10}H_4Cl_3O_3.CH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 47—48° (Z., C.).

Körper $C_9H_5O_2$. *B.* Aus Trichlorakrylbenzoësäure und Wasser bei 140—150° (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 374). — Feine, braunrothe Nadeln (aus heißem Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°. Unlöslich in Soda, löslich in Natron.

Körper $C_{10}H_9ClO_3$. *B.* Entsteht, neben Phtalylchloressigsäure, beim Behandeln von Trichlorakrylbenzoësäure mit Schwefelsäure (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 389). Man extrahirt das Rohprodukt mit Benzol. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°.

7. ***7-Indanonmethylsäure(5), Ketohydrindencarbonsäure*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH.CO_2H \\ CO\end{smallmatrix}>CH_2$. **Chlordibromketohydrindencarbonsäure** $C_{10}H_5ClBr_2O_3$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CBr.CO_2H \\ CO\end{smallmatrix}>CClBr$. *B.* Bei längerem Stehen von Chlorketoindencarbonsäure $C_{10}H_5ClO_3$ mit Brom (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 356). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 171°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Kalte Sodalösung erzeugt Chlorbromäthenylphendimethylsäure $C_{10}H_6ClBrO_4$.

8. ***Phenylenacetylenylykolsäure*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH).CO_2H \\ CH:CH\end{smallmatrix}$ (?). **Dichloroxyindencarbonsäure** $C_{10}H_6Cl_2O_3 + H_2O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH).CO_2H \\ CCl\end{smallmatrix}>CCl + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von (1 Thl.) 3,4-Dichlor-β-Naphtochinon in 5—6 Thln. Natronlauge (von 10%), unter Abkühlung (ZINCKE, *B.* 19, 2500; ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 348). $C_{10}H_4Cl_2O_2 + NaOH = Na.C_{10}H_5Cl_2O_3$. Man lässt, unter Umschütteln, einige Zeit stehen, fällt durch wenig HCl Nebenprodukte und dann durch mehr HCl die Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3$. Sie wird aus heifser, verdünnter HCl (1 : 10) umkrystallisirt. Entsteht auch beim Auflösen von Tetrachlor-α-Naphtol (erhalten durch Chloriren von α-Naphtol in essigsaurer Lösung) in koncentrirter Kalilauge (ZINCKE, *B.* 20, 2059). Beim Auflösen von Tetrachlor-β-Ketonaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O$ (s. Ketone $C_nH_{2n-12}O$) in konc. Kalilauge (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3549; ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 349). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwerer in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, aber nicht beim Erhitzen mit verdünnter HCl. Beim Erwärmen mit Barytwasser wird CO_2 abgespalten. Wird von CrO_3 zu Phenylendichloracetylenketon $C_9H_4Cl_2O$ oxydirt. Beim Erwärmen mit Eisessig und Vitriolöl entsteht Chlorketoindencarbonsäure $C_{10}H_5ClO_3$. Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung entsteht das Anhydrid einer Säure $C_{10}H_7Cl_3O_4$. Der Methylester absorbirt, in essigsaurer Lösung, Chlor unter Bildung von Tetrachloroxyhydrindencarbonsäureester $C_{10}H_5Cl_4O_3.CH_3$.

Methylester $C_{11}H_8Cl_2O_3 = C_{10}H_5Cl_2O_3.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (ZINCKE, *B.* 19, 2501). — Dicke Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetat $C_{13}H_{10}Cl_2O_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_4Cl_2O_2.CH_3$. *B.* Aus dem Methylester und Acetylchlorid (ZINCKE). — Schmelzp.: 75—76°.

3. Säuren $C_{11}H_{10}O_3$.

1. ***Dimethylcumarinsäure, Dimethylcumaroncarbonsäure***

CH
CH₃.C — C — C.CH₃
CH — — C.CO₂H
CH — C — O

B. Durch Kochen von Bromdimethylcumarin $CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CBr \\ O \quad CO\end{smallmatrix}$ mit alkoholischem Kali (HANTZSCH, LANG, *B.* 19, 1299). Man stellt aus Chloracetessigester und p-Natriumkresylat zunächst den Ester $CH_3.CO.CH(OC_6H_4.CH_3).CO_2.C_2H_5$ dar, löst diesen in Vitriolöl und fällt die Lösung mit Wasser (HANTZSCH, LANG). — Kurze Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 224—225°. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Dimethylcumaron.

Aethylester $C_{13}H_{14}O_3 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 298—300° bei 728 mm (HANTZSCH, LANG).

Dimethylcumaron $C_{10}H_{10}O = CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C.CH_3 \\ O.CH\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Glühen von dimethylcumarilsaurem Natrium mit Natronkalk (HANTZSCH, LANG, *B.* 19, 1300). $C_{11}H_{10}O_3 = CO_2 + C_{10}H_{10}O$. — Flüssig. — Siedep.: 210° bei 728 mm.

2. ***Phenpentadiënyl(1¹, 1³)ol(1¹)-Säure*** $C_6H_5.C(OH):CH.CH:CH.CO_2H$. **Anhydrid, Phenylcumalin** $C_{11}H_8O_2 = C_6H_5.C<\begin{smallmatrix}CH.CH \\ O\ \ CO\end{smallmatrix}>CH$. *V.* In der Cotorinde (CIA-

MICIAN, SILBER, *B.* 27, 841). — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Kryistallisirt trimetrisch (NEGRI, *B.* 28, 1555). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Verbindet sich direkt mit Phenolen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Biphenylmethylsäure(4) $C_{13}H_{10}O_2$. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Acetophenon und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit rauch. HCl auf 110° entsteht ein polymerer Körper $(C_{11}H_8O_2)x$, der bei 214° schmilzt. Liefert, mit höchst konc. HBr. ein unbeständiges Additionsprodukt. Liefert, mit CH_3J (und Kali), ein Dimethylderivat.

Additionsprodukte: CIAMICIAN, SILBER, *B.* 28, 1553. — Verbindung mit Brenzkatechin $C_{11}H_8O_2 + C_6H_4(OH)_2$. Grofse, hellgelbe, monokline (NEGRI, *B.* 28, 1555) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 64—66° (C., S.). — Verbindung mit Resorcin $C_{11}H_8O_2 + C_6H_6O_2$. Hellgelbe, monokline (NEGRI, *B.* 28, 1555) Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 110° (C., S.). — Verbindung mit Hydrochinon $C_{11}H_8O_2 + C_6H_6O_2$. Trikline (NEGRI, *B.* 28, 1555) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 108° (C., S.).

Bromphenylcumalin $C_{11}H_7BrO_2$. *B.* Aus 1 Thl. Phenylcumalin, gelöst in sechs Thln. $CHCl_3$, und Brom (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 843). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°.

Nitrophenylcumalin $C_{11}H_7(NO_2)O_2$. *B.* Man erwärmt 2 g Phenylcumalin mit 20 ccm HNO_3 ((spec. Gew. = 1,4) bis zum Auftreten rother Dämpfe (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 843). — Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 161°.

Dimethylphenylcumalin $C_{13}H_{12}O_2 = C_{11}H_6O_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen, unter Druck, von 5 g Phenylcumalin mit 25 g CH_3J und einer Lösung von 10 g KOH in 25 ccm Holzgeist (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 846). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 100 bis 101°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in warmen Eisessig und Ligroïn. Beim Kochen mit Kali entsteht Aethylphenylketon.

3. ***β-Phenylcumalinsäure.*** *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Oxyphenylcumalin (s. u.) mit 4 Thln. KOH und 4 Thln. Wasser (HESSE, *A.* 282, 202). — Prismen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Aether, wenig in Ligroïn. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Benzoësäure. — $K.C_{11}H_9O_3$. Krystallinisch. Schwer löslich in Alkohol.

Anhydrid, β-Phenylcumalin $C_{11}H_8O_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (HESSE). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 221°. Fängt bei 200° an, zu sublimiren.

Oxyphenylcumalin $C_{11}H_8O_3$. *V.* In der Cotorinde (HESSE, *A.* 282, 201). — Nadeln und Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether, wenig in heifsem Wasser. Beim Schmelzen mit Kali entstehen β-Phenylcumalinsäure und Benzoësäure.

Acetylderivat $C_{13}H_{10}O_4 = C_{11}H_7O_3.C_2H_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65° (HESSE).

Phenylhydrazon $C_{23}H_{20}N_4O_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von Oxyphenylcumalin mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 200° (HESSE). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°.

4. ***Phen-1¹-Pentenylon(1³)-Säure*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CO_2H$. **Cinnamylcyanessigsäureäthylester** $C_{14}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CH:CH_2.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Zimmtsäurechlorid (HALLER, *B.* 21 [2] 644). — Nadeln. Schmelzp.: 104°.

5. ***Phen-1¹-Butenylonmethylsäure(1²), Benzalacetessigsäure, α-Acetzimmtsäure*** $CH_3.CO.C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigester (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 177). $C_7H_6O + C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5 + H_2O$. Man lässt das Produkt 4—5 Tage lang stehen, erwärmt dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, unter gleichzeitigem Evakuiren und Einleiten von CO_2, und destillirt schliefslich unter vermindertem Druck. Die Destillation wird unterbrochen, sobald das heftige Blasenschlagen aufhört (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 63). — Dickflüssiges Oel, das allmählich grofskrystallinisch erstarrt. Starkglänzende, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59—60°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 295—297°; siedet unzersetzt bei 180 bis 182° bei 17 mm. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwieriger in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig; löst sich in Ligroïn nur bei Siedehitze. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Bildet mit HCl zwei isomere Verbindungen. Wird von alkoholischem Kali zunächst in Benzaldehyd und Acetessigester gespalten. Löst sich in Vitriolöl mit hellgelblicher Färbung, die beim Erwärmen in dunkelroth übergeht. Giefst man die rothe Lösung in Wasser, so fällt ein gelblichweifser, flockiger Niederschlag aus, der sich in Natron-

lauge mit violetter Farbe löst (charakteristisch). Beim Versetzen eines Gemenges aus Benzalacetessigester und Malonsäureester mit (1 Mol.) Kaliumalkoholat entsteht der Ester $C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$; nimmt man aber, statt des Kaliumäthylates, wenig Diäthylamin, so resultirt der Ester $C_{14}H_{11}O_7(C_2H_5)_3$. Bei 24stündigem Stehen von (1 Thl.) Benzalacetessigester und (1 Thl.) Desoxybenzoins, gelöst in wenig Alkohol, mit alkoholischem Ammoniak, entsteht bei 170° schmelzender **Methyltriphenyldihydropyridincarbonsäureester** $C_{25}H_{22}NO_2.C_2H_5$ (?) (Knoevenagel, Vieth, *A.* 281, 74). Beim Erwärmen mit Diazoessigester entsteht Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureester $C_{13}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2$.

Verbindungen (Chlorbenzylacetessigester) $C_{13}H_{15}ClO_3$. *D.* Man lässt das mit HCl gesättigte Gemenge von Acetessigester und Benzaldehyd einige Tage stehen, sättigt wieder mit HCl, lässt abermals einige Tage stehen und fällt dann mit Eiswasser. Der Niederschlag wird nach einander mit Wasser und Ligroïn gewaschen, dann abgepresst und mit Ligroïn ausgekocht. Hierbei geht die α-Verbindung zunächst in Lösung.

a. α-Verbindung $CH_3.CO.CH(CHCl.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (?). Prismatische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 40—41°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Zersetzt sich allmählich an feuchter Luft, unter Abgabe von HCl. Giebt, beim Kochen mit alkoholischer Silberlösung, sofort eine Fällung von AgCl.

b. β-Verbindung $CH_3.CO.CCl(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (?). Kleine Rhomboëder oder trikline Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2, etwas schwerer in Alkohol. Zersetzt sich an feuchter Luft, unter Abgabe von HCl.

Bromid (Dibrombenzylacetessigester) $C_{13}H_{14}Br_2O_3 = CH_3.CO.CBr(CHBr.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *D.* Man tröpfelt Brom in eine Lösung von Benzalacetessigester in $CHCl_3$ (Claisen, Matthews). — Kurze Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97—97,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Aether.

Benzuramidocrotonsäureäthylester $C_{14}H_{16}N_2O_3 = CO\left\langle{NH.C(CH_3) \atop NH.CH(C_6H_5)}\right\rangle C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 3—5 Stunden langem Kochen von Benzalacetessigester mit (1 Mol.) Harnstoff, absol. Alkohol und einigen Tropfen HCl (Biginelli, *G.* 23 [1] 363). Entsteht auch bei zweistündigem Kochen von 13 g Acetessigsäureäthylester mit 6 g Harnstoff, 10,6 g Benzaldehyd und 20 g absol. Alkohol; aus β-Uramidocrotonsäureester $NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$ und Benzaldehyd; aus Benzylidendiharnstoff $C_6H_5.CH(NH.CO.NH_2)_2$ und Acetessigester (B.). — Krystallisirt (aus Alkohol) in feinen Nadeln, die bei 206—206,5° schmelzen und, beim Stehen in der Mutterlauge, in Tafeln übergehen, die bei 207—208° schmelzen. Geht, durch Natriumamalgam, in Benzuramidobuttersäureester $C_{14}H_{18}N_2O_3$ über. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen NH_3, K_2CO_3, Benzaldehyd und Benzylalkohol.

m-Nitrobenzalacetessigsäureäthylester $C_{13}H_{13}NO_5 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetessigsäureester und einigen Tropfen HCl (Biginelli, *G.* 23 [1] 371). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°.

m-Nitrobenzuramidocrotonsäureäthylester $C_{14}H_{15}N_3O_5 = CO\left\langle{NH.C(CH_3) \atop NH.CH(C_6H_4.NO_2)}\right\rangle C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Acetessigsäurester mit m-Nitrobenzaldehyd, absol. Alkohol und etwas HCl (Biginelli, *G.* 23 [1] 370). — Monokline (Riva, *G.* 23 [1] 371) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 231—232°.

6. ***Phen-1²-Methobutenylon(1¹)-Säure, Benzoylcrotonsäure*** $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Citrakonsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid (Pechmann, *B.* 15, 891). — Lange, dünne, glänzende Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser, in Propiophenon $CH_3.CH_2.CO.C_6H_5$ und Oxalsäure.

7. ***Phenylcyclopropylmethanonmethylsäure($1_1{}^1$), Aethylenbenzoylessigsäure, Benzoyltrimethylencarbonsäure***

```
     1³    1²
 1⁴ /
   <        1¹> CO . C[1¹₁].CO₂H.
                1. /\
 1⁵ ——— 1⁶   CH₂   CH₂[1₁²]
            [1₁³]
```

B. Der Aethylester entsteht aus Benzoylessigester, Natriumäthylat und Aethylenbromid (W. Perkin jun., *Soc.* 47, 836). — *D.* Wie bei Aethylenacetessigsäure (s. Bd. I, S. 619). — Grofse, monokline (Haushofer, *J.* 1883, 1219) Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 148 bis 149° unter Entwickelung von CO_2. Ziemlich leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2

und Benzol, schwer in Wasser. Zerfällt bei 200° in CO_2 und Benzoyltrimethylen $C_6H_5.CO.CH.C_2H_4$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100—110°, in CO_2 und das Anhydrid $C_{10}H_{10}O$ des Benzoylpropylalkohols $C_{10}H_{12}O_2$ (s. Ketone $C_nH_{2n-8}O$). Rauchende Bromwasserstoffsäure bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in CO_2 und ω Brompropylphenylketon. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{14}O_3 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5$. *D.* Man versetzt allmählich eine Lösung von 5 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol mit 40 g Benzoylessigester und dann mit 20 g Aethylenbromid und erhitzt 6 Stunden lang, unter Druck, auf 100°. Dann giebt man das dreifache Volumen Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. Den Rückstand erhitzt man mit der Lösung von 1,8 g Natrium in absolutem Alkohol und 8 g Aethylenbromid 6 Stunden lang auf 100°. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Den erhaltenen Ester verseift man durch mehrtägiges Stehen mit alkoholischem Kali, in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 47, 836). — Flüssig. Siedep.: 280 bis 283° bei 720 mm.

Oxim $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5.C(N.OH).C(C_2H_4).CO_2H$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 164—166° unter Zersetzung (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 883). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Aethylen-p-Nitrobenzoylessigsäure $C_{11}H_9NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.C(C_2H_4).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Aethylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali, in der Kälte (PERKIN, BELLENOT, *B.* 18, 959). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 176°. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_5 = C_{11}H_8NO_5.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g des reinen Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters mit 9 g Aethylenbromid und etwas Alkohol, im Rohr, 2 Stunden lang auf 100°, giebt dann die Lösung von 0,5 g Natrium in wenig absolutem Alkohol hinzu und erhitzt wieder 2 Stunden lang auf 100° (PERKIN, BELLENOT, *B.* 18, 958). — Grofse, goldgelbe Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzpunkt 84°.

8. ***Methylphen-4²-Butenylonsäure, p-Toluylakrylsäure*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Toluol und Maleïnsäureanhydrid mit Chloraluminium (PECHMANN, *B.* 15, 888). — Blättchen. Schmelzp.: 138°. Verhält sich gegen Essigsäureanhydrid wie Benzoylakrylsäure.

9. ***2¹-Butenylphendimethylsäure(1, 2¹)*** $C_2H_5.CH:C(CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. **3-Aethylisocarbostyril** $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_2H_5\\ CO.NH\end{matrix}\right.$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 5 g Aethylcyanisocarbostyril $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CN):C.C_2H_5\\ CO \quad NH\end{matrix}\right.$ mit 50 ccm Vitriolöl und 25 ccm Wasser (DAMEROW, *B.* 27, 2235). — Täfelchen. Schmelzp.: 140—141°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Essigester. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ entsteht 1-Chlor-3-Aethylisochinolin. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Aethylisochinolin.

2,3-Methyläthylisocarbostyril $C_{12}H_{13}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_2H_5\\ CO.N.CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Durch ein- bis dreistündiges Erhitzen auf 155° von 2,5 g Methyläthylcyanisocarbostyril mit 25 ccm Vitriolöl und 12,5 ccm Wasser (DAMEROW, *B.* 27, 2235). — Nadeln. Schmelzp.: 113 bis 113,5°.

10. ***Phenyltetrinsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von einfach-gebromtem Benzylacetessigsäureester auf 100° (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2609). — Schwer löslich in heifsem Wasser. Wird von konc. HCl bei 170° nicht verändert.

Benzoylderivat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{11}H_9O_3.C_7H_5O$. *B.* Aus Phenyltetrinsäure, Natriumäthylat und Benzoylchlorid (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2609). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Benzoësäure, und Phenyltetrinsäure.

4. Säuren $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***Phen-1⁴-Pentenylon(1¹)-Methylsäure(1²), Allylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.CH:CH_2).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln der Natriumverbindung des Benzoylessigesters mit Allyljodid (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2132; PERKIN, *Soc.* 45, 185). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 122—125°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünntem, alkoholischem Kali in CO_2 und Allylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.C_3H_5$.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_3 = C_{12}H_{11}O_3.C_2H_5$. Bleibt bei 0° flüssig. Siedep.: 220° bei 100 mm; 226—227° bei 130 mm; 240—241° bei 225 mm (PERKIN, *Soc.* 47, 241).

Allyl-p-Nitrobenzoylessigsäure $C_{12}H_{11}NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CH(C_3H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{15}NO_5 = C_{12}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g des Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters mit 11 g Allyljodid und etwas Alkohol auf 100° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 451). — Seideglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 45—46°. Wird selbst von sehr verdünnter Kalilauge zersetzt unter Abspaltung von p-Nitrobenzoësäure.

2. ***Phen-1²-Aethanoyl-1¹-Butenylsäure, Benzallävulinsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Man schüttelt (im Kolben) 212 g Benzaldehyd mit 164 g zerriebenem, wasserfreiem Natriumacetat, giebt 232 g einer Lävulinsäure hinzu und erhält das Gemisch 3—6 Stunden lang in schwachem Sieden (ERDMANN, *A.* 254, 187). — *D.* Man erhitzt 20 Minuten lang, auf dem Wasserbade, eine Lösung von (11,6 g) Lävulinsäure in (200 ccm) Wasser mit (8 g) NaOH, gelöst in (160 ccm) Wasser, (10,2 g) Benzaldehyd und (1000 g) Alkohol. Man kühlt rasch ab und scheidet die Säure durch verd. Salzsäure ab (E. ERLENMEYER, *B.* 23, 74). — Kleine Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125°. Zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vakuum. Zerfällt, beim Sieden, in CO_2 und 3-Acet-α-Naphtol $CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$. Löst sich in 200 Thln. kalten Wassers und in 30—40 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird von Natriumamalgam in Benzyllävulinsäure $C_{12}H_{14}O_3$ umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge oder mit verd. H_2SO_4, in Benzaldehyd und Lävulinsäure.

Salze: ERDMANN, *A.* 254, 191. — $Mg.\bar{A}_2$ (bei 60°). — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Warzen oder lange Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser. — Ag.A. Flockiger Niederschlag.

Methylester $C_{13}H_{14}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 200—230° bei 38 mm (E.).

3. ***Benzoyltetramethylencarbonsäure, Phenyldehydrohexoncarbonsäure***
$$C_6H_5.\overset{\displaystyle O.CH_2.CH_2}{\dot{C}\qquad\dot{C}}(CH_2).CO_2H.$$
B. Der Aethylester dieser Säure entsteht aus Natriumbenzoylessigsäureester und Trimethylenbromid (W. H. PERKIN, *Soc.* 51, 728). — *D.* Eine Lösung von 6 g Natrium in 72 ccm absolutem Alkohol versetzt man allmählich mit 50 g Benzoylessigester und dann mit 52,5 g Trimethylenbromid und erwärmt $^1/_2$ Stunde lang. Dann kühlt man ab, giefst allmählich die Lösung von 6 g Natrium in absol. Alkohol hinzu und erwärmt wieder 2 Stunden lang auf dem Wasserbade (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 308). Man filtrirt vom NaBr ab, verdunstet den Alkohol und schüttelt den Rückstand, nach Zusatz von etwas Wasser, mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand über H_2SO_4 zum Erstarren gebracht, der erhaltene Ester erst mit Aether gewaschen und dann aus Aether umkrystallisirt. Um die freie Säure zu erhalten, kocht man den Aethylester mit koncentrirtem, alkoholischem Kali. Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, säuert die Lösung an und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 729) Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 142—144° unter Abgabe von CO_2. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird von konc. HBr in CO_2 und das Keton $C_6H_5.CO.C_4H_8Br$ zerlegt. Zerfällt, oberhalb des Schmelzpunktes, in CO_2 und Phenylhydrohexon $C_{11}H_{12}O$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und das Oxyketon $C_6H_5.CO.C_4H_8.OH$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_3 = C_{12}H_{11}O_3.C_2H_5$. Grofse, monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 728) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 59—60° (PERKIN). Destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

p-Nitrobenzoyltetramethylencarbonsäure $C_{12}H_{11}NO_5 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).C.O.CH_2 \\ CO_2H.\dot{C}.CH_2.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Siehe den Aethylester (PERKIN, *Soc.* 51, 734). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, in der Kälte, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Dicke Nadeln (aus Benzol), die bei 172° schmelzen. Fast unöslich in kaltem Wasser. Die frisch gefällte Säure löst sich nicht unbeträchtlich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln, die bei 183° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Verliert oberhalb 200° CO_2. — $Ag.\bar{A}$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in Nadeln.

Aethylester $C_{14}H_{15}NO_5 = C_{12}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g des trockenen Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters mit 8 g Trimethylenbromid und 30 g Alkohol 3—4 Stunden lang, im Rohr, auf 100°, fügt dann die Lösung von 0,9 g Natrium in wenig absolutem Alkohol hinzu und erhitzt wieder auf 100°. Dann wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser übergossen und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, lässt den Rückstand im Vakuum über H_2SO_4 erstarren, presst ihn dann ab und krystallisirt ihn aus Aether + Ligroïn um (PERKIN, *Soc.* 51, 735). — Gelbe, monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 736) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

4. ***Methylbenzoyltrimethylencarbonsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CH \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Aethylester entsteht aus 78 g Benzoylessigsäureäthylester, 9,5 g Natrium (gelöst in 100 g absol. Alkohol) und 80 g Propylenbromid bei 100° (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 83). — Nadeln. Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol, mäfsig in Aether. Zerfällt, bei 140°, in CO_2 und das Keton $C_6H_5.CO.CH:C_3H_6$.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_3 = C_{12}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 223—226° bei 100 mm (P., ST.).

Oxim $C_{12}H_{13}NO_3 = C_3H_6:C[C(N.OH).C_6H_5].CO_2H$. Schmilzt bei 130—135° unter Zersetzung (P., ST., *Soc*) 61, 85). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn.

5. Säuren $C_{13}H_{14}O_3$.

1. ***Phen-1¹-Hexenylon(1³)-Methylsäure(1⁴), Benzaläthylacetessigsäure, Aethylcinnamylessigsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{15}H_{18}O_3 = C_{13}H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Bei 8—10 tägigem Stehen eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemenges von Benzaldehyd und Aethylacetessigester (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 183). — Dickflüssiges Oel. Siedep.: 205—220° bei 22 mm.

2. ***Phen-1²-Metho-1⁴-Pentenylon(1¹)-Methylsäure(1²), Methylallylbenzoylessigsäure*** $CH_3.C(C_3H_5,C_7H_5O).CO_2H$. **Aethylester** $C_{15}H_{18}O_3 = C_{13}H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Methylbenzoylessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Allyljodid (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 999). — Flüssig. Siedep.: 243—245° bei 225 mm. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Benzoësäure u. s. w.

3. ***2,5,5-Trimethylindanon(7)-Methylsäure(6), Jongenogonsäure***

(Strukturformel: Sechsring mit Positionen 1–4, CH_3 an 2; Fünfring mit 5: $C(CH_3)_2$, 6: $CH.CO_2H$, 7: CO)

B. Entsteht, neben Jonegendicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$, Jonegentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ und Jonegenalid $C_{12}H_{14}O_3$ (s. u.), bei eintägigem Stehen einer allmählich mit einer Lösung von 50 Thln. CrO_3 in 150 Thln. Wasser und so viel Eisessig, dass eine klare Lösung entsteht, versetzten Lösung von 25 Thln. Jonen $C_{13}H_{18}$ in 500 Thln. Eisessig (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2694). Man giefst in Wasser und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung schüttelt man mit $NaHCO_3$, wobei Jonegenalid in der ätherischen Lösung zurückbleibt. Dieses wird der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Natronlauge entzogen. Die Natriumbicarbonatlösung fällt man mit verd. HCl und kocht den Niederschlag mit Wasser und $CaCO_3$. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet sich zuerst das Salz der Jonegendicarbonsäure aus. Das Filtrat davon zersetzt man durch verd. HCl, extrahirt mit Aether und löst das in den Aether übergegangene Säuregemisch in wenig Alkohol Die alkoholische Lösung versetzt man viel heifsem Wasser und verjagt den Alkohol. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich Jongenogonsäure aus. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp: 237°. Aeufserst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, bei gemäfsigter Oxydation mit $KMnO_4$, Jonegendicarbonsäure, Joniregentricarbonsäure und Jonegenontricarbonsäure.

Jonegenalid $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_3 \!<\! \begin{matrix} C(CH_3)_2.CH.OH \\ CO.O \end{matrix}$ (?). *B.* Siehe Jongenogonsäure (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2696). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol, warmem $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. $KMnO_4$ oxydirt zu Jonegendicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$.

4. ***Säure*** $C_6H_5.C_4H_2O(CH_3)_2.CO_2H$. **Dimethylphenylcumalin** $C_{13}H_{12}O_2$ siehe S. 1680.

6. Methoäthylphenbutenylon(4[3])-Methylsäure(4[2]) $C_{14}H_{16}O_3 = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CO.CH_3$. **Cuminuramidocrotonsäureäthylester** $C_{17}H_{22}N_2O_3 = CO\langle{}^{NH.C(CH_3).C.CO_2.C_2H_5}_{NH \quad CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2}$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Acetessigsäureäthylester mit Harnstoff, Cuminol und absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 373). — Feine Nadeln (aus Alkohol), die bei 161—162° schmelzen und sich, beim Stehen in der Mutterlauge, in monokline (CASELLA, *G.* 23 [1] 378) Krystalle verwandeln, die bei 164—165° schmelzen.

7. Säuren $C_{15}H_{18}O_3$.

1. ***Phen-1[4]-Aetho-1[1]-Hexenylon(1[3])-Methylsäure(1[4]), Benzaldiäthylacetessigsäure, Diäthylcinnamylessigsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{17}H_{22}O_3 = C_{15}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Bei einmonatlichem Stehen eines, mit HCl gesättigten, Gemenges von Benzaldehyd und Diäthylacetessigsäure (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 184). Man sättigt während dieser Zeit das Gemisch 2—3 mal mit Salzsäuregas bei 0° (MATTHEWS, *Soc.* 55, 39). Entsteht auch aus Benzaläthylacetessigester mit Natrium und Aethyljodid (CL., M.). — Trikline Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwerer in kaltem Alkohol und Ligroïn. Beim Kochen mit Barytwasser wird Zimmtsäure abgespalten.

Bromid (Dibromdiäthylbenzylacetessigester) $C_{17}H_{22}Br_2O_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 55° (CLAISEN, MATTHEWS). Leicht löslich in Alkohol und Ligroïn.

2. ***Phenyl(2)-Aethanoyl(1)-Cyclohexanmethylsäure(1), Phenylacetylhexamethylencarbonsäure*** $CH_2\langle{}^{CH_2.CH(C_6H_5)}_{CH_2 \quad - CH_2}\rangle C(CO.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{17}H_{22}O_3 = C_{15}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigsäureester, Natriumäthylat und ω-Phenylpentamethylenbromid $C_6H_5.CHBr.(CH_2)_3.CH_2Br$ (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 319). — Gelbes Oel.

3. ***Dimethyloxytetrahydronaphtylpropionsäure*** $(CH_3)_2.C_{10}H_8(OH).CH(CH_3).CO_2H$ siehe Santonin.

8. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3 = C_9H_{15}.C_6H_2(CH_3)(OH).CO_2H$. *V.* Bildet den fast einzigen Bestandtheil des Harzes in den Stämmen alter Bäume von Podocarpus cupressina var. imbricata, *Blume* (Java) (OUDEMANS, *A.* 170, 213). — *D.* Das Harz wird mit Alkohol (von 93 %) ausgezogen und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass sie sich nicht trübt. Die nach einigen Stunden ausgeschiedene Säure wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt oder besser: man löst je 27 Thle. der Säure in der Lösung von 14 Thln. krystallisirter Soda, dampft ein und krystallisirt das Natriumsalz aus Wasser um. — Sehr dünne, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +136°$. Das NH_3-, Na- und K-Salz der Podocarpinsäure haben fast das gleiche Drehungsvermögen wie die freie Säure. Dasselbe beträgt für sie (für eine 2½-procentige Lösung) +133—134,3° (OUDEMANS, *R.* 4, 172). Zerfällt bei 300° in Wasser und das Anhydrid $C_{34}H_{42}O_5$, und dieses liefert bei weiterem Erhitzen CO, CO_2, Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ u. a. Körper. Schwache, einbasisch-zweiatomige Säure; verhält sich vielfach wie Salicylsäure. Liefert, mit Salpetersäure, Nitroderivate. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Methanthren $C_{15}H_{12}$. Beim Glühen des Calciumsalzes werden p-Kresol, Carpen C_9H_{14}, Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ und Methanthrol $C_{15}H_{12}O$ gebildet. — $NH_4.C_{17}H_{21}O_3.C_{17}H_{22}O_3 + H_2O$. Sehr schwer lösliche Körper. Verliert bei 100° alles Ammoniak. — $Na.C_{17}H_{21}O_3 + 7H_2O$. Lange Nadeln; löslich in 3 Thln. Wasser von 21°. — $K.\bar{A} + 3H_2O$ und $4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$, $+8 + 9$ und $+15H_2O$. — $Ba.C_{17}H_{20}O_3 + 8H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_{17}H_{20}O_3 + H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 2C_{17}H_{22}O_3 + 10H_2O$. — $Cu(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 10H_2O$. — $Cu.C_{17}H_{20}O_3 + xH_2O$. — $Ag.C_{17}H_{21}O_3 + 2½H_2O$.

Methylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_{17}H_{21}O_3.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (OUDEMANS). — Kleine Körner (aus Weingeist). Schmelzp.: 174° (O.).

Aethylester $C_{19}H_{26}O_3 = C_{17}H_{21}O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 143—146° (OUDEMANS). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Weingeist.

Acetpodocarpinsäure $C_{19}H_{24}O_4 = C_{17}H_{21}(C_2H_3O)O_3$. *D.* Durch Erwärmen von Podocarpinsäure mit Acetylchlorid (O.). — Sehr kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Erweicht bei 100°, ist aber erst bei 152° ganz geschmolzen.

Aethylätherbrompodocarpinsäure $C_{19}H_{25}BrO_3 = C_{17}H_{20}Br(C_2H_5)O_3$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Podocarpinsäure und Brom in alkoholhaltigem Aether

und Verdunsten scheidet sich das Alkoholat $C_{19}H_{25}BrO_3.C_2H_6O$ ab (OUDEMANS, *A.* 170, 237). Dieses bildet grofse Krystalle, welche oberhalb 80°, unter Verlust allen Alkohols, schmelzen. Sie lösen sich in $CHCl_3$ und Alkohol. — Die freie Brompodocarpinäthyläthersäure ist ein Krystallpulver, das bei 158° schmilzt und sich in Alkohol und $CHCl_3$ löst. Ihre Alkalisalze trocknen zu gallertartigen Massen ein.

Nitropodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NO_2)O_3$. *D.* Man digerirt längere Zeit Podocarpinsäure mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) und 5—6 Thln. Wasser (OUDEMANS, *A.* 170, 226). — Kleine, glänzende, unregelmäfsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser und CS_2, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — $(NH_4)_2.C_{17}H_{19}NO_5 + 4H_2O$. Granatrothe Oktaëder. Wird von Wasser, unter Abscheidung freier Säure, zersetzt. — $Na_2.\bar{A} + 9H_2O$. — $K_2.\bar{A} + 5^1/_2H_2O$. Rothe Nadeln mit grünem Metallreflex. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Orangerothe, feine Nadeln; kaum löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{20}NO_5)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 7H_2O$. Lange, rothe Nadeln. Krystallisirt mit $3H_2O$ in kaffeebraunen, kugelichen Aggregaten.

Dinitropodocarpinsäure $C_{17}H_{20}(NO_2)_2O_3$. *D.* Durch Kochen von Podocarpinsulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (OUDEMANS, *A.* 170, 229). — Blassgelbe oktaëdrische Krystalle (aus wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, ziemlich löslich in Weingeist. — $K_2.C_{17}H_{18}N_2O_7 + 5H_2O$. Dunkelkarminroth mit grünem Metallreflex; sehr löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Braunrothe Blätter, kaum löslich in Wasser und Weingeist. — $Ag_2.\bar{A} + 4H_2O$. Orangefarbene Flocken.

Aminopodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3$. *D.* Aus der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure (OUDEMANS, *A.* 170, 234). — Sehr unbeständig. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl + ^1/_2H_2O$.

Podocarpinsulfonsäure $C_{17}H_{21}O_3.SO_3H + 8H_2O$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Podocarpinsäure mit 3 Thln. Vitriolöl auf 60° (OUDEMANS, *A.* 170, 232). — Amorphe, wachsähnliche Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{17}H_{20}SO_6 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 7H_2O$. Kleine, dünne Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{21}SO_6)_2 + 6H_2O$. *D.* Durch Versetzen des zweibasischen Salzes mit Essigsäure. — Kleine Krystalle; in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz. — $Ba.C_{17}H_{20}SO_6 + 8H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol.

Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$. *B.* Entsteht, neben Methanthrol u. a. Körpern, bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 261). Das Destillationsprodukt wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und der nicht flüchtige Rückstand, für sich, im Vakuum destillirt. Hierbei geht zunächst Hydrocarpol und zuletzt Methanthrol über. — Aromatisch riechende, gelbe Masse von der Konsistenz des Terpentins. Siedep.: 220° im Vakuum. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, CS_2, Kalilauge. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf 360—400°, in Carpen C_9H_{14}, p-Kresol und Methanthrol. Giebt mit P_2O_5 Carpen.

Methanthrol $C_{15}H_{12}O$. *B.* und *D.* s. Hydrocarpol (OUDEMANS). — Krystallinisch. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether und Kalilauge.

8. Anacardsäure $C_{22}H_{32}O_3$. *V.* In den Anacardiumfrüchten (von Anacardium occidentale L.) (STAEDELER, *A.* 63, 137; RUHEMANN, SKINNER, *B.* 20, 1861). — *D.* Die von den Kernen befreiten, zerquetschten Nüsse werden mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Man löst ihn dann in 15—20 Thln. Alkohol und digerirt die Lösung mit frischgefälltem Bleioxydhydrat. Dadurch wird nur Anacardsäure gefällt, während das beigemengte flüssige Cardol gelöst bleibt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 26°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), Korksäure und Buttersäure (?). — $Mg.C_{22}H_{30}O_3 + H_2O$. Niederschlag (R., S.). — $Ca.C_{22}H_{30}O_3 + H_2O$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von anacardsaurem Alkali mit alkoholischem Chlorcalcium als gelatinöser oder körniger Niederschlag erhalten (ST.). Hält $2H_2O$ (R., S.). — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Niederschlag. — $Pb.C_{22}H_{30}O_3$. Körniger Niederschlag; wird durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker, in siedenden alkoholischen Lösungen, erhalten. Beim Fällen in der Kälte entsteht ein Doppelsalz $C_2H_3O_2.Pb.C_{22}H_{31}O_3$. — $Fe_2(C_{22}H_{30}O_3)_3.Fe(OH)_3 + 3H_2O$. Dunkelbraune, harzige Fällung. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. — $Ag.C_{22}H_{31}O_3$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure durch $AgNO_3$.

Methylester $C_{23}H_{34}O_3 = OH.C_{22}H_{30}O.OCH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (RUHEMANN, SKINNER). — Bleibt bei —10° flüchtig. Nicht destillirbar.

G. Säuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. 6-Chlorindenon(7)-Methylsäure(5), β-Chlor-αα-Ketoindencarbonsäure

$C_{10}H_5ClO_3$ = (Ring 1–4, 5: C.CO_2H, 6: CCl, 7: CO). *B.* Beim Erhitzen auf 105° von 1 Thl. Dichloroxyindencarbonsäure mit 10 Thln. Eisessig und dem gleichen Vol. Vitriolöl (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 350). Man fällt durch Wasser. — Orangerothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Kalte Alkalien erzeugen einen bei 245° schmelzenden **Körper** $C_{20}H_{15}ClO_8$ (?). Mit Natriumamalgam (unter Zuleiten von CO_2) entsteht eine **Säure** $C_{10}H_{10}O_3$ (?). Verbindet sich mit HClO (und analog mit HBrO) zu Dichlordiketohydrindencarbonsäure. Beim Erhitzen im Chlorstrome auf 200° entsteht Tetrachlorketohydrinden $C_9H_4Cl_4O$. Verbindet sich mit Brom, in der Kälte, zu Chlordibromketohydrindencarbonsäure $C_{10}H_5ClBr_2O_3$.

Oxim $C_{10}H_6ClNO_3 = C_6H_4.C_3Cl(N.OH).CO_2H$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 256° (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 352).

Methylester $C_{11}H_7ClO_3 = C_{10}H_4ClO_3.CH_3$. Bräunlichgelbe, lange, dicke Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 105° (Z., E.). Leicht löslich in Aether und Benzol.

Aethylester $C_{12}H_9ClO_3 = C_{10}H_4ClO_3.C_2H_5$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100° (Z., E.). Leicht löslich in Aether und Benzol.

Oxim $C_{12}H_{10}ClNO_3 = C_9H_4Cl(N.OH).CO_2.C_2H_5$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 188° (Z., E.).

2. Oxynaphtoësäuren $C_{11}H_8O_3 = OH.C_{10}H_6.CO_2H$.

Diese Säuren leiten sich in derselben Weise von den Naphtolen $C_{10}H_7.OH$ ab, wie die Oxybenzoësäuren $C_7H_6O_3$ vom Phenol C_6H_6O. Die β-Naphtolcarbonsäuren werden von Natrium + Fuselöl reducirt, die α-Naphtolcarbonsäuren aber nicht (EINHORN, LUMSDEN, *A.* 286, 268).

1. ***1-Naphtolmethylsäure(2), α-Carbonaphtolsäure.*** *B.* Beim Behandeln von α-Naphtol mit CO_2 und Natrium (ELLER, *A.* 152, 277; SCHAEFFER, *A.* 152, 291). — *D.* Man behandelt absolut trockenes α-Naphtolnatrium mit flüssiger Kohlensäure und erhitzt hierauf auf 130° (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2699). — Sternförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 185—186°. Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, nur sehr langsam in CO_2 und α-Naphtol. Salpetrige Säure bewirkt Spaltung in CO_2 und Nitroso-α-Naphtol. Mit Salpetersäure entsteht Dinitro-α-Naphtol (NIETZKI, GUITERMANN, *B.* 20, 1275). Verbindet sich mit Diazobenzol zu einem Azokörper, aus welchem $SnCl_2$ Aminooxynaphtoësäure abspaltet. Der Methylester giebt, mit Hydroxylamin und Natronlauge, Oxynaphtohydroxamsäure. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{11}H_6Cl_5PO_2$. Die Salze sind schwer oder unlöslich. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine blaue Färbung. Das Kaliumsalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt.

Salze: SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2699. — $NH_4.\bar{A}$. Lange Nadeln. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Grofse, dünne, perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Krystallisirt [aus Alkohol (von 90%)] wasserfrei in Blättchen. — $Ca\bar{A}_2$ und $Ba.\bar{A}_2$ bilden lange Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{12}H_{10}O_3 = C_{11}H_7O_3.CH_3$. Schmelzp.: 78° (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2700).

Aethylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{11}H_7O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 49° (SCHM., B.).

Phenylester $C_{17}H_{12}O_3 = C_{11}H_7O_3.C_6H_5$. Schmelzp.: 96° (SCHM., B.).

α-Oxy-β-Naphtohydroxamsäure $C_{11}H_9NO_3 = OH.C_{10}H_6.CO.NH.OH$. *B.* Beim Stehen einer stark alkalischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit α-Carbonaphtolsäuremethylester (JEANRENAUD, *B.* 22, 1276). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 174° unter Zersetzung. Aeufserst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Methyläthersäure $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3O.C_{10}H_6.CO_2H$. Glänzende, kurze Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127° (HÜBNER, *M.* 15, 735). Bei der Destillation des Kalisalzes im Wasserstoffstrome entstehen α-Naphtol und α-Naphtolmethyläther. — $Ca.\bar{A}_2$.

Kurze Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser).

α-**Oxynaphtoëphosphorsäure** $C_{11}H_9PO_6 = (OH)_2.PO.OC_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid $Cl_2PO_2.C_{10}H_6.CCl_3$ (s. u.) an der Luft auf 90° oder bei mehrwöchentlichem Stehen derselben Verbindung über Wasser (WOLFFENSTEIN, *B.* 21, 1186). — Feine Nadeln (aus Aceton + Benzol). Sehr leicht löslich in Aceton, bedeutend schwerer in Benzol. Ist in trockenem Zustande beständig, während die wässerige Lösung sich, schon nach einer Stunde, in α-Oxynaphtoësäure und Phosphorsäure zersetzt. — $Pb_3(C_{11}H_6PO_6)_2$. Niederschlag. — Ag_3.A. Niederschlag.

Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid $C_{11}H_6Cl_5PO_2 = CCl_3.C_{10}H_6.O.POCl_2$. *B.* Aus (1 Mol.) α-Carbonaphtolsäure, (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ (WOLFFENSTEIN, *B.* 21, 1186). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115°. Geht, durch Wasser und durch Kochen mit Eisessig, successive in α-Oxynaphtoëphosphorsäure und α-Oxynaphtoësäure über. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180°, α-Chlor-β-Naphtotrichlorid $C_{10}H_6Cl.CCl_3$.

Orthophosphorsäurediäthylester-Oxynaphtotrichlorid $C_{15}H_{16}Cl_3PO_4 = (C_2H_5O)_2.PO_2.C_{10}H_6.CCl_3$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von (1 Mol.) Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid mit (5 Mol.) absol. Alkohol (WOLFFENSTEIN, *B.* 21, 1189). — Krystalle (aus Ligroïn). Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in Alkohol, H_3PO_4 und α-Oxynaphtoësäure.

Acetyloxynaphtoësäure $C_{13}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6.CO_2H$. Schmelzp.: 158° (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2701).

Bromoxynaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_3 = OH.C_{10}H_5Br.CO_2H$. Schmelzp.: 238° (S., B.).

4-Nitrooxynaphtoësäure $C_{11}H_7NO_5 = OH.C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. Beim Nitriren von α-Oxynaphtoësäure (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2700). Beim Eintragen von (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), verdünnt mit dem 4fachen Mol. Eisessig, in ein Gemisch aus (1 Thl.) Sulfo-α-Oxynaphtoënsäure und (5 Thln.) Eisessig (KÖNIG, *B.* 23, 806). — Schmelzp.: 202° (SCHM., B.). Liefert, beim Glühen mit Kalk, 4-Nitro-α-Naphtol.

Aminooxynaphtoësäure $C_{11}H_9NO_3 = OH.C_{10}H_5(NH_2).CO_2H$. a. 4-Aminosäure. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitrooxynaphtoësäure (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2700). — Zersetzt sich, vor dem Schmelzen, über 200°. Liefert ein bei 185° schmelzendes **Acetylderivat.**

b. 4(?)-Säure. *B.* Beim Behandeln von p-Sulfobenzolazooxynaphtoësäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).CO_2H$ mit Sn und HCl (SCHMITT, BURKARD). — Gleicht der 4-Säure. Zersetzt sich, vor dem Schmelzen, oberhalb 200°. Liefert ein bei 195° schmelzendes **Acetylderivat.**

c. Aminooxynaphtoësäure. *B.* Man löst 1,2-Oxynaphtoësäure in verdünntem Alkali, giebt (1 Mol.) Diazobenzolchlorid hinzu und erwärmt den gebildeten Niederschlag mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 20, 1275). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w., löslich in Alkalien. Zerfällt oberhalb 300° in CO_2 und α-Amino-α-Naphtol.

α-**Naphtyldithiocarbonsäure** $C_{11}H_8S_2O = SH.CS.C_{10}H_6OH$. *B.* Beim Erhitzen auf 130° von 20 g α-Naphtol mit 30 g K_2CS_3 (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* 15, 607). Bei 16stündigem Erhitzen auf 100° von 50 g α-Naphtol mit 55 g xanthogensaurem Kali und wenig absol. Alkohol (P., G.). Bei 2stündigem Erhitzen von α-Naphtol mit CS_2 auf 100° (P. G.). — Dunkelgelbes Pulver. Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Färbt sehr verd. ammoniakalische Nickellösung intensiv grün. Liefert, beim Erhitzen mit Kalilauge auf 130°, 1,2-Oxynaphtoësäure.

4-Sulfo-α-Oxynaphtoësäure $C_{11}H_8SO_6 + 5H_2O = CO_2H.C_{10}H_5(OH).SO_3H + 5H_2O$. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) α-Oxynaphtoësäure in ein gekühltes Gemisch von (2 Thln.) rauchender Schwefelsäure (mit 20% SO_3) und (3 Thln.) Vitriolöl (KÖNIG, *B.* 22, 787; 23, 806). — Schimmernde Nadeln (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkalische Lösung fluorescirt blau. Zerfällt, schon beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in CO_2 und α-Naphtol. Beim Erwärmen mit verd. HNO_3 bildet sich Dinitro-α-Naphtol. Beim Behandeln mit einer eisessigsauren Lösung von konc. Salpetersäure entsteht Nitrooxynaphtoësäure. Liefert, mit Diazobenzolchlorid, Benzolazonaphtolsulfonsäure. — $Na.C_{11}H_7SO_6$ (bei 120°). *B.* Aus der Säure und überschüssiger Kochsalzlösung (K.). Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). — $Na_3.C_{11}H_5SO_6$ (bei 120°). Lange Nadeln. — $Ba(C_{11}H_7SO_6)_2$ (bei 120°). Flockiger Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Ba.C_{11}H_6SO_6$ (bei 120°). Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Disulfo-α-Oxynaphtoësäure $C_{11}H_8S_2O_9 + 4H_2O = CO_2H.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 + 4H_2O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. α-Oxynaphtoësäure in ein gekühltes Gemisch von (4 Thln.)

rauchender Schwefelsäure (mit 20% SO_3) und (3 Thln.) Vitriolöl (KÖNIG, *B.* 22, 788). — Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkalische Lösung fluorescirt stark blaugrün. — $K_2.C_{11}H_6S_2O_9$ (bei 120°). Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba_3.(C_{11}H_5S_2O_9)_2$ (bei 120°). Nadeln (aus Wasser).

2. ***4-Naphtolmethylsäure(1).*** **Methyläthersäure** $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3O.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $NH_2.COCl$ und α-Naphtolmethyläther (GATTERMANN, *A.* 244, 72).

Amid $C_{12}H_{11}NO_2 = CH_3O.C_{10}H_6.CO.NH_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234° (GATTERMANN). Fast unlöslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Anilid $C_{18}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_{10}H_6.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und α-Naphtolmethyläther, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 316). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°.

Aethyläthersäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $NH_2.COCl$ und α-Naphtoläthyläther (GATTERMANN, *A.* 244, 73). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. — $Na.C_{13}H_{11}O_3$. Grofse Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_{13}H_{13}O_2 = C_2H_5O.C_{10}H_6.CO.NH_2$. Glänzende Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 244° (GATTERMANN).

Aethoxyl-α-Thionaphtanilid $C_{14}H_{19}NSO = C_2H_5O.C_{10}H_6.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen einer Lösung von Aethyl-α-Naphtyläther und Phenylsenföl in CS_2 mit $AlCl_3$ (TUST, GATTERMANN, *B.* 25, 3530). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 199—200°.

3. ***5-Naphtolmethylsäure(2), 5-Oxy-2-Naphtoësäure.*** **7-Sulfo-3-Amino-5-Oxynaphtoësäure** $C_{11}H_9NSO_6 = SO_3H.C_{10}H_4(OH.NH_2).CO_2H$. *B.* Bei 1—2stündigem Erhitzen auf 200—240° von 1 Thl. 5,7-Disulfo-3-Amino-2-Naphtoësäure mit 2 Thln. NaOH (SCHMID, *B.* 26, 1121). — Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. ***8-Naphtolmethylsäure(1), Oxynaphtoësäure.*** *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_{11}H_6O_2$, beim Behandeln von 1,8-Aminonaphtoësäure mit salpetriger Säure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 278). Man kocht das ausgeschiedene Anhydrid mit schwacher Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl. — Feine Nädelchen (aus Aether). Schmelzpunkt: 169°. Leicht löslich in Wasser, zerfliefst in Alkohol und Aether. — $Ca(C_{11}H_7O_3)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_6O_2 = C_{10}H_6\langle{O \atop CO}\rangle$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol); dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 108° (EKSTRAND). Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Unlöslich in kalten Alkalien.

Chloroxynaphtoësäure $C_{11}H_7ClO_3 = OH.C_{10}H_5Cl.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Einleiten von Chlor in die, mit etwas Jod versetzte, Lösung des Anhydrides der 1,8-Oxynaphtoësäure in CS_2 (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 280). — Gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Aufblähen, bei 190—191°. — $Ca.C_{11}H_5ClO_3$. Graugrüner Niederschlag.

Anhydrid (Chlornaphtolakton) $C_{11}H_5ClO_2 = C_{10}H_5Cl\langle{O \atop CO}\rangle$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185° (EKSTRAND).

Bromoxynaphtoëanhydrid $C_{11}H_5BrO_2 = C_{10}H_5Br\langle{O \atop CO}\rangle$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids $C_{11}H_6O_2$ in CS_2 mit Brom und etwas Jod (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 281). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 192°. Schwer löslich in Alkohol.

Nitrooxynaphtoësäure $C_{11}H_7NO_5 = OH.C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. Das Anhydrid entsteht beim Erwärmen des Anhydrides der 1,8-Oxynaphtoësäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) und etwas rother, rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 281). — Rhombische Tafeln. Geht, beim Erhitzen, in das Anhydrid über. — $Ca.C_{11}H_5NO_5 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag, aus feinen gelbrothen Nadeln bestehend.

Anhydrid (Nitronaphtolakton) $C_{11}H_5NO_4 = C_{10}H_5(NO_2)\langle{O \atop CO}\rangle$. Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 242° (EKSTRAND). Sehr schwer löslich in Alkohol.

5. *α-(αα-)Oxynaphtoësäure.* *B.* Durch Schmelzen von α-Sulfo-α-Naphtoësäure mit Kali (BATTERSHALL, *A.* 168, 121; STUMPF, *A.* 188, 4). — Feine, lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 234—237°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigvioletten Niederschlag. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kalk, in CO_2 und α-Naphtol. — Die Salze der Erden scheinen sich an der Luft zu oxydiren.

6. *α-Oxy-β-Naphtoësäure.* *B.* Beim Schmelzen von Sulfo-β Naphtoësäure mit Kali (BATTERSHALL, *A.* 168, 25; STUMPF, *A.* 188, 11). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 210—211° (S.), Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigrothen Niederschlag, der beim Kochen fast schwarz wird. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und α-Naphtol.

7. *2-Oxynaphtoësäure(1).* *B.* Entsteht, neben Dinaphtol und β-Naphtol, bei vorsichtigem Schmelzen von 1 Thl. β-Naphtolaldehyd $OH.C_{10}H_6.CHO$ mit (6 Thln.) Kali (G. KAUFFMANN, *B.* 15, 806). Man übersättigt die Schmelze mit HCl und behandelt den Niederschlag mit Soda, wodurch nur Oxynaphtoësäure in Lösung geht. Beim Behandeln von trockenem β-Naphtolnatrium mit flüssiger Kohlensäure und Erhitzen des Produktes auf 130° (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2701; vgl. SCHÄFFER, *A.* 155, 292). — Feine, filzige Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 156—157°; bei langsamem Erhitzen beginnt schon bei 124—128° regelmäfsig CO_2 zu entweichen. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in absolutem Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, quantitativ in CO_2 und β-Naphtol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Behandeln mit absolutem Alkohol und Natrium entstehen 1-Phenäthylsäure-2-Propylsäure $C_{11}H_{12}O_4$, β-Naphtol und Tetrahydro-β-Naphtol (EINHORN, LUMSDEN, *A.* 286, 270).

Salze: SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2702. — $NH_4.\bar{A}$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. — Das Ba- und Pb-Salz sind Niederschläge. — $Ag.C_{11}H_7O_3$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{10}O_3 = C_{11}H_7O_3.CH_3$. Schmelzp.: 76° (SCHMITT, BURKARD). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{11}H_7O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 55° (SCHM., B.).

Methyläthersäure $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3O.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $NH_2.COCl$ und β-Naphtolmethyläther (GATTERMANN, *A.* 244, 75).

Amid $C_{12}H_{11}O_2 = CH_3O.C_{10}H_6.CO.NH_2$. Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 186° (GATTERMANN).

Anilid $C_{18}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_{10}H_6.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcarbonimid und β-Naphtolmethyläther, in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 317). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°.

Aethyläthersäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $NH_2.COCl$ und β-Naphtoläthyläther (GATTERMANN, *A.* 244, 75).

Amid $C_{13}H_{13}O_2 = C_2H_5O.C_{10}H_6.CO.NH_2$. Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161° (GATTERMANN).

β-Oxy-α-Naphtohydroxamsäure $C_{11}H_9NO_3 = OH.C_{10}H_6.CO.NH.OH$. *B.* Aus β-Carbonaphtolsäuremethylester mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge, wie α-Oxy-α Naphtohydroxamsäure (JEANRENAUD, *B.* 22, 1277). — Amorph. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 178°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

β-Oxy-α-Naphtoëphosphorsäure $C_{11}H_9PO_6 = CO_2H.C_{10}H_6.O.PO(OH)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus (1 Thl.) β-Oxynaphtoësäure und ($1^1/_2$ Thln.) PCl_5 (RABE, *B.* 22, 392). Man zersetzt das Chlorid durch Aussetzen auf Porzellan an feuchte Luft. — Nadelbüschel (aus Aceton + Benzol). Schmelzp.: 156°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Spaltet sich mit Wasser, namentlich beim Kochen, rasch in Phosphorsäure, β-Naphtol und CO_2. — $Ag_3.C_{11}H_6PO_6$.

Diäthylester $C_{15}H_{17}PO_6 = CO_2H.C_{10}H_6O.PO(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und absol. Alkohol (RABE). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. — $Ag.C_{15}H_{16}PO_6$. Prismen.

Chlorid $C_{11}H_6Cl_3PO_3 = COCl.C_{10}H_6O.POCl_2$. *B.* Siehe die Säure (RABE). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 38°.

8. ***2-Naphtolmethylsäure(3), 2-Oxynaphtoësäure(3).*** *B.* Beim Ueberleiten von CO_2 bei 280—290° über β-Naphtolnatrium (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2702). — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 216°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entsteht erst Carboxylphenylglyoxylsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CO_2H$ (SCHÖPFF, *B.* 26, 1123), dann Phtalsäure (J. SCHMID, *B.* 26, 1114). Diazobenzolchlorid erzeugt 1-Benzolazo-2,3-Oxynaphtoësäure. Liefert, mit Natriumamalgam, Dihydro- und Tetrahydro-β-Naphtoësäure. Mit 1 Mol. PCl_5 entsteht Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid, mit 3 Mol. PCl_5 entsteht Chlornaphtoësäurechlorid. Liefert, mit Vitriolöl, 8-Sulfo-2-Oxy-3 Naphtoësäure und 6-Sulfo-2-Oxy-3-Naphtoësäure. Beim Kochen mit Fuselöl und Natrium entsteht 1-Phenäthylsäure-2-Propylsäure $C_{11}H_{12}O_4$.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{11}H_7O_3.C_2H_5$. Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 85°. Siedep.: 290—291° (ROSENBERG, *B.* 25, 3635).

Resorcinester $C_{28}H_{18}O_6 = [C_{10}H_6(OH).CO_2]_2C_6H_4$. Nadeln. Schmelzp.: 232—233° (BAUMEISTER, *B.* 26, 81).

Amid $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6(OH).CO.NH_2$. Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 185° (ROSENBERG, *B.* 25, 3634). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilid $C_{17}H_{13}NO_2 = OH.C_{10}H_6.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus (10 Thln.) 2,3-Oxynaphtoësäure, (1 Mol.) Anilin und (3 Thln.) PCl_3 (SCHÖPFF, *B.* 25, 2744). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 243—244°. Fast unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, schwer löslich in Eisessig.

Methylanilid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{10}H_6(OH).CO.N(CH_3).C_6H_5$. Schmelzp.: 150° (ROSENBERG). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

Acetyl-2,3-Oxynaphtoësäure $C_{13}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Bei 1½stündigem Kochen von 2,3-Oxynaphtoësäure mit Essigsäureanhydrid (GRADENWITZ, *B.* 27, 2624) — Nadeln. Schmelzp.: 176—177°.

Methylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{13}H_9O_4.CH_3$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 101° (GRADENWITZ, *B.* 27, 2624).

2,3-Oxynaphtoëphosphorsäure $C_{11}H_9PO_6 = CO_2H.C_{10}H_6O.PO(OH)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht bei einstündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) 2,3-Oxynaphtoësäure mit 1¼—1⅓ Mol. PCl_5 (HOSAEUS, *B.* 26, 667). — Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aceton, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Das **Chlorid** schmilzt bei 63° (H.) und ist sehr unbeständig.

Chlor-2-Oxynaphtoësäure $C_{11}H_7ClO_3 = C_{10}H_5Cl(OH).CO_2H$. *B.* Aus Amino-2-Oxy-3-Naphtoësäure (ROBERTSON, *J. pr.* [2] 48, 535). — Schmelzp.: 230°.

Dieselbe Säure(?) entsteht beim Einleiten von Chlor in 2,3-Oxynaphtoësäure, gelöst in Eisessig (GRADENWITZ, *B.* 27, 2622). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 231—233° unter Zersetzung.

α-Brom-2-Oxynaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_3 = OH.C_{10}H_5Br.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Oxynaphtoësäure, gelöst in Eisessig, mit Brom (+ Eisessig) (GRADENWITZ, *B.* 27, 2622). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). Schmilzt bei 233 bis 235° unter Zersetzung. $KMnO_4$ erzeugt Phtalsäure.

1-Nitroso-2-Oxynaphtoësäure $C_{11}H_7NO_4 = NO.C_{10}H_5(OH).CO_2H$. *B.* Man trägt die mit 1 Mol. $NaNO_2$ versetzte alkalische Lösung von 2,3-Oxynaphtoësäure in verd. HCl ein (KOSTANECKI, *B.* 26, 2898). — Rothe Tafeln (aus Alkohol). Scsmilzt bei 185°, unter Zersetzung. Beim Kochen mit $NH_3O.HCl$ entsteht o-Naphtalindioximanhydrid (s. S. 1692).

Nitrooxynaphtoësäure $C_{11}H_7NO_5 = OH.C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. Goldgelbe Prismen. Schmilzt bei 233—238°, unter Zersetzung, (ROBERTSON, *J. pr.* [2] 48, 534). — NH_4.A. — Na.A. — K.A.

Methylester $C_{12}H_9NO_5 = C_{11}H_6NO_5.CH_3$. *B.* Aus (1 Mol.) 2,3-Oxynaphtoësäuremethylester, gelöst in Eisessig, mit (1 Mol.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,38) und wenig Eisessig (GRADENWITZ, *B.* 27, 2623). — Glänzende, gelbe Blättchen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 189°. $KMnO_4$ erzeugt Phtalsäure.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_5 = C_{11}H_6NO_5.C_2H_5$. Grünliche Nadeln. Schmelzp.: 160° (R.).

Dinitroxyonaphtoësäure $C_{11}H_6N_2O_7 = OH.C_{10}H_4(NO_2)_2.CO_2H$. Glänzende Nadeln. Schmilzt bei 252°, unter Zersetzung, (R.).

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_7 = C_{11}H_5N_2O_7.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 198° (R.). Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig.

Aminooxynaphtoësäure $C_{11}H_9NO_3 = NH_2.C_{10}H_5(OH).CO_2H$. Glänzende Nadeln (ROBERTSON).

Methylester $C_{12}H_{11}NO_3 = OH.C_{10}H_5(NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Nitrooxynaphtoësäuremethylester mit Sn + Salzsäure (GRADENWITZ, *B.* 27, 2623). — Gelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 106°. Liefert, mit CrO_3, β-Naphtochinoncarbonsäuremethylester. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entsteht β-Naphtohydrochinoncarbonsäuremethylester.

o-Naphtalindioximanhydrid $C_{11}H_6N_2O_3 = CO_2H.C_{10}H_5\langle{N \atop N}\rangle O$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1 Thl. 1-Nitroso-2,3-Oxynaphtoësäure in 20 Thln. Alkohol mit $1^1/_2$ Thln. $NH_3O.HCl$ und einigen Tropfen HCl (KOSTANECKI, *B.* 26, 2899). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 294°. Sublimirt unzersetzt. Beim Kochen mit überschüssigem Kali entsteht Naphtalindioxim $C_{10}H_6N_2O$.

Sulfooxynaphtoësäure $C_{11}H_8SO_6 = CO_2H.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. a. 8-Sulfo-2-Oxy-3-Naphtoësäure $C_{11}H_8SO_6 + 4H_2O$. *B.* Entsteht, neben 6-Sulfo-2-Oxynaphtoësäure, beim Behandeln von 2-Oxynaphtoësäure(3) mit 2—4 Thln. Vitriolöl oder schwach rauchender Schwefelsäure (SCHMID, *B.* 26, 1115; HIRSCH, *B.* 26, 1177; vgl. HOSAEUS, *B.* 26, 671). Je höher dabei die Temperatur ist, um so mehr bildet sich von der 6-Sulfonsäure. — Nadeln (aus Wasser). Die Salze sind schwerer löslich als jene der isomeren 6-Sulfonsäure. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, 3-Sulfophtalsäure. — $Ba.C_{11}H_6SO_6 + 5H_2O$. Nadeln (H.).

b. 6-Sulfo-2-Oxynaphtoësäure(3). *B.* Siehe 8-Sulfo-2-Oxy-3-Naphtoësäure (SCHMID, *B.* 26, 1115; HIRSCH, *B.* 26, 1177). — Die neutralen Salze sind leicht löslich. $KMnO_4$ oxydirt zu 4-Sulfophtalsäure. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 280° entstehen 6-Sulfo-2-Amino-3-Naphtoësäure und 2-Naphtylamin-6-Sulfonsäure.

6,8-Disulfo-2-Oxynaphtoësäure(3) $C_{11}H_8S_2O_9 = (SO_3H)_2.C_{10}H_4(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen auf 100—140° von 2-Oxy-3-Naphtoësäure oder 6-Sulfo-2-Oxy-3-Naphtoësäure oder 8-Sulfo-2-Oxy-3-Naphtoësäure mit 2—4 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 24%) (SCHMID, *B.* 26, 1118).

9. ***β-($\alpha\beta$-)Oxynaphtoësäure.*** *B.* Beim Schmelzen von β-Sulfo-α-Naphtoësäure mit Kali (STUMPF, *A.* 188, 6). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser); Drusen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 245—247°. Leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber beim Erwärmen entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und β-Naphtol.

10. ***γ-($\alpha\beta$)Oxynaphtoësäure.*** *B.* Beim Schmelzen von γ-Sulfo-α-Naphtoësäure mit Kali (STUMPF, *A.* 188, 8). — Kleine, verästelte Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen chokoladefarbigen Niederschlag. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und β-Naphtol.

2. Säuren $C_{12}H_{10}O_3$.

1. ***α-Naphtenäthylolsäure, α-Naphtylglykolsäure*** $C_{10}H_7.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Naphtoylameisensäure $C_{12}H_8O_3$ mit Natriumamalgam (BÖSSNECK, *B.* 16, 640). Das Nitril entsteht bei langsamem Versetzen eines gekühlten Breies von (3 g) α-Naphtoëaldehyd mit (12 g) KCN und wenig Wasser, mit (25 g) konc. Salzsäure (BRANDIS, *B.* 22, 2152). Aus rohem $1^2,1^2$-Dibrommethyl-α-Naphtylketon $C_{10}H_7.CO.CHBr_2$ und verd. Kalilauge (SCHWEITZER, *B.* 24, 549). — Blättchen (BÖSSNECK); Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 80—81° (BRANDIS), 91—93° (SCHWEITZER).

2. ***β-Naphtenäthylolsäure, β-Naphtylglykolsäure*** $C_{10}H_7.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei 8—14tägigem Stehen von Dibrommethyl-β-Naphtylketon $C_{10}H_7.CO.CHBr_2$ mit Kalilauge (von 10%) (SCHWEITZER, *B.* 24, 547). — Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in Eisessig, schwerer in heifsem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn.

Der **Methylester** schmilzt bei 75° (SCHW.).

Aethylester $C_{14}H_{14}O_3 = C_{12}H_9O_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87° (SCHWEITZER).

Amid $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7.CH(OH).CO.NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 227 bis 228° (SCHWEITZER).

Acetyl-β-Naphtylglykolsäure $C_{13}H_{12}O_4 = C_{10}H_7.CH(O.C_2H_3O).CO_2H$. Schmelzp.: 150° (SCHWEITZER).

3. ***Phenurinsäure*** $CO\langle{}^{CH:C.C_6H_5}_{CH_2.CH.CO_2H}$. *B.* Bei der Destillation von Phenythronsäure (FITTIG, SCHLÖSSER, *A.* 250, 220). $C_{13}H_{10}O_5 = C_{12}H_{10}O_3 + CO_2$. Man versetzt das Destillat mit Wasser und überschüssiger Soda, schüttelt mit Aether aus und zerlegt die Sodalösung durch Salzsäure. Der Aethylester entsteht, neben anderen Körpern, aus Natriumbenzoylessigsäureester und Chloraceton (COLEFAX, *Soc.* 59, 193). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Ligroïn und Benzol. Zerfällt, in höherer Temperatur, theilweise in CO_2 und Phenylketopenten $C_{11}H_{10}O$. — $Ca(C_{12}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kurze Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{12}H_9O_3.CH_3$. Mikroskopische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79° (SCHWEITZER, *B.* 24, 549).

4. ***Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure*** $CO\langle{}^{CH:C(C_6H_5)}_{CH.C(CO_2H)}\rangle CH_2$. *B.* Beim Kochen von Acetophenonacetylessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (PAAL, *B.* 16, 2869; 17, 916). $C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5 + KHO = C_{12}H_9O_3.K + C_2H_5.OH + H_2O$. — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Krystallisirt (aus verd. Alkohol) zuweilen in wasserhaltigen, feinen Nadeln, die an der Luft verwittern und bei 115—120° schmelzen. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure, schwer in CS_2. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Benzoësäure, CO_2 und Essigsäure oxydirt. Mit HJ entsteht ein bei 220° siedender Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$. Nimmt direkt Brom auf. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin. Wandelt sich, beim Kochen mit HCl, in die isomere Methylphenylfurancarbonsäure um.

Oxim $C_{12}H_{12}N_2O_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure in (1½ Mol.) Soda mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (PAAL, *B.* 17, 2761). Man lässt 4—5 Tage in der Kälte stehen, fällt dann mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünnter HCl um. — Glänzende Blätter. Wird bei 150° dunkel und schmilzt, unter starker Gasentwickelung, bei 172°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Alkalien und Säuren.

3. Säuren $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH\langle{}^{CH(CO_2H).CO}_{CH_2.C(CH_3):CH}$ oder $C_6H_5.CH\langle{}^{CH(CO_2H).C(CH_3):CH}_{CH_2.CO}$.

B. Der Aethylester entsteht aus Benzylidenaceton und Essigester (VORLÄNDER, *B.* 27, 2058).

Aethylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{13}O_3.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (V.).

Säure $C_{14}H_{14}N_2O_3$. **Cinnamuramidocrotonsäureäthylester** $C_{16}H_{18}N_2O_3 = CO\langle{}^{NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5}_{NH \quad CH.CH:CH.C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen eines Gemenges aus Acetessigsäureester, Zimmtaldehyd, Harnstoff und absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 385). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 243—244°.

H. Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Säuren $C_{12}H_8O_3$.

1. ***α-Naphtenäthylonsäure, α-Naphtylglyoxylsäure, Naphtoylameisensäure*** $C_{10}H_7.CO.CO_2H$. *D.* Durch einstündiges Kochen des Amids (s. S. 1694) mit verd. Salzsäure am Kühler (BÖSSNECK, *B.* 15, 3066; 16, 640). Beim Behandeln einer verdünnten, wässerigen Lösung von Methyl-α-Naphtylketon, in der Kälte, mit $KMnO_4$ (CLAUS, FEIST, *B.* 19, 3180). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 113,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn. Schüttelt man die Lösung der Säure in thiophenhaltigem Benzol mit Vitriolöl, so färbt sich die Masse braunroth, später braun; fügt man alsdann Wasser hinzu, so färbt sich die Benzolschicht carmoisinroth. Wird von Natriumamalgam zu α-Naphtylglykolsäure $C_{12}H_{10}O_3$ und von HJ zu α-Naphtylessigsäure $C_{12}H_{10}O_2$ reducirt. Wird durch $KMnO_4$ zu α-Naphtoësäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krusten. Leicht löslich in kaltem Wasser und ebenso leicht auch in heifsem (CL., F.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz (CL., F.). — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Amid $C_{12}H_9NO_2 = C_{10}H_7.CO.CO.NH_2$. *B.* Man lässt α-Naphtoylcyanid 1—2 Tage lang mit dem mehrfachen Volumen salzsäurehaltigen Eisessigs stehen (B.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°.

Nitril $C_{10}H_7.CO.CN$. Siehe α-Naphtoylcyanid S. 1445.

Aminonaphtylglyoxylsäure $NH_2.C_{10}H_6.CO.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{12}H_7NO_2$ siehe α- und β-Naphtisatin S. 623 und 624.

Naphtylindigo $C_{24}H_{14}N_2O_2$.

a. α-Naphtylderivat $C_{10}H_6<^{NH}_{CO}>C:C<^{NH}_{CO}>C_{10}H_6$. *B.* Man verreibt 50 Thle. entwässertes Natriumacetat mit etwas Eisessig, fügt 16 Thle. Chloressigsäure und 24 Thle. α-Naphtylamin hinzu und erhitzt allmählich auf 180°, dann giebt man, unter Rühren 50 Thle. gestoſsenes KOH hinzu und erhitzt auf ca. 290°. Sobald eine Probe, beim Schütteln mit warmem Wasser, einen grünen Niederschlag giebt, kühlt man rasch ab. Die erkaltete Schmelze behandelt man, unter Durchleiten von Luft, mit viel heiſsem Wasser, filtrirt und behandelt den Filterrückstand erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Aether (Wichelhaus, *B.* 26, 2547). Zur völligen Reinigung reducirt man den Naphtylindigo mit Eisenvitriol + Kalilauge, oxydirt dann wieder und krystallisirt zuletzt aus Anilin um. — Schwarzviolette Nadeln (aus Anilin). Sublimirt in kupferglänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich.

b. β-Naphtylderivat $C_{10}H_6<^{CO}_{NH}>C:C<^{CO}_{NH}>C_{10}H_6$. *B.* Wie bei dem α-Derivat (Wichelhaus, *B.* 26, 2547). — Bläuliche Krystalle (aus Anilin). Sublimirt in kupferglänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich.

2. ***1, 8-Methylalnaphtenmethylsäure, Naphtalaldehydsäure, Oxynaphtalid*** $C_{10}H_6(CO_2H)(COH) = C_{10}H_6<^{CH.OH}_{CO.O}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen bis auf 180° von 10 g Acenaphtenchinon $C_{10}H_6<^{CO}_{CO}$ mit 60 ccm Kalilauge (von 33%) (Graebe, Gfeller, *A.* 276, 13). Zur Reinigung löst man die ausgefällte Säure in Soda. — Blättchen (aus Alkohol von 45%). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 167—168°, unter Zersetzung. Etwas löslich in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Chamäleonlösung zu Naphtalsäure oxydirt. — $Ca(C_{12}H_7O_3)_2$.

Acetylderivat $C_{14}H_{10}O_4 = C_{10}H_6<^{CH.OC_2H_3O}_{CO}>O$. *B.* Aus 1 Thl. Naphtalaldehydsäure und 2 Thln. Essigsäureanhydrid bei 180° (Graebe, Gfeller). — Schmelzp.: 140°.

Oxim $C_{12}H_{10}N_2O_3$. Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 257° (Gr., G., *A.* 276, 16). Schwer löslich.

Diphenylhydrazon $C_{24}H_{20}N_{40} = C_{10}H_6<^{CH:N_2H.C_6H_5}_{CH:N_2H.C_6H_5}>O$. Schmelzp.: 213° (Graebe, Gfeller).

2. Säuren $C_{13}H_{10}O_3$.

1. ***2-Naphtolpropenylsäure(1), β-Naphtocumarsäure*** $OH.C_{10}H_6.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 2 Thln. Naphtocumarin (s. u.) mit 5 Thln. KHO und 5 Thln. Wasser auf 170° (Kauffmann, *B.* 16, 686). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid (Naphtocumarin) $C_{13}H_8O_2 = C_{10}H_6<^{O}_{C_2H_2}>CO$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen von 2 Thln. β-Naphtoëaldehyd mit 2 Thln. Natriumacetat und 9—10 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° (Kauffmann). $OH.C_{10}H_6.CHO + (C_2H_3O)_2O = C_{13}H_8O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$. Man übergieſst das Produkt mit Wasser und krystallisirt das Unge-

löste aus verdünnter Essigsäure um. — Feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 118°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Essigsäure. Die wässerige Lösung fluorescirt bläulich. Löst sich in kochender Kalilauge, wird aber aus der Lösung, durch Säuren, unverändert gefällt. Erst beim Erhitzen mit Kali auf 170° erfolgt Umwandlung in Naphtocumarsäure.

2. ***Isonaphtocumarsäure*** $OH.C_{10}H_6.CH:CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von β-Naphtol mit Aepfelsäure und Vitriolöl (PECHMANN, WELSCH, *B.* 17, 1651).

Anhydrid $C_{13}H_8O_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141° (P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure. Verhält sich gegen Alkalien wie Cumarin.

3. ***Biphenylol(2)-Methylsäure(1), 2-Phenylsalicylsäure*** (OH = 6)

CO₂H OH
(Ring-Schema: 9, 10, 1, 2 / 8, 3 / 7, 6, 5, 4)

B. Beim Eintragen des Kaliumsalzes des Oxydiphenylenketons (Schmelzp.: 115°) in geschmolzenes KOH (STAEDEL, *B.* 28, 112). — Nadeln und Säulchen (aus Wasser). Schmelzp.: 159°. Wenig flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. Liefert, mit Vitriolöl, Oxydiphenylenketon.

4. ***Biphenylol(5)-Methylsäure(1)*** $OH.\overset{C_6H_5}{C_6}H_3.CO_2H + H_2O$. *B.* Entsteht, neben wenig Biphenylol(10)-Methylsäure(1), bei ½stündigem Erhitzen auf 270° von 1 Thl. 4-Fluorenolon mit 4 Thln. KOH (und einigen Tropfen Wasser) (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* 284, 316). Man übersättigt die Schmelze mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Aus der Aetherlösung wird, durch Soda, nur die 5-Biphenylolmethylsäure gelöst. — Die entwässerte Säure schmilzt bei 154° (kor.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Fluorenolon. — $Ca.\bar{A}_2$. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Methylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_{13}H_9O_3.CH_3$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 84—85° (GRAEBE, SCHESTAKOW).

Aethylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O_3.C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (GR., SCH.).

Amid $C_{13}H_{11}NO_2 = C_6H_5.C_6H_3(OH).CO.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 262 bis 263° (GRAEBE, SCHESTAKOW). Sehr wenig löslich in Aether und Benzol.

5. ***Biphenylol(8)-Methylsäure(1)*** $OH.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Phenyläthersalicylsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. o-Diazobenzoësäuresulfat mit 2,5 Thln. Phenol auf 100° (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* 284, 323). Man trennt beide Säuren durch heifses Wasser, worin Phenyläthersalicylsäure sehr wenig löslich, und dann durch Benzol, worin diese Säure sehr leicht löslich ist. — Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in Benzol. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat entsteht p-Biphenylol.

6. ***Biphenylol(10)-Methylsäure(1)*** $OH.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Biphenylol(5)-Methylsäure(1), beim Schmelzen von 4-Aminofluorenon mit Kali (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* 284, 316). Das Anhydrid entsteht bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salicylsäureester oder auf Mononatriumsalicylat (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 294). Das Anhydrid entsteht, neben Phenyläthersalicylsäure, Biphenylol(8)-Methylsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. o-Diazobenzoësäuresulfat mit 2,5 Thln. Phenol auf 100° (GRIESS, *B.* 21, 981; GRAEBE, SCHESTAKOW). Man verjagt das überschüssige Phenol durch Wasserdampf und schüttelt den Rückstand mit Sodalösung (von 10%), wobei das Anhydrid der Biphenylol(10)-Methylsäure(1) ungelöst bleibt. — Die freie Säure geht, selbst bei 0°, sofort in das Anhydrid über. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (GR., SCH.).

Anhydrid (**Biphenylmethylolid**) $C_{13}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.O \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. Nadeln (aus Alkohol) (RICHTER). Schmelzp.: 92,5° (kor.) (GRAEBE, SCHESTAKOW). Destillirt nicht ganz unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam oder HJ nicht verändert. Beim Glühen des Kalksalzes mit Kalkhydrat entsteht o-Biphenylol.

Brombiphenylmethylolid $C_{13}H_7BrO_2$. *B.* Aus Biphenylmethylolid und Bromwasser (RICHTER, *J. pr.* [2] 38, 302). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°.

Nitrobiphenylmethylolid $C_{13}H_7NO_4 = C_{13}H_7(NO_2)O_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Biphenylmethylolid mit rauch. HNO_3 (RICHTER). — Nadeln. Schmelzp.: 224°.

Dinitrobiphenylmethylolid $C_{13}H_6N_2O_6 = C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. *B.* Bei ½stündigem Erwärmen von Biphenylmethylolid mit rauch. HNO_3 (RICHTER). — Krystallpulver. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Benzol.

Biphenylmethyloliddisulfonsäure $C_{13}H_8S_2O_8 = C_{13}H_6O_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Biphenylmethylolid mit Vitriolöl auf 100° (RICHTER). — Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_{13}H_6S_2O_8 + H_2O$. Nadeln.

3. Säuren $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***Diphenylmethanolmethylsäure(1), Benzilsäure, Diphenylglykolsäure*** $(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ (LIEBIG, *A.* 25, 25; ZININ, *A.* 31, 329) oder Bibenzoyl $C_{14}H_{10}O_3$ (KLINGER, *B.* 19, 1863) mit alkoholischer Kalilauge. Durch Kochen von Diphenylbromessigsäure $(C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$ mit Barytwasser (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 131). — *D.* Man trägt 1 Thl. Benzil in 5 Thle., mit wenig Wasser vermischtes, schmelzendes Kali ein (E. FISCHER, *B.* 14, 326), löst die Schmelze in Wasser und fällt mit HCl. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. Ist ihr viel Benzoësäure beigemengt, so behandelt man sie mit einer ungenügenden Menge Sodalösung, welche vorzugsweise die Benzilsäure löst (JENA, *A.* 155, 79). Man kocht fünf Stunden lang 15 g Benzoïn mit 20 g KOH und 250—300 ccm Wasser, säuert dann an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung versetzt man mit Kalihydrat, wobei sich benzilsaures Kalium abscheidet, das man absaugt und mit Kalilauge wäscht (KLINGER, *B.* 19, 1868). — Kleine, monokline Nadeln. Schmelzp.: 150° (JENA); in höherer Temperatur nimmt die geschmolzene Masse eine tiefrothe Farbe an. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 422. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe (charakteristisch). Schmeckt bitter. Zerfällt, bei 180°, wesentlich in Benzophenon, CO und H_2O (KLINGER, STANDKE, *B.* 22, 1213). Mit Alkoholen und HCl entstehen die Ester der Diphenylchloressigsäure. Phosphorsäureanhydrid erzeugt Benzilid $C_{28}H_{20}O_4$ (S. 1697). PCl_5 erzeugt Benzilsäurechlorid und Diphenylchloressigsäurechlorid, die bei der Destillation in Benzophenon und Benzophenonchlorid zerfallen (KL., ST.). Mit Vitriolöl entstehen hauptsächlich Benzilsäurebenzhydrolester, CO und ein bei 256—257° schmelzender Körper $C_{21}H_{13}O_2$ (KL., ST.). Benzilsäure wird von Chromsäure zu CO_2 und Benzophenon oxydirt; beim Glühen mit Natronkalk liefert sie CO_2 und Benzhydrol. Von HJ wird sie zu Diphenylessigsäure reducirt. — $K.C_{14}H_{11}O_3$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (ZININ). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krusten, leicht löslich in Wasser (JENA). Schmilzt unter heifsem Wasser; krystallisirt (aus Alkohol) in wasserfreien Nadeln (SYMONS, ZINCKE). — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag; schmilzt beim Erhitzen zur rothen Flüssigkeit (ZININ). — $Ag.\bar{A}$. Unbeständiger Niederschlag; entwickelt, bei längerem Kochen mit Wasser, Benzophenon.

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.CH_3$. Monokline (JENSSEN, *B.* 22, 1212) Krystalle. Schmelzp.: 74—75° (KLINGER, STANDKE, *B.* 22, 1212).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.C_2H_5$. Prismen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 34° (KLINGER, STANDKE).

Benzylester $C_{21}H_{18}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.CH_2.C_6H_5$. Monokline (JENSSEN, *B.* 22, 1212) Krystalle. Schmelzp.: 75—76° (KLINGER, STANDKE).

Acetylderivat $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_{13}O_3.C_2H_3O$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98° (KLINGER, STANDKE, *B.* 22, 1212). Geht, beim Erhitzen auf 100—110°, in Benzilsäure über.

m-Dichlorbenzilsäure $C_{14}H_{10}Cl_2O_3 = (C_6H_4Cl)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 3,4 g m-Dichlorbenzil mit 2,5 g KOH und 50 g H_2O (KLIMONT, *Dissert.*). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Aethylbenzilsäure $C_{14}H_{11}(C_2H_5)O_3$. *B.* Entsteht, neben Aethylbenzoïn und Hydrobenzoïn, beim Erhitzen von 4 Thln. Benzoïn mit der Lösung von 1 Thl. Natrium in 15 Thln. Alkokol (von 92 %) auf 150°. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei Aethylbenzoïn und Hydrobenzoïn zurückbleiben, und die wässerige Lösung mit HCl gefällt (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 96). — Hellgelbe, terpentinähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich nicht in kalter Sodalösung oder Ammoniak; löst sich leicht in alkoholischer Kalilauge, fast gar nicht in wässeriger. Destillirt unzersetzt (?).

Anhydrid (**Dibenzilsäure**) $C_{28}H_{22}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzilsäure auf 130° (JENA, *B.* 2, 385). — Nadeln. Schmelzp.: 196°. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, in Benzilsäure um.

Benzilid $C_{28}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C\langle{}^{CO.O}_{O.CO}\rangle C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzilsäure und P_2O_5 (KLINGER, STANDKE, *B.* 22, 1213). — Nadeln (aus Alkohol). Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in tetragonalen (JENSSEN, *B.* 22, 1214) Prismen. Schmelzp.: 196°. Alkoholisches Kali erzeugt sofort Benzilsäure.

Benzilsäurebenzhydroläther $C_{27}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle C(C_6H_5)_2$. B. Aus Benzilsäure und kaltem Vitriolöl (KLINGER, STANDKE, *B.* 22, 1214). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 100°. Sehr beständig. Liefert, beim Erhitzen mit CuO, Benzophenon und, beim Erhitzen mit Natronkalk, Tetraphenyläthan.

Acetylbenzilsäure $(C_6H_5)_2.C(C_2H_3O_2).CO_2H$. **Methylester** $C_{17}H_{16}O_4 = C_{16}H_{13}O_4.CH_3$. *B.* Aus Benzilsäuremethylester und Acetylchlorid (BICKEL, *B.* 22, 1539). — Schmelzpunkt: 122°.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{16}H_{13}O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 65° (BICKEL).

Benzilsäureamid $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2C(OH).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und festem Ammoniumcarbonat (KLINGER, STANDKE). — Tafeln oder Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 154—155°.

Tetramethyldiaminodiphenylglykolsäure $C_{18}H_{22}N_2O_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.C(OH).(CO_2H).C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigsäure mit wenig HCl (+ $ZnCl_2$) (ALBRECHT, *B.* 27, 3298). Das Amid entsteht bei kurzem Erwärmen auf 100° von Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigsäureamid mit (½ Thl.) konc. HCl (+ wenig $ZnCl_2$) (ALBRECHT, *B.* 27, 3297). Man verseift es durch 10stündiges Kochen mit (20 Thln.) alkoholischer Kalilauge (von 25 %). — $K.C_{18}H_{21}N_2O_3$. Nadeln (aus Alkohol + Aether). Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{18}H_{23}N_3O_2 = C_{18}H_{21}N_2O_2.NH_2$. *B.* Siehe die Säure (ALBRECHT). — Schmelzpunkt: 140—142°. Krystallisirt, aus Alkohol, in alkoholhaltigen Nadeln, die bei 162 bis 163° schmelzen.

2. ***Diphenylmethanolmethylsäure(2), o-Benzhydrylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Existirt nicht im freien Zustande. Das Anhydrid (Phenylphtalid) der Säure entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylbenzoësäure mit Zink und Salzsäure (ROTERING, *J.* 1875, 596). Benzhydroldicarbonsäure zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Phenylphtalid (GRAEBE, JUILLARD, *B.* 21, 2005). $CO_2H.C_6H_4.C(OH,C_6H_5).CO_2H = CO_2 + C_{14}H_{10}O_2 + H_2O$. — Salze der o-Benzhydrylbenzoësäure lassen sich nur durch Behandeln des Anhydrids mit Alkalien oder Erden, in Gegenwart von Alkohol, darstellen. Von Wasser werden sie zersetzt. — $K.C_{14}H_{11}O_3$. Amorph, glasartig. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph, glasartig; löst sich in Alkohol.

Das **Anhydrid** (**Phenylphtalid**) $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{C_6H_4}\rangle CO$ ist ein in Wasser unlösliches Pulver, das sich schwer in kaltem, leicht in heifsem absoluten Alkohol und in Aether löst und daraus in Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 115°. Wird von Oxydationsmitteln in o-Benzoylbenzoësäure übergeführt. Unlöslich in NH_3; wird von Kali, erst nach längerem Erwärmen, gelöst unter Bildung von o-benzhydrylbenzoësaurem Salz. Aus der kalischen Lösung fällen Säuren wieder das Anhydrid. Beim Erhitzen des Anhydrids mit PCl_5 auf 130—140° entstehen Anthrachinon und gechlorte Anthracene.

3. ***Diphenylmethanolmethylsäure(3), m-Benzhydrylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Benzoylbenzoësäure mit Natriumamalgam (SENFF, *A.* 220, 242). — Feine, atlasglänzende Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Chromsäuregemisch in m-Benzoylbenzoësäure umgewandelt. Wird von Natriumamalgam langsam, von HJ leichter zu m-Benzylbenzoësäure oxydirt.

Salze: SENFF, *A.* 220, 242. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nädelchen. Schmilzt bei 90° im Krystallwasser. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in feinen, kurzen Nadeln.

4. ***Diphenylmethanolmethylsäure(4), p-Benzhydrylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Benzoylbenzoësäure mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ZINCKE, *A.* 161, 102). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.:

164—165°. Nicht unzersetzlich flüchtig. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Toluol. Löst sich mit gelbrother Farbe in Vitriolöl. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoylbenzoësäure oxydirt; HJ oder Natriumamalgam reduciren zu Benzylbenzoësäure.

Salze: ROTERING, *J.* 1875, 598. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen. — $Na.\bar{A}$. Blättchen. — $K.\bar{A}$. Sehr lange, feine Nadeln. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln (Z.). — $Ba.\bar{A}_2$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser (Z.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (Z.).

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.CH_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 109—110°. (ROTERING).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.C_2H_5$. Syrup (ROTERING).

5. ***Phenylmethanphenylol(4)-Methylsäure(3), Benzyloxybenzoësäure*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzylphenol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ mit Natrium und CO_2 (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1873, 440). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln.

6. ***Phenylmethanphenylol(4)-Methylsäure(2¹), p-Phenol-o-Toluylsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 12stündigem Digeriren von 1 Thl. Anisolphtaloylsäure $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit 10 Thln. Ammoniak, 10 Thln. Wasser und 3—4 Thln. Zinkstaub (NOURRISSON, *Bl.* 46, 206). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinische Masse. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol.

7. ***Phenylmethanphenylol(2)-Methylsäure(1), o(?)-Oxydiphenylessigsäure*** $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Natron (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* 28, 990). — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 85—87°. — $Ag.C_{14}H_{11}O_3$. Niederschlag.

Anhydrid, o(?)-Oxydiphenylessigsäurelakton $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH.C_6H_4$ / $CO.O$ (ringförmig). *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus (5 Thln.) Mandelsäure, (7 Thln.) Phenol und (20 Thln.) H_2SO_4 (von 73 %) (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* 28, 989). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 113—114°. Siedet bei 337° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und heifsem Alkohol.

8. ***β-Naphtolmethopropenylsäure, β-Naphtolangelikasäure*** $OH.C_{10}H_6.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht durch Behandeln eines Gemenges von β-Naphtol und Acetessigsäureäthylester mit Vitriolöl (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2190).

Anhydrid $C_{14}H_{10}O_2$. Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 161 bis 162° (P., C.). Kaum löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt smaragdgrün.

4. Säuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. ***Säure*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.C(OH).CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Man leitet 8—9 Stunden lang Luft durch ein 60 bis 70° warmes Gemenge von Dibenzylketon und Kalilauge (von 1 %) (BOGDANOWSKY, *B.* 25, 1276). Man säuert die vorher mit Aether geschüttelte alkalische Lösung an, schüttelt mit Aether aus und trennt die in der Aetherschicht enthaltene Säure $C_{15}H_{14}O_3$, von gleichzeitig entstandener Benzoësäure, durch Destillation im Dampfstrom. — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2. ***Diphenyläthanol(2)-Methylsäure(1)*** $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).CO_2H$. **Amid** $C_{21}H_{20}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5)(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Man erhitzt Anilbenzoïn $C_6H_5.CH(OH).C(:N.C_6H_5).C_6H_5$ einen Tag lang mit absol. HCN, im Rohr, auf 40—60°, verdunstet die HCN und lässt das zurückbleibende ölige Nitril einen Tag lang mit Vitriolöl stehen (STRAUSS, *B.* 25, 2069). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 166°.

3. ***Diphenyläthanol(1)-Methylsäure(1²), α-o-Toluylenhydratcarbonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1020). Man übersättigt die

Lösung, in der Kälte, mit HCl (GABRIEL, *B.* 18, 3480). — Kleine, sechsseitige Plättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94—96°. Geht bei 100° in das Anhydrid über.

Anhydrid (*α*-**Benzylphtalid**) $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.\overset{O\,.\,CO}{CH}.C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen auf 180° von *α*-Oxydibenzyl-(*α*-o)-Dicarbonsäure $C_6H_5.CH_2.C(OH,CO_2H).C_6H_4.CO_2H$ (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2505). Beim Erhitzen von *α*-oxydibenzyl(*α*-o)-dicarbonsaurem Kali auf 212° (G., P.). — Lange, glasglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60—61°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und Aether. Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in heifsen. Aus der alkalischen Lösung wird, durch Säuren, das unveränderte Anhydrid gefällt. Beim Erhitzen mit Kali auf 220° entsteht Stilbencarbonsäure.

4. ***Diphenyläthanol(1)-Methylsäure(2²), β-o-Toluylenhydratcarbonsäure***

C_6H_5(1¹–1⁶)—CH(OH).CH₂—C_6H_4(2¹–2⁶; CO_2H in 2²) (Kettenatome 1, 2). *B.* Beim Behandeln von *β*-o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* 18, 2447). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Wasserabspaltung, bei 125—127° (G.), 130° (MILLER, ROHDE, *B.* 25, 2101). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in $CHCl_3$. Geht, schon in der Kälte, theilweise in das Anhydrid über; diese Umwandlung geschieht völlig beim Schmelzen. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{15}H_{12}O_2$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 89—90° (GABRIEL). Unlöslich in kalten Alkalien.

5. ***Phenylol(2²)-Aethanphenylmethylsäure(1), Phenylmelilotsäure*** $OH.(C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Phenylcumarin $C_{15}H_{10}O_2$ (S. 1707) in wässerigem Alkohol mit Natriumamalgam (SARDO, *G.* 13, 273). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 120°. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ag.C_{15}H_{13}O_3$. Wenig löslich in kaltem Wasser.

6. ***Phenylol(2⁴)-Aethanphenylmethylsäure(1), Hydrophenyl-p-Cumarsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in ein heifses Gemisch von p-Phenylcumarsäure und Wasser (BAKUNIN, *G.* 25 [1] 186). — Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 179 — 180°. Wenig löslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

7. ***Diphenylmethanäthylolsäure(1), β-Diphenylmilchsäure*** $(C_6H_5)_2.CH.CH(OH).CO_2H$. *B.* Der Aethyläther entsteht beim Zersetzen von *β*-Diphenyliminomilchsäureäthylätherhydrochlorid $(C_6H_5)_2.CH.CH(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl$ (s. S. 1700) durch Wasser (WEISE, *A.* 248, 43). — Feine Nadeln (aus Wasser). Erweicht gegen 150° und schmilzt bei 159°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht, bei 170°, in das Anhydrid $C_{30}H_{26}O_5$ über. Liefert, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150°, 1,1-Diphenyläthan $(C_6H_5)_2.CH.CH_3$ und bei 200° Bibenzyl $C_{14}H_{14}$. — $Pb.(C_{15}H_{13}O_3)_2$ (bei 120—130°). Amorpher Niederschlag. — Ag.Ā (bei 100°). Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{18}O_3 = C_{15}H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* S. die Säure (WEISE, *A.* 248, 43). — Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Acetylderivat $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2.CH.CH(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53° (WEISE, *A.* 248, 44). Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn. Wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt.

Anhydrid $C_{30}H_{26}O_5 = (C_6H_5)_2.CH.CH(CO_2H).O.CO.CH(OH).CH.(C_6H_5)_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 150° von *β*-Diphenylmilchsäure (WEISE, *A.* 248, 48). — Amorph. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Aether.

Nitril $C_{15}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.CH.CH(OH).CN$. *B.* Eine ätherische Lösung von Diphenylacetaldehyd wird mit (etwas über 1 Mol.) gepulvertem und angefeuchtetem KCN vermischt und dann (1 Mol.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) allmählich und unter Abkühlen hinzugefügt (WEISE, *A.* 248, 39). — Dickes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird durch koncentrirte Salzsäure sehr unvollkommen verseift.

β-**Diphenyliminomilchsäureäthyläther** $C_{17}H_{19}NO_2 = (C_6H_5)_2.CH.CH(OH).C(NH).OC_2H_5$. Das Hydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_2.HCl$ entsteht beim Sättigen einer Lösung des

Nitrils in absolutem Aether und (1 Mol.) absol. Alkohol mit trockenem Salzsäuregas (WEISE, *A.* 248, 41). — $C_{17}H_{19}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 135°; zersetzt sich, nach völligem Schmelzen. Unlöslich in Aether. Löst sich in Wasser, dabei in NH_4Cl und Diphenylmilchsäureester zerfallend.

8. ***Oxydiphenylpropionsäure*** $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH).CH_2.CO_2H$ oder $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_4.OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Phenylhydrocumarin $C_{15}H_{12}O_2$, wenn man zu einer Lösung von (10 g) Phenol und (10 g) Allozimmtsäure in (5 ccm) Eisessig, unter guter Kühlung, (100 ccm) Vitriolöl + (5 ccm) Eisessig hinzufügt (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 24, 2582). Nach 4 Tagen giefst man in Wasser und schüttelt die wässerige Lösung mit Aether aus. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung wird derselben Oxydiphenylpropionsäure entzogen. — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 151°. — $Ba(C_{15}H_{13}O_3)_2$ (bei 110°).

Anhydrid (Phenylhydrocumarin) $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2 \\ C_6H_4O \end{matrix} \rangle CO$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (5 g) Zimmtsäure mit (5 g) Phenol, (7 ccm) Eisessig und (7 ccm) Vitriolöl (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 24, 2582). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 82°. Siedep.: 237° bei 30 mm. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Soda.

Bromphenylhydrocumarin $C_{15}H_{11}BrO_2 = \begin{matrix} C_6H_4Br.CH.CH_2 \\ C_6H_4.O \end{matrix} \rangle CO$. *B.* Aus Phenyloxyhydrocumarin (aus Zimmtsäure und Resorcin) und Brom, gelöst in CS_2 (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 958). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°.

9. ***4-Methophenylol(2)-Methanphenylmethylsäure(1), Phenyl-p-Kresylessigsäure*** $CH_3.C_6H_3(OH).CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids (s. d.) mit Natron (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* 28, 991). — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid, Phenyl-p-Kresylessigsäurelakton $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.C_6H_3.CH_3 \\ CO.O \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Mandelsäure mit p-Kresol und H_2SO_4 (von 73 %) (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* 28, 990). — Dünne Prismen. Schmelzp.: 106°.

10. ***p-Tolylphtalidsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Das **Anhydrid** (**p-Tolylphtalid**) $C_{15}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.CH.C_6H_4.CO$ (O) dieser Säure entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Toluyl-o-Benzoësäure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zn und HCl (GRESLY, *A.* 234, 235). — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Löst sich nicht in NH_3, löst sich langsam in warmer Kalilauge.

11. ***Phenylmethanmethophenylolmethylsäure, Benzylkresotinsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C_6H_2 \langle \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Benzyl-p-Kresol $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$ mit CO_2 und Natrium (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* 11, 2030). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 164—166°.

12. ***Ditolylcarbolaktonsäure.*** *B.* Das **Anhydrid** $C_{15}H_{12}O_2$ dieser Säure entsteht beim Destilliren von 4-Oxy-m-Toluylsäure mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1988). — Das **Anhydrid** krystallisirt, aus verdünntem Alkohol, in gelblichen Nadeln, die bei 143° schmelzen. Die Lösung des Anhydrids in Vitriolöl fluorescirt bläulichgrün.

5. Säuren $C_{16}H_{16}O_3$.

1. ***1,3-Diphenylpropanol(3)-Methylsäure(1)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CH(OH).C_6H_5$.

Anhydrid, α,γ-Diphenylbutyrolakton $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}H.C_6H_5$ (CO———O). *B.* Bei der Reduktion von α-Phenyl-β-Benzoylpropionsäure, gelöst in Wasser, mit Natriumamalgam (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* 284, 4). Beim Ansäuern fällt das Anhydrid aus. — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 103—103,5°.

2. ***Diphenylpropanol(2)-Methylsäure(2), Oxatolylsäure, Dibenzylglykolsäure*** $(C_6H_5.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Dibenzylketon und KCN mit (2 Mol.) rauchender Salzsäure (SPIEGEL,

A. 219, 45). $(C_7H_7)_2.CO + HCN = (C_7H_7)_2C(OH).CN$. Beim Kochen von vulpinsaurem Kalium mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 69). $C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + 2CO_2 + CH_4O$ (Holzgeist). Beim Kochen von Pulvinon mit Kalilauge (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 285). $C_{17}H_{12}O_3 + 2H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + CO_2$. — Geradrhombische, vierseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2—1,3), in Oxalsäure und Toluol. $C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_7H_8$. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Nitrooxatolylsäure. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht ein öliges Anhydrid. PCl_5 erzeugt einen Phosphorsäureester. — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Krystalle (aus wässerigem Alkohol), schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{18}O_3 = C_{16}H_{15}O_3.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71° (SPIEGEL). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylester $C_{18}H_{20}O_3 = C_{16}H_{15}O_2.C_2H_5$. Säulen. Schmelzp.: 45,5° (M., S.).

Phosphorsäureester $C_{16}H_{15}O_2.H_2PO_4$. *D.* Man behandelt Oxatolylsäure bei 100° mit PCl_3 und giefst das Produkt in Wasser (SPIEGEL). — Glasglänzende, monokline Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 100°. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser.

Acetyldibenzylglykolsäure $C_{18}H_{18}O_4 = (C_7H_7)_2.C(C_2H_3O_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzylglykolsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). Man destillirt das überschüssige Acetanhydrid ab, kocht den Rückstand mit Soda und fällt die Lösung durch Säure. — Blättchen (aus Chloroform + Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei 200° das Anhydrid $C_{16}H_{14}O_2$.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Acetyldibenzylglykolsäure auf 190 bis 200° (SPIEGEL). $C_{16}H_{15}(C_2H_3O)O_3 = C_{16}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. Man krystallisirt das Produkt erst aus Ligroïn + Benzol und dann aus Benzol um. — Glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, in heifsem Benzol und CS_2, schwer in Ligroïn. Wird, schon von kalter Sodalösung, in Dibenzylglykolsäure übergeführt.

Amid $C_{16}H_{15}O_2.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (SPIEGEL, *A.* 219, 45). — Lange, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 192—193°. Unlöslich in Aether. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren; wird von Salzsäure erst bei 140° zu Dibenzylglykolsäure verseift.

Nitril $C_{16}H_{15}NO = (C_7H_7)_2.C(OH).CN$. Flache Rhomben (aus Alkohol). Wird bei 113° unter Zersetzung flüssig (SPIEGEL). Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder mit Kalilauge, in HCN und Dibenzylketon. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140°, NH_3 und Oxatolylsäure.

3. ***Diphenylmethanolpropylsäure(1), γ-Diphenyl-γ-Oxybuttersäure*** $OH.C(C_6H_5)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben dem Keton $C_{16}H_{14}O_2$, beim allmählichen Eintragen von 60—80 g $AlCl_3$ in ein auf 20—25° gehaltenes Gemisch aus 40 g Succinylchlorid und 400 g Benzol (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 313). Man lässt, unter häufigem Umrühren, 5 Stunden stehen, giefst dann in Eiswasser, hebt die Benzolschicht und wäscht dieselbe mit Wasser und Soda. Man entwässert die Benzollösung über $CaCl_2$ und destillirt sie ab. Den Rückstand behandelt man mit Kalilauge, wobei das Keton ungelöst bleibt. — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 145°, dabei in das Anhydrid übergehend. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende Tafeln.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_2$. Dünne Blättchen. Schmelzp.: 90° (AUGER). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. ***m-Xylylphtalidsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid (m-Xylylphtalid)** $C_{16}H_{14}O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.\overset{}{CH}.C_6H_4.\underset{O}{CO}$ (Brücke O zwischen CH und CO). *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zn und HCl (GRESLY, *A.* 234, 237). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

m-Xylalphtaliddinitrür $C_{16}H_{12}N_2O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(NO_2).CH(NO_2).C_6H_4.CH_3 \\ CO.\dot{O} \end{matrix}\right.$. *B.* Man übergiefst m-Xylalphtalid mit Benzol und leitet, unter Kühlung, N_2O_3 ein (HEILMANN, *B.* 23, 3162). Man verdampft das Benzol bei 30—40°. — Glasglänzende, rhom

bische Täfelchen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 133° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Nitroxylalphtalid, N_2O_3 und H_2O.

5. ***p-Xylylphtalidsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **p-Xylylphtalimidin** $C_{16}H_{15}NO = C_6H_4<{CH(CH_2.C_6H_4.CH_3) \atop CO}>NH$. *B.* Man kocht (12 g) p-Xylalphtalimidin $C_6H_4<{C:CH.C_6H_4.CH_3 \atop CO.NH}$ mit (36 ccm) HJ (Siedep.: 127°) und (6 g) rothem Phosphor (RUHEMANN, *B.* 24, 3969). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Dibrom-p-Xylylphtalid $C_{16}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_4<{CBr(CHBr.C_6H_4.CH_3) \atop CO}>O$. *B.* Aus p-Xylalphtalid, gelöst in $CHCl_3$, und (1 Mol.) Brom (RUHEMANN, *B.* 24, 3968). — Glänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 150°. Löst sich allmählich in Alkohol unter Zersetzung.

Dinitro-p-Xylylphtalid $C_{16}H_{12}N_2O_6 = C_6H_4<{C(NO_2)[CH(NO_2).C_6H_4.CH_3] \atop CO}>O$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 bei 0° in p-Xylalphtalid, vertheilt in (5 Thln.) Benzol (RUHEMANN, *B.* 24, 3971). — Krystallpulver (aus verd. Essigsäure). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 140°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in Nitro-p-Xylalphtalid und HNO_2.

6. ***Säure aus Reten.*** *B.* Entsteht, neben Retensäure $C_{18}H_{18}O_2$ und Dioxyretisten, beim Behandeln von Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (EKSTRAND, *A.* 185, 108. — *D.* Siehe Retensäure. — Blätter oder Schuppen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Na.C_{16}H_{15}O_3$. Hellgelbe Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Grofse Blätter.

6. Säuren $C_{17}H_{18}O_3$.

1. ***Mesitylphtalidsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid (Mesitylphtalid)** $C_{17}H_{16}O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.CH.C_6H_4.CO$ (CH und CO durch O verbunden). *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Mesitylenphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zn und HCl (GRESLY, *A.* 234, 237). — Kurze, dicke Nadeln. Schmelzp.: 163—164°.

2. ***Pseudocumylphtalidsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid (Pseudocumylphtalid)** $C_{17}H_{16}O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.CH.C_6H_4.CO$ (CH und CO durch O verbunden). *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zn und HCl (GRESLY, *A.* 234, 238). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 140°.

3. ***Tetrahydrocornicularsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CH(OH).CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen, möglichst neutral gehaltenen Lösung von Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ mit Natriumamalgam (SPIEGEL, *A.* 219, 35). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt, schon beim Kochen mit Wasser, in das Anhydrid und Wasser. Wird von HJ zu Diphenylvaleriansäure $C_{17}H_{18}O_2$ reducirt.

Anhydrid $C_{17}H_{16}O_2$. Dünne, flache Nadeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 69—71° (SPIEGEL). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn, zerfliefst in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und Sodalösung. Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge, in Tetrahydrocornicularsäure um.

7. 2,3,4,6-Tetramethodiphenylmethanolmethylsäure(1), Phenylisodurylglykolsäure

$C_{18}H_{20}O_3 = (CH_3)_4.C_6H.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzoylisodurol mit Blausäure und Salzsäure (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 172). $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5 + CNH + 2H_2O + HCl = C_{18}H_{20}O_3 + NH_4Cl$. — Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$.

8. Cuminilsäure

$C_{20}H_{24}O_3 = [(CH_3)_2.CH.C_6H_4]_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Cuminil $C_9H_{11}.CO.CO.C_9H_{11}$ in 10 Thle., mit wenig Wasser versetztes, schmelzendes Kali (BOESLER, *B.* 14, 326). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 119 bis 120°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure, Cuminsäure und ein indifferentes Oel. — $Ba(C_{20}H_{23}O_3)_2$.

I. Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

Die Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$ sind entweder Ketonsäuren oder Oxysäuren. Säuren der ersten Art erhält man durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen oder Ketonen. So lässt sich z. B. Benzoylbenzoësäure sowohl durch Oxydation von Benzyltoluol, wie von Phenyltolylketon, darstellen:

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3 + O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$$
$$C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Ketonsäuren beruht auf der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 446).

$$C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H.$$

Eine analoge Reaktion ist auch mit einem Isophtalsäurederivat durchgefuhrt worden. Lässt man Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzol und Isophtalsäurechlorid einwirken, so resultirt das Chlorid der m-Benzoylbenzoësäure.

$$C_6H_6 + C_6H_4(CO.Cl)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.Cl + HCl.$$

Die Ketonsäuren nehmen bei der Reduktion (durch Zink und HCl) 2 Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholsäuren über. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2 = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Durch eine weitere Reduktion (vermittelst Zinkstaub und NH_3) gehen sie in Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ über. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_4 = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali liefern die Ketonsäuren 2 Mol. der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + 2KOH = CH_3.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5.CO_2K + H_2O.$$

Die Ketonsäuren, welche von der Phtalsäure deriviren, also die Konstitution $R.CO[1].C_6H_4.CO_2[2]$ besitzen, liefern, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen und dessen Homologe. Beim Erwärmen mit Vitriolöl liefern sie Anthrachinon, resp. dessen Homologe. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H = C_{14}H_8O_2 + H_2O$.

Die Oxysäuren sind ungesättigte Verbindungen. Man erhält sie (ganz ähnlich wie die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$) durch Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ mit den Salzen der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und einem wasserentziehenden Mittel (Essigsäureanhydrid).

$$OH.C_6H_4.CHO \text{ (Salicylaldehyd)} + C_6H_5.CH_2.CO_2.Na = OH.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2Na + H_2O.$$

I. Säuren $C_{14}H_{10}O_3$.

1. ***Diphenylmethanomethylsäure(2), o-Benzoylbenzoësäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von o-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 6, 907), o-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ (BEHR, DORP, *B.* 7, 17), β-Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ (ZINCKE, *B.* 9, 32) oder Diphenylenphenylmethan $C_{19}H_{14}$ (HEMILIAN, *B.* 11, 838) mit Chromsäuregemisch. Bei der Oxydation von α-Phenylnaphtalin mit $KMnO_4$ (MÖHLAU, BERGER, *B.* 26, 1199). Beim Behandeln eines Gemisches von Phtalsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 446). Bei der Oxydation von Methronol $C_{18}H_{20}$ durch Chromsäuregemisch (H. ERDMANN, *A.* 227, 253). — *D.* Man trägt allmählich 150 g Chloraluminium in die heiſse Lösung von 100 g Phtalsäureanhydrid in 1 l Benzol ein, gieſst nach dem Erkalten das Benzol ab, zerlegt den Rückstand mit HCl und nimmt ihn hierauf in Sodalösung auf. Aus der Lösung wird durch HCl Benzoylbenzoësäure gefällt, die man aus Xylol umkrystallisirt (PECHMANN, *B.* 13, 1612). — Lange, breite Nadeln (aus heiſsem Wasser); trikline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1879, 727). Schmelzp.: 85—87° (PLASKUDA, *B.* 7, 987), 93—94° (HEMILIAN). Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 127°. In heiſsem Wasser viel leichter löslich als p-Benzoylbenzoësäure. Liefert, beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 180—200°, Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 578). Wird von Natriumamalgam erst in Benzhydrylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_3$ und dann in Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$ übergeführt. Liefert mit N_2H_4 Benzophenylpyridazolon $C_{14}H_{10}N_2O$. Giebt, beim Erhitzen mit Phenol und $SnCl_4$, Monoxydiphenylphtalid (das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_4$). Verbindet sich direkt mit Resorcin und Pyrogallol zu Säureanhydriden (Phtaleïnen). Auch beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Aluminiumchlorid entstehen Säureanhydride. $C_{14}H_{10}O_3 + C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + H_2O$. Liefert mit NH_3O ein Oxim.

Salze: PLASKUDA, *B.* 7, 987. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph; löslich in heifsem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag; schmilzt unter heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O_3.CH_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 52° (PL.).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Rhomboëder. Schmelzp.: 58° (PL.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{28}H_{18}O_5 = (C_6H_5.CO.C_6H_4.CO)_2O$. *B.* Bei der Destillation des gemischten Essigbenzoylbenzoëanhydrides (PECHMANN, *B.* 14, 1866). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°.

Essigbenzoylbenzoësäureanhydrid $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_3O$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Benzoylbenzoësäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (PECHMANN, *B.* 14, 1865). — Grofse, kochsalzähnliche Krystalle. Schmelzp.: 112°. Zerfällt bei 200° in Essigsäureanhydrid und Benzoylbenzoësäureanhydrid. Unlöslich in Alkalien; wird durch längeres Kochen mit Alkalien in Benzoylbenzoësäure und Essigsäure gespalten. Liefert, beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid, Diphenylphtalid $C_{20}H_{14}O_2$.

Oxim $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Benzoylbenzoësäure mit $NH_3O.HCl$ und Kalilauge (THORPE, *B.* 26, 1262, 1795). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol entsteht Phtalanil. — $K_2C_{14}H_9NO_3 + 3H_2O$. Blättchen. — $Ba.C_{14}H_9NO_3$. Niederschlag. — $Ag.NH_4.C_{14}H_9NO_3$. Niederschlag.

4- oder 5-Chlorbenzoylbenzoësäure $C_{14}H_9ClO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 15 g $AlCl_3$ in ein kochendes Gemisch aus 5 g 4-Chlorphtalsäureanhydrid und 50 g Benzol (RÉE, *A.* 233, 239). — Glänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in CS_2, kaum in Ligroïn.

Dichlorbenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8Cl_2O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 55 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 35 g Dichlorphtalsäureanhydrid (Schmelzp.: 150°) und 150 g Benzol (ROYER, *A.* 238, 356). Man lässt 12 Stunden stehen, erwärmt dann langsam auf 70° und schüttelt hierauf wiederholt mit Wasser. Die Benzollösung wird verdunstet, der Rückstand mit Soda übersättigt und verdunstet; den Rückstand behandelt man mit Alkohol und zerlegt ihn dann durch HCl. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Verharzt leicht.

Tetrachlorbenzoylbenzoësäure $C_{14}H_6Cl_4O_3 = C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $1^1/_2$ Thl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Tetrachlorphtalsäureanhydrid und 5—6 Thln. Benzol (KIRCHER, *A.* 238, 338). Man lässt $^1/_2$ Stunde stehen, erwärmt dann sehr langsam auf 50—70°, solange noch HCl entweicht, giebt hierauf 10—15 g $AlCl_3$ hinzu, erwärmt $^1/_4$ Stunde lang und destillirt das Benzol ab. Den noch heifsen Rückstand giefst man in viel kaltes Wasser, kocht die gefällte Säure wiederholt mit Wasser aus und löst sie in Soda. Das auskrystallisirte Natriumsalz zerlegt man durch HCl. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 200°. Nicht sublimirbar. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Benzol, äufserst leicht in Alkohol und Essigäther. Liefert, beim Schmelzen mit NaOH, Benzoësäure. Wird von HJ (und Phosphor) bei 180° zu Tetrachlorbenzylbenzoësäure reducirt. Mit Vitriolöl oder P_2O_5 entsteht Tetrachloranthrachinon.

Salze: KIRCHER. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 1,7 Thle. Salz. Sehr schwer löslich in Natron und Soda. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$ — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Fast unlöslich in Wasser. — $Cu(C_{14}H_5Cl_4O_3)_2 + CuO$. Hellblaue Nädelchen, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $CuSO_4$.

Methylester $C_{15}H_8Cl_4O_3 = C_{14}H_5Cl_4O_3.CH_3$. Glänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 92° (KIRCHER, *A.* 238, 341).

Aethylester $C_{16}H_{10}Cl_4O_3 = C_{14}H_5Cl_4O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 90° (KIRCHER).

Chlorid $C_{14}H_5Cl_5O_2 = C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO.Cl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 bei 140 bis 150°, im Rohr (KIRCHER, *A.* 238, 342). — Nädelchen. Schmelzp.: 183°.

Brombenzoylbenzoësäure $C_{14}H_9BrO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von (roher) Bromphtalsäure in Benzol mit Chloraluminium (PECHMANN, *B.* 12, 2126). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219—221°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Giebt, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 180°, Bromanthrachinon.

2. ***m-Benzoylbenzoësäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von m-Benzyltoluol mit Chromsäuregemisch (ROTERING, *J.* 1875, 599; SENFF, *A.* 220, 236). Entsteht leichter bei der Oxydation von $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2Br$ (erhalten durch Bromiren von m-Benzyltoluol bei 120—130°) mit Chromsäuregemisch (SENFF). Beim Behandeln eines Gemisches von Isophtalsäurechlorid und Benzol mit Chloraluminium (ADOR, *B.* 13, 320). Beim Erhitzen eines Gemenges von (1 Mol.) Benzoësäureanhydrid mit (2 Mol.) Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ (DOEBNER, *A.* 210, 277). Bei der Oxydation von m-Benzhydrylbenzoësäure $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (SENFF, *A.* 220, 238). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzoylchlorid und Aethylbenzoat (oder Benzoësäureanhydrid) mit $ZnCl_2$ (SENFF, *A.* 220, 250). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. Sublimirt in Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol. Die Löslichkeit in Wasser ist die gleiche wie jene der p-Benzoylbenzoësäure. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Benzol und, beim Schmelzen mit KOH, Benzoësäure.

Salze: SENFF, *A.* 220, 240. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Krystallisirt mit $4H_2O$ in Blättchen. Hält $2H_2O$ (ADOR). — $Ag.\bar{A}$. Amorphes Pulver.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O_3.CH_3$. Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62° (SENFF). Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

3. ***p-Benzoylbenzoësäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Benzoyltoluol, p-Phenyltolylketon (ZINCKE, *A.* 161, 98), α-Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ (ZINCKE, *B.* 9, 92) oder p-Phenylbenzophenon $C_{19}H_{14}O$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 438) mit Chromsäuregemisch. Siehe das Nitril. — *D.* Man kocht 2—3 Tage lang ein Gemisch von 10 Thln. (rohem) Benzyltoluol, 60 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 90 Thln. H_2SO_4 und 270 Thln. H_2O. Die gebildete Säure löst man in NH_3 und fällt mit $BaCl_2$ das Baryumsalz der p-Benzoylbenzoësäure. Gelöst bleibt o-Benzoylbenzoësäure (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 6, 907), die man von den letzten Spuren der p-Säure dadurch befreit, dass man sie an Kalk bindet und das Calciumsalz mit absolutem Alkohol kocht, wobei nur o-Salz in Lösung geht (PLASKUDA, *B.* 7, 987; ROTERING, *J.* 1875, 595). — Blättchen (aus heifsem Wasser); monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1879, 726). Schmelzp.: 194°. Sublimirt in Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und $CHCl_3$.

Salze: ZINCKE. — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, ein saures Salz ($OH.Ba.C_{14}H_9O_3$?) (GOLDSCHMIEDT). — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. Löst sich sehr wenig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O_3.CH_3$. Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 107° (PLASKUDA, *B.* 7, 988). In Alkohol und Aether schwerer löslich als der Methylester der o-Säure.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 52° (PLASKUDA).

Nitril (p-Cyanbenzophenon) $C_{14}H_9NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.CN$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon durch Austausch von NH_2 gegen CN (AHRENS, *B.* 20, 2957). — Warzen (aus alkoholischem Wasser). Schmelzp.: 107—108°. Wird von alkoholischem Kali in NH_3 und p-Benzoylbenzoësäure zerlegt. Verbindet sich mit einem Molekül Hydroxylamin.

Oxim $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.CN$. *B.* Bei zweitägigem Kochen einer alkoholischen Lösung des Nitrils mit viel überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (und der äquivalenten Menge Natron) (AHRENS, *B.* 20, 2957). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 176°.

Nitrobenzoyl-p-Benzoësäure $C_{14}H_9NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CO_2H$. a. 3-Nitrobenzoylderivat. *B.* Bei 12stündigem Stehen von 3-Nitrophenyl-p-Tolylketon, gelöst in wenig warmem Eisessig, mit (2 Mol.) C_7O_3, gelöst in Eisessig (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 316). — Glänzende Schuppen oder Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 242°. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in heifsem Weingeist und Aether. — $K.\bar{A}$ (im Vakuum). Leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (über H_2SO_4). Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Chlorid $C_{14}H_8NClO_4 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.COCl$. Krusten (aus Benzol). Schmelzpunkt: 94° (L., L.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Amid $C_{14}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CO.NH_2$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 204° (L., L.).

b. 4-Nitrobenzoylderivat. *B.* Analog dem 3-Nitrobenzoylderivat (SAMIETZ, *A.* 286, 330). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 255°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$. — Na.Ā. Kleine Blättchen.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.COCl$. Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 124° (SAMIETZ).

Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$. a. α-Säure. *D.* Durch Auflösen von p-Benzoylbenzoësäure in Salpeterschwefelsäure (PLASKUDA, *B.* 7, 988). — Feine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich schwer in Wasser.

b. β-Säure $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(NO_2H).CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Dinitro-p-Phenyltolylketon mit CrO_3 und Essigsäure (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 7, 984). — Seideglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 211—212°.

Aminobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. a. 3-Aminobenzoylderivat $C_{14}H_{11}NO_3 + H_2O$. *B.* Aus 3 Nitrobenzoyl-p-Benzoësäure mit $SnCl_2$ + HCl (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 318). — Krusten (aus Alkohol). Schmilzt bei 145° unter Wasserverlust. Unlöslich in Aether. — $Ba.\bar{A}_2$ (im Vakuum). Mikroskopische Krystalle. — $C_{14}H_{11}NO_3.HCl$. Feine, lange Nadeln. Schmilzt oberhalb 250°. — $(C_{14}H_{11}NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle.

b. 4-Aminobenzoylderivat. Nadeln. Schmelzp.: 211° (SAMIETZ, *A.* 286, 331). Leicht löslich in Weingeist. — $(C_{14}H_{11}NO_3)_2.H_2SO_4$.

4. ***Fluorenol(9)-Methylsäure(1), Diphenylenglykolsäure*** $C_{14}H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$

= [Fluorengerüst, Stellungen 1—9; an 9: C(OH).CO₂H] $+ \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Entsteht, neben Diphenylenketon und Fluorenalkohol, bei längerem Kochen von Phenanthrenchinon mit konc. Natronlauge (BAEYER, *B.* 10, 125), unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, bis sich der größte Theil desselben zur dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat. Dann verdünnt man mit Wasser, fällt die filtrirte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (FRIEDLÄNDER, *B.* 10, 534). — Glänzende Blättchen. Verliert bei 80° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 162°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sowie in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine indigblaue Lösung, aus welcher durch Wasser Fluorenäther $(C_{13}H_9)_2O$ gefällt wird. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt. Wird von Chromsäuregemisch zu Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° tritt fast quantitative Spaltung in CO_2 und Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH(OH)$ ein. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird Diphenylenessigsäure $C_{14}H_{10}O_2$ gebildet. Beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$ entstehen Perchlorbenzol und Perchlorbiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2872). — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (B.).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Kleine, trikline (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 366) Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 92° (FRIEDLÄNDER).

Dibromdiphenylenglykolsäure $C_{14}H_8Br_2O_3$. *D.* Man fügt Brom zu, in Wassar suspendirter, Diphenylenglykolsäure (FRIEDLÄNDER). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 225°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch leicht in CO_2 und Dibromdiphenylenketon gespalten.

Aethylester $C_{16}H_{12}Br_2O_3 = C_{14}H_7Br_2O_3.C_2H_5$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 150—151° (FR.).

5. ***Fluorenol(9)-Methylsäure(5)*** $OH.CH\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3.CO_2H}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 20 g Zinkstaub in die Lösung von 10 g Fluorenonmethylsäure(5) in 80 ccm Ammoniak (von 10%) (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 284). — Schmelzp.: 203°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich gut löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv grüner Farbe. Bei der Reduktion durch HJ (+ Phosphor) entsteht Fluoren.

Amid $C_{14}H_{11}NO_2 = OH.CH\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3.CO.NH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von Fluorenonmethylsäureamid(5) mit Zink und Essigsäure (WEGERHOFF, *A.* 252, 29). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 206—210°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe.

2. Säuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. *2^2-Phenylolphenyläthenmethylsäure(1), Phenyl-o-Cumarsäure* $OH.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Acetylphenol-o-Cumarsäure, durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (Oglialoro, *J.* 1879, 731). Man trennt beide Körper durch Sodalösung.

Anhydrid (Phenylcumarin) $C_{15}H_{10}O_2$. Flache, trimetrische (? — Scacchi, *G.* 14, 563) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140° (O.). Geruchlos. Giebt mit Natriumamalgam Phenylmelilotsäure $C_{15}H_{14}O_3$.

Acetylphenyl-o-Cumarsäure $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. Sehr feine Nadeln (aus kochendem Wasser) (Oglialoro, *J.* 1879, 731). Erweicht bei 170—180° und zersetzt sich unter Bildung von Phenylcumarin (?). Löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser. — $Ag.C_{17}H_{13}O_4$. Feine Nadeln (aus Wasser).

Phenylcumarinsulfonsäure $C_{15}H_{10}SO_5 + 2^1/_2 H_2O = C_{15}H_9O_2.SO_3H + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Bei 4stündigem Erwärmen von 1 Thl. Phenylcumarin mit 2 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure im Salzbade (Curatolo, *G.* 14, 257). Man verdünnt die Lösung mit Wasser und bindet die gefällte Säure an Baryt. — Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, bei 262—263°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser, sehr schwer in Aether, fast unlöslich in $CHCl_3$. Verliert bei 130° $1^1/_2 H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen. Mäfsig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Phenylcumarindisulfonsäure $C_{15}H_{10}S_2O_8 + 6H_2O = C_{15}H_8O_2(SO_3H)_2 + 6H_2O$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen von 12 g Phenylcumarin mit 40 g $H_2S_2O_7$ auf dem Wasserbade (Curatolo, *G.* 14, 260). Man neutralisirt die Lösung mit $PbCO_3$ und zerlegt das Bleisalz durch H_2S. — Sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 88—89°. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 einen Theil oder alles Krystallwasser und schmilzt dann völlig erst bei 165°. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. *p-Oxyphenylzimmtsäure* $C_{15}H_{12}O_3$. **p-Methoxyphenylzimmtsäure** $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Anisaldehyd und phenylessigsaurem Natrium (Oglialoro, *J.* 1879, 731). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Zersetzt sich in höherer Temperatur in CO_2 und Methoxylstilben $CH_3O.C_{14}H_{11}$; ebenso, zum Theil, beim Erwärmen mit Barytwasser. Wenig löslich in Wasser, mäfsig in Aether.

Nitril $C_{16}H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Anisaldehyd mit Benzylcyanid und Natriumäthylat (Frost, *A.* 250, 159). — Nadeln. Schmelzp.: 93°. Liefert, mit Natrium (und Alkohol), β-Phenyl-γ-Anisylpropylamin $C_{16}H_{19}NO$ und Phenylanisyläthan $C_{15}H_{16}O$.

Anisyl-p-Bromzimmtsäurenitril $C_{16}H_{12}BrNO = CH_3O.C_6H_4.CH:C(C_6H_4Br).CN$. *B.* Aus p-Brombenzylcyanid mit Anisaldehyd und Natriumäthylat (Frost, *A.* 250, 162). — Nadeln. Schmelzp.: 135°. Bei 7tägigem Stehen der Lösung in CS_2 mit überschüssigem Brom entsteht der **Körper** $C_{16}H_{11}Br_2NO$, der aus verd. Alkohol in flachen Nadeln krystallisirt und bei 186° schmilzt.

Nitril $C_{15}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).C(CN):CH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd mit p-Nitrobenzylcyanid und Natriumäthylat (Remse, *B.* 23, 3135). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°.

3. *Diphenyläthanon(2)-Methylsäure(1), Phenylbenzoylessigsäure* $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der Natriumverbindung des Desoxybenzoïns mit CO_2 und Zerlegen des Produktes durch Wasser (Beckmann, Paul, *A.* 266, 20). — Sehr unbeständig; zerfällt sofort in CO_2 und Desoxybenzoïn.

Methylester $C_{15}H_{11}O_3.CH_3$. *B.* Natriumäthylat (bei 200° getrocknet) wird mit einer ätherischen Lösung von Desoxybenzoïn verdunstet, der Rückstand auf 200° erhitzt und das trockene Salz erst mit absol. Aether und dann mit stark überschüssigem Chlorameisensäureäthylester übergossen (Rattner, *B.* 21, 1321). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destilliren unter Abspaltung von Stilben. Kaltes, alkoholisches Kali spaltet in Desoxybenzoïn, Benzoïn und Benzhydrol.

Anhydrooximinophenylbenzoylessigsäure $C_{15}H_{11}NO_2$. *B.* Aus Phenylbenzoylessigsäure und NH_3O (Beckmann, Paul, *A.* 266, 22). — Nadeln. Schmelzp.: 159,5°.

4. *Diphenyläthanon(1)-Methylsäure(1^2), α-o-Desoxybenzoïncarbonsäure* $C_{15}H_{12}O_3 + H_2O = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids (s. S. 1708) mit Kalilauge (Gabriel, Michael, *B.* 11, 1018). — Lange Prismen (aus heifsem

Wasser). Schmelzp.: 74—75°. Verliert bei 50° und auch beim Stehen über Schwefelsäure das Krystallwasser und wird dann halbflüssig. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Benzil-o-Carbonsäure $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.CO_2H$ oxydirt. Wird, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190°, zu Bibenzylcarbonsäure $C_{15}H_{14}O_2$ reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid einer Säure $C_{15}H_{14}O_3$. Beim Kochen mit NH_3 wird Phtalimidylbenzyl $C_{15}H_{11}NO$ gebildet. Liefert mit Hydrazin 1-Benzylphtalazon $C_{15}H_{12}N_2O$. — $Ag.C_{15}H_{11}O_3$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.CH_3$. Krystalle (aus Alkohol) (NATHANSON, *B.* 26, 2578). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht wenig β-Phenyl-αγ-Diketohydrinden $C_{15}H_{10}O_2$.

Anhydrid (Benzylidenphtalid, Benzalphtalid) $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{C:CH.C_6H_5 \atop CO.O}\rangle$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1017). $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{15}H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O$. Man erhitzt 2 Stunden lang 100 g Phenylessigsäure mit 110 g Phtalsäureanhydrid und 2,5 g Natriumacetat in einem ³/₄ Literkolben mit erwärmtem Ableitungsrohre, so dass das gebildete Wasser nicht in den Kolben zurückfließt, dann lässt man erkalten, füllt den Kolben mit Alkohol und kocht ¹/₄ Stunde lang (GABRIEL, *B.* 18, 3470). — Lange, monokline (MÜNZING, *B.* 20, 2863) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Unlöslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Wird von verdünntem Ammoniak gar nicht, von koncentrirtem erst nach längerem Erwärmen gelöst. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht erst Desoxybenzoïncarbonsäureamid und dann Phtalimidylbenzyl. Aethylamin erzeugt Desoxybenzoïncarbonsäureäthylamid. Wird von Natriummethylat in β-Phenyl-αγ-Diketohydrinden umgelagert. Nimmt direkt 2 Atome Brom und 2 Mol. NO_2 auf.

Bromid $C_{15}H_{10}Br_2O_2 = C_6H_4\langle{CBr.CHBr.C_6H_5 \atop CO.O}\rangle$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids $C_{15}H_{10}O_2$ in $CHCl_3$ mit einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ (GABRIEL, *B.* 17, 2527). — Glasglänzende, derbe Prismen. Zerfällt bei 145° in HBr und Brombenzylidenphtalid $C_{15}H_9BrO_2$, das von HJ (und Phosphor) zu o-Bibenzylcarbonsäure $C_{15}H_{14}O_2$ reducirt wird (GABRIEL, *B.* 18, 2444). Schwer löslich in Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entstehen Krystalle $C_{15}H_{10}BrO_2.OC_2H_5$ (Schmelzp.: 149°).

Nitrit $C_{15}H_{10}N_2O_6 = C_6H_4\langle{C(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5 \atop CO.O}\rangle$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus 1 Thl. Benzylidenphtalid und 3 Thln. Benzol (GABRIEL, *B.* 18, 1251, 3471). Man lässt das Gemisch 1—2 Tage lang bei 30—40° stehen, löst dann die ausgeschiedenen Krystalle in ganz gelinde erwärmtem Eisessig und tröpfelt Wasser hinzu, bis zur eben bleibenden Trübung. — Glasglänzende Rhomben. Schmelzpunkt: 110—113°. Leicht löslich in Eisessig. Zersetzt sich, schon beim Umkrystallisiren aus warmen Lösungsmitteln, in HNO_2 und Nitrobenzylidenphtalid. Auch bei der Einwirkung von Natronlauge entsteht Nitrobenzylidenphtalid.

Nitrobenzylidenphtalid $C_{15}H_9NO_4 = C_6H_4\langle{C:C(NO_2).C_6H_5 \atop CO.O}\rangle$. *B.* Beim Auflösen des Nitrites $C_{15}H_{10}N_2O_6$ (s. o.) in heißen Lösungsmitteln (GABRIEL, *B.* 18, 1256). $C_{15}H_{10}N_2O_6 = C_{15}H_9NO_4 + HNO_2$. Man löst 10 Thle. des rohen Nitrites in 20 Thln. heißem Alkohol, fügt 10 Thle. heißes Wasser hinzu und erwärmt ¹/₂ Stunde lang auf dem Wasserbade (G. *B.* 18, 3471). — Gelbe, glänzende Plättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 195°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, in Phtalsäureanhydrid und Phenylcarbonimid. $C_{15}H_9NO_4 = C_8H_4O_3 + C_6H_5.N.CO$. Löst sich in Natronlauge unter Bildung des Salzes $Na_2.C_{15}H_9NO_5$. Bei der Einwirkung von HJ entstehen Isobenzalphtalid und ein Körper $C_{15}H_{11}NO_2$ (GABRIEL, *B.* 20, 2867). Dieser Körper ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und krystallisirt aus diesem. Sickert bei 240° zusammen und schmilzt bei 255—257°. Verbindet sich mit Kali oder Natron (aber nicht mit NH_3) zu gelben Salzen, die schon durch CO_2 zerlegt werden. Mit KOH, CH_3J und Holzgeist liefert er bei 100° zwei isomere Körper $C_{16}H_{13}NO_2$, von denen einer bei 235—237° schmilzt und sich schwer in Alkohol löst, der andere lange, bei 119—121° schmelzende Nadeln bildet.

Verbindung $C_{15}H_9NO_5.Na_2 + 2^1/_2H_2O = C_6H_4\langle{C(ONa).C(NO_2)Na.C_6H_5 \atop CO}\rangle O + 2^1/_2H_2O$.

B. Beim Auflösen des Nitrites $C_{15}H_{10}N_2O_6$ (s. o.) oder von Nitrobenzylidenphtalid in ver-

dünnter, erwärmter Natronlauge (GABRIEL, *B.* 18, 1252). Man vermischt die Lösung mit dem 2—3fachen Volum Alkohol. — Derbe Säulen. Verliert bei 70—80° $1^1/_2H_2O$. Versetzt man eine verdünnte Lösung des Salzes mit sehr verdünnter Essigsäure, so erfolgt Spaltung in Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Wasser, aber nicht beim Aufkochen mit Natronlauge. Das Natriumsalz liefert mit Bromwasser Dibromphenylnitromethan, aber mit Jod die Verbindung C_7H_5NO (s. Phenylcarbonimid). — $Ag_2.C_{15}H_9NO_5$. Citronengelber Niederschlag, erhalten beim Fällen des Natriumsalzes $Na_2.C_{15}H_9NO_5$ mit $AgNO_3$ (GABRIEL). Schwärzt sich in der Wärme.

Desoxybenzoïncarbonsäureamid $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Bei 2—3stündigem Erwärmen von Benzylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 2434). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in siedendem Eisessig oder in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Benzalphtalimidin. Brom, in $CHCl_3$ gelöst, erzeugt Brombenzalphtalimidin. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen NH_3, Desoxybenzoïncarbonsäure und Benzalphtalimidin. Verhält sich gegen salpetrige Säure wie Benzalphtalimidin.

Aethylamid $C_{17}H_{17}NO_2 = C_7H_7.CO.C_6H_4.CO.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Benzylidenphtalid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (GABRIEL, *B.* 18, 1258, 2435). — Krystalldrusen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Benzol. Löst sich in heifser (aber nicht in kalter) Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Liefert, mit Hydroxylamin bei 170°, die Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$ (s. u.). Geht, durch Aufkochen mit Eisessig, in die Verbindung $C_{17}H_{15}NO$ (s. u.) über.

Benzalphtaläthimidin $C_{17}H_{15}NO = C_6H_4\langle{C \atop CO}{CH.C_6H_5 \atop >N.C_2H_5}$. *B.* Beim Eintragen von Desoxybenzoïncarbonsäureäthylamid in siedenden Eisessig (GABRIEL, *B.* 18, 2435). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75—77°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Benzalphtalimidin $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\langle{C \atop CO}{CH.C_6H_5 \atop >NH}$. *B.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoïncarbonsäure mit NH_3 (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1682). Bei 2—3stündigem Erhitzen von Benzylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 1257). Man verdunstet die alkoholische Lösung, löst den Rückstand in siedendem Eisessig und fügt Wasser, bis zur beginnenden Trübung, hinzu. Desoxybenzoïncarbonsäureimid geht durch Erhitzen für sich, mit Säuren oder Alkalien, in Benzalphtalimidin über (GABRIEL, *B.* 18, 2435). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser. Liefert mit PCl_5 das Substitutionsprodukt $C_{15}H_{10}ClNO$. Ebenso entsteht mit Brom $C_{15}H_{10}BrNO$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstehen die Verbindungen $C_{15}H_{12}N_2O_4$ und $C_{15}H_{10}N_2O_3$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Benzylphtalimidin $C_{15}H_{13}NO$.

Chlorbenzalphtalimidin $C_{15}H_{10}ClNO$. *B.* Beim Erhitzen von Benzalphtalimidin mit PCl_5 auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 1260). — Bräunliche, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230—232°.

Brombenzalphtalimidin $C_{15}H_{10}BrNO$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Benzalphtalimidin und Brom in $CHCl_3$ (GABRIEL, *B.* 18, 1260). Beim Versetzen einer Lösung von Desoxybenzoïncarbonsäureamid in $CHCl_3$ mit Brom (GABRIEL, *B.* 18, 2435). — Diamantglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210—211°. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Benzylphtalimidin.

Benzalphtalimidin und salpetrige Säure (GABRIEL, *B.* 18, 1261).

a. **Oxynitrobenzylphtalimidin** $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4\langle{C(OH).CH(NO_2).C_6H_5 \atop CO>NH}$. *B.* Entsteht, neben Nitrobenzalphtalimidin, beim Sättigen eines Gemisches aus 1 Thl. Benzalphtalimidin und 5 Thln. Benzol mit salpetriger Säure oder mit NO_2. Man verdunstet das Benzol bei 30—40° und kocht den Rückstand mit Benzol. Hierbei löst sich die Verbindung $C_{15}H_{10}N_2O_3$, während der Körper $C_{15}H_{12}N_2O_4$ ungelöst bleibt. Entsteht leichter aus Desoxybenzoïncarbonsäureamid und salpetriger Säure (GABRIEL, *B.* 18, 2439). — Krystallpulver. Färbt sich bei 85° langsam gelb. Löst sich leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol nach der Gleichung: $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_6H_5.CH_2(NO_2) + C_8H_5NO_2$ (Phtalimid) (GABRIEL, *B.* 18, 2443). Acetylchlorid erzeugt Nitrobenzalphtalimidin. $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O$.

b. **Nitrobenzalphtalimidin** $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\langle{C:C(NO_2).C_6H_5 \atop CO.NH}$. *B.* Siehe die

Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O_4$ (GABRIEL). Man verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Grofse, zackige, gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 199°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Nitrobenzalphtalimidinsäure um. Wird durch Kochen mit HJ und Phosphor zu Benzylphtalimidin reducirt.

Nitrobenzalphtalimidinsäure $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_6H_5.C(NO_2):C(NH_2).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Nitrobenzalphtalimidin mit verdünnter Natronlauge (GABRIEL, *B.* 18, 2440). $C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O = C_{15}H_{12}N_2O_4$. — Feine, schwefelgelbe Kryställchen. Schmilzt bei 147—150° unter Aufschäumen. Wird durch Acetylchlorid oder salpetrige Säure in Nitrobenzalphtalimidin zurückverwandelt. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Lange, gelbe Nadeln oder kurze Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_{15}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (GABRIEL). — Schwefelgelbe Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Hinterlässt bei weiterem Erhitzen Nitrobenzalphtalimidin.

Benzylphtalimidin $C_{15}H_{13}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.CH_2.C_6H_5\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen von Benzalphtalimidin mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 18, 1262). — *D.* Man trägt ein Gemisch von 12 g Benzalphtalimidin und 6 g rothen Phosphor allmählich in 36 ccm schwach siedende Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) ein, indem man jedesmal wartet, bis die anfangs klumpige Masse zu einem braunrothen Oel geworden ist. Dann kocht man noch $^3/_4$ Stunden lang, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, wäscht das erstarrte Oel mit Wasser und löst es in dem 3—4fachen Volumen heifsen Alkohols auf (GABRIEL, *B.* 20, 2863). — Gezackte Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 135—137°. Wird von $POCl_3$ in einen Körper $C_{15}H_{11}N$ übergeführt.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_{15}H_{12}NO(NO)$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus Benzylphtalimidin und Benzol (GABRIEL, *B.* 18, 1263). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Verbindung $C_{15}H_{11}N = (C_{15}H_{11}N)_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 10 g Benzylphtalimidin mit 12 ccm $POCl_3$ (GABRIEL, *B.* 20, 2865). $C_{15}H_{13}NO = C_{15}H_{11}N + H_2O$. Sobald kein HCl mehr entweicht, kocht man das Produkt mit Wasser aus, löst es dann in siedendem Alkohol und übersättigt mit NH_3. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt. — Orange- bis zinnoberrothe Nadeln (aus Benzol). Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in heifsem $CHCl_3$ und Benzol. Sehr schwache Base; die Salze lösen sich meist in Alkohol mit tiefer Purpurfarbe und werden durch viel Wasser zerlegt. — **Pikrat** $(C_{15}H_{11}N)_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kantharidengrüne, kleine Säulen.

Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.CH_2.C_6H_5\\ \| \\CO.O.N\end{matrix}\right.$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer alkalischen Lösung von 1 Thl. Desoxybenzoïncarbonsäure mit 0,5 Thln. salzsaurem Hydroxylamin und 0,5 Thln. Soda (GABRIEL, *B.* 18, 1260). — Flache Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 116—117°. Unlöslich in kalter Natronlauge.

1-Benzylphtalazon $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_5):N\\CO \quad\quad\quad NH\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von (1 Mol.) α-o-Desoxybenzoïncarbonsäure in (1 Mol.) heifser Natronlauge (von 3%) mit der heifsen wässerigen Lösung von (1 Mol.) Hydrazinsulfat (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 712). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Beim Erwärmen mit $POCl_3$ entsteht 1-Benzyl-4-Chlorphtalazin $C_{15}H_{11}ClN_2$.

3-Phenyl-1-Benzylphtalazon $C_{21}H_{16}N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.CH_2.C_6H_5\\ \wedge \\CO.N.N.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzylidenphtalid mit 2 Thln. Phenylhydrazin oder beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Desoxybenzoïn-o-Carbonsäure mit Phenylhydrazin (EPHRAIM, *B.* 26, 1376). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Bleibt beim Erhitzen mit rauch. HCl auf 180° unverändert.

α-Dichlordesoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{10}Cl_2O_3 + xH_2O = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H + xH_2O$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 10 Thln. Dichlorphtalsäureanhydrid (Schmelzp.: 149—151°) mit 5 Thln. Phenylessigsäure und $^1/_4$ Thl. Natriumacetat (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2871). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 117°.

Anhydrid (**Benzaldichlorphtalid**) $C_{15}H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2\left\langle\begin{matrix}C:CH.C_6H_5\\ \diagdown \\CO.O\end{matrix}\right.$. Kleine,

braungelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210° (GABRIEL, HENDESS). Sehr leicht löslich in Benzol.

α-**Tetrachlordesoxybenzoïncarbonsäure** $C_{15}H_8Cl_4O_3 + xH_2O = C_6H_5.CH_2.CO.C_6Cl_4.CO_2H + xH_2O$. *B.* Das Anhydrid entsteht aus Tetrachlorphtalsäureanhydrid, Phenylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2871). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 175°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln.

Anhydrid (Benzaltetrachlorphtalid) $C_{15}H_6Cl_4O_2 = C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix}C:CH.C_6H_5\\ \diagdown \\ CO.O\end{matrix}\right.$. Gelbe, feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 360° (G., H.). Sublimirbar. Fast unlöslich in heifsem Alkohol und Eisessig, löslich in heifsem Benzol und Nitrobenzol. Geht, durch Abdampfen mit Natronlauge, in die Säure über.

5. ***Diphenyläthanon(1)-Methylsäure(2²), β-o-Desoxybenzoïncarbonsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Oxyphenylhydrindon $C_{15}H_{12}O_2$, beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Phenylhydrindon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_5$ mit Natronlauge (MILLER, ROHDE, *B.* 25, 2101). Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei allmählichem Eintragen von 10 Thln. Nitrobenzylidenphtalid (S. 1708) und 5 Thln. rothem Phosphor in 40 Thle. erhitzte Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (GABRIEL, *B.* 18, 2445). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\!-\!C(NO_2).C_6H_5\\CO>O\end{matrix}\right. + H_8 = C_{15}H_{10}O_2 + NH_3 + 2H_2O$. Man kocht 1 Stunde lang, lässt dann erkalten, kocht den öligen Bodensatz mit (15 Vol.) Alkohol und koncentrirt die alkoholische Lösung. Das auskrystallisirte Anhydrid kocht man mit Natronlauge und fällt hierauf mit HCl. — Nadeln. Schmelzp.: 162—163° (G.); 169 bis 170° (M., R.). Wird durch Natriumamalgam in die Säure $C_{15}H_{14}O_3$ übergeführt. Verbindet sich mit NH_3O. Liefert mit NH_3 Isobenzalphtalimidin. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid (Isobenzalphtalid) $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_6H_5\\CO.\dot{O}\end{matrix}\right.$. Platte Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 90—91° (GABRIEL, *B.* 18, 2445). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn. Unlöslich in kalten Alkalien. Wird von HJ zu ό-Dibenzylcarbonsäure $C_{15}H_{14}O_2$ reducirt. Giebt mit Methylamin β-Desoxybenzoïncarbonmethylamid $C_7H_5O.CH_2.C_6H_4.CO.NH.CH_3$.

Isobenzalphtalimidin, 3-Phenylisocarbostyril $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_6H_5\\CO.\dot{N}H\end{matrix}\right.$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Isobenzalphtalid mit 15 Thln. alkoholischen Ammoniaks, im Rohre, auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 2449). — Glänzende, trikline (FOCK, *B.* 18, 3472) Nadeln oder Säulen. Schmelzpunkt: 197°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht 3-Phenylisochinolin. Liefert mit PCl_5 Phenyldichlorisochinolin $C_{15}H_9Cl_2N$ und mit PCl_3 oder $POCl_3$ Phenylchlorisochinolin $C_{15}H_{10}ClN$.

Nitroisobenzalphtalimidin (Phenyloxynitroisochinolin) $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NO_2):C.C_6H_5\\C(OH):\dot{N}\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von 1 Thl. Isobenzalphtalimidin in 8 Thln. heifsem Eisessig (GABRIEL, *B.* 19, 831). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Fast unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in CS_2, schwer in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig; löslich in Natron. Beim Kochen mit $POCl_3$ entsteht Phenylchlornitroisochinolin. HJ reducirt zu Aminoisobenzalphtalimidin.

Methyläther $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NO_2):C.C_6H_5\\C(OCH_3).\dot{N}\end{matrix}\right.$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 1 g Nitroisobenzalphtalimidin mit 1 g KOH, 10 ccm Holzgeist und 4 g CH_3J (GABRIEL, *B.* 19, 832). — Schwefelgelbe, platte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—169°. Wenig löslich in CS_2 und Ligroïn, mäfsig löslich in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Eisessig.

Methylamid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.NH.CH_3$. *B.* Bei 9stündigem Erhitzen auf 100° von 10 g Isobenzalphtalid mit 10 g wässerigem Methylamin (von 33%) und 20 ccm Alkohol (GABRIEL, *B.* 20, 2866). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 143—144°. Zerfällt bei 200° in Methylamin und Isobenzalphtalid.

Oxim $C_{15}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2.C.C_6H_5}_{CO_2.\ddot{N}}$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 1 Thl. β-Desoxybenzoïncarbonsäure mit 1 Thl. salzsaurem Hydroxylamin, 20 Thln. Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 2448). $C_{15}H_{12}O_3 + NH_3O = C_{15}H_{11}NO_2 + 2H_2O$. — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—139°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in kalten Alkalien.

Aminoisobenzalphtalimidin (Phenyloxyaminoisochinolin) $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_4\langle{}^{C(NH_2):C.C_6H_5}_{CO \quad -\dot{N}H}$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von 1 Thl. Nitroisobenzalphtalimidin mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (GABRIEL, *B.* 19, 833). Man fällt die eingedampfte Lösung durch NH_3. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 190°. Kaum löslich in CS_2 und Ligroïn, schwer in $CHCl_3$ und Aether, mäfsig in heifsem Benzol, leicht in Eisessig und in heifsem Alkohol.

6. ***4-Methophenylmethanonphenylmethylsäure(2¹), p-Toluyl-o-Benzoësäure*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *D.* Zu einem Gemische von 100 g Phtalsäureanhydrid und 200 g Toluol setzt man allmählich 150 g $AlCl_3$. Man erwärmt schliefslich und giebt, sobald die Entwickelung von HCl fast aufgehört hat, vorsichtig Wasser hinzu. Die freie Säure wird aus Toluol umkrystallisirt (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 447). — Kurze Nadeln (aus Toluol), durchsichtige, anorthische (*A. ch.* [6] 14, 449) Prismen (aus Toluol + Alkohol). Scheidet sich aus heifser, wässeriger Lösung als milchiger Niederschlag ab, der allmählich sich in Blättchen umwandelt. Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 146°. Nicht unzersetzt destillirbar. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und in kochendem Toluol. Das Natriumsalz zerfällt, beim Schmelzen mit 5—6 Thln. Kali, in Benzoësäure und p-Toluylsäure. Beim Erhitzen mit Kalk entsteht Phenyl-p-Tolylketon. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$. Wird beim Erwärmen mit Vitriolöl in β-Methylanthrachinon und H_2O zerlegt. — $Na.\bar{A}$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln; schwer löslich. — $Cd.\bar{A}_2 + ½H_2O$. Prismen, schwer löslich in Wasser. — Das Zink- und Nickelsalz sind unlöslich in Wasser. — Das Bleisalz krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, schmale Tafeln (aus Alkohol).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.CH_3$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 53° (FR., CR.). Siedet unter theilweiser Zersetzung.

Aethylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.C_2H_5$. Dünne Tafeln. Schmelzpunkt: 68—69° (FR., CR.).

Toluyldichlorbenzoësäure $C_{15}H_{10}Cl_2O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Aus o-Dichlorphtalsäureanhydrid (Schmelzp.: 150°), Toluol und $AlCl_3$ (ROYER, *A.* 238, 357). — Schmelzp.: 156°.

7. ***4-Methophenylmethanonphenylmethylsäure(4¹), p-Toluyl-p-Benzoësäure*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Ditolylketon und Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$, bei der Oxydation von Ditolylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ (WELLER, *B.* 7, 1184) oder von Ditolyläthan $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, *B.* 7, 1195) mit Chromsäuregemisch. — Wird aus den Lösungen ihrer Salze, durch Säuren, als ein äufserst gelatinöser Niederschlag gefällt. Krystallisirt aus Holzgeist oder Aceton in feinen Nadeln. Schmelzp.: 222° (W.; F.); 228° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Holzgeist, Alkohol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. — $K.C_{15}H_{11}O_3$. Lange Nadeln; in Wasser viel weniger löslich als das Kaliumsalz der Benzophenondicarbonsäure. — $Ag.\bar{A}$ (ADOR, CRAFTS).

Säure $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2BrCl.CH_3$ — s. Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$.

8. ***Phenylmethanon-2,4-Methophenylmethylsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$.
m-Nitrobenzoyl-m-Toluylsäure $C_{15}H_{11}NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Nitrophenyl-m-Xylylketon (mit CrO_3 oder $KMnO_4$) entstehen zwei Säuren $C_{15}H_{11}NO_3$, vom Schmelzpunkt 152—153° (α) und 173° (β). Die letztere Säure ist weniger löslich in Alkohol und Eisessig, als die bei 152° schmelzende (FALKENBERG, *A.* 286, 336).

β-Säure (Schmelzp.: 173°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 140°). Gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Amid $C_{15}H_{10}NO_4.NH_2$. Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 226° (F.).

9. ***Phenylmethanon-3,4-Methophenylmethylsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$.
m-Nitrobenzoyl-o-Toluylsäure $C_{15}H_{11}NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei

der Oxydation von m-Nitrophenyl-o-Xylylketon (FALKENBERG, *A.* 286, 340). — Kryställchen. Schmelzp.: 191°. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 135°). Schwer lösliche Nädelchen. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Warzen.

10. ***Phenylmethanon-2,5-Methophenylmethylsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. **m-Nitrophenyl-p-Toluylsäure** $C_{15}H_{11}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von m-Nitrophenyl-p-Xylylketon (FALKENBERG, *A.* 286, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 189°. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). — $Ag.\bar{A}$. Drusen.

11. ***Säure*** $C_{15}H_{12}O_3$. *B.* Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{16}$ (?) (aus Bromäthylbenzol, Benzol und Zinkstaub) (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 15, 1985). — Schmelzp.: 184—186°.

3. Säuren $C_{16}H_{14}O_3$.

1. ***Diphenylpropanon(1)-Methylsäure(3), α-Phenyl-β-Benzoylpropionsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 9stündigem Erhitzen auf 100° des Nitrils (s. d.) mit 10 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,12) (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* 284, 3). Man sättigt die heifse, alkoholische Lösung des Nitrils mit HCl-Gas und verseift den entstandenen Aethylester durch 1½stündiges Kochen mit (1 Mol.) alkoholischer Kalilauge (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 960). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird, wie auch die Derivate, durch H_2SO_4 und rauch. HCl, roth gefärbt. Liefert, mit Essigsäureanhydrid bei 100°, das Anhydrid der isomeren Diphenyloxycrotonsäure. Mit Phenylhydrazin (und Eisessig) entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$. — $Ca(C_{16}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{16}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{16}H_{13}O_3$. Prismen (aus Alkohol).

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}O_3.CH_3$. Schmelzp.: 104—105° (ANSCHÜTZ, MONTFORT).

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{16}H_{13}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 37° (ANSCHÜTZ, MONTFORT).

Amid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{13}O_2.NH_2$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 149° (RUPE, SCHNEIDER). Beständig gegen Säuren und Alkalien.

Nitril $C_{16}H_{13}NO = C_6H_5.CH(CN).CH_2.CO.C_6H_5$. Bei 5 Minuten langem Erwärmen auf 60° von 50 g β-Phenyl-β-Chloräthylphenylketon $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$, gelöst in 500 g warmem Alkohol (von 95 %), mit 20 g KCN, gelöst in 200 ccm Wasser (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* 284, 2). Man lässt 12 Stunden stehen. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

2. ***Diphenylpropanon(1)-Methylsäure(2), Benzylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_{17}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}O_3.CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzoylessigsäuremethylesters und Benzylchlorid (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 155). — Siedep.: 250—255° bei 50 mm.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{16}H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Benzylchlorid (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1006). — Dickflüssig. Siedep.: 265—270° bei 80 mm. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Benzylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Benzyl-p-Nitrobenzoylessigsäure $C_6H_4(NO_2).CO.CH(C_7H_7).CO_2H$. **Methylester** $C_{17}H_{15}NO_5 = C_{16}H_{12}NO_5.CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters, Benzylchlorid und etwas absolutem Alkohol bei 150° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 446). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 57°.

3. ***Diphenyl-1-Propenol(1)-Methylsäure(3), Diphenyloxycrotonsäure*** $C_6H_5.C(OH):CH.CH(C_6H_5).CO_2H$. **Anhydrid, Diphenylcrotolakton** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5.\overset{\displaystyle CO\quad O}{C}H.CH:\dot{C}.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben einer bei 288° schmelzenden Verbindung, aus α-Phenyl-β-Benzoylpropionsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* 284, 5). — Schmelzp.: 109—110°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäureanhydrid.

4. ***Diphenyläthanon(1)-Aethylsäure(2), β-Benzoylhydrozimmtsäure, Desylessigsäure, β-Phenyl-β-Benzoylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung von 1 Thl. Dehydracetonbenzil (JAPP, MILLER, *B.* 18, 184).

$$\underset{C_6H_5.CO}{C_6H_5.C}{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}}{>}CO + O_3 = C_{16}H_{14}O_3 + CO_2.$$

Man kocht einige Zeit, giefst dann in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Soda geschüttelt und die Sodalösung mit HCl und Aether behandelt. Man verdunstet nun die ätherische Lösung, lässt den Rückstand über Kalk stehen und krystallisirt die ausgeschiedene Säure wiederholt aus Benzol um. Der Aethylester entsteht, wenn ein Gemisch aus 0,7 g Natrium, gelöst in 7 g absol. Alkohols, und 5 g

Desoxybenzoïn mit 1 Mol. Bromessigsäureäthylester vermischt wird (V. Meyer, Oelkers, *B.* 21, 1305; Knövenagel, *B.* 21, 1305). Entsteht, neben dem Anhydrid, beim Aufkochen des Desylenmalonsäureäthylesters $C_{17}H_{11}O_5.C_2H_5$ mit HJ (spec. Gew. = 1,96) (Japp, Davidson, *Soc.* 67, 137). — Nadeln. Schmelzp.: 152° (J., M.); 162° (M., O.). Leicht löslich in heifsem Benzol, fast gar nicht in kaltem, schwer in heifsem Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Phenylhydrazin erzeugt 1-Anilino-4,5-Diphenylpyrrolon. Mit Anilin entsteht 1,4,5-Triphenylpyrrolon. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flache Prismen. In heifsem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Anhydrid (Diphenylcrotolakton) $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C & CH_2 \\ C_6H_5.\dot{C}.O.\dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation der Säure im Vakuum (Klingemann, *A.* 269, 134). — Feine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 151,5°. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 150° 4,5-Diphenylpyrrolon $C_{16}H_{13}NO$.

5. ***2^3-Methophenyläthanon(1)-Phenylmethylsäure(1^2), m-Methyldesoxylbenzoïn-o-Carbonsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Kalilauge (Heilmann, *B.* 23, 3159). — Glasglänzende Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp: 111—112°. Ungemein löslich. Das Amid zerfällt sehr leicht in m-Xylalphtalimidin (s. u.) und H_2O. — $Ag.C_{16}H_{13}O_3$.

Anhydrid (m-Xylalphtalid) $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix} C(:CH.C_6H_4.CH_3).O \\ CO \text{— — — —} \end{matrix}$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$-stündigem Schmelzen von (1 Thl.) Phtalsäureanhydrid mit (1 Thl.) m-Toluylessigsäure und ($\frac{1}{50}$ Thl.) entwässertem Natriumacetat (Heilmann, *B.* 23, 3159). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether, u. s. w. N_2O_3 erzeugt, in der Kälte, ein Dinitroadditionsprodukt (s. Säuren $C_{16}H_{16}O_2$).

m-Xylalphtalimidin $C_{16}H_{13}NO = C_6H_4\langle\begin{matrix} C(NH):CH.C_6H_4.CH_3 \\ / \\ CO \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt (5 g) m-Xylalphtalid mit (20 ccm) alkoholischem NH_3 drei Stunden lang auf 100° und löst das zur Trockene verdunstete Produkt in Eisessig (Heilmann, *B.* 23, 3161). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. N_2O_3 erzeugt Nitroxylalphtalimidin.

Oxim (Phenyl-m-Xylylacetoximcarbonsäureanhydrid) $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix} C(CH_2.C_6H_4.CH_3):N \\ CO \quad\quad\quad\quad \dot{O} \end{matrix}$. *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen gleicher Theile m-Methyldesoxybenzoïncarbonsäure und Hydroxylaminhydrochlorid mit Alkohol und etwas Salzsäure (Heilmann, *B.* 23, 3160). — Glänzende Nadeln (aus stark verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 133—134°. Unlöslich in Kalilauge.

Nitro-m-Xylalphtalid $C_{16}H_{11}NO_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix} C(O):C(NO_2).C_6H_4.CH_3 \\ / \\ CO \end{matrix}$. *B.* Man übergiefst Xylalphtalid mit Benzol, leitet, unter Kühlung, N_2O_4 ein und fügt, sobald alles gelöst ist, heifses Wasser hinzu (Heilmann, *B.* 23, 3163). Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Xylalphtaliddinitrür mit kochendem Wasser (H.). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 144°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, bei der Destillation, in Phtalsäureanhydrid und m-Tolylcarbonimid. HJ reducirt zu Isoxylalphtalid $C_{16}H_{12}O_2$ (s. u.).

Nitro-m-Xylalphtalimidin $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5NO.C(NO_2).C_6H_4.CH_3$. *B.* Man löst (3 g) Xylalphtalimidin in (30 ccm.) heifsem Benzol und leitet in die rasch abgekühlte Lösung N_2O_3 ein (Heilmann, *B.* 23, 3161). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 157—159°.

Cyan-m-Xylaphtalid $C_{17}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix} C:C(CN).C_6H_4.CH_3 \\ \diagdown \\ CO.O \end{matrix}$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 50 Thln. m-Tolylacetonitril $CH_3.C_6H_4.CH_2.CN$ mit 50 Thln. Phtalsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat (Braun, *B.* 28, 1392). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in Toluol. Wird, durch Kochen mit Natronlauge, theilweise in Phtalsäure und m-Tolylacetonitril zerlegt. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Dinitroderivat $C_{17}H_9(NO_2)_2NO_2$, das bei 187—188° schmilzt und sich sehr schwer in Alkohol und Ligroïn löst.

Isoxylalphtalid $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH:C.C_6H_4.CH_3 \\ CO.\dot{O} \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (15 g) eines Gemisches aus (1 Thl.) Nitroxylalphtalid und ($\frac{1}{2}$ Thl.) rothem

Phosphor in (40 ccm) zum gelinden Sieden erhitzte Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (Heilmann, *B.* 23, 3166). Zuletzt erhitzt man 1 Stunde lang am Kühler. — Dünne Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°.

Isoxylalphtalimidin $C_{16}H_{13}NO = C_6H_4 \genfrac{<}{}{0pt}{}{CH:C.C_6H_4.CH_3}{CO.NH}$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von Isoxylalphtalid mit (5 Thln.) alkoholischem NH_3 (Heilmann, *B.* 23, 3167). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 196°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. $POCl_3$ erzeugt 1-Chlor-3-m-Tolylisochinolin $C_{16}H_{12}ClN$.

6. ***1⁴-Methophenyläthanon(2)-Phenylmethylsäure(2²), p-Methyldesoxybenzoïn-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids (s. d.) mit Kalilauge (Ruhemann, *B.* 24, 3966). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 126°.

Anhydrid (**p-Xylalphtalid**) $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH.C_6H_4.CH_3)}{CO} > O$. *B.* Beim Schmelzen von (50 Thln.) p-Tolylessigsäure mit (75 Thln.) Phtalsäureanhydrid und (1 Thl.) geschmolzenem Natriumacetat (Ruhemann, *B.* 24, 3965). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether, CS_2, leichter in siedendem Alkohol und Benzol, sehr leicht in heifsem Eisessig. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. N_2O_3 erzeugt Dinitroxylylphtalid.

Amid $C_{16}H_{15}NO_2 = NH_2.CO.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von (1 Thl.) p-Xylalphtalid mit 4—5 Thln. alkoholischem NH_3 (Ruhemann). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—140°. Geht, beim Erhitzen an der Luft, in p-Xylalphtalimidin über.

p-Xylalphtalimidin $C_{16}H_{13}NO = C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH.C_6H_4.CH_3)}{CO} > NH$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methyldesoxybenzoïn-o-Carbonsäureamid (Ruhemann, *B.* 24, 3968). — Gelbe, rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. HJ reducirt zu p-Xylylphtalimidin $C_{16}H_{15}NO$.

Oxim $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_4 \genfrac{<}{}{0pt}{}{C(:CH_2.C_6H_4.CH_3):N}{CO \quad\quad\quad O}$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 170° von (1 g) Methyldesoxybenzoïncarbonsäure mit (1 g) $NH_3O.HCl$, (20 Thln.) Alkohol und etwas Salzsäure (Ruhemann). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 126°.

Nitro-p-Xylalphtalid $C_{16}H_{11}NO_4 = C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C[:C(NO_2).C_6H_4.CH_3]}{CO} > O$. *B.* Bei ½-stündigem Kochen von rohem Dinitro-p-Xylylphtalid $C_{16}H_{12}N_2O_6$ mit Alkohol (Ruhemann, *B.* 24, 3971). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205—207°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit HJ und Phosphor entsteht Iso-p-Xylalphtalid. Zerfällt, in der Hitze, in Phtalsäureanhydrid und p-Tolylcarbonimid $CH_3.C_6H_4.N.CO$.

Nitro-p-Xylalphtalimidin $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C[:C(NO_2).C_6H_4.CH_3]}{CO} > NH$. *B.* Man löst p-Xylalphtalimidin in (3—4 Thln.) heifsem $CHCl_3$, kühlt auf 0° ab und leitet N_2O_3 ein (Ruhemann, *B.* 24, 3970). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 227°.

Iso-p-Xylalphtalid $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4 \genfrac{<}{}{0pt}{}{CH:C.C_6H_4.CH_3}{CO.O}$. *B.* Man trägt ein inniges Gemisch aus Nitro-p-Xylalphtalid und rothem Phosphor in siedende HJ (Siedep.: 127°) und kocht 1 Stunde lang (Ruhemann, *B.* 24, 3974). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 160°.

Iso-p-Xylalphtalimidin $C_{16}H_{13}NO = C_6H_4 \genfrac{<}{}{0pt}{}{CH:C.C_6H_4.CH_3}{CO.NH}$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von Iso-p-Xylalphtalid mit (5 Thln.) alkoholischem NH_3 (Ruhemann, *B.* 24, 3974). — Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—228°. $POCl_3$ erzeugt bei 100° α-Chlor-β-Toluisochinolin.

7. ***Diphenyläthanoylmethanmethylsäure(1), Diphenylacetessigsäure*** $(C_6H_5)_2.C(CO.CH_3).CO_2H$. **Ditrinitrophenylacetessigsäure-Aethylester** $C_{18}H_{12}N_6O_{15} = CH_3.CO.C[C_6H_2(NO_2)_3]_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Trinitrophenylacetessigsäureäthylester, bei ½stündigem Erwärmen einer Lösung von Natriumacetessigester mit absol. Alkohol und Pikrylchlorid (Dittrich, *B.* 23, 2720). — Nadeln (aus heifsem Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205°. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Verd. alkoholisches Kali zerlegt in Pikrinsäure und Trinitrophenylacetessigester.

8. ***2,4-Dimethophenylmethanon-Phenylmethylsäure(2¹), m-Xylolphtaloylsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1½ Thln. $AlCl_3$ in eine Lösung von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid in 3 Thln. m-Xylol (F. Meyer, *B.* 15, 637). Man erwärmt schliefslich ½ Stunde lang im Wasserbade. — Feine Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem, sehr leicht in Alkohol, Eisessig u. s. w. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Xylylsäure.

9. ***2,4-Dimethophenylmethanon-Phenylmethylsäure(6), o-Benzoylmesitylensäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben der isomeren p-Säure, bei 30stündigem Erwärmen von 10 g Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ mit 13 g $K_2Cr_2O_7$, 15 ccm Vitriolöl und 70 g H_2O (Louise, *A. ch.* [6] 6, 219). Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser und basischem Magnesiumcarbonat gekocht. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das Salz der p-Säure aus. Die Mutterlauge dieses Salzes wird mit verdünnter H_2SO_4 gefällt, der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen und dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$. Aceton, Benzol und Aether. Liefert, mit P_2O_5, β Dimethylanthrachinon (Schmelzp.: 157—158°). — Das Magnesiumsalz ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup. — Ag.Ā. Niederschlag; löst sich etwas in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

10. ***2,5-Dimethophenylmethanon-Phenylmethylsäure(2¹), p-Xylolphtaloylsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Xylol, Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (F. Meyer). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, flockig gefällt und nimmt sehr bald eine schleimige Konsistenz an. Erstarrt, bei längerem Stehen, zu einer glasigen Masse. Spurenweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol u. s. w. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure und Isoxylsäure.

11. ***2,6-Dimethophenylmethanon-Phenylmethylsäure(4), p-Benzoylmesitylensäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Siehe die isomere o-Säure (Louise, *A. ch.* [6] 6, 223). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Wird von P_2O_5 nicht verändert. — Mg.$\bar{A}_2$ + 6 H_2O. Glänzende Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in alkoholhaltigem. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2 H_2O. Lange Nadeln (aus sehr verdünnten Lösungen). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag. Löst sich wenig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

12. ***3,4-Dimethophenylmethanon-Phenylmethylsäure(2¹), o-Xylolphtaloylsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und o-Xylol mit Chloraluminium (F. Meyer, *B.* 15, 637). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser) schiefwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Die entwässerte Säure schmilzt bei 161,5°. Ziemlich löslich in Wasser. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und p-Xylylsäure.

4. Säuren $C_{17}H_{16}O_3$.

1. ***Diphenyläthanon(1)-Propylsäure(2), β-Desylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und β-Jodpropionsäureester (Knövenagel, *B.* 21, 1351). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Zn.$\bar{A}_2$ + xH_2O. Niederschlag. — Cu.$\bar{A}_2$ + xH_2O. Grünblauer Niederschlag. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{17}H_{15}O_3.CH_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 63—64° (Knövenagel).

Aethylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_{17}H_{15}O_3.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 33—34° (Kn.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Diphenyläthanon(1)-Methoäthylsäure(2), α-Desylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und α-Brompropionsäureester (Knövenagel, *B.* 21, 1353). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—215°. Unlöslich in Wasser. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

3. ***Pseudocumolphtaloylsäure, Pseudocumoyl-o-Benzoësäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Pseudocumol, Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (V. Meyer, *B.* 15, 638). Zur Reinigung stellt man das Ammoniumsalz dar und erhitzt das noch feuchte Salz 2 Stunden lang auf 120°, wobei alles NH_3 entweicht (Elbs, *J. pr.* [2] 41, 122). — Schmelzp.: 146,5°. Beim Behandeln mit Vitriolöl und dann mit P_2O_5 entsteht 1,2,4-Trimethylanthrachinon.

4. ***Mesitylenphtaloylsäure*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Mesitylen, Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (V. MEYER, GRESLY, *B.* 15, 639). — Feine Nadeln (aus Alkohol), rhomboëderartige Kryställchen (aus Eisessig). Schmelzp. 212—212,5°. Spurenweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

5. ***Hydrocornicularsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung von Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ mit Zinkstaub (SPIEGEL, *A.* 219, 25). $C_{18}H_{12}O_5 + H_4 = C_{17}H_{16}O_3 + CO_2$. Man kocht, bis die Lösung durch HCl nicht mehr gelb, sondern weifs gefällt wird, fällt dann die Lösung durch HCl fraktionnirt, kocht den ersten Niederschlag mit HCl und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Beim Behandeln von Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$ mit Zinkstaub und Natronlauge (SPIEGEL). — Sehr dünne, lange Prismen (aus heifsem Wasser); Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in CS_2 und kochendem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen, in Wasser und Anhydrid. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge, in Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O$ und Toluol und beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Diphenylbutanon(2) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$. Nimmt direkt Brom auf. Wird von Natriumamalgam zu Tetrahydrocornicularsäure $C_{17}H_{18}O_3$ reducirt. — Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht lösliche Firnisse. — Mit $CaCl_2$ giebt das Ammoniaksalz eine blumenkohlartige Ausscheidung eines Doppelsalzes. — $Ag.C_{17}H_{15}O_3$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{17}H_{15}O_3.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J oder durch Behandeln von Pulvinsäuremethylester mit Zinkstaub und NH_3 (oder Essigsäure) in der Kälte (SPIEGEL). — Derbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67 bis 68°. Wird von Essigsäureanhydrid bei 180° nicht angegriffen.

Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrocornicularsäure für sich auf 200° oder beim Behandeln derselben mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig, in heifsem Alkohol und CS_2, wenig in Ligroïn, unlöslich in Natronlauge. Wird, beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge, in Hydrocornicularsäure übergeführt.

Verbindung mit Eisessig $C_{17}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. *B.* Beim Behandeln von Hydrocornicularsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Glashelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. In Alkohol leichter löslich als das Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$. Unlöslich in Alkalien.

6. ***Isohydrocornicularsäure.*** *B.* Findet sich in kleiner Menge unter den Reduktionsprodukten der Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ durch Zinkstaub und NH_3 (SPIEGEL, *A.* 219, 35). — *D.* Siehe Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{14}O_2$.

Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—105° (SP.).

5. Säuren $C_{18}H_{18}O_3$.

1. ***Diphenyläthanoyl(2)-Propanmethylsäure(2), Dibenzylacetessigsäure*** $CH_3.CO.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{17}O_3$ dieser Säure entsteht, wenn man Benzylacetessigester $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$ mit Natrium und dann mit Benzylchlorid behandelt (SESEMANN, *B.* 6, 1085; 10, 785; EHRLICH, *A.* 187, 24; FITTIG, CHRIST, *A.* 268, 123). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°.

Aethylester $C_{20}H_{22}O_3 = C_{18}H_{17}O_3.C_2H_5$. Wasserhelle Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57° (FITTIG, CHRIST). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Di-o-Cyanbenzylacetessigsäureäthylester $C_{22}H_{20}N_2O_3 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2 C\begin{matrix}\diagup CO.CH_3 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben o-Cyanbenzylessigsäureäthylester, beim Erwärmen eines mit (13 g) Acetessigester und dann mit (15 g) o-Cyanbenzylchlorid versetzten Lösung von (2,3 g) Natrium in (50 ccm) absol. Alkohol (GABRIEL, HAUSMANN, *B.* 22, 2018). Man behandelt das erhaltene Produkt mit kalter konc. Salzsäure, wobei nur o-Cyanbenzylessigsäureester in Lösung geht. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. ***Isopropylphenyl-p-Cumarsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OH$. **Methyläthersäure** $C_{19}H_{20}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 160° von 15 g homocuminsaurem Natrium mit 12 g Anisaldehyd und 70 g Essigsäureanhydrid (MAGNANINI, *G.* 15, 511). Man kocht das Produkt mit Wasser, nimmt das hierbei Ungelöste in Soda auf und fällt mit HCl. — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198—199°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und den Aether $C_{19}H_{17}O.CH_3$. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

3. ***2,3,5,6-Tetramethophenylmethanon-Phenylmethylsäure(2¹), Duroylbenzoësäure*** $(CH_3)_4.C_6H.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 454). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in CO_2, 1,2,4,5-$C_6H_2(CH_3)_4$ und Benzoësäure. Mehrere Salze der Säure schmelzen beim Erhitzen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol.

4. ***Retenglykolsäure*** $C_{16}H_{16}.C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$ mit starker Kalilauge (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 132). — *D.* Man giefst die Lösung von 10 g Retenchinon in Vitriolöl in kaltes Wasser und trägt den ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag in siedende Natronlauge (von 16 %) ein. Nach $^1/_4$ Stunde lässt man erkalten, neutralisirt die meiste Säure und fällt, durch Eintröpfeln von Säure in die im Kältegemisch befindliche Lösung, die freie Retenglykolsäure. Man filtrirt diese bei 0° ab, löst sie in Barytwasser und fällt die Lösung erst mit CO_2 und dann mit HCl. — Wird von Chromsäuregemisch zu Retenketon $C_{17}H_{16}O$ oxydirt. — Das charakteristische Kupfersalz ist ein blassgrüner, in siedendem Wasser etwas löslicher Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{17}O_3$. Flockiger Niederschlag, leicht löslich in heifsem Wasser.

K. Säuren $C_nH_{2n-20}O_3$.

I. Säuren $C_{14}H_8O_3$.

1. ***Fluorenonmethylsäure(1), o-Diphenylenketoncarbonsäure***

```
 /----------- CO ------------\ CO2H
/8           \  9 /          1\
7             >--<            2>.
\6_______5/      \4_______3/
```

B. Bei der Oxydation von Idryl $C_{15}H_{10}$ (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 149). — *D.* Je 100 g Idryl werden mit 600 g $K_2Cr_2O_7$ und einem kalten Gemisch von 1000 g Vitriolöl und dem fünffachen Volumen Wasser langsam erhitzt. Die abgeschiedene Säure wird abfiltrirt, in Soda gelöst und daraus mit HCl gefällt. Man bindet sie an Baryt und zerlegt das umkrystallisirte Baryumsalz durch HCl (FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 6). — Zolllange, orangerothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Diphenylenketon $C_{13}H_8O$. Wird von Natriumamalgam in Fluorensäure $C_{14}H_{10}O_2$ übergeführt. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Fluoren $C_{13}H_{10}$ und, beim Schmelzen mit Kali, Isodiphensäure $C_{14}H_{10}O_4$.

Salze: FITTIG, GEBHARD. — $Ca(C_{14}H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln. In heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, schwach gefärbte Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in heifsem leichter als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger, sehr schwer löslicher Niederschlag.

Amid $C_{14}H_9NO_2 = \begin{matrix} C_6H_4 > CO \\ C_6H_3.CO.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinonmonoxim $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.C:N.OH \end{matrix}$, von Diphenimid $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.CO \end{matrix}>NH$ oder Diphenamidsäure mit Vitriolöl auf 100° (WEGERHOFF, *A.* 252, 26). Besser aus dem Chlorid der Säure (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* 284, 311) und Ammoniak oder beim Erhitzen von o-diphenylenketoncarbonsaurem Ammonium auf 300° (W.). — Krystalle. Schmelzp.: 225° (W.); 230° (kor.) (GR., SCH.). Sublimirt oberhalb 150°. Krystallisirt (aus Alkohol) in hellgelben Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. C_2H_6O. Aeufserst schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in absol. Alkohol, leicht in heifsem Eisessig und Benzol. Unlöslich in Aether und Alkalien. Wird von Zink und Essigsäure zu dem Amid $\begin{matrix} C_6H_4.CH.OH \\ / \\ C_6H_3.CO.NH_2 \end{matrix}$ reducirt. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 150° das Imid $C_{14}H_{10}N_2O$ der Säure $C_{14}H_{10}O_3$. Mit KBrO entsteht 4-Aminofluorenon.

Nitril $C_{14}H_7NO = \begin{matrix} C_6H_4 \\ CN.C_6H_3 \end{matrix}>CO$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (kor.) (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* 284, 314). Schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_9NO:N.OH$. Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 272° (WEGERHOFF, *A.* 252, 29). Aeufserst schwer löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_{14}H_9N_2O_2.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Oxim und Essigsäureanhydrid (WEGERHOFF). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol.

Nitrodiphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_7(NO_2)O_3$. *D.* Durch Erwärmen von Diphenylenketoncarbonsäure mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, LIEPMANN). — Goldgelbe Nadeln (aus absoluten Alkohol). Schmelzp.: 245—246°. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in heifsem absolutem Alkohol, leicht in Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, hellgelbe, feine Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

2. ***Fluorenonmethylsäure(5), Diphenylenketoncarbonsäure***

$\begin{matrix}C_6H_4\\CO_2H.\dot{C}_6H_3\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von je 10 g Diphensäure $\begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\\dot{C}_6H_4.CO_2H\end{matrix}$ mit 25 ccm Vitriolöl auf 150° (GRAEBE, MENSCHING, *B.* 13, 1303; GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 275). Man giefst das Gemisch in Wasser. Das Amid entsteht beim Erwärmen von Diphenimid und also auch von Phenanthrenchinonmonoxim mit Vitriolöl auf 100° (WEGERHOFF, *B.* 21, 2357). $\begin{matrix}C_6H_4.CO\\\dot{C}_6H_4.CO\end{matrix}\rangle NH = C_{13}H_7O.CO.NH_2$. Die Säure entsteht auch beim Erhitzen voa Diphensäure mit $ZnCl_2$; aus Diphensäure und überschüssigem $POCl_3$ resultirt das Chlorid der Diphenylenketoncarbonsäure (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 261). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 227° (kor.). Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, in höherer Temperatur, theilweise in CO_2 und Diphenylenketon. Ziemlich löslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. PCl_5 erzeugt die Chloride $C_{14}H_7O_2Cl$ und $C_{14}H_7OCl_3$. Mit konc. HJ entsteht bei 200° Fluoren. Beim Schmelzen mit Kali wird Diphensäure gebildet. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin.

Salze: GRAEBE, AUBIN. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Dunkelgoldgelbe Nadeln. — $Na.\bar{A} + 6H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Hellgelber Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{10}O_3 = C_{14}H_7O_3.CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 132° (GRAEBE, AUBIN).

Aethylester $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O_3.C_2H_5$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 103° (GRAEBE, AUBIN).

Chlorid $C_{14}H_7O_2Cl$. Gelbliche Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 128° (GRAEBE, MENSCHING, *B.* 13, 1304; GRAEBE, AUBIN).

Trichlorid $C_{14}H_7OCl_3 = CCl_2\langle\begin{matrix}C_6H_4\\\dot{C}_6H_3.COCl\end{matrix}$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 150—160° von 1 Thl. Diphenylenketoncarbonsäure mit 2 Thln. PCl_5 (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 279). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Geht, bei längerem Kochen mit Wasser, in Diphenylenketoncarbonsäure über. Beim Kochen mit Alkohol (von 95 %) entsteht der Ester dieser Säure. Kalter Alkohol erzeugt bei 73° schmelzende Nadeln $CCl_2\langle\begin{matrix}C_6H_4\\\dot{C}_6H_3.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ (?). Wird von Zink (und verd. Essigsäure) zu Fluorencarbonsäure $C_{14}H_{10}O_2$ reducirt.

Amid $C_{14}H_9NO_2 = C_{13}H_7O.CO.NH_2$. *B.* Siehe die Säure (WEGERHOFF, *B.* 21, 2357). — Krystallisirt (aus absol. Alkohol) mit $^1/_2$ Mol. C_2H_6O in feinen, seideglänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 225°.

Imid $C_{14}H_{10}N_2O = NH:C\langle\begin{matrix}C_6H_4\\\dot{C}_6H_3.CO.NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Fluorenonmethylsäureamid(5) und alkoholischem Ammoniak bei 150° (WEGERHOFF, *A.* 252, 30). — Mikroskopische Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 220—221°.

Oxim $C_{14}H_9NO_3 = \begin{matrix}C_6H_4\\CO_2H.\dot{C}_6H_3\end{matrix}\rangle C:N.OH$. *B.* Beim Kochen von diphenylenketoncarbonsaurem Natrium mit $NH_3O.HCl$ und Alkohol (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 280). — Krystallinisch. Schmelzp.: 263°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien und in Soda. — $Ag.\bar{A}$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

3. ***Florenonmethylsäure(5)(?), m-Diphenylenketoncarbonsäure***

$\begin{matrix}C_6H_4\\CO_2H.\dot{C}_6H_3\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Entsteht, neben Diphenylenketon, beim Glühen von diphenylen-

ketondicarbonsaurem Silber (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 158). Man behandelt das Destillat mit NH_3 und fällt die Lösung mit HCl. — Feine, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 275°. Sublimirt fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol). — AgĀ. Voluminöser, flockiger Niederschlag.

2. α-Anthranolcarbonsäure $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{C(OH) \atop CH}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von o-Diphenylmethandicarbonsäure $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Vitriolöl auf 100° oder besser durch Erhitzen (von 11 g) des Anhydrides der o-Benzhydroldicarbonsäure OH. $CH(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit 5—6 ccm Jodwasserstoffsäure (von 50 %) und (0,99 g) rothem Phosphor auf 210—220° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 255). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 252—253°. Sehr löslich in Alkohol und Aether. Geht, durch Oxydation, in eine bei 286° schmelzende Anthrachinoncarbonsäure über.

3. Säuren $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***Diphenylpropenon(3)-Methylsäure(2), Benzalbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.C(CH.C_6H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{18}H_{16}O_3 = C_{16}H_{11}O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen eines unter 0° abgekühlten Gemisches von Benzoylessigsäureäthylester und Benzaldehyd mit Salzsäuregas (PERKIN, *Soc.* 47, 259). Man lässt 24 Stunden stehen, löst das Produkt in Aether, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, dann mit Soda und trocknet über K_2CO_3. Man verdunstet den Aether und rektificirt den Rückstand im Vakuum. — Lange, glänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 98—99°. Wenig löslich in kaltem Holzgeist. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160° erfolgt Spaltung in CO_2, Benzaldehyd und Acetophenon.

2. ***Diphenyläthanon(2)-Aethenylsäure(1), Desylenessigsäure*** $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.CO_2H$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von Desylenmalonsäure auf 190° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 138). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. — Ag.Ā. Niederschlag.

4. Säuren $C_{17}H_{14}O_3$.

1. ***Diphenylbutenon(1,3)-Methylsäure(1), Cornicularsäure*** $C_6H_5.C(CO_2H):CH.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Carboxylcornicularsäure mit Alkalien (SPIEGEL, *A.* 219, 23). $C_{18}H_{14}O_5 = C_{17}H_{14}O_3 + CO_2$. — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Zerfliefst in Alkohol. Wird von Zinkstaub und Natronlauge in Dihydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ übergeführt.

Anhydrid $C_{17}H_{12}O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cornicularsäure (SPIEGEL). — *D.* Siehe Carboxylcornicularsäure. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Wird von wässerigen Alkalien, auch beim Kochen, nicht gelöst; alkoholische Alkalien bewirken aber Umwandlung in Säure.

2. ***Diphenylbutenon(3,2)-Methylsäure(1) (?)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Pulvinon $C_{17}H_{12}O_3$ mit Natriumamalgam (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 283). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 220—221°. Destillirt im Vakuum, unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Ligroïn.

L. Säuren $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Diphenylbutinon(3,1)-Methylsäure(2), Phenylacetylenbenzoylessigsäure $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5.C:C.CH(CO_2H).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen alkoholischen Lösung von Phenacylbenzoylessigester mit konc. alkoholischem Kali (KAPF, PAAL, *B.* 21, 1488). $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5).CO.C_6H_5 + KOH = C_{17}H_{11}O_3.K + C_2H_6O + H_2O$. Entsteht auch bei der Destillation jenes Esters im Vakuum. — Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 135°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt destilliren. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Wandelt sich, beim Kochen mit konc. HCl, in Diphenylfurancarbonsäure $C_{17}H_{12}O_3$ um. Beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 150° entsteht Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$. Nimmt nicht direkt Brom auf. — K.Ā + $2H_2O$. Gelbe, lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Kalilauge. Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{19}H_{16}O_3 = C_{17}H_{11}O_3.C_2H_5$. Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 82° (KAPF, PAAL).

2. Säuren $C_{18}H_{14}O_3$.

1. ***o-β-Oxynaphtoyltoluylsäure*** $OH.C_{10}H_6.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von o-β-Oxynaphtoylbenzoësäure $OH.C_{10}H_6.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190—200° (WALDER, *B.* 16, 304). — Kleine Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 261°. Kaum löslich in Wasser, spärlich in Alkohol und Aether, reichlich in heifsem Eisessig. — $Ag.C_{18}H_{13}O_3$. Flockige Fällung.

2. ***α-Naphtylphenylmethanolmethylsäure(1), Phenyl-α-Naphtylglykolsäure*** $C_{18}H_{14}O_3 + 2H_2O = C_6H_5.C(C_{10}H_7)(OH).CO_2H + 2H_2O$. *B.* Man trägt (6 At.) Natrium in die Lösung von Phenyl-α-Naphtylketon in absol. Aether ein und leitet in das, vom überschüssigen Natrium abgegossene Gemisch, trockne CO_2 ein (BECKMANN, PAUL, *A.* 266, 12). Nach 2 Stunden zerlegt man den Niederschlag durch Wasser. — Krystallisirt, aus Wasser, mit $2H_2O$ in Tafeln, die bei 108 bis 115° schmelzen. Krystallisirt, aus Benzol oder CS_2, in wasserfreien Prismen, die bei 148° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser.

3. 1,5-Diphenyl-1-Cyclohexenon(3)-Carbonsäure(4) $C_{19}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} & CH:CO. \\ C_6H_5.\dot{C}.CH_2. \end{matrix}$

$\begin{matrix} CH.CO_2H \\ \dot{C}H.C_6H_5 \end{matrix}$. **Aethylester** (3,5-Diphenyl-6-Carboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexen) $C_{21}H_{20}O_3 = C_{19}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Acetessigester mit 2 g Benzylidenaceton, gelöst in wenig Alkohol, und 0,2 g Natrium, gelöst in 6 ccm absol. Alkohol (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 58). — Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Geht, beim Erhitzen mit HCl, in Diphenylcyclohexenon über.

4. Säure $C_{21}H_{20}O_3$ s. S. 1725 (Amarsäure).

M. Säuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. Säuren $C_{18}H_{12}O_3$.

1. ***Naphtylmethanonphenylmethylsäure(2), Naphtoyl-o-Benzoësäure*** $C_{10}H_7.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. Naphtalin und 4 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 5 Thln. Aluminiumchlorid (ADOR, CRAFTS, *Bl.* 34, 531). — Kurze Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173,5°. Fast unlöslich in kochendem Wasser. Wird von Vitriolöl in Naphtanthrachinon $C_{18}H_{10}O_2$ umgewandelt. — Das Baryumsalz krystallisirt (aus Alkohol) in mikroskopischen Nadeln; es löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol.

2. ***α-Phenanthroxylencrotonsäure*** $\begin{matrix} C_6H_4.C:C(CH:CH_2).CO_2H \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Kochen von Phenanthroxylenacetessigester $C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, STREATFEILD, *B.* 16, 277). Aus Isophenanthroxylenacetessigsäureester mit Zink und alkoholischer Salzsäure (KLINGEMANN, JAPP, *Soc.* 59, 8).

Aethylester $C_{20}H_{16}O_3 = C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 124°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Phenanthrenchinon. Kalilauge verseift den Ester unter Bildung der Säure $C_{18}H_{14}O_4$. Beim Erhitzen des Esters sublimirt ein Körper $C_{14}H_{10}O$ (s. die Säure $C_{18}H_{14}O_4$). Liefert, mit Phenylhydrazin bei 100°, ein Krystallpulver $C_{20}H_{16}O_2.N_2H(C_6H_5)$, das sich bei 195° zersetzt und sich schwer in heifsem Alkohol löst (KL., J.).

3. ***Säure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.O.C.C_6H_5 \\ \ddot{C}:CH.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Menge neben der Säure $C_{18}H_{14}O_4$, beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Dehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{12}O_4$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 47, 287). Man fällt die Lösung mit H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol + Ligroïn um. — Tafeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Fast unlöslich in Ligroïn. Nimmt direkt kein Brom auf.

Säure $C_{18}H_{11}ClO_3$. *B.* Man mischt bei 0° 5 g Dehydrobenzoylessigsäure mit 30 g $POCl_3$ und 10 g PCl_5, lässt 12 Stunden stehen und fällt dann mit Eiswasser. Der über H_2SO_4 getrocknete Niederschlag wird erst mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, um einen chlorfreien Körper zu entfernen, und dann aus Holzgeist umkrystallisirt (PERKIN, *Soc.* 47, 292). — Bräunliche Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 150—151°. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in heifsem Holzgeist und Essigsäure. Schwer löslich in Alkalien.

4. ***Chrysoglykolsäure*** $C_{16}H_{10}.C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von (frisch aus der Lösung in H_2SO_4 durch H_2O gefälltem) Chrysochinon mit Alkalien (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* 18, 1933). — Flocken. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, Chrysoketon $C_{17}H_{10}O$.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_3$.

1. ***Phenodiphenylmethanolmethylsäure(2), Phenylbenzhydryl-o-Benzoësäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH}_{CO}\rangle O^{C_6H_4.C_6H_5}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenylbenzoyl-o-Benzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$, gelöst in NH_3 und etwas $CuSO_4$, mit Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 149). — Krystallkörner. Schmelzp.: 204—206°. Sublimirbar. Unlöslich in verdünnten Säuren und wässerigen Alkalien. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel.

2. ***Triphenylmethanolmethylsäure(2), Triphenylcarbinol-o-Carbonsäure*** $OH.C(C_6H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Die freie Säure existirt nicht. Ihr Anhydrid entsteht durch Eintragen von 60—70 g Aluminiumchlorid in ein konstant auf 40° erwärmtes Gemisch von 80 g Phtalylchlorid und 320 g Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 523; BAEYER, *A.* 202, 50). $C_6H_4(COCl)_2 + 2C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + 2HCl$. Es entsteht auch durch Behandeln eines Gemenges von Benzol und o-Benzoylbenzoësäure mit Chloraluminium, ganz glatt aber beim Eintragen von 1 Thl. Aluminiumchlorid in ein Gemenge von 1 Thl. Essigbenzoylbenzoësäureanhydrid und 5 Thln. Benzol (PECHMANN, *B.* 14, 1865). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_3O + C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. Entsteht in kleiner Menge aus Phtalylchlorid und Quecksilberphenyl (NÖLTING, *B.* 17, 387).

Anhydrid (**Diphenylphtalid, Phtalophenon**) $C_{20}H_{14}O_2$. Krystallisirt (aus Alkohol) in Blättchen. Schmelzp.: 115° (P.). Siedet nicht unzersetzt bei 419—428° (FR., CR.). Wandelt sich, bei längerem Kochen, in Kohlenwasserstoffe um. Löst sich in Vitriolöl mit grüngelber Farbe. Wird von wässeriger Kalilauge nicht gelöst und nicht verändert, löst sich aber beim Kochen mit stark überschüssiger alkoholischer Kalilauge. Die Lösung hält offenbar das Salz der Säure $C_{20}H_{16}O_3$, doch fällen Säuren aus der alkalischen Lösung wieder Anhydrid. Beim Kochen einer alkalischen Lösung von Triphenylcarbinolcarbonsäure mit Zinkstaub entsteht Triphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$.

Anilid $C_{26}H_{19}NO = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Bei 7stündigem Kochen von (1 Thl.) Phtalophenon mit (2 Thln.) salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 27, 2793). — Glashelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Wird, bei 2stündigem Erhitzen mit Eisessig und konc. HCl auf 180°, zersetzt.

Dinitrodiphenylphtalid $(C_6H_4.NO_2)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *B.* Beim Eintragen von 10 g Diphenylphtalid in 100 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entstehen zwei isomere Dinitrodiphenylphtalide (BAEYER, *A.* 202, 66).

Diaminodiphenylphtalid $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *D.* Man reducirt das Gemenge der beiden Dinitrodiphenylphtalide mit Zinn und Salzsäure und löst die freien Aminoderivate in heifsem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich zunächst das α-Derivat aus (BAEYER).

α-Derivat. Entsteht in gröfserer Menge. Schmelzp.: 179—180°. Krystallisirt in dicken Platten. Ist im amorphen Zustande in Alkohol und Aether ziemlich leicht, im krystallisirten ziemlich schwer löslich; in Benzol und Wasser schwer, in Ligroïn nicht löslich. Löst sich in Eisessig mit rothvioletter Farbe. Giebt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, Anthrachinon. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Phenolphtaleïn (das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) über.

β-Derivat. Krystallkrusten. Schmelzp.: 205°.

Tetramethyldiaminodiphenylphtalid (**Dimethylanilinphtaleïn**) $C_{24}H_{24}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *B.* Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (oder Chlorid) auf Dimethylanilin, in Gegenwart von $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 92). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{24}H_{24}N_2O_2 + H_2O$. Wendet man Phtalylchlorid an, so entsteht daneben Phtalgrün. — *D.* 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid werden allmählich mit trockenem Chlorzink (eine dem Dimethylanilin gleiche Menge) versetzt, erst auf 100° und dann 4 Stunden lang auf 120—125° erhitzt. Hierauf löst man in heifser verdünnter Salzsäure, übersättigt mit Natron, destillirt das Dimethylanilin ab und krystallisirt das zurückbleibende Phtaleïn aus Benzol oder Alkohol um. — Lange, dicke Prismen

oder rhomboëderartige Krystalle. Schmelzp.: 190—191°; destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Geht, beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub, in das Phtalin $C_{24}H_{26}N_2O_2$ (s. Säure $C_{20}H_{16}O_2$ S. 1481) über. Liefert, beim Eindampfen mit koncentrirter Salpetersäure, Phtalsäure; beim Schmelzen mit Aetzkali treten Dimethylanilin, Benzoësäure und Phtalsäure auf. — Zweisäurige Base. Die sauren Salze sind beständiger als die neutralen. — $C_{24}H_{24}N_2O_2.2HCl$. Krystallinisch. Verliert bei 100° 1 Mol. HCl. — $C_{24}H_{24}N_2O_2.HCl$. Krystallpulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_{24}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen). — $C_{24}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Röthlichgelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

Pikrat $C_{24}H_{24}N_2O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

Jodmethylat $C_{24}H_{24}N_2O_2.(CH_3J)_2$. *D.* Aus dem Phtaleïn mit CH_3J und Holzgeist bei 100° (F.). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 185°.

Dibromdimethylanilinphtaleïn $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_3Br]_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *D.* Durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Bromdimethylanilin (FISCHER, *B.* 10, 1623). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.HCl$. Stahlblaue Nädelchen (aus Alkohol). — $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.2HCl$. — $(C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Hexanitrodimethylanilinphtaleïn $C_{24}H_{18}(NO_2)_6N_2O_2$. *D.* Durch Eintragen von Dimethylanilinphtaleïn in rauchende Salpetersäure (FISCHER, *A.* 206, 99). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich völlig gegen 230°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Eisessig.

Phtalgrün (**Tetramethyldiaminophenyloxanthranol?**) $C_{24}H_{24}N_2O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.C(OH)\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3.N(CH_3)_2.CO}$ (?). *D.* Ein Gemisch von 10 Thln. Phtalsäurechlorid und 12 Thln. Dimethylanilin wird allmählich mit 10—12 Thln. $ZnCl_2$ versetzt, einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser ausgekocht, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit NaOH gefällt. Die freien Basen werden durch Aether ausgezogen, durch Destillation mit Wasser aus ihnen das Dimethylanilin entfernt, die nicht flüchtigen Basen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit NH_3 gefällt und der getrocknete Niederschlag in nicht zu viel Benzol gelöst. Durch Ligroïn wird nun Dimethylanilinphtaleïn gefällt, das Filtrat verdunstet und das rückständige Oel mit Ligroïn behandelt (wobei noch etwas Phtaleïn ausgeschieden wird). Aus der Lösung scheidet sich, beim Stehen, Tetramethyldiaminodiphenylmethan ab. Das Filtrat behandelt man mit verdünnter Salzsäure, verdunstet die saure Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas über 100°, löst ihn dann in Alkohol und fällt durch Wasser salzsaures Phtalgrün; salzsaures Tetramethyldiaminodiphenylmethan bleibt hierbei gelöst (O. FISCHER, *A.* 206, 107). — Wird von Zn und HCl zu Leukophtalgrün reducirt. — $C_{24}H_{26}N_2O_2.HCl$. Grüngelbe, mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Giebt mit $ZnCl_2$ ein in messinggelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das sich in Wasser mit lebhaft grüner Farbe löst.

Leukophtalgrün (**Tetramethyldiaminophenylanthranol?**) $C_{24}H_{24}N_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.C{-}C_6H_3.N(CH_3)_2$ // $C_6H_4{-}C(OH)$ (?). *B.* Bei längerem Kochen von Phtalgrün mit Zinkstaub und Salzsäure (O. FISCHER). Das Produkt wird mit Natron übersättigt, mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung koncentrirt und durch Aether die Leukobase gefällt. — Glänzende, kleine Prismen. Schmelzp.: 235—236°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln: leichter in heifsem Benzol und $CHCl_3$. Wird durch Oxydationsmittel (alkoholische Chloranillösung u. s. w.) in Phtalgrün übergeführt.

3. ***Triphenylcarbinol-m-Carbonsäure*** $OH.C(C_6H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von m-Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$ mit CrO_3 und Eisessig entsteht ein in Alkalien unlösliches Oxydationsprodukt, das, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, Triphenylcarbinolcarbonsäure liefert (HEMILIAN, *B.* 16, 2369). — Feine, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—162°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

4. ***Triphenylcarbinol-p-Carbonsäure*** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Diphenyl-p-Tolylmethan $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$ mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* 7, 1210). Beim Kochen von 2,5 g Triphenylmethan-p-Carbonsäure mit 1,5 g CrO_3 und Eisessig (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3081). Bei der Oxydation des Aldehyds $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CHO$ mit Chromsäuregemisch (OPPENHEIMER, *B.* 19, 2029). Zur Reinigung

bindet man die Säure an Baryt und zerlegt das Baryumsalz durch HCl. — Undeutliche Nadeln. Schmelzp.: 200° (F., A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Lange Nadeln; äufserst schwer löslich in kaltem Wasser.

5. ***Phenylol(2¹)-Diphenylmethanmethylsäure(4), Oxydiphenylmethancarbonsäure*** $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oxydiphenylphtalid (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_4$) mit Natronlauge und Zinkstaub (Pechmann, *B.* 13, 1616). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210°. Wird, in alkalischer Lösung, sehr leicht oxydirt und in Oxydiphenylphtalid zurück verwandelt. Zerfällt, mit Vitriolöl in Berührung, in Wasser und das Alkoholphenol $C_{20}H_{14}O_2$.

3. Säuren $C_{21}H_{18}O_3$.

1. ***Methophenyldiphenylmethanolmethylsäure*** $CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. Das Anhydrid dieser Säure — **Phenyltolylphtalid** $C_{21}H_{16}O_2$ — entsteht durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein Gemenge von Essig-o-Benzoylbenzoësäureanhydrid und Toluol (Pechmann, *B.* 14, 1867). — Das Anhydrid ist unzersetzt destillirbar.

2. ***4-Methophenyldiphenylmethanolmethylsäure(2), Methyltriphenyloxymethancarbonsäure*** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben anderen Körpern, bei 15stündigem Kochen von je 5 g Diphenyl-m-Xylylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ mit 20 g $K_2Cr_2O_7$ und 28 g Vitriolöl (verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser) (Hemilian, *B.* 19, 3062). Das ausgeschiedene Produkt wird mit koncentrirter Sodalösung gekocht, wobei das Anhydrid $C_{21}H_{16}O_2$ ungelöst bleibt. Das Anhydrid entsteht auch beim Erwärmen von Methyltriphenylmethan-o-Carbonsäure $C_{21}H_{18}O_2$ mit CrO_3 und Eisessig (Hemilian). — Die freie Säure existirt nicht. Kocht man das Anhydrid mit koncentrirter alkoholischer Natronlauge, so entsteht das Natriumsalz $Na.C_{21}H_{17}O_3$, das undeutlich krystallisirt, aus dem aber, durch HCl, wieder das Anhydrid ausgefällt wird. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Natronlauge und Zinkstaub erfolgt Reduktion zu Methyltriphenylmethancarbonsäure $C_{21}H_{16}O_2$.

Anhydrid (Diphenylmethylphtalid) $C_{21}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2.\overset{O.CO}{\dot{C}.\dot{C}_6}H_3.CH_3$. *B.* Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147° (Hemilian). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig und Aether. Löst sich nicht in kochenden, wässerigen Alkalien.

3. ***5-Methophenyldiphenylmethanolmethylsäure(2), Methyltriphenylcarbinol-o-Carbonsäure*** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, beim Kochen von je 5 g Diphenyl-p-Xylylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ mit 20 g $K_2Cr_2O_7$ und 28 g H_2SO_4, verdünnt mit dem 1½fachen Volumen Wasser (Hemilian, *B.* 16, 2361). Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit Soda ausgekocht und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch bei der Oxydation von Methyltriphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit CrO_3 und Eisessig (H.).

Anhydrid (Methyldiphenylphtalid) $C_{21}H_{16}O_2$. Grofse, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (Hemilian). Sublimirt oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Eisessig. Unlöslich in Soda. Löst sich in kochender, koncentrirter, alkoholischer Natronlauge, dabei das Salz $Na.C_{21}H_{17}O_3$ liefernd, aus welchem Säuren wieder das Anhydrid $C_{21}H_{16}O_2$ ausfällen. Durch Behandeln des Anhydrids mit Zinkstaub und Natronlauge erhält man Methyltriphenylmethancarbonsäure $C_{21}H_{18}O_2$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Oxytriphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_5$ oxydirt.

4. ***2-Methophenyldiphenylmethanolmethylsäure(5), Methyltriphenylcarbinol-m-Carbonsäure*** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben der o-Carbonsäure $C_{21}H_{18}O_3$, beim Behandeln von Diphenyl-p-Xylylmethan mit Chromsäuregemisch (Hemilian, *B.* 16, 2371). — *D.* Die vom Anhydrid der o-Carbonsäure abfiltrirte Sodalösung wird mit HCl übersättigt und der erhaltene Niederschlag wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, wobei zunächst Methyltriphenylcarbinolcarbonsäure auskrystallisirt, während das Anhydrid der Säure $C_{21}H_{16}O_5$ gelöst bleibt. Zur Reinigung bindet man die Säure an Baryt. — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 250—255°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Natriumamalgam oder Zinkstaub + Natronlauge nicht angegriffen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Oxytriphenylmethandicarbonsäure oxydirt. — $Ca(C_{21}H_{17}O_3)_2 + xH_2O$. Feine, dünne Nadeln (aus Alkohol von 70%). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Niederschlag. Krystallisirt (aus Alkohol von 70%) in derben Nadeln.

4. Säuren $C_{22}H_{20}O_3$.

1. ***Bis-4-Methophenylmethanolphenylmethylsäure(2¹)*** $(CH_3.C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das **Anhydrid** dieser Säure — **Ditolylphtalid** $C_{22}H_{18}O_2$ — wird als Nebenprodukt gewonnen bei der Darstellung von p-Toluyl-o-Benzoësäure (S. 1712) aus Phtalsäureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 405; PECHMANN). Entsteht leichter durch allmähliches Eintragen von $AlCl_3$ in ein, auf 100° erhitztes, Gemenge von 10 Thln. Phtalylchlorid und 45 Thln. Toluol (BERCHEM, *Bl.* 42, 168). — Monokline (?) Prismen. Schmelzp.: 116° (B.).

2. ***γ-Triphenyl-γ-Oxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C(C_6H_5)_2.CO_2H$. **Anhydrid (Triphenylbutyrolakton)** $C_{22}H_{18}O_2 = \begin{matrix} CH_2 . CH.C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2.C.CO.O \end{matrix}$. *B.* Bei einige Minuten langem Kochen von Triphenylcrotolakton $(C_6H_5)_2.C\langle\begin{matrix} CH:C.C_6H_5 \\ CO.O \end{matrix}$ mit rauch. Jodwasserstoffsäure (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 679). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 153°.

5. Amarsäure $C_{23}H_{22}O_3 + H_2O$.

B. Beim Kochen von Benzamaron mit alkoholischem Natron (ZININ, *J.* 1877, 812; *Ж.* 9, 298). $C_{35}H_{28}O_2 + C_2H_5.OH + NaOH = C_{23}H_{21}O_3.Na + C_{14}H_{12}O$ (Desoxybenzoïn) $+ H_2$. — *D.* Man kocht 3—4 Stunden lang ein Gemisch aus 90 g Desoxybenzoïn, 90 g Benzaldehyd, 45 g Natrium, gelöst in Alkohol, und so viel Alkohol, dass nach einstündigem Kochen eine klare Lösung erfolgt. Man verjagt dann den Alkohol und versetzt den Rückstand mit viel Wasser und lässt 12 Stunden stehen. Die abgegossene wässerige Lösung wird mit HCl übersässigt und die gefällte Säure, nach mehrstündigem Stehen, abfiltrirt (KLINGEMANN, *A.* 275, 67). — Krystalle (aus Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und geht bei 140—150° in das Anhydrid über. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 220°, in Benzoësäure und Pyroamarsäure.

Salze: ZININ. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Aether). — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid $C_{23}H_{20}O_2$. *D.* Man erhitzt die Säure im Vakuum, solange noch Wasser entweicht (ZININ; KLINGEMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140,5°. Bei der Oxydation durch CrO_3 (und Eisessig) oder $KMnO_4$ entstehen 2 Dehydroamarsäuren $C_{23}H_{20}O_3$. Beim Kochen mit Eisessig + konz. HNO_3 oder beim Erhitzen mit Alkohol $+ H_2SO_4$, im Rohr auf 100°, entsteht ein Anhydrid $C_{21}H_{18}O_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entstehen die Körper $C_{23}H_{23}NO_2$, $C_{23}H_{24}O_4$ und $C_{23}H_{25}NO_3$.

Ammoniakderivate der Amarsäure. 1. **Amarsäureamid** $C_{23}H_{23}NO_2$. *B.* Man erhitzt Amarsäure 1—2 Stunden lang mit alkoholischem NH_3, im Rohr, auf 100° und fällt dann durch Wasser (KLINGEMANN, *A.* 275, 70). Gelöst bleibt die Säure $C_{23}H_{24}O_4$. Den Niederschlag löst man in Benzol; es krystallisirt dann zunächst das Amid $C_{23}H_{23}NO_2$ aus. — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 145—152°. Beim Erhitzen auf 240° entsteht Amarsäureanhydrid.

2. **Säure** $C_{23}H_{24}O_4$. *B.* Siehe Amarsäureamid (KLINGEMANN). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 127—135° unter Zersetzung. Beim Erhitzen entsteht Amarsäureanhydrid. — $Ag.C_{23}H_{23}O_4$. Flockiger Niederschlag.

3. **Amid** $C_{23}H_{25}NO_3 = C_{22}H_{23}O_2.CO.NH_2$. *B.* Siehe Amarsäureanhydrid (KLINGEMANN). — Flache Kryställchen. Schmilzt gegen 124° unter Zersetzung.

Anhydrid $C_{21}H_{18}O_2$. *B.* Bei ¼stündigem Kochen von 5 g Amarsäure, gelöst in 20 g Eisessig, mit 30 g konc. HNO_3, vermischt mit 20 g Eisessig (KLINGEMANN, *A.* 275, 73). Man fällt mit Wasser. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in wässerigem NH_3. Mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure $C_{21}H_{20}O_3$, die leicht wieder in das Anhydrid $C_{21}H_{18}O_2$ übergeht, und deren Silbersalz $Ag.C_{21}H_{19}O_3$ ein körniger Niederschlag ist.

6. Dimethylamarsäure $C_{25}H_{26}O_3$.

B. Beim Kochen von Benzamaron mit Natron und Isobutylalkohol (ZININ, *J.* 1877, 814; KLINGEMANN, *A.* 275, 69). — Monokline (BESZ, *A.* 275, 70), kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 182°. Löslich in 14 Thln. siedenden Alkohols. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Benzylisobutylbenzoësäure $C_{18}H_{20}O_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus wässerigem Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid $C_{25}H_{24}O_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (ZININ).

N. Säure $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Biphenylylphenylmethanonmethylsäure(1²), Phenylbenzoyl-o-Benzoësäure

$C_{20}H_{14}O_4$ = (Ringformel: CO_2H in 1³; 1¹–CO–1; Biphenylrest mit Stellen 2–10). *B.* Beim Erhitzen auf 90 bis 100° einer Lösung von Biphenyl und Phtalsäureanhydrid in Ligroïn mit $AlCl_3$ (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 147; KAISER, *A.* 257, 96). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 220° (K.); 225° (E.). Schwer löslich in Ligroïn, leichter in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Zinkstaub (und NH_3) erzeugt erst Phenylbenzhydrylbenzoësäureanhydrid $C_{20}H_{14}O_2$ und dann Phenylbenzylbenzoësäure $C_{20}H_{16}O_2$. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag (KAISER). — $Ni.\bar{A}_2$ (bei 110°). Blassgrüner, flockiger Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Bräunlichgelber, flockiger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Blassgrüner, flockiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$ (über H_2SO_4). Flockiger Niederchlag.

Der **Methylester** schmilzt bei 85—90° (KAISER).

Oxim $C_{20}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C_6H_4.C\langle{}^{N.O}_{C_6H_4}\rangle CO$. *B.* Bei 18—20stündigem Erhitzen von phenylbenzoylbenzoësaurem Ammonium mit salzsaurem Hydroxylamin, in alkoholischer Lösung (KAISER, *A.* 257, 99). — Blättchen. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Sulfophenylbenzoyl-o-Benzoësäure $C_{20}H_{14}SO_6 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen einer Lösung von (5 g) Phenylbenzoyl-o-Benzoësäure in (25 ccm) Vitriolöl (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 146). — Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{20}H_{12}SO_6 + 2H_2O$. Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Säuren $C_{22}H_{18}O_3$.

1. ***1,1,3-Triphenylpropenol(3)-Methylsäure(1)*** $(C_6H_5)_2.C(CO_2H).CH:C(OH).C_6H_5$. **Anhydrid (Triphenylcrotolakton)** $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH:C.C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2C.CO.O \end{matrix}$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 310° des isomeren $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrols $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$ (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 677). — Monokline (TUTTON, *Soc.* 57, 716) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Beim Behandeln mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Benzophenon. Brom liefert sofort ein Substitutionsprodukt. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° resultirt Triphenylpyrrholon $\begin{matrix} (C_6H_5)_2C \quad CH \\ CO.NH.C.C_6H_5 \end{matrix}$, während Methylamin das Methylamid der Diphenylbenzoylpropionsäure $C_6H_5.CO.CH_2.C(C_6H_5)_2.CO.NH.CH_3$ erzeugt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Diphenylbenzoylpropionsäure.

Bromtriphenylcrotolakton $C_{22}H_{15}BrO_2 = \begin{matrix} CBr:C.C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2.C.CO.O \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Triphenylcrotolakton in $CHCl_3$ mit Brom (J., KL., *Soc.* 57, 678). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

2. ***α-Diphenyl-β-Benzoylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.C(C_6H_5)_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Triphenylcrotolakton $C_{22}H_{16}O_2$ (s. o.) mit alkoholischem Kali (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 680). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 182—183°. Zerfällt bei 260° in Wasser und Triphenylcrotolakton. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylamid $C_{23}H_{21}NO_2 = C_{21}H_{17}O.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Triphenylcrotolakton und alkoholischem NH_3 bei 100° (J., KL., *Soc.* 57, 702). — Kleine Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 156°. Zerfällt, beim Erhitzen, in Wasser und Methyltriphenylpyrrholon $C_{23}H_{19}NO$.

Aethylamid $C_{24}H_{23}NO_2 = C_{21}H_{17}O.CO.NH.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylamid $C_{23}H_{21}NO_2$ (J., KL.). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 128—130°. Zerfällt bei 240° in Wasser und Aethyltriphenylpyrrholon.

Oxim $C_{22}H_{17}NO_3$. *B.* Aus Diphenylbenzoylpropionsäure (5 g), (3 g) salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol, bei 100°, im Rohr (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 683). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmilzt bei 150—152° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{22}H_{17}NO$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 200° von Diphenylbenzoylpropionsäure mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin auf 180° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 684). — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°.

3. Säuren $C_{23}H_{20}O_3$.

1. ***1,2,4-Triphenyl-1-Butenol(3)-Methylsäure(1), αβδ-Triphenyl-γ-Oxypropylidenessigsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH(OH).CH_2.C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Benzyldiphenylmaleïd (s. u.) mit alkoholischem Kali (COHN, *B.* 24, 3862). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. — $Ag.C_{23}H_{19}O_3$. Niederschlag.

Anhydrid (Benzyldiphenylmaleïd) $C_{23}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CH(CH_2.C_6H_5) \\ C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO \end{matrix} \rangle O$. *B.* Beim Kochen von (10 g) Benzaldiphenylmaleïd $\begin{matrix} C_6H_5.C \quad C{:}CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}.CO.\dot{O} \end{matrix}$ mit HJ (spec. Gew. = 1,85) und (5 g) rothem Phosphor (COHN, *B.* 24, 3861). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht die Säure. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 180° Benzyldiphenylmaleïmidin. N_2O_3 (oder N_2O_4) erzeugt Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd und Dinitrobenzyldiphenylmaleïd.

Benzyldiphenylmaleïmidin $C_{23}H_{19}NO = \begin{matrix} C_6H_5.C.CH(CH_2.C_6H_5) \\ C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO \end{matrix} \rangle NH$. *B.* Aus Benzyldiphenylmaleïd und alkoholischem NH_3 bei 180° (COHN, *B.* 24, 3863). — Rhombische Platten (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 169—170°.

Nitrosoderivat $C_{23}H_{18}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CH(CH_2.C_6H_5) \\ C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO \end{matrix} \rangle N.NO$. Schmelzp.: 135—136° (COHN). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Benzaldiphenylmaleïmidin.

Aethylamid $C_{25}H_{25}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CH(OH).CH_2.C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}.CO.NH.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Benzyldiphenylmaleïd und alkoholischem Aethylamin bei 180° (COHN). — Nadeln (aus Alkohol).

Benzyldiphenylmaleïnäthylimidin $C_{25}H_{23}NO = \begin{matrix} C_6H_5.C.CH(CH_2.C_6H_5) \\ C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO \end{matrix} \rangle N.C_2H_5$. *B.* Aus Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin und rauchender HJ (COHN). — Gelbe Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

Dibrombenzyldiphenylmaleïd $C_{23}H_{16}Br_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CBr(CHBr.C_6H_5) \\ C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO \end{matrix} \rangle O$. *B.* Aus (5 g) Benzaldiphenylmaleïd (s. S. 1728) und (2 ccm) Brom bei 0° (COHN, *B.* 24, 3854). — Groſse, rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$ + Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 154°. Leicht löslich in heiſsem $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, sehr schwer in heiſsem Aceton. Zerfällt beim Erhitzen in Brombenzaldiphenylmaleïd und HBr. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Oxybenzaldiphenylmaleïd $C_{23}H_{16}O_3$.

Dinitrobenzyldiphenylmaleïd $C_{23}H_{16}N_2O_6 = \begin{matrix} C_6H_5.C \quad C(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}.CO.\dot{O} \end{matrix}$. *B.* Aus Benzaldiphenylmaleïd, vertheilt in feuchtem Benzol, und NO_2 (COHN, *B.* 24, 3868). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 146°. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Nitrobenzaldiphenylmaleïd.

2. ***Dehydroamarsäure.*** *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 6 g Amarsäureanhydrid, gelöst in 25 g Eisessig, mit 15 g CrO_3, gelöst in wenig heiſsem Wasser, werden 2 Säuren gebildet (KLINGEMANN, *A.* 275, 76). Man fällt mit Wasser, nimmt den abfiltrirten Niederschlag in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit Sodalösung. Man fällt die Sodalösung durch HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

a. **α-Säure.** Nadeln. Schmelzp.: 173°. In Alkohol viel löslicher als die β-Säure. Geht, durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, in die β-Säure über. — $Ag.C_{23}H_{19}O_3$. Niederschlag.

b. **β-Säure.** Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 238°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 240°, in Benzoësäure und Pyroamarsäure $C_{16}H_{16}O_2$. — Ag.Ā. Niederschlag.

Anhydrid $C_{23}H_{18}O_2$. *B.* Bei der Destillation von β-Dehydroamarsäure im Vakuum (KLINGEMANN, *A.* 275, 78). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°.

Amid $C_{23}H_{21}NO_2 = C_{22}H_{19}O.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Anhydrid und alkoholischem NH_3 bei 100° (KL.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 232°. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Schwer löslich in heiſsem Alkohol.

O. Säuren $C_nH_{2n-28}O_3$.

I. 1,2,4-Triphenyl-1-Butenon(3)-Methylsäure(1), Phenacetyl-$\alpha\beta$-Diphenylakrylsäure $C_{23}H_{18}O_3 = \frac{C_6H_5.C.CO.CH_2.C_6H_5}{C_6H_5.\ddot{C}.CO_2H}$. Anhydrid (Benzaldiphenylmaleïd) $C_{23}H_{16}O_2 = \frac{C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_5)}{C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO}\rangle O$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 220—225° von (25 g) Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit (20 g) α-Toluylsäure und (0,5 g) entwässertem Natriumacetat (GABRIEL, COHN, *B.* 24, 3229). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 175 bis 176°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig und Aceton, sehr leicht in $CHCl_3$ und in 6 Thln. siedenden Benzols. Beim Kochen mit konc. Kali entsteht Benzyloxydiphenylmaleïd $C_{23}H_{18}O_3$. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 100° Phenacetyl-$\alpha\beta$-Diphenylakrylsäureamid. HJ reducirt zu Benzyldiphenylmaleïd. Liefert mit Brom bei 0° Dibrombenzyldiphenylmaleïd.

Amid $C_{23}H_{19}NO_2 = C_{23}H_{17}O_2.NH_2$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von (5 g) Benzaldiphenylmaleïd (s. o.) mit (200 ccm), alkoholischem NH_3 (von 10%) (COHN, *B.* 24, 3858). — Mikroskopische Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. Beim Kochen mit Eisessig entsteht Benzaldiphenylmaleïmidin.

Benzaldiphenylmaleïmidin $C_{23}H_{17}NO = \frac{C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_5)}{C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO}\rangle NH$. *B.* Bei raschem Eintragen von (1 Thl.) Phenacetyl-$\alpha\beta$-Diphenylakrylsäureamid in (4 Thln.) siedenden Eisessig (COHN, *B.* 24, 3859). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 241—242°. Unlöslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig. HNO_2 erzeugt Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin und einen Körper $C_{30}H_{22}N_2O_5$ (?).

Aethylamid $C_{25}H_{23}NO_2 = C_{22}H_{17}O.CO.NH.C_2H_5$. *B.* Wie das Amid (COHN, *B.* 24, 3860). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 172—173°.

Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin $C_{25}H_{21}NO = \frac{C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_5)}{C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO}\rangle N.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen des Aethylamids in siedendem Eisessig (COHN, *B.* 24, 3860). — Krystallmasse (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—146°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. N_2O_3 erzeugt einen Körper $C_{18}H_{14}N_2O_4$.

Körper $C_{18}H_{14}N_2O_4$. *B.* Man vertheilt (3 g) Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin in (6 ccm) Benzol und leitet N_2O_3 ein (COHN, *B.* 24, 3874). — Hellgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sublimirt unzersetzt.

Brombenzaldiphenylmaleïd $C_{23}H_{15}BrO_2 = \frac{C_6H_5.C.C(:CBr.C_6H_5)}{C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO}\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Dibrombenzyldiphenylmaleïd $\frac{C_6H_5.C \quad CBr.CHBr.C_6H_5}{C_6H_5.\ddot{C}.CO.\dot{O}}$ auf 155—160° (COHN, *B.* 24, 3855). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 165°.

Brombenzaldiphenylmaleïmidin $C_{23}H_{16}BrNO = \frac{C_6H_5.C.C(:CBr.C_6H_5)}{C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO}\rangle NH$. *B.* Aus Benzaldiphenylmaleïmidin, vertheilt in $CHCl_3$, und Brom (COHN, *B.* 24, 3869). — Nadeln. Schmelzp.: 213—214°.

Nitrobenzaldiphenylmaleïd $C_{23}H_{15}NO_4 = \frac{C_6H_5.C.C[:C(NO_2).C_6H_5]}{C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO}\rangle O$. *B.* Beim Kochen von (1 Thl.) Dinitrobenzyldiphenylmaleïd mit (150 Thln.) Alkohol (von 96%) (COHN, *B.* 24, 3869). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—177°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem $CHCl_3$. Zerfällt gegen 190° in Phenylcarbonimid und Diphenylmaleïnsäureanhydrid. Beim Kochen mit HJ (und Phosphor) entsteht Isobenzalphtalid.

Nitrobenzaldiphenylmaleïmidin $C_{23}H_{16}N_2O_3 = \frac{C_6H_5.C.C[:C(NO_2).C_6H_5]}{C_6H_5.\ddot{C} \text{———} CO}\rangle NH$. *B.* Beim Kochen von Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin $C_{23}H_{18}N_2O_4$ (s. S. 1729) mit Acetylchlorid (COHN, *B.* 24, 3872). Aus Benzaldiphenylmaleïmidin, vertheilt in Benzol, mit N_2O_3 (COHN). — Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$ + Aether). Verpufft gegen 260°, dabei in $C_6H_5.N.CO$ und Diphenylmaleïnsäureimid zerfallend.

Körper $C_{30}H_{22}N_2O_5$ (?). *B.* Entsteht, bisweilen, bei der Darstellung, des Nitrobenzaldiphenylmaleïmidins, aus Benzaldiphenylmaleïmidin, vertheilt in Benzol, und N_2O_3 (COHN, *B.* 24, 3873). — Dünne, gelbe Platten. Schmelzp.: 173°.

Benzyloxydiphenylmaleïd $C_{23}H_{18}O_3 = \frac{C_6H_5.C.C[(OH),CH_2.C_6H_5]}{C_6H_5.\ddot{C} \qquad CO}\!\!>\!O$ (?). *B.* Bei kurzem Kochen von (5 g) Benzaldiphenylmaleïd mit (25 g) konc. Kalilauge (COHN, *B.* 24, 3857). Man fällt mit HCl. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 183—185°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd $C_{23}H_{17}NO_5 = \frac{C_6H_5.C \qquad C(OH).CH(NO_2).C_6H_5}{C_6H_5.\ddot{C}.CO.\dot{O}}$. *B.* Entsteht, neben Dinitrobenzyldiphenylmaleïd, beim Einleiten bei höchstens 60° von N_2O_4 in feuchtes Benzol, in welchem Benzaldiphenylmaleïd vertheilt ist (COHN, *B.* 24, 3866). In der Kälte scheidet sich das Oxynitroderivat aus. — Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 123—125°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Eisessig und Benzol. Unbeständig. Beim Kochen mit Wasser entstehen 1[1]-Nitrotoluol und Diphenylmaleïnsäureanhydrid. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat.

Acetylderivat $C_{25}H_{19}NO_6 = C_{23}H_{16}NO_5.C_2H_3O$. Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166° (COHN).

Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin $C_{23}H_{18}N_2O_4 + H_2O$ $= \frac{C_6H_5.C \qquad C(OH).CH(NO_2).C_6H_5}{C_6H_5.\ddot{C}.CO.\dot{N}H} + H_2O$. *B.* Beim Einleiten bei 0° von N_2O_3 in 5 g Benzaldiphenylmaleïmidin, vertheilt in 20 ccm Eisessig (+ $^1/_2$ ccm H_2O) (COHN, *B.* 24, 3871). — Grofse Krystalle (aus Aether). Schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Aether und in heifsem $CHCl_3$. Unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser entstehen 1[1]-Nitrotoluol und Diphenylmaleïnsäureimid. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht Nitrobenzaldiphenylmaleïmidin.

2. Säuren $C_{24}H_{20}O_3$.

1. ***1,2-Diphenyl-4³-Methophenylbutadiënol(3)-Methylsäure(1)*** $\frac{C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_4.CH_3).OH}{C_6H_5.\ddot{C}.CO_2H}$.

m-Xylaldiphenylmaleïd $C_{24}H_{18}O_2 = \frac{C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_4.CH_3)}{C_6H_5.\ddot{C} \qquad CO}\!\!>\!O$. *B.* Man erhitzt (im Ganzen 5—6 Stunden lang) 10 g Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit 10 g m-Tolylessigsäure und 0,5 g entwässertem Natriumacetat eine Stunde lang auf 160—180°, dann allmählich auf 225° und zuletzt auf 250° (GYSAE, *B.* 26, 2481). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und heifsem Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht m-Xylaldiphenylmaleïmidin $C_{24}H_{19}NO$.

m-Xylaldiphenylmaleïmidin $C_{24}H_{19}NO = \frac{C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_4.CH_3)}{C_6H_5.C.CO.NH}$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) m-Xylaldiphenylmaleïd mit (20 ccm) alkoholischem NH_3 (von 10%) (GYSAE, *B.* 26, 2482). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 224—225°.

Nitro-m-Xylaldiphenylmaleïd $C_{24}H_{17}NO_4 = C_{24}H_{17}O_2(NO_2)$. *B.* Beim Einleiten bei 50° von N_2O_3 in ein Gemisch aus 5 g m-Xylaldiphenylmaleïd und 30 ccm Benzol (GYSAE, *B.* 26, 2482). Man verdunstet die Lösung in der Kälte, löst den Rückstand in kaltem Alkohol und lässt die Lösung stehen. — Grüne Krystalle. Schmelzp.: 165°. Wird, beim Erwärmen mit Alkohol u. s. w., zersetzt.

3. ***1,2-Diphenyl-4⁴-Methophenylbutadiënol(3)-Methylsäure(1)*** $C_6H_5.C(CO_2H):C(C_6H_5).C(OH):CH.C_6H_4.CH_3$. **Anhydrid** (p-Xylaldiphenylmaleïd) $C_{24}H_{18}O_2$ $= \frac{C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_4.CH_3)}{C_6H_5.\ddot{C} \qquad CO}\!\!>\!O$. *B.* Aus p-Tolylessigsäure, Diphenylmaleïnsäureanhydrid und Natriumacetat (COHN, *B.* 24, 3854). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 165°.

P. Säuren $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. Säure $C_{22}H_{14}O_3 = \frac{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}\!\!>\!C(OH).CO_2H$ (?). *B.* Das **Anhydrid** $C_{22}H_{12}O_2$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen von α-Naphtol mit Oxalsäure und Vitriolöl (HOENIG, *M.* 1, 251; vgl. GRABOWSKY, *B.* 4, 725). $2C_{10}H_8O + 2CO = C_{22}H_{12}O_2 + 2H_2O$. — *D.* Man erhitzt

3—4 Stunden lang 1 Thl. α-Naphtol mit $^1/_2$ Thl. entwässerter Oxalsäure und $^1/_2$ Thl. Vitriolöl auf 125—130°, kocht das Produkt zunächst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus und löst den Rückstand in $CHCl_3$. — Das **Anhydrid (Dicarbonyldinaphtylen)** $C_{20}H_{12}O_2$ bildet blassrothe Blättchen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn; schwer löslich in kochendem Eisessig und $CHCl_3$. Die Lösung in $CHCl_3$ färbt sich, auf Zusatz von etwas festem Aetzkali, tief sattgrün. Wird von Acetylchlorid Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Chlor und Brom wirken substituirend.

Erhitzt man das Anhydrid längere Zeit mit überschüssigem Aetzkali auf 200°, zerlegt die grün gewordene Masse mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether, so krystallisiren, aus der ätherischen Lösung, gelbgrüne Tafeln der Säure $C_{22}H_{14}O_3$, die bei 100° weich werden und Wasser verlieren.

Zweifach-gechlortes Anhydrid $C_{22}H_{10}Cl_2O_2$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Anhydrids (HOENIG). — Farblose, monokline Tafeln.

Zweifach-gebromtes Anhydrid $C_{22}H_{10}Br_2O_2$. Monokline Säulen (HOENIG).

2. 1, 5, 6-Triphenyl-1-Cyclohexenon (3)-Methylsäure (4) $C_{25}H_{20}O_3$

$$= C_6H_5.C\begin{cases}CH(C_6H_5)CH.C_6H_5 \\ CH.CO.\dot{C}H.CO_2H\end{cases}$$

Aethylester, 3, 4, 5 - Triphenyl - 6 - Carboxäthyl - Δ_1 - Keto - R - Hexen $C_{27}H_{24}O_3$ $= C_{25}H_{19}O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in Desoxybenzoïnbenzylidenacetessigester $C_{25}H_{21}O_4.C_2H_5$, suspendirt in Alkohol (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 68). — Schmelzpunkt: 184°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Keton $C_{24}H_{20}O$.

Q. Säuren $C_nH_{2n-34}O_3$ bis $C_nH_{2n-50}O_3$.

1. Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ siehe Benzoïn.

2. αβγ-Triphenyl-γ-Benzoylbuttersäure $C_{29}H_{24}O_3 = C_6H_5.CH(CO.C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO_2H$.

Nitril $C_{29}H_{23}NO = C_6H_5.CH(CO.C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Benzylidendesoxybenzoïn, gelöst in Alkohol, mit (etwas mehr als 1 Mol.) Benzylcyanid und Natriumäthylat (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* 26, 445). Beim Versetzen einer Lösung von gleichen Theilen α-Phenylzimmtsäurenitril und Desoxybenzoïn in Alkohol mit einer Lösung von (1 Atom) Natrium in Alkohol (KN., W.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 205—210°. Leicht löslich in heifsem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Ist ein Gemenge zweier isomeren Säuren.

3. Säure $C_{32}H_{24}O_3$.

Anhydrid, Biphenylyl-o-Phtalid $C_{32}H_{22}O_2 = C_6H_4\begin{cases}CO \\ C(C_6H_4.C_6H_5)_2\end{cases}\!\!>O$. *B.* Man trägt, innerhalb einer Stunde, 10 g gepulvertes $AlCl_3$ in die Lösung von 15 g Biphenyl in 7 g warmem Phtalylchlorid ein und erhitzt schliefslich auf 100° (PAWLEWSKI, *B.* 28, 513). — Körner (aus heifsem Alkohol). Löslich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe.

4. Bis-Triphenylcarbinacetessigsäure $C_{42}H_{34}O_3 = [C(C_6H_5)_3]_2.C(CO.CH_3).CO_2H$.

Aethylester $C_{44}H_{38}O_3 = C_{42}H_{33}O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 1-Bromtriphenylmethan in eine ätherische Lösung von Natriumacetessigester (ALLEN, KÖLLIKER, *A.* 227, 111). $2CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2CBr(C_6H_5)_3 = C_{42}H_{33}O_3.C_2H_5 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2NaBr$. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 159,5—160,5°. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Essigsäure und Triphenylolcarbinoläthyläther. Liefert, bei der trockenen Destillation, Triphenylmethan.

XXV. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Säure $C_nH_{2n-2}O_4$.

Dioxyhexahydrobenzoësäure $C_7H_{12}O_4 = (OH)_2.C_6H_9.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Δ^1-Dibromhexahydrobenzoësäure mit $^1/_2$ Mol. Soda (ASCHAN, *A.* 271, 281). — Krystallinisch. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Diacetylderivat $C_{11}H_{16}O_6 + H_2O = (C_2H_3O_2)_2 . C_6H_9 . CO_2H + H_2O$. *B.* Aus dem Calciumsalz $Ca(C_7H_{11}O_4)_2$ mit Acetylchlorid (und einigen Tropfen Wasser) (Aschan). — Monokline (Ramsay, *A.* 271, 283) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol.

B. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

I. Säuren $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$.

1. *Γ^{trans}-Hexahydrophtalsäure (fumaroïde Form).* *B.* Siehe die Γ^{cis}-Säure. Beim Erhitzen von Dihydrophtalsäure mit HJ auf 240—250° (Mizerski, *B.* 4, 558). Beim Behandeln von $\varDelta^1$-Tetrahydrophtalsäure mit HJ oder mit Natriumamalgam (Baeyer, *A.* 166, 350). Aus Bromhexahydrophtalsäure (dargestellt aus Tetrahydrophtalsäure und HBr) und aus Dibromhexahydrophtalsäure (aus Dihydrophtalsäure und HBr) durch Natriumamalgam (Baeyer). — *D.* Man erhitzt 5 g rohe Tetrahydrophtalsäure mit 30—35 ccm HBr (bei 0° gesättigt) 1 Tag lang, im Rohr, auf 100°. Das Produkt wird mit etwas H_2O versetzt, zur Hälfte mit Na_2CO_3 neutralisirt, dann mit NaCl versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Sodalösung (von 10%) bis zur alkalischen Reaktion versetzt und dann bei 0° mit Natriumamalgam (mit 3% Na) behandelt. Man kocht stark ein, sättigt das meiste Natron durch verd. H_2SO_4, leitet dann CO_2 ein und versetzt die filtrirte Lösung mit $KMnO_4$, solange noch Entfärbung erfolgt, dann fällt man mit verd. H_2SO_4 (+ etwas $NaHSO_3$) (Baeyer, *A.* 258, 214). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 215°. Destillirt, bei raschem Erhitzen, unzersetzt. Bei längerem Erwärmen entsteht das Anhydrid der Γ^{cis}-Säure. Wird von alkalischer Chamäleonlösung, in der Kälte, nicht angegriffen. 1 Thl. löst sich bei 20° in 434 Thln. H_2O. — Das Kalksalz ist schwer löslich (Trennung von der Phtalsäure). — $Pb.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Bleiacetat erzeugt in einer kalten, wässerigen Lösung einen amorphen, bei Siedehitze einen aus Blättchen bestehenden Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{10}O_4(CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 33° (Astié, *A.* 258, 216). Ziemlich leicht löslich in Ligroïn.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. *B.* Aus der Säure und Aceylchlorid, bei gelinder Wärme (Astié, *A.* 258, 216). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140°.

3,6-Dibrom-trans-Hexahydrophtalsäure $C_8H_{10}Br_2O_4$ (**$\varDelta^{2,6}$-Dihydrophtalsäuredihydrobromid**). *B.* Aus $\varDelta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure und HBr (bei 0° gesättigt) bei 100° (Astié, *A.* 258, 193; Baeyer, *A.* 269, 197). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 215°. Bei sehr langsamer Krystallisation aus Wasser scheidet sich die Säure mit $2H_2O$ in Krystallen aus, die bei 200° schmelzen. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Γ^{trans}-Hexahydrophtalsäure. Liefert, mit alkoholischem Kali, $\varDelta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure, während beim Erwärmen des Silbersalzes mit Wasser $\varDelta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure gebildet wird.

Anhydrid $C_8H_8Br_2O_3$. *B.* Durch Verdunsten der Säure mit Acetylchlorid (Baeyer, *A.* 269, 198). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 157°.

$\varDelta^{2,4}$-Dihydrophtalsäuredihydrobromid $C_8H_{10}Br_2O_4$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 100° von 2 g $\varDelta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure mit 20 ccm Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt wurde (Baeyer, *A.* 269, 200). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 189—190°. Wird von Natriumamalgam in trans-Hexahydrophtalsäure umgewandelt.

2. *Γ^{cis}-Hexahydrophtalsäure (malenoïde Form).* *B.* Entsteht, neben der Γ^{trans}-Säure, beim Behandeln von $\varDelta^1$-Tetrahydrophtalsäure mit Natriumamalgam, in der Wärme (Baeyer, *A.* 258, 217). Das Anhydrid der Γ^{trans}-Säure wandelt sich, bei 7—8stündigem Erhitzen auf 210—220°, in das Anhydrid der Γ^{cis}-Säure um (Baeyer). — Kurze, vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 192°. In Wasser leichter löslich als die Γ^{trans}-Säure. Geht, durch Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in die Γ^{trans}-Säure über. — Das Ba- und Zn-Salz sind in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Anhydrid. Bleibt lange flüssig; erstarrt amorph und wird langsam krystallinisch. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 145° bei 18 mm (Baeyer).

3. *Hexahydroisophtalsäure* $C_6H_{10}(CO_2H)_2$. Die zwei isomeren Formen dieser Säuren sind in Bd. I, S. 721 als 1,3-Hexamethylendicarbonsäure beschrieben worden. Dieselben bilden sich auch, wenn man 40 g Isophtalsäure, gelöst in 300 g Wasser und 70 g krystall. Soda, bei 40—50°, im CO_2-Strome, mit 2 kg Natriumamalgam (mit 3% Na) behandelt, das in Freiheit gesetzte Reduktionsprodukt abgiefst und je 5 g desselben mit 30—35 ccm HBr (bei 0° gesättigt), im Rohr, 20 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das HBr-Additionsprodukt (aus je 20 g der Hydrosäuren gewonnen) wird in Sodalösung gelöst und bei 0° und im CO_2-Strome mit 500 g Natriumamalgam behandelt (Villiger, *A.* 276, 259).

2. Tanacetogendicarbonsäure, 2-Methoäthylcyclobutan-1,3-Dimethylsäure

$C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} CH_2.C(CO_2H).CH(CH_3)_2 \\ CH_2.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 60 Thln. Tanacetketocarbonsäure in 260 Thln. Natronlauge (von 4%) allmählich mit einer Lösung von 155 Thln. Brom in 2060 Thln. Natronlauge (von 4%) (SEMMLER, *B.* 25, 3348). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 141,5°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Pimelinsäure. Liefert, bei der Destillation mit Natronkalk, Tanacetophoron $C_8H_{12}O$. — $Ag_2.C_9H_{12}O_4$.

Anhydrid $C_9H_{12}O_3$. *B.* Aus der Säure und Essigsäureanhydrid (SEMMLER). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55°; Siedep.: 171,5°.

C. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

Säuren $C_8H_{10}O_4$.

1. ***Tetrahydrophtalsäure***

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & C.CO_2H \\ & C.CO_2H & \end{matrix} = \begin{matrix} & CH & \\ CH_2 & & CH \\ CH_2 & & CH.CO_2H \\ & CH.CO_2H & \end{matrix}$$

(Ringatome numeriert 1–6) u. s. w. Es sind 4 isomere Säuren bekannt, je nach dem Orte der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome. In der Δ^1-Säure ist die doppelte Bindung zwischen dem 1. und 2. Kohlenstoffatome, in der Δ^2-Säure zwischen dem 2. und 3. Kohlenstoffatome u. s. w.

a. Δ^1-**Säure**. *B.* Bei langsamem Destilliren von Hydro- oder Isohydropyromellithsäure geht Tetrahydrophtalsäureanhydrid über (BAEYER, *A.* 166, 346). $C_{10}H_{10}O_8 = C_8H_8O_3 + 2CO_2 + H_2O$. Dieses Anhydrid entsteht auch bei einstündigem Erhitzen von Δ^2-Tetrahydrophtalsäure auf 220—230° (B., *A.* 258, 203). Man löst das Produkt in Aether, wäscht die ätherische Lösung mit einer konc. Pottaschelösung und verdunstet erstere. Das hinterbleibende Anhydrid wird mit kaltem Ligroïn gewaschen; es löst sich in heißem Wasser, dabei in die Säure übergehend. — Blättchen (aus Wasser); krystallisirt auch, mit $1H_2O$, in monoklinen Prismen. Die im Vakuum entwässerte Säure schmilzt bei 120° unter Anhydridbildung. Geht, schon durch längeres Erhitzen auf 100°, in das Anhydrid über. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Adipinsäure oxydirt. Mit Brom (und Wasser) entsteht Brommalophtalsäure $C_8H_{11}BrO_5$. Natriumamalgam (+ H_2O) wirkt erst bei Siedehitze ein und erzeugt Hexahydrophtalsäure. Wandelt sich, bei starkem Erhitzen mit konc. Kalilauge, in die Δ^2-Säure um. — $Ba.C_8H_8O_4 + H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_8O_4$ (bei 120°). Flockiger Niederschlag; schwer löslich in Essigsäure. — Der **Dimethylester** ist ölig und nimmt direkt 2 At. Brom auf.

Anhydrid $C_8H_8O_3$. Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 74° (BAEYER, *A.* 166, 347; 258, 204). Leicht löslich in Aether. Verflüchtigt sich sehr leicht schon bei 100° (Unterschied von den isomeren Säuren).

b. Δ^2-**Säure**. *B.* Entsteht, neben der Δ^4-Säure, wenn man 5 g Phtalsäureanhydrid, gelöst in 35 ccm H_2O und 10 g krystallisirter Soda, mit 150 g Natriumamalgam (mit 3% Na) 3 Stunden lang kocht (BAEYER, *A.* 258, 199). Man säuert schwach mit HCl an, lässt über Nacht stehen und fällt dann die filtrirte Lösung durch verd. H_2SO_4. 1 Thl. der gefällten und getrockneten Säure lässt man 1—2 Tage mit 3,5 Thln. Acetylchlorid stehen. Hierbei bleibt die Δ^4-Säure ungelöst. Man saugt ab, verdunstet das Filtrat, löst das zurückbleibende Anhydrid in Aether und verdunstet die, mit Pottaschelösung gewaschene, ätherische Lösung. Es hinterbleibt das Anhydrid, das man in heißem Wasser löst, mit Natron neutralisirt und dann fraktionnirt durch H_2SO_4 fällt. Die ersten Niederschläge enthalten die reine Δ^2-Säure. Entsteht auch durch starkes Erhitzen der Δ^1-Säure mit konc. Kalilauge (B.). — Krystalle. Schmelzp.: 215°. Mol. Verbrennungswärme = 881,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 539). 1 Thl. löst sich bei 10° in 114 Thln. H_2O. Entfärbt sofort alkalische Chamäleonlösung, unter Bildung von Oxalsäure und Bernsteinsäure. Wird von Natriumamalgam, bei Siedehitze, sehr langsam angegriffen. Geht bei 220° in das Anhydrid der Δ^1-Säure über.

Der **Dimethylester** ist ein Oel, das ein bei 73—74° schmelzendes **Bromid** liefert.

Anhydrid $C_8H_8O_3$. *B.* Aus der Säure mit Acetylchlorid (BAEYER, *A.* 258, 202). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 78—79°. Wird von heißem Wasser in die Säure übergeführt.

c. cis-Δ^4-Säure. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 2½stündigem Erhitzen auf 210—220° des Anhydrides der trans-Δ^4-Säure (BAEYER, *A.* 258, 212). Dieses Anhydrid wird leichter erhalten durch ¼stündiges Kochen von 1 Thl. trans-Δ^4-Tetrahydrophtalsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* 269, 203). Beim Behandeln einer mit Soda neutralisirten Lösung von $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure mit Natriumamalgam, bei 0°, im CO_2-Strome (BAEYER, *A.* 269, 202). — Nadeln. Schmelzp.: 174°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 108,1 Thln. Wasser. Wandelt sich, schon beim Aufkochen mit Natronlauge, in ein Gemisch der Δ^2- und Δ^4-Säure um. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Anhydrid.

Anhydrid $C_8H_8O_3$. *B.* Beim Aufkochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* 269, 203). — Quadratische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 58—59°.

d. trans-Δ^4-Säure. *B.* Siehe die Δ^2-Säure. Kocht man 5 g Dihydrophtalsäure, gelöst in Wasser und 8,5 g krystallisirter Soda, 2 Stunden lang mit 100 g Natriumamalgam (mit 3% Na), so erhält man mehr trans-Δ^4-Säure (BAEYER, *A.* 258, 211). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 215—218°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 690 Thln. Wasser (B., *A.* 269, 203). Entfärbt sofort alkalische Chamäleonlösung. Liefert mit Acetylchlorid, in der Kälte, kein Anhydrid.

Der **Dimethylester** schmilzt bei 39—40° und liefert ein bei 116—117° schmelzendes Dibromid.

Anhydrid $C_8H_8O_3$. *B.* Bei längerem Kochen der Säure mit Acetylchlorid (BAEYER, *A.* 258, 211). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140°. Geht bei 220° in das Anhydrid der cis-Δ^4-Säure über.

Dibromtetrahydrophtalsäure, Dihydrophtalsäuredibromid $C_8H_8Br_2O_4$. *B.* Aus Dihydrophtalsäure und Brom, in der Kälte und im Dunkeln (ASTIÉ, *A.* 258, 194). — Schmelzp.: 185°. Mit Zinkstaub (und Eisessig) entsteht Dihydrophtalsäure.

2. ***Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure*** $CO_2H.CH\langle{CH:CH \atop CH_2.CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Entsteht in 2 geometrisch isomeren Formen durch Reduktion von $\Delta^{1,3}$- oder $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte oder durch Reduktion $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure oder von 2,3-Dibromhexahydroterephtalsäure mit Zinkstaub und Eisessig (BAEYER, *A.* 251, 306). — *D.* Man reducirt $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure und verfährt dabei, wie bei der Darstellung der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure. Beim Ansäuern der Lösung mit verd. Schwefelsäure scheidet sich zuerst die α-Säure ab (BAEYER).

a. α-Säure ($\Gamma^{cistrans}$-Säure). Rhomboëderartige Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmilzt gegen 220°. Löst sich in 588 Thln. kalten Wassers, sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

b. β-Säure (Γ^{cis}-Säure). Blättrige Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 150 bis 155° (*B.*). Löst sich in 37 Thln. kalten Wassers, in jedem Verhältniss löslich in heifsem Wasser.

Beide Säuren verhalten sich gleich. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, sofort oxydirt zu Bernsteinsäure u. s. w. (HERB, *A.* 258, 46). Mit rothem Blutlaugensalz (+ Alkali) entsteht Terephtalsäure. Verbindet sich mit Brom zu 2,3-Dibromhexahydroterephtalsäure.

Dimethylester. Schmilzt bei etwa 3° (BAEYER, *A.* 251, 284).

Diphenylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_8H_8O_4(C_6H_5)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 107° (HERB, *A.* 258, 39). Leicht löslich in Aether, Benzol und Aceton, schwer in Ligroïn. Krystallisirt, mit 3 Mol. Aceton, in trimetrischen (HAUSHOFER, *A.* 258, 40) Tafeln, die bei 103° schmelzen.

Amid. Tetragonale (MUTHMANN, *A.* 251, 307) Nadeln (aus Wasser).

D. Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe sind einbasisch — dreiatomig. Zwei Hydroxylgruppen finden sich im Kerne, in der Seitenkette oder in beiden zugleich. Wir theilen danach die Säuren ein in (zweiatomige) Phenolsäuren, Glykolsäuren und Phenolalkoholsäuren:

$C_6H_3(OH)_2.CO_2H$. $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. $C_6H_4(OH).CH(OH).CO_2H$.

Phenolsäuren können auf verschiedene Weise dargestellt werden.

1. Aus Phenolen $C_nH_{2n-6}O$. Durch Oxydation und Einführung von OH. Beides geschieht, wenn man die Sulfonsäure des Phenols mit Kali schmilzt.

$$OH.C_6H_3(SO_3H)(CH_3) + 3KOH = OH.C_6H_3(OH).CO_2K + K_2SO_3 + H_6.$$

2. Aus Phenolen $C_nH_{2n-6}O_2$. Durch Anlagern von CO_2, ganz wie aus Phenol C_6H_6O Salicylsäure $C_7H_6O_3$ gebildet werden kann (vgl. S. 1485).

$$CH_3.C_6H_3(OH)_2 \text{ (Orcin)} + CO_2 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H \text{ (Paraorsellinsäure)}.$$

3. Aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, am einfachsten durch Schmelzen von deren Disulfonsäuren mit Kali oder auch ebenso aus den Monosulfonsäuren der substituirten Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$C_6H_3(SO_3H)_2.CO_2H + 5KOH = C_6H_3(OH)_2.CO_2K + 2K_2SO_3 + 3H_2O.$$
$$C_6H_3Cl(SO_3H).CO_2H + 2KOH = (OH)_2.C_6H_3.CO_2H + K_2SO_3 + HCl.$$

4. Aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung von OH, sei es durch Behandeln der zugehörigen Aminosäuren mit salpetriger Säure, oder Schmelzen der Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren mit Kali.

$$(SO_3H).C_6H_3(OH).CO_2H + 3KOH = OH.C_6H_3(OH).CO_2K + K_2SO_3 + 2H_2O.$$

5. Aus den ungesättigten dreiatomig-einbasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ durch Behandeln mit Natriumamalgam oder bei der Oxydation mit Chamäleonlösung:

$$\underset{\text{Acetylferulasäure}}{(C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CH:CH.CO_2H} + O + H_2O = \underset{\text{Acetylvanillinsäure}}{(C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CO_2H} + C_2H_4O_2.$$

6. Die ungesättigten zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$ geben, bei der Oxydation (mit $KMnO_4$), ebenfalls diese Säuren:

$$\underset{\text{Eugenol.}}{OH.C_6H_3(OCH_3).C_3H_5} + O_4 = \underset{\text{Vanillinsäure.}}{OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2H} + C_2H_4O_2.$$

Die Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ sind fest, leicht löslich in Alkohol und Aether und meist auch nicht unbeträchtlich löslich in Wasser. Sie sind nicht unzersetzt destillirbar und zerfallen bei der Destillation (und ebenso beim Schmelzen mit viel Natron) in CO_2 und ein Oxyphenol. Mit Eisenchlorid geben sie gröfstentheils eine grüne, violette oder blaue Färbung, und zwar selbst dann, wenn keine Hydroxylgruppe neben dem Carboxyl sich befindet. In überschüssigem (festem) Alkali gelöst, bräunen sich viele an der Luft. Viele von den Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ reduciren die Lösungen der edlen Metalle und alkalische Kupferlösung. Durch Behandeln mit Säurechloriden oder Säureanhydriden werden die Hydroxylgruppen gegen Säurereste ausgetauscht. Die entstandenen Verbindungen werden durch Alkalien und Vitriolöl leicht wieder in ihre Komponenten zerlegt. Durch Behandeln der Säuren mit Aetzkali und Alkyljodiden führt man Alkylgruppen in den Kern ein. Die so gebildeten (mono- und di-) alkylirten Säuren sind flüchtiger als die Stammsubstanzen, lassen sich meist sublimiren und lösen sich weniger in Wasser. Sie sind auch meist beständiger, bleiben beim Kochen mit wässerigen Alkalien unverändert und verlieren das Alkyl nur beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°. Sind beide Hydroxylgruppen durch Radikale vertreten, so wird natürlich durch Eisenchlorid keine Färbung mehr hervorgerufen. Die alkylirten und acidylirten Säuren entstehen durch Oxydation von Aethern ungesättigter Oxyphenole oder ungesättigter, dreiatomiger Säuren mit $KMnO_4$ (s. oben). — Einige von den dreiatomig-einbasischen Säuren finden sich in Flechten (z. B. Orsellinsäure); sie werden zur Darstellung von Farbstoffen (Orseille) benutzt.

Von Glykolsäuren ist bis jetzt nur ein Repräsentant bekannt, die Säure

$$C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H.$$

Die Phenolalkoholsäuren sind durch Reduktion der entsprechenden Aldehydsäuren mit Natriumamalgam erhalten worden:

$$OH.C_6H_3.(COH).CO_2H + H_2 = OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H.$$

und durch Behandeln von korrespondirenden Aminosäuren mit salpetriger Säure:

$$NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H + 2HNO_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H + 4N + 2H_2O.$$

Zu den Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ gehören — der Formel nach — noch besondere Gruppen von Säuren.

1. Die Additionsprodukte von Wasserstoff an die zweibasischen aromatischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Die Säuren bilden sich offenbar dadurch, dass die doppelte Bildung der Kohlenstoffatome im Kern an einer Stelle, da nämlich, wo die Carboxylgruppen sich befinden, in eine einfache Bindung übergeht. Charakteristisch für diese Säuren ist die Leichtigkeit, mit der sie den angelagerten Wasserstoff verlieren und wieder in normale Derivate der aromatischen Reihe übergehen.

2. Komansäure $C_6H_4O_4$ s. unten.

3. Die Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$, welche durch Abtrennung der Elemente des Wassers aus der Acetylessigsäure $C_4H_6O_3$ entsteht.

1. Komansäure (Pyroncarbonsäure) $C_6H_4O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO.CH}{CH.O.C.CO_2H}$ (?).

B. Beim Kochen von Mono- oder Dichlorkomansäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (Ost, *J. pr.* [2] 29, 62). Beim Erhitzen von Chelidonsäure im Vakuum auf 220—230° (Haitinger, Lieben, *M.* 6, 279). $C_7H_4O_6 = C_6H_4O_4 + CO_2$. Chelidonsäuremonoäthylester zerfällt bei 225° in CO_2 und Komansäureester (H., L.). — Kleine, schiefwinkelige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Schwer löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Pyrokoman (Pyron) $C_5H_4O_2$. Liefert, beim Erwärmen mit koncentrirtem Ammoniak, β-Oxypikolinsäure $C_6H_5NO_3$. Mit Hydroxylamin entsteht Oximinokomansäure $C_6H_5NO_4$ (Dioxypyridincarbonsäure) und mit Aethylamin: Oxyäthylpyridincarbonsäure $C_8H_9NO_3$. Der Aethylester wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zerfällt, beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, in Oxalsäure, Aceton und Ameisensäure. $C_6H_4O_4 + 3H_2O = C_2H_2O_4 + C_3H_6O + CH_2O_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1H_2O$ und $+ 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_8H_8O_4 = C_6H_3O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (Ost; s. die Säure). — Prismen. Schmelzp.: 103°. Sublimirt leicht. Destillirt unter geringer Zersetzung.

Chlorkomansäure $C_6H_3ClO_4$. *B.* Beim Kochen von Komensäure $C_6H_4O_5$ mit 4 Mol. PCl_5 entstehen Chloride, welche, beim Behandeln mit Wasser, Dichlor- und wenig Monochlorkomansäure liefern (Ost, *J. pr.* [2] 29, 61). — *D.* Man erhitzt Komansäure mit (4 Mol.) PCl_5, bis die Entwickelung von HCl aufhört, erhitzt dann das Gemisch auf 150° (um $POCl_3$ abzujagen), und zerlegt den Rückstand mit dem doppelten Volumen kalten Wassers. Hierbei scheidet sich Dichlorkomansäure aus. Das Filtrat davon schüttelt man mit Aether aus und verdunstet den ätherischen Auszug. Dadurch wird noch etwas Dichlorkomansäure ausgeschieden. Zurück bleibt ein Syrup, den man bis zum Verkohlen erhitzt und dann mit Wasser auszieht, um die Monochlorsäure zu gewinnen. — Schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 247°.

Dichlorkomansäure $C_6H_2Cl_2O_4$. *B.* und *D.* s. Monochlorkomansäure (Ost). — Voluminöse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Wird durch HJ sehr leicht zu Komansäure reducirt.

2. Säuren $C_7H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2H$.

1. ***2,3-Phendiolmethylsäure, 2,3-Dioxybenzoësäure, Brenzkatechin-o-Carbonsäure*** $C_7H_6O_4 + 2H_2O$. Entsteht in kleiner Menge, neben Protokatechusäure, beim Erhitzen von Brenzkatechin mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser auf 140° (A. Miller, *A.* 220, 116). Beim Schmelzen von 3-Jodsalicylsäure mit Kali (Miller, *A.* 220, 126). — Krystallisirt (aus Wasser) entweder in wasserfreien Warzen oder mit $2H_2O$ in Nadeln. Schmelzp.: 204°. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 248. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die auf Zusatz von Soda in violettroth übergeht. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Bleizucker gefällt. Spaltet sich bei der trockenen Destillation in CO_2 und Brenzkatechin. Mengt man die Säure mit pulverisirtem Bimsstein, so beginnt diese Spaltung schon bei 160—170°. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Durchsichtige Prismen. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 180° in 95—100 Thln. Wasser.

2. ***2,4-Phendiolmethylsäure, 2,4-Dioxybenzoësäure, β-Resorcylsäure*** $C_7H_6O_4 + 3H_2O$. *B.* Durch Schmelzen von p-Kresolsulfonsäure (dargestellt aus der Sulfonsäure des p-Nitrotoluols) mit Kali (Ascher, *A.* 161, 11). Beim Erhitzen von 2,4-Benzoëdisulfonsäure (gebildet durch Oxydation von 2,4-Toluoldisulfonsäure) mit Kali (Blomstand, *B.* 5, 1088) unterhalb 250° (Fahlberg, *Am.* 2, 196). Entsteht, neben der 2,6-Dioxybenzoësäure und Dioxyphtalsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. H_2O auf 120—130° (Brunner, Senhofer, *B.* 13, 2356). Beim Schmelzen von Resorcylaldehyd oder Umbelliferon mit Kali (Tiemann, Reimer, *B.* 12, 997; Tiemann, Parrisius, *B.* 13, 2358). Bei der Oxydation von Morin mit Salpetersäure (Benedikt, Hazura, *M.* 5, 170). — *D.* Man erwärmt 20 g (rohes) Resorcin mit 100 g $KHCO_3$ und 200 g H_2O $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade, kocht schliefslich rasch auf, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit wässeriger Sodalösung, hebt diese Lösung ab, säuert sie mit HCl an

und schüttelt mit Aether aus (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1985). — Krystallisirt (aus Aether) in Nadeln mit $3H_2O$ (A.), aus Wasser mit $^1/_2 H_2O$ in Prismen oder mit $2^1/_2 H_2O$ in Nadeln (BL.). Hält stets $1^1/_2 H_2O$, von denen es, beim Stehen an der Luft, $1H_2O$ verliert. Schmilzt (wasserfrei) bei 204—206°, dabei in CO_2 und Resorcin zerfallend. Molek.-Verbrennungswärme = 634,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 132). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 249. Löslich in 381 Thln. Wasser von 17° (B.), leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch wenig Chlorkalk violett, durch mehr Chlorkalk gelbbraun gefärbt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure. 2,4-Dioxybenzoësäure wird durch Bleizucker nicht gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natron auf 286°, in CO_2 und Resorcin (SENHOFER, *B.* 12, 1259). — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (SENHOFER, BRUNNER, *Wiener Akademieber.* [1879] 80). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser (S., BR.). Krystallisirt auch mit $7H_2O$ (BENEDIKT, HAZURA). — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Smaragdgrüne Prismen (S., BR.). — $Cu.C_7H_4O_4 + H_2O$ (bei 100°). Schmutziggelbes Krystallpulver, erhalten durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit $CuCO_3$ (S., B.). — $Ag.\bar{A}$. Schwer löslicher Niederschlag.

Nitril $C_7H_5NO_2 = (OH)_2.C_6H_3.CN$. *B.* Beim Kochen des Diacetats (s. u.) mit Natronlauge (MARCUS, *B.* 24, 3651). — Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{11}H_9NO_4 = (C_2H_3O_2)_2C_6H_3.CN$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von β-Resorcylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, *B.* 24, 3651). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Resorcenylamidoxim $C_7H_8N_2O_3 = (OH)_2.C_6H_3.C(:N.OH).NH_2$. *B.* Bei 6—8tägigem Stehen von 2,4-Dioxybenzoësäurenitril mit NH_3O (MARCUS). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 166°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2-Methyläthersäure (2-Methoxyl-4-Oxybenzoësäure) $C_8H_8O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2H$. *B.* Das Acetat dieser Säure bildet sich beim Versetzen einer Lösung von (15 Thln.) Acetmethoxyl-p-Oxybenzaldehyd $C_6H_3(COH)(OCH_3)(C_2H_3O_2)$ in (1000 Thln.) warmem Wasser mit einer Lösung von 7,5 Thln. $KMnO_4$ in 1000 Thln. Wasser. Durch Kochen mit Kalilauge wird hierauf die Acetylgruppe eliminirt (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2375). — Krystallisirt schwer. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Das Bleisalz ist schwer, das Silbersalz unschwer in Wasser löslich.

4-(p)-Methyläthersäure (p-Methoxylsalicylsäure). *B.* Der Methylester entsteht beim Behandeln einer Lösung von 2,4-Dioxybenzoësäure in Holzgeist mit (2 At.) Natrium und Methyljodid (TIEMANN, PARRISIUS). Das Natriumsalz bildet sich beim Erhitzen von Resorcinmethyläthernatrium im Kohlensäurestrome auf 215° (KÖRNER, BERTONI, *B.* 14, 847). — Glänzende Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 151,5° (K., B.); 154° (T., P.). Zerfällt, bei raschem Erhitzen, leicht in CO_2 und Resorcinmethyläther. Löslich in 135 Thln. Wasser bei 20° und in 40 Thln. bei 100° (K., B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. — Das Blei- und Silbersalz sind schwer löslich.

Salze: KÖRNER, BERTONI. — $Na.C_8H_7O_4 + H_2O$. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$.

Acetat $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_3O).CO_2H$. Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140° (NAGAI, *B.* 24, 2852). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des korrespondirenden Aldehyds mit einer (1procentigen) Chamäleonlösung (TIEMANN, PARRISIUS). Bei der Oxydation von α- oder β-Umbelldimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ (W. WILL, *B.* 16, 2117), oder von β-Methylumbelldiäthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H$ (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2133) mit $KMnO_4$. — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_9H_9O_4$. Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in langen Nadeln.

Diäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von (1 Thl.) Resorcylaldehyddiäthyläther $C_{11}H_{14}O_3$ mit Chamäleonlösung (2 Thle. $KMnO_4$ und 200 Thle. Wasser) (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2215). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 99°. Zerfällt leicht in CO_2 und Resorcin (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 999). — Das Calcium- und Baryumsalz sind schwer löslich und krystallisiren gut. — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag.

Bromdioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_4 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *D.* Man vermischt die gut gekühlten ätherischen Lösungen von 2,4-Dioxybenzoësäure und (1 Mol.)

Brom, lässt den Aether in gelinder Wärme verdunsten und krystallisirt den abgepressten Rückstand wiederholt aus Wasser um (ZEHENTER, *M.* 2, 480; 8, 293). — Feine Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 184° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt. Zersetzt sich, beim längeren Kochen mit Wasser, in CO_2 und Bromresorcin. — $K.C_7H_4BrO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 7^1/_2H_2O$. Glänzende Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° $5^1/_2H_2O$; zersetzt sich bei 160°. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Grüne Tafeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Dibromdioxybenzoësäure $C_7H_4Br_2O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6HBr_2.CO_2H$. *D.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von 2,4-Dioxybenzoësäure mit (3 Mol.) Brom und verdunstet den Aether, entzieht dem Rückstande, durch Benzol, Tribromresorcin und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um (ZEHENTER). — Glänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 214° unter Zersetzung. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, glatt in CO_2 und β-Dibromresorcin. — $K_2.C_7H_2Br_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$; verpufft sehr heftig beim Erhitzen. — $Ca(C_7H_3Br_2O_4)_2 + 8^1/_2H_2O$. Krusten, leicht löslich in kaltem Wasser. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, $6^1/_2H_2O$. — $Pb.C_7H_2Br_2O_4$. Wird durch Fällen einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit Bleiacetat erhalten. Mikroskopische, baumförmig verzweigte Krystallaggregate, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. — $Cu.C_7H_2Br_2O_4 + H_2O$. Grüner, flockiger Niederschlag. — $Ag.C_7H_3Br_2O_4$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ dargestellt.

Dithiodioxybenzoësäure $C_7H_6O_2S_2 + H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CS_2H + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit xanthogensaurem Kalium und wenig Alkohol auf 100° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 9, 305; LIPPMANN, *M.* 10, 617). Aus Resorcin und K_2CS_3 bei 100° (PŘZIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* 13, 626). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 150—155° unter Zersetzung. Löst sich in kochendem Wasser unter Entwickelung von H_2S. Schwer löslich in kochendem Toluol. Wird, durch Kochen mit Kalilauge, in 2,4-Dioxybenzoësäure umgewandelt.

Sulfodioxybenzoësäure $C_7H_6SO_7 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H).CO_2H + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 2,4-Dioxybenzoësäure mit Vitriolöl (SENHOFER, BRUNNER, *Wiener Akademieber.* [1879] 80). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. entwässerte 2,4-Dioxybenzoësäure mit 4—5 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, verdünnt die Lösung mit Wasser und schüttelt sie mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird dann mit $PbCO_3$ neutralisirt (ZEHENTER, *M.* 2, 469). — Hygroskopische Nadeln. Hält nach dem Trocknen, über H_2SO_4 im Vakuum, $2H_2O$. Zersetzt sich von 100° an. Leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung, mit Chlorkalk eine hellrothe Färbung und mit Bleizucker eine Fällung. Wird von Kali erst von 320° an angegriffen.

Salze: ZEHENTER. — $K_2.C_7H_4SO_7 + 3^1/_2H_2O$. Schöne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5SO_7)_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Krystallpulver. — $Ba.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Pb.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Kurze, vierseitige Prismen. — $Cu_3(C_7H_3SO_7)_2 + 15H_2O$. Wird durch anhaltendes Digeriren der Säure mit $CuCO_3$ in grünen Krusten erhalten. — $Ag_2.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Glänzende Nadelbüschel, leicht löslich in Wasser.

3. ***2,5-Phendiolmethylsäure, 2,5-Dioxybenzoësäure, 5-Oxysalicylsäure, Gentisinsäure, Hydrochinoncarbonsäure.*** *B.* Beim Schmelzen von 5-Jodsalicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 311; LIECHTI, *A. Spl.* 7, 144; DEMOLE, *B.* 7, 1438; GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 371; A. MILLER, *A.* 220, 124) oder bequemer von 5-Bromsalicylsäure mit Kali (RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* 8, 789). Aus 5-Aminosalicylsäure und salpetriger Säure (GOLDBERG). Beim Schmelzen von Gentisin mit Kali (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 66). Beim Erhitzen von (1 Thl.) Hydrochinon mit 4 Thln. $KHCO_3$ und 4 Thln. Wasser auf 130°, unter Zusatz von etwas Kaliumsulfit (SENHOFER, SARLAY, *M.* 2, 448). Dem Produkte wird zunächst, durch Aether, das unangegriffene Hydrochinon entzogen. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 196—197° (GOLDBERG); 199—200° (MILLER). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 248. Zerfällt, bei der trocknen Destillation, in CO_2 und Hydrochinon. Hierbei tritt zuletzt ein purpurrother Dampf auf (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 347). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Unlöslich in CS_2 (GOLDBERG), $CHCl_3$ und Benzol (TIEMANN,

MÜLLER, *B.* 14, 1988). Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Erwärmt man mit Eisenchlorid, so entstehen CO_2 und Chinon (NEF, *B.* 18, 3499). Die freie Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, mit Spiegelbildung. Die Lösungen der Oxysalicylsäure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft.

Salze: SENHOFER, SARLAY. — $Na.C_7H_5O_4 + 5^1/_2H_2O$. Grofse, flache Prismen. Verliert an der Luft allmählich $3H_2O$ und hält bei 100° noch $^1/_2H_2O$ zurück. — $K.C_7H_5O_4 + H_2O$. Grofse Prismen; leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 7H_2O$. Feine Nadeln oder grofse Prismen. — $Ba(C_7H_5O_4)_2$ (HLASIWETZ, HABERMANN). Löslich bei 18° in 2,5 Thln. Wasser (MILLER). — $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_7H_5O_4)_2 + 4^1/_2H_2O$. Lange Nadeln.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Krystallisirt. Riecht obstartig. Schmelzp.: 75° (GOLDBERG). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

5-Methyläthersäure (m-Methoxylsalicylsäure, α-Methylhydrochinonameisensäure) $C_8H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Ueberleiten von CO_2 bei 220—225° über Hydrochinonmethyläthernatrium (KÖRNER, BERTONI, *B.* 14, 1997). $CH_3O.C_6H_4.ONa + CO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2Na$. Das Acetylderivat $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$ entsteht bei der Oxydation von Acet-5-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1997). Durch Natronlauge wird das Acetylderivat leicht zerlegt in Essigsäure und 5-Methoxylsalicylsäure. — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 141—142°. Löslich in 587 Thln. Wasser bei 10° und in 11 Thln. bei 100° (K., B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid hellblau gefärbt. — Das Natrium- und Kaliumsalz sind wasserfrei (K., B.). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Leicht löslich in Wasser (K., B.). — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz krystallisirt in feinen Nadeln und löst sich schwer in Wasser. Beim Trocknen bei 100° scheidet es Silber ab.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$ (1 Thl., vertheilt in 50 Thln. heifsem Wasser und einigen Tropfen Kalilauge) mit $KMnO_4$ (0,7 Thle. $KMnO_4$, 70 Thle. H_2O) (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1993). — Seidеglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. — Das Blei- und Kupfersalz sind krystallinische Fällungen. — $Ag.C_9H_9O_4$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Sulfonsäure $C_7H_6SO_7 = (OH)_2.C_6H_2(CO_2H).SO_3H$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Oxysalicylsäure mit 5 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. P_2O_5 auf 130° (SENHOFER, SARLAY). — Nadeln. — $K_2.C_7H_4SO_7 + H_2O$. Kleine, vierseitige Prismen; in H_2O nicht sehr leicht löslich. — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 8^1/_2H_2O$. Scheidet sich in feinen Nadeln aus, beim Erkalten einer Lösung des neutralen Salzes in warmer, sehr verdünnter Salzsäure. Wird von heifsem Wasser zum Theil in freie Säure und das neutrale Salz zerlegt. Hält bei 130° noch $1H_2O$. — $Ba.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen; ist, einmal ausgeschieden, in Wasser nicht mehr löslich; hält bei 130° noch $^1/_2H_2O$. — $Pb.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Krystallpulver; schwer löslich in heifsem Wasser. Hält bei 130° noch $1H_2O$.

4. ***2,6-Phendiolmethylsäure, 2,6-Dioxybenzoësäure*** $C_7H_6O_4 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben 2,4-Dioxybenzoësäure, beim Erhitzen von (1 Thl.) Resorcin mit (4 Thln.) Ammoniumcarbonat und (5 Thln.) Wasser auf 120—130° (SENHOFER, BRUNNER, *Wiener Akademieber.* [1879] 80). — Zersetzt sich beim Schmelzen (bei 148—167°) theilweise in CO_2 und Resorcin; bei stärkerem Erhitzen ist diese Spaltung eine nahezu vollständige. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 249. In Wasser leichter löslich als 2,4-Dioxybenzoësäure. Die wässerige Lösung giebt mit sehr wenig Eisenchlorid eine violette, mit mehr Eisenchlorid eine sehr intentive blaue Färbung. Wird nicht gefällt durch Bleizucker. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung, reducirt aber, beim Kochen, FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Versetzen mit Bromwasser, in CO_2 und Tribromresorcin, während bei der Einwirkung von Brom, in ätherischer Lösung, Mono- und Dibromdioxybenzoësäure entstehen. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Vitiolöl auf 100° entstehen eine Sulfonsäure und ein (in Aether löslicher) schwefelhaltiger Körper, der in feinen Nadeln krystallisirt, bei 175—180° schmilzt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Hellgrüner, mikroskopischer Niederschlag. Verliert bei 100° $7H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei 4tägigem Kochen des Nitrils (s. S. 1739) mit koncentrirtem Barytwasser (LOBRY, *R.* 2, 222). — Rektanguläre Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Etwas löslich in heifsem Wasser.

Nitril $C_9H_9NO_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CN$. *B.* Bei einstündigem Kochen des Nitrils der Methyläther-6-Nitrosalicylsäure (20 g) mit $^1/_2$ l Holzgeist und (20 g) KOH (LOBRY, *R.* 2, 219). $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN + KHO + CH_3.OH = (CH_3O)_2.C_6H_3.CN + KNO_2 + H_2O$. Man sättigt die Lösung mit CO_2, filtrirt und verdunstet das Filtrat. — Prismatische Nadeln oder rektanguläre Täfelchen. Schmelzp.: 118°. Siedep.: 310°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in kaltem $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aceton und Essigäther, wenig in Wasser, CS_2, Aether und Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 170°, in CO_2, CH_3Cl, NH_4Cl und Resorcin. Bei anhaltendem Kochen mit koncentrirtem Barytwasser entsteht Dimethylätherdioxybenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxybenzoësäure gebildet. Beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht das (aus Alkohol) in langen, gelben Nadeln krystallisirende **Nitroderivat** $(CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CN$ (Schmelzp.: 111°).

Aethylächersäure $C_9H_{10}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Aethylätherresorcylglyoxylsäure, beim Behandeln von Fisetoldiäthyläther mit alkalischer Chamäleonlösung (HERZIG, SMOLUCHOWSKI, *M.* 14, 47). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152—154°. Leicht löslich in Benzol.

Methyläthylächersäure $CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CO_2H$. **Nitril** $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CN$. *B.* Beim Kochen des Nitrils der Methyläther-6-Nitrosalicylsäure mit Weingeist und Kali oder des Nitrils der Aethyläther-6-Nitrosalicylsäure mit Holzgeist und Kali (LOBRY, *R.* 2, 224). Das Produkt wird im Vakuum destillirt. — Prismatische Nadeln oder trimetrische Tafeln (aus Alkohol). (L., *R.* 3, 384). Schmelzp.: 66°. Siedep.: 220 bis 225° bei 90 mm; 250—255° bei 170 mm. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Benzol, $CHCl_3$, Aceton und in heifsem Aether oder Alkohol, CS_2.

Diäthyläthersäure $(C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. **Nitril** $C_{11}H_{13}NO_2 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CN$. *B.* Beim Kochen des Nitrils der Aethyläther-6-Nitrosalicylsäure mit Alkohol und Kali (LOBRY, *R.* 2, 226). — Nadeln (aus Alkohol). Tetragonale Krystalle (LOBRY, *R.* 3, 383). Schmelzp: 122°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, weniger in Alkohol, sehr wenig in Ligroïn.

5. ***3,4-Phendiolmethylsäure, Protokatechusäure, 3,4-Dioxybenzoësäure.*** *V.* In den Früchten von Illicium religiosum SIEB. (EYKMAN, *R.* 4, 47). — *B.* Beim Schmelzen mit Kali von Sulfoanissäure (MALIN, *A.* 152, 109), p-Kresolsulfonsäure und, in kleiner Menge, auch von o-Kresolsulfonsäure (BARTH, *A.* 154, 364), von Sulfo-m-Oxybenzoësäure, Bromanissäure, Jod-p-Oxybenzoësäure, Sulfo-p-Oxybenzoësäure (BARTH, *A.* 159, 232), Nelkenöl (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 96), Piperinsäure (STRECKER, *A.* 118, 311), α- und β-Anthrachinondisulfonsäure (OFFERMANN, *A.* 280, 24), Katechin (KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 285; MALIN, *A.* 134, 118), Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 808), von Maclurin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 357); von Harzen (meist neben p-Oxybenzoësäure): Guajakharz (BARTH, HLASIWETZ, *A.* 130, 346), Benzoëharz, Drachenblut (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 277), Harz von Xanthorrhoea hastilis, Asa foetida, Opoponax, Myrrhe (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 78), von Gerbstoffen, Vanillin u. s. w. Beim Behandeln von Chinasäure mit wässerigem Brom (HESSE, *A.* 112, 52; 122, 221; FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 111). $C_7H_{12}O_6 + 2Br = C_7H_6O_4 + 2HBr + 2H_2O$. Beim Erhitzen von Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser auf 140° (A. MILLER, *A.* 220, 116). — *D.* Man schmilzt 3 Thle. Aetznatron bei schwacher Hitze und trägt, unter Umrühren, 1 Thl. fein gepulvertes, ostindisches Kino ein. Ist die Masse hell orangebraun geworden, so löst man sie in 20 Thln. heifsem Wasser, säuert mit H_2SO_4 schwach an und lässt 24 Stunden kalt stehen. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, *A.* 117, 188). — Zur Reinigung kann man die wässerige Lösung der Säure mit Bleizucker fällen und das unlösliche Bleisalz durch H_2S zerlegen (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 340). — Monokline Nadeln. Schmilzt bei 199° (HLASIWETZ); 194° (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1265), unter Gasentwickelung. Spec. Gew. = 1,5415 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 250. Lösungswärme (in Wasser) von $C_7H_6O_4 = -5,490$ Cal. und von $C_7H_6O_4 + H_2O = -6,970$ Cal.; Neutralisationswärme (durch NaOH) = 12,932 Cal. (für das erste Mol. NaOH); 6,937 Cal. (für das zweite Mol. Na.OH); 1,245 Cal. (für das dritte) und 0,228 Cal. (für das vierte Mol. NaOH), total = 21,342 Cal. (WERNER, *Æ.* 18, 26; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 175). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Brenzkatechin und ebenso beim Schmelzen mit Natron (BARTH, (SCHREDER, *B.* 12, 1258). 1 g Säure löst sich in 53—55 ccm Wasser bei 14°; in 10 bis 10,5 ccm bei 60°; in 3,5—3,7 ccm bei 75—80° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether; fast unlöslich in kochendem Benzol (Trennung der Protokatechusäure von anderen Säuren). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid

eine intensive blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Soda dunkelroth wird. In der Lösung der Salze bewirkt Eisenvitriol eine violette Färbung. Protokatechusäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht die FEHLING'sche Lösung. Sie giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Leitet man Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Lösung von Protokatechusäure, so entstehen Oxalsäure, Carboxytartronsäure $C_4H_6O_8$ und daneben, in kleinerer Menge, Pikrinsäure, 2,4-Dinitrophenol, 3-Nitro-p-Oxybenzoësäure und Dinitrodioxychinon $C_6H_2(NO_2)_2O_4$ (GRUBE, *B.* 12, 514). Beim Erhitzen von 1 Thl. Protokatechusäure mit 25 Thln. Vitriolöl auf 140° entsteht eine sehr kleine Menge eines Körpers, der sich ganz wie Rufiopin (Tetraoxyanthrachinon) verhält (NÖLTING, BOURCART, *Bl.* 37, 395). Beim Kochen einer wässerigen Protokatechusäurelösung mit Arsensäure entsteht das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_7$; erhitzt man aber die Säure mit fester Arsensäure, so wird Katellagsäure $C_{14}H_{10}O_7$ gebildet. — Die trockene Säure absorbirt 2 Mol. Ammoniakgas; das gebildete Salz $C_7H_4O_4(NH_4)_2$ entwickelt aber, schon an feuchter Luft, NH_3 (HESSE, *A.* 112, 57). — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 360). Hält $3H_2O$ (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 349). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 5H_2O$. Krümelige Krystalle (H., PF.). Wird dieses Salz mit gesättigtem Barytwasser vermischt, so scheiden sich Warzen $Ba_3(C_7H_3O_4)_2$ (bei 130°) ab (BARTH, *A.* 142, 246). — $Pb(C_7H_5O_4)_2.2PbO$ (bei 130°). Wird aus der wässerigen Lösung der Säure, durch Bleizucker, als amorpher Niederschlag gefällt (STRECKER; HESSE; HLASIWETZ, BARTH). Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter Essigsäure krystallisirt $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$ in kleinen Krystallen (STRECKER; HLASIWETZ, BARTH).

Verbindungen von Protokatechusäure mit Oxybenzoësäure. *B.* Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Aetzkali entstehen Protokatechusäure und p-Oxybenzoësäure. Fällt man das Säuregemenge durch Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit H_2S, so krystallisirt eine

Verbindung beider Säuren $C_7H_6O_4.C_7H_6O_3 + 2H_2O$ in kurzen Prismen. Diese Verbindung lässt sich weder durch Krystallisation, noch durch fraktionnirtes Fällen mit Bleizucker, trennen. Nur Bromwasser bewirkt eine Scheidung, insofern p-Oxybenzoësäure zersetzt wird, und ein Niederschlag von Tribromphenol ausfällt. — Bleisalz: $Pb.C_{14}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 276).

Protokatechusäuremethylester $C_8H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.CH_3$. *D.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas (P. MEYER, *B.* 11, 129). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 134,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid, in wässeriger Lösung, dieselbe grüne Färbung wie Protokatechusäure.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = C_7H_5O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 134° (kor.) Leicht löslich in Alkohol und besonders in Aether (HESSE, *A.* 114, 295; FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 113).

3-Methylätherprotokatechusäure (Vanillinsäure) $C_8H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Coniferin mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* 8, 512) oder von Vanillin an feuchter Luft (TIEMANN, *B.* 8, 1123). Eugenolacetat (TIEMANN, *B.* 9, 52, 419), Acetylferulasäure (TIEMANN, *B.* 9, 420), Acethomovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5$ (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202), Kreosolacetat (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 59) gehen, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in Acetylvanillinsäure über. Glykovanillinsäure zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Vanillinsäure und Glykose (REIMER, TIEMANN, *B.* 8, 516). Dimethylätherprotokatechusäure zerfällt, beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure auf 140° in 3- und Methyläther-4-Protokatechusäure (TIEMANN, *B.* 8, 514). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 207° (*B.* 9, 414). Sublimirt unzersetzt. Geruchlos (*B.* 10, 60). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 266. 1 g Säure löst sich in 850—860 ccm Wasser von 14°, in 62—63 ccm bei 75—80° und in 39—40 ccm bei 95—100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Lösungswärme in $H_2O = -5,16$ Cal.; Neutralisationswärme (durch Natron) für das erste Mol. NaOH = 12,64 Cal.; für das zweite Mol. NaOH = 9,74 Cal.; für das dritte = 1,37; total = 23,75 Col. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 187). Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird, beim Erhitzen mit schwacher Salzsäure (gleiche Theile Säure vom spec. Gew. = 1,1 und Wasser) auf 150°, in Methylchlorid und Protokatechusäure zerlegt. Diese Säure entsteht auch beim Schmelzen von Vanillinsäure mit Kali. Beim Behandeln von Vanillinsäure mit Chloroform und Kali entstehen Vanillin $C_8H_8O_3$ und Aldehydovanillinsäure $C_9H_8O_5$. In dieser Reaktion verhält sich die Vanillinsäure ganz wie p-Oxybenzoësäure, und daraus folgt, dass in der Vanillinsäure die Hydroxylgruppe in der p-Stellung sich befindet. Vanillinsaures Calcium liefert, bei der Destillation mit $Ca(OH)_2$, reines Guajacol $OH.C_6H_4.OCH_3$ und bei der Destillation mit Calciumformiat geringe Mengen

Vanillin (T., *B.* 8, 1123). — Die vanillinsauren Salze sind meist leicht löslich in Wasser, nur das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag. — Das Silbersalz wird in krystallinischen Flocken gefällt. Es schwärzt sich sofort beim Erhitzen mit Wasser (T., *B.* 8, 513).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Vanillinsäure mit Holzgeist und HCl (MATSMOTO, *B.* 11, 128). — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 285—287°. Unzersetzt löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 59). — Krystallinisch. Fast geruchlos. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 291—293°. Löst sich unzersetzt in mäfsig koncentrirter, kalter Kalilauge.

Vanillinsäurenitril $C_8H_7NO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CN$. *B.* Beim Lösen des Acetats $C_{10}H_9NO_3$ (s. u.) in kaltem Natron (MARCUS, *B.* 24, 3654). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 87°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Acetat $C_{10}H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_3O).CN$. *B.* Beim Kochen von Vanillinaldoxim mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, *B.* 24, 3654). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 110°.

Vanillenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).C(:N.OH).NH_2$. *B.* Bei 15stündigem Erwärmen auf 60—80° von Vanillinsäurenitril mit alkoholischem NH_3O (MARCUS, *B.* 24, 3655). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unterhalb 100°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Benzol.

4-Methylätherprotokatechusäure (Isovanillinsäure). *B.* Hemipinsäure zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Methylchlorid, CO_2 und 4-Methylätherprotokatechusäure (FOSTER, MATTHIESSEN, *A. Spl.* 2, 378). $C_{10}H_{10}O_6 + HCl = CH_3Cl + CO_2 + C_8H_8O_4$. Dimethylätherprotokatechusäure spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Methylchlorid und die beiden isomeren Methylätherprotokatechusäuren (TIEMANN, *B.* 8, 514). Durch Erhitzen von (1 Mol.) Protokatechusäure mit (2 Mol.) Kali und (2 Mol.) Methyljodid auf 150—170° entstehen die Methylester der Protokatechusäure, der Protokatechu-4-Methyläther- und Dimethyläthersäure (MATSMOTO, *B.* 11, 126); Vanillinsäuremethylester wird hierbei nicht gebildet (TIEMANN, *B.* 8, 513). Methylnorhemipinsäure spaltet sich bei der Destillation in CO_2 und 4-Methylätherprotokatechusäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). $C_9H_8O_6 = CO_2 + C_8H_8O_4$. Bei der Oxydation von Bethelphenolacetat entsteht Acetisovanillinsäure (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 39, 352). — *D.* Man erhitzt 4—5 Stunden lang auf 160—170° je 2 g Veratrumsäure mit 75 ccm Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,2 und 2 Thle. H_2O) und reinigt die gebildete Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser. Zur Entfernung beigemengter Veratrumsäure kocht man sie 2—3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid, giefst das Produkt in Wasser und kocht auf. Beim Erkalten krystallisirt Methylätheracetprotokatechusäure, welche man durch verdünnte Kalilauge zerlegt (MATSMOTO, *B.* 11, 127). — Glänzende, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 250°. Sublimirt fast unzersetzt (WEGSCHEIDER, *M.* 4, 271). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD: *Ph. Ch.* 3, 267. Löslich in 1650—1700 Thln. Wasser bei 14° und in 155—160 Thln. bei 100°; leicht löslich in Alkohol und Aether (MATSMOTO). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Dimethylätherprotokatechusäure (Veratrumsäure) $C_9H_{10}O_4 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H + H_2O$. *V.* In kleiner Menge im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) (E. MERCK, *A.* 29, 188). Wird aus den Samen durch schwefelsäurehaltigen Alkohol ausgezogen. — *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Protokatechusäure mit 1 Thl. KOH, 4 Thln. Methyljodid und Holzgeist auf 140° (KÖLLE, *A.* 159, 241). Ebenso aus 3- oder 4-Methylätherprotokatechusäure. Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (GRAEBE, BORGMANN, *A.* 158, 282) oder von Kreosolmethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CH_3$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 8, 1138). Bei der Oxydation von Isoeugenolmethyläther (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1165). Entsteht, neben Pseudaconin, beim Erhitzen von Pseudoaconitin (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 160) und neben Verin, beim Erhitzen von Veratrin (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 353) mit alkoholischem Natron. Beim Erhitzen von Quercetinhexamethyläther mit alkoholischem Kali auf 150° (HERZIG, *M.* 5, 83). Bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 378). Papaveraldin (s. Papaverin) zerfällt, bei kurzem Schmelzen mit Kali, in Veratrumsäure und Dimethoxylchinolin (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 493). $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_9H_5N(OCH_3)_2$. Veratrumsäureamid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Brenzkatechindimethyläther, CS_2 und $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, *A.* 244, 71). Aus 2-Aminoveratrumsäure und Aethylnitrit (KÜHN, *B.* 28, 811). — *D.* Man vertheilt 1 Thl. Eugenolmethyläther in 10—15 Thle.

Wasser und lässt allmählich eine 80—90° warme Lösung von 3,5 Thln. $KMnO_4$ in 20 bis 30 Thle. Wasser einfliefsen. Die farblose Flüssigkeit wird filtrirt, eingedampft und mit HCl gefällt (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 937). — Nadeln. Krystallisirt aus koncentrirten Lösungen oberhalb 50° wasserfrei; aus verdünnten Lösungen und unterhalb 50° mit $1H_2O$ (MATSMOTO, *B.* 11, 124; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). — Schmelzp.: 179,5° (GRAEBE, KÖRNER, *J.* 1876, 601); erweicht gegen 179° und schmilzt bei 181° (GOLDSCHMIEDT). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 267. Löslich in 2100 bis 2150 Thln. Wasser von 14° und in 160—165 Thln. bei 100° (MATSMOTO). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in zwei isomere Methylätherprotokatechusäuren. Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit HJ auf 160° entsteht nur Protokatechusäure. Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes entstehen Veratrumsäuremethylester und Veratrol $C_6H_4(OCH_3)_2$, neben etwas Guajakol und Brenzkatechin (HEINISCH, *M.* 14, 460). Zerfällt, beim Glühen mit BaO, in CO_2 und Veratrol. — $Na.C_9H_9O_4 + 2H_2O$. Warzen (KÖLLE). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (KÖLLE). — $Ag.C_9H_9O_4$. Voluminöser Niederschlag (SCHRÖTTER, *A.* 29, 191). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem und daraus in Nadeln krystallisirend (GRAEBE, BORGMANN).

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_9O_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 58° (KÖRNER, *J.* 1876, 601); 59—60° (MATSMOTO, *B.* 11, 128). Siedep.: 283° (HEINISCH, *M.* 14, 456).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. *D.* Aus Veratrumsäure, Alkohol und HCl (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 942). — Nadeln. Schmelzp.: 43—44°; Siedep.: 295—296°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitril $(CH_3O)_2.C_6H_3.CN$. *B.* Beim Kochen von Veratrinketonsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$ mit NH_3O (GARELLI, *G.* 20, 700). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 67—68°.

Diäthylätherprotokatechusäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Protokatechusäure mit KOH, Aethyljodid und Weingeist (KÖLLE, *A.* 159, 245). Beim Erhitzen von Quercetinhexaäthyläther mit 5—6 Thln. alkoholischem Kali auf 140 bis 150° (HERZIG, *M.* 5, 78). — *D.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. d.). — Silberglänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166° (H.). Elektr. Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 267. Bei der trocknen Destillation des Kalksalzes entsteht Diäthylätherprotokatechusäureäthylester, neben wenig Brenzkatechin und Brenzkatechinmonoäthyläther (HEINISCH, *M.* 15, 237). — $Na.\bar{A}$ (bei 100°) (H.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (K.). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (K.). — $Ag.\bar{A}$ (K.).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus Protokatechusäure, (3 Mol.) Kali, Alkohol und Aethyljodid (HERZIG, *M.* 5, 81). — Krystalle. Schmelzp.: 56—57°.

3-Methyl-4-Aethylätherprotokatechusäure (Aethylvanillinsäure) $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Vanillinäthyläther (TIEMANN, *B.* 8, 1130). Bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Eugenoläthyläther mit 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 5 Thln. Eisessig (WASSERMANN, *A.* 179, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 190° (W.); 193—194° (T.). Sublimirt unzersetzt zwischen Uhrgläsern. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Aether und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff (von 39%) auf 120—130°, in CH_3J, C_2H_5J und Protokatechusäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln (BALBIANO, *G.* 11, 416).

4-Propyläthervanillinsäure $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_3H_7).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Eugenolpropyläther (CAHOURS, *Bl.* 28, 314). — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

4-Pikrylvanillinsäure $C_{14}H_9N_3O_{10} = C_6H_2(NO_2)_3O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H$. *B.* Beim Oxydiren von Isoeugenolpikryläther (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2460). — Gelb. Schmelzp.: 184—186°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig.

Methylenätherprotokatechusäure (Piperonylsäure) $C_8H_6O_4 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *V.* In der Paracotorinde (die an den Ufern des Flusses Mapiri in Bolivia gesammelt wird) (HESSE, JOBST, *A.* 199, 63). — *B.* Bei der Oxydation von Piperinsäure oder Piperonal $C_8H_6O_3$ mit Chamäleonlösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 40). Beim Erhitzen von Protokatechusäure mit Aetzkali und Methylenjodid entsteht Piperonylsäure und vermuthlich deren Methylenester, welcher, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, Piperonylsäure liefert (FITTIG, REMSEN, *A.* 168, 94). Bei der Oxydation von Safrol $C_9H_8O_2.CH_2$ oder Isosafrol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1160) mit sehr verdünnter Chamäleonlösung (EYKMAN, *R.* 4, 39, POLECK, *B.* 19, 1096). Beim Behandeln von Cubebin $C_{10}H_{10}O_3$ (POMERANZ,

M. 8, 468) oder Methysticinsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_6H_6O.CO_2H$ (POMERANZ, *M.* 10, 788) mit alkalischer Chamäleonlösung. Beim Behandeln von Methylprotocotoïn mit überschüssigem Brom (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1125). — Krystallisirt aus heifsem Wasser, bei sehr langsamem Erkalten, in eigenthümlichen, zarten Krystallen und aus Alkohol in Nadeln. Sublimirt, zwischen Uhrgläsern, in Prismen. Schmelzp.: 227,5—228°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Wird von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, und von Natriumamalgam nicht angegriffen. Salpetersäure erzeugt Nitropiperonylsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170°, in Kohle und Protokatechusäure; ebenso durch Erhitzen mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 139). Beim Erwärmen von Piperonylsäure mit (3 Mol.) PCl_5 entsteht ein nicht flüchtiges Chlorid $C_8H_4O_4Cl_2$ (?) ($= C_8H_6O_4 + 2PCl_5 - 2HCl - 2PCl_3$), welches durch kaltes Wasser rasch zerlegt wird ($C_8H_4O_4Cl_2 + H_2O = C_8H_5ClO_5 + HCl$). Erwärmt man das Chlorid mit Wasser, so tritt stürmische Entwickelung von CO_2 und Bildung von Protokatechusäure ein. $C_8H_5ClO_5 + H_2O = C_7H_6O_4 + CO_2 + HCl$ (F., R.).

Salze: FITTIG, MIELCK; JOBST, HESSE. — $Na.C_8H_5O_4 + H_2O$ (J., H.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln (J., H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Löslich in 161 Thln. Wasser von 15° (J., H.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Wird aus kalten Lösungen amorph gefällt. Krystallisirt, aus heifser Lösung, in kleinen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüner Niederschlag. Zerfällt durch kochendes Wasser in Piperonylsäure und das Salz $Cu.\bar{A}_2 + Cu(OH)_2$ (bei 120°) (J., H.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_5O_4.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln von Piperonylsäure mit Alkohol und HCl (JOBST, HESSE). — Fruchtätherartig riechende Flüssigkeit. Destillirt unzersetzt im Wasserstoffstrome. Unlöslich in Wasser.

Nitril $C_8H_5NO_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CN$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Piperonylketonsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.CO.CO_2H$ mit $NH_3O.HCl$ (GARELLI, *G.* 20, 698). Bei 2stündigem Kochen von Piperonaloxim mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, *B.* 24, 3656). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Piperonenylamidoxim $C_8H_8N_2O_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.C(:N.OH).NH_2$. *B.* Aus Piperonylsäurenitril und alkoholischem NH_3O bei 60° (MARCUS, *B.* 24, 3657). — Schmelzp.: 151° (M.); 143° (ANGELI, MALAGNINI, *G.* 24 [2] 138). Unlöslich in Ligroïn.

Acetat $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_3O$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 128° (ANGELI, MALAGNINI). Geht oberhalb des Schmelzpunktes in Isosafrolazoxim $C_{10}H_8N_2O_3$ über.

Piperonenylazoximäthenyl $C_{10}H_8N_2O_3 = CH_2.O.C_6H_3.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Piperonenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (MARCUS). — Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylenätherprotokatechusäure $C_9H_8O_4 = C_2H_4.O_2.C_6H_3.CO_2H$. *D.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf 100° je 7 Thle. Protokatechusäure mit 9 Thln. KOH und 20 Thln. Aethylenbromid und etwas Wasser (20 Tropfen auf 7 g Protokatechusäure) (FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 99). — Glänzende, breite Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 133,5°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. In jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Beim Erwärmen der Säure mit 3 Mol. PCl_5 entsteht hauptsächlich das Chlorid $C_2H_4O_2.C_6H_3.COCl$, welches mit Wasser wieder Aethylenätherprotokatechusäure liefert. Erhitzt man aber die Säure mit dem Phosphorchlorid im Rohr auf 130°, so entsteht das Chlorid der Dichloräthylenätherprotokatechusäure, welches, mit kaltem Wasser, in HCl und Dichloräthylenätherprotokatechusäure zerfällt. $C_2H_4.O_2.C_6H_3.COCl + 2PCl_5 = C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.COCl + 2HCl + 2PCl_3$. Von kochendem Wasser wird dieses Chlorid in Protokatechusäure, HCl und Glykolsäure zerlegt. $C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.COCl + 4H_2O = C_7H_6O_4 + 3HCl + C_2H_4O_3$. — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Grofse, monokline Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Durchsichtige Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 27—28° (F., M.).

Dichloräthylenätherprotokatechusäure $C_9H_6Cl_2O_4 = C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Aethylenätherprotokatechusäure mit PCl_5 auf 130° (FITTIG, MACALPINE). — Die freie Säure, durch Zerlegen des Chlorides mit kaltem Wasser bereitet, wurde ihrer grofsen Unbeständigkeit wegen nicht völlig rein erhalten. Sie wird aus den Salzen, durch Mineralsäuren, ausgefällt. Schmelzp.: 118 bis 121°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Protokatechusäure.

Dimethyläthylenätherprotokatechusäure $C_{18}H_{18}O_8 = C_2H_4.[O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H]_2$. *B.* Bei der Oxydation von Eugenoläthylenäther mit $KMnO_4$ (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Amorph. Wenig löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, löslich in Aether.

Dimethylnormalpropylenätherprotokatechusäure $C_{19}H_{20}O_8 = C_3H_6[O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H]_2$. *B.* Durch Oxydation von Eugenolnormalpropylenäther mit $KMnO_4$ (CAHOURS). — Aehnelt der Aethylenverbindung.

Phenacylvanillinsäure, Acetophenonvanillinsäure $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H$. *B.* Aus Isoeugenolacetophenon und $KMnO_4$-Lösung (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2464). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 169°.

Acetprotokatechusäure $C_9H_8O_5 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Propenylbrenzkatechinmonoacetat mit $KMnO_4$, in saurer Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1476). — Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 197—199°.

Methylätheracetprotokatechusäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$.

a. 3-Methyläther-4-Acetprotokatechusäure, Acetvanillinsäure. *B.* Durch Erhitzen von Vanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1142). Bei der Oxydation von Eugenolacetat, Acetylferulasäure u. s. w. (s. Vanillinsäure). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol) Schmelzp.: 142°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Vanillinsäure zerlegt.

b. 4-Methyläther-3-Acetprotokatechusäure, 3-Acetisovanillinsäure. *B.* Beim Kochen von Isovanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (MATSMOTO, *B.* 11, 130). Bei der Oxydation von Betelphenolacetat (S. 973) durch $KMnO_4$ (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 39, 352). — Schuppen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Diacetprotokatechusäure $C_{11}H_{10}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. Krystalle. Schmelzp.: 151—153° (HERZIG, *M.* 6, 872).

Vanillinsäureoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_6 = CH_3O.C_6H_3(O.CH_2.CO_2H).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Vanillinoxyessigsäure $CH_3O.C_6H_3(O.CH_2.CO_2H).CHO$ mit $KMnO_4$; entsteht auch bei langem Erhitzen eines Gemenges von Vanillin, (1 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) (ELKAN, *B.* 19, 3056). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 256°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Grün, unlöslich in Wasser.

3-Methylätherbenzoylprotokatechusäure (**Benzoylvanillinsäure**) $C_{15}H_{12}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_7H_5O_2).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Eugenolbenzoat $CH_3O.C_6H_3(C_3H_5).OC_7H_5O$ mit (10 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ und (100 Thln.) Eisessig (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2068). Man kocht 12 Stunden (6 Thle.) lang, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Protokatechusäureanhydride (SCHIFF, *B.* 15, 2589). a. **Diprotokatechusäure** $C_{14}H_{10}O_7$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer nicht zu verdünnten, wässerigen Protokatechusäurelösung mit Arsensäure. — Glasartige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verhält sich ganz wie Tannin. Färbt sich mit Eisenchlorid grün.

b. **Tetraprotokatechugerbsäure** $C_{28}H_{18}O_{13}$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Protokatechusäurelösung mit $POCl_3$. — Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. Verhält sich ganz wie Tannin. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Bromprotokatechusäure $C_7H_5BrO_4 = (OH)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *B.* Beim Zusammenreiben von Protokatechusäure mit Brom (BARTH, *A.* 142, 246). — Feine, rhombische Nadeln (aus heifsem Wasser). Geht, beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100°, in Tetrabrombrenzkatechin über.

Bromvanillinsäure $C_8H_7BrO_4 + H_2O = CH_3O.C_6H_2Br(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Acetylbromvanillinsäure mit Kalilauge (MATSMOTO, *B.* 11, 138). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Acetbromvanillinsäure $C_{10}H_9BrO_5 = CH_3O.C_6H_2Br(C_2H_3O_2).CO_2H$. *B.* Durch Bromiren von Acetylvanillinsäure (MATSMOTO). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 165 bis 167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Bromveratrumsäure $C_9H_9BrO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *B.* Beim Eingiefsen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung von Veratrumsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 136; vgl. KÖLLE, *A.* 159, 244). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183—184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Gallussäure $C_7H_6O_5$.

Brompiperonylsäure $C_8H_5BrO_4 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.CO_2H$ (oder $= CHBr.O_2.C_6H_3.CO_2H$?). *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Brompiperonal) mit $KMnO_4$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 158). — Krystalle. Schmelzp.: 204—205°. Sublimirt unzersetzt.

Dimethylätherdibromprotokatechusäure $C_9H_8Br_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6HBr_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Dibromeugenolmethyläther $C_3H_5.C_6HBr_2(OCH_3)_2$ mit Chamäleonlösung, bei Gegenwart von Essigsäure (BOYEN, *B.* 21, 1396). — Kleine Warzen (aus Eisessig), feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroïn, schwerer in Aether. — $Zn(C_9H_7Br_2O_4)_2$. Silberglänzende Krystalle. — Ag. $C_9H_7Br_2O_4$. Krystallinisch.

Nitroprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. **Nitrovanillinsäure** $C_8H_7NO_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(OH).CO_2H$. a. *α*-Säure. *B.* Beim Kochen von Acetylnitrovanillinsäure mit verdünnter Kalilauge (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 945). (Die freie Vanillinsäure wird von starker Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.) — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Fängt bei 210° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 395. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetnitrovanillinsäure $C_{10}H_9NO_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_2H_3O_2).CO_2H$. *B.* Beim Uebergießen von Acetylvanillinsäure mit kalter, rauchender Salpetersäure (TIEMANN, MATSMOTO). Daneben entstehen nitrirte Guajakolacetate, von denen man die Acetnitrovanillinsäure durch Auflösen in kaltem, verdünntem Ammoniak trennt (MATSMOTO, *B.* 11, 132). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 181—182° unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

b. **3-Methyläther-5-Nitroprotokatechusäure.** *B.* Bei der Oxydation von Nitroeugenolacetat mit $KMnO_4$ und Zerlegen der gebildeten Acetnitrovanillinsäure durch NaOH (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 3, 392). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unzersetzt bei 202°. Löslich in heißem Wasser mit gelber und in NH_3 mit intensiv orangegelber Farbe.

4-Methyläther-3-Acet-6-Nitroprotokatechusäure, Acetnitroisovanillinsäure $C_{10}H_9NO_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_2H_3O_2).CO_2H$. *B.* Beim Nitriren von Acetisovanillinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 133). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 168—169°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in Essigsäure und

6-Nitroisovanillinsäure $C_8H_7NO_6$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 172—173° (MATSMOTO). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether.

Nitroveratrumsäure $C_9H_9NO_6 + \frac{1}{2}H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Veratrumsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). Daneben entsteht etwas Nitroveratrol $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$ (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 938; MERCK, *A.* 108, 59). Erwärmt man Veratrumsäure mit rauchender Salpetersäure, so entsteht nur Trinitroveratrol. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 187—188° (HEINISCH, *M.* 15, 230). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 396. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht Aminoveratrol. — $NH_4.C_9H_8NO_6$. Blassgelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — Ag.Ä. Blassgelber Niederschlag, löslich in siedendem Wasser und daraus in blassgelben Nadeln krystallisirend.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_6 = C_9H_8NO_6.CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (MATSMOTO, *B.* 11, 132). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Aether und in siedendem Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_6 = C_9H_8NO_6.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl oder durch Nitriren von Veratrumsäureäthylester. — Platte Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 99—100° (TIEMANN, MATSMOTO). Löslich in Alkohol und Aether.

Dimethylätherisonitroprotokatechusäure $C_9H_9NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Nitrovanillinsäure mit (2 Mol.) Aetzkali, Methyljodid und etwas Holzgeist auf 110° (MATSMOTO, *B.* 11, 134). — Nadeln. Schmelzpunkt: 200—202°.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2.CH_3$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Methylpropylähernitroprotokatechusäure $C_{11}H_{13}NO_6 = (CH_3O).C_6H_2(NO_2)(OC_3H_7).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Methylpropylätherprotokatechusäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Kleine, gelbe Prismen (aus Wasser). Wenig löslich in kochendem Wasser.

Nitropiperonylsäure $C_8H_5NO_6 = CH_2.O_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dinitrobrenzkatechinmethylenäther, beim Eintragen von Piperonylsäure in durch Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure. Die gebildete Säure wird, aus dem Rohprodukt, durch Potasche ausgezogen (JOBST, HESSE, *A.* 199, 70). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 172°. Verpufft in höherer Temperatur. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_8H_4NO_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Blassgelbe Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Apfelgrüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Kurze, gelbe Nadeln oder Blätter.

2-Nitropiperonylsäurenitril $C_8H_4N_2O_4 = CH_2:O_2:C_6H_2(NO_2)CN$. *B.* Beim Kochen von o-Nitropiperonaloxim mit Essigsäureanhydrid (HABER, *B.* 24, 625). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Schwer löslich in Alkohol, mäßig leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Dinitroprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H(NO_2)_2.CO_2H$. **Dinitroisovanillinsäure** $C_8H_6N_2O_8 + H_2O = CH_3O.C_6H(NO_2)_2(OH).CO_2H$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Isovanillinsäure mit verdünnter Salpetersäure (FOSTER, MATHIESSEN, *J.* 1867, 520). — Monokline Prismen.

Aminoprotokatechusäure $C_7H_7NO_4 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. a. 2-Aminoprotokatechusäure. **3,4-Dimethoxyanthranilsäure** $C_9H_{11}NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. *B.* Man trägt 58,5 g NaClO-Lösung (von 4,5%) in eine abgekühlte Lösung von 10 g Hemipinsäureimid in 22,5 g NaOH und 75 ccm Wasser ein und erwärmt 15 Minuten lang auf 60° (KÜHN, *B.* 28, 810). Man neutralisirt, nach dem Erkalten, genau mit H_2SO_4, und fällt mit wenig Eisessig. — Nadeln. Schmelzp.: 181—183°. — $C_9H_{11}NO_4.HCl$. Nadeln.

Acetyl-2-Aminoveratrumsäure $C_{11}H_{13}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Aminoveratrumsäure mit Essigsäureanhydrid (KÜHN, *B.* 28, 810). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

b. 5(?)-Aminoprotokatechusäure. **5-Aminoveratrumsäure** $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Das Doppelsalz $C_9H_{11}NO_4.HCl.SnCl_2$ erhält man beim Behandeln von Nitroveratrumsäure mit Zinn und Salzsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 942). Es bildet Krystalltafeln. Durch Zerlegen desselben mit H_2S entsteht das höchst unbeständige Hydrochlorid. Die freie Aminoveratrumsäure liefs sich nicht darstellen.

Identisch mit 2-Aminoveratrumsäure (?).

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_4 = C_9H_{10}NO_4.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitroveratrumsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 135). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 88—89°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in HCl unter Bildung des krystallisirten Hydrochlorids.

c. 6-Aminoprotokatechusäure $NH_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. **Methylenätherdioxyanthranilsäure** $C_8H_7NO_4 = CH_2:O_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Dioxyanthranilmethylenäther (s. u.) mit verd. Natronlauge (FRIEDLÄNDER, SCHREIBER, *B.* 28, 1386). — Feine Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 203°.

Dioxyanthranilmethylenäther $C_8H_5NO_3 = CH_2:O_2.C_6H_2\langle{NH \atop CO}\rangle$. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitropiperonal mit Zinn und Eisessig (FRIEDLÄNDER, SCHREIBER). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 110,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von verd. Natronlauge in Methylenätherdioxyanthranilsäure übergeführt. — $C_8H_5NO_3.HgCl_2$. Schmelzp.: 238°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

6-Acetaminopiperonylsäurenitril $C_{10}H_8N_2O_3 = CH_2:O_2:C_6H_2(NH.C_2H_3O).CN$. *B.* Bei kurzem Kochen von 6-Aminopiperonaldoxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HABER, *B.* 24, 626). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°.

6. ***3,5-Phendiolmethylsäure, 3,5-Dioxybenzoësäure, α-Resorcylsäure*** $C_7H_6O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Benzoë-3,5-Disulfonsäure mit Kali (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 222). Beim Schmelzen der Sulfonsäuren von m-Brombenzoësäure oder p-Brombenzoësäure mit Kali (?) (BÖTTINGER, *B.* 8, 374). — Prismen oder Nadeln. Schmelzpunkt: 232—233° (B.); 225—227° (HOPFGARTNER, *M.* 14, 698). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 251. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt, beim Schmelzen mit (8 Thln.) Natron oberhalb 350°, in CO_2 und Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1258). Erwärmt man die Säure mit (4 Thln.) Vitriolöl auf 140°, so löst sie sich mit tiefrother Farbe, und Wasser fällt aus dieser Lösung grüne, unkrystallinische Flocken von Anthrachryson $C_{14}H_8O_6$ (charakteristische Reaktion). Derselbe Körper

entsteht auch bei der trocknen Destillation von 3,5-Dioxybenzoësäure. Beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure und Vitriolöl entstehen Anthrachryson und Xanthopurpurin $C_{14}H_8O_4$. Beim Erhitzen mit Zimmtsäure und Vitriolöl entsteht das Anhydrid der m-Oxyanthracumarinsäure $C_{16}H_{10}O_5$. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entstehen zunächst ein Di- und Trichlorderivat und dann Hexachlor-m-diketo-R-Hexen $C_6H_6O_2$.

Salze: BARTH, SENHOFER. — Die freie Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt (Unterschied von Protokatechusäure). — $Na.C_7H_5O_4 + H_2O$. — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Warzige Aggregate. — $Cd.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Blaugrüne Nädelchen, ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Lange Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter 100° (B., S.).

Methyläthersäuremethylester $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2.CH_3$. *B.* Entsteht, neben dem Ester der Dimethyläthersäure, aus 3,5-Dioxybenzoësäure, CH_3J und KOH und wird der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes, durch Kalilauge, entzogen (H. MEYER, *M.* 8, 430). — Dickflüssig. Siedet unter Zersetzung bei 315°.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Orcindimethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CH_3$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2003). Der Methylester entsteht aus 3,5-Dioxybenzoësäure, KOH, CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, STRENG). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 175—176°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht Resorcindimethyläther (MEYER, *M.* 8, 436). — Die Salze der Erden sind löslich in Wasser. — Das Zn-, Pb-, Cu-Salz sind krystallinische Niederschläge. — $Ag.C_9H_9O_4$. Krystallinische Fällung.

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2.CH_3$. Grofse, vierseitige Säulen. Schmelzpunkt: 81°; Siedep.: 298° (H. MEYER, *M.* 8, 429).

Diäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure mit Kali, Aethyljodid und Alkohol auf 130° entsteht der Aethylester dieser Säure (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 121). — Nadelförmige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Resorcindiäthyläther (BARTH, *B.* 11, 1569). — $Ba(C_{11}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (?).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_{11}H_{13}O_4.C_2H_5$. Oelig (B., S.).

2,4 (oder 2,6)-Dichlordioxybenzoësäure $C_7H_4Cl_2O_4$. *B.* Entsteht, neben Trichlordioxybenzoësäure, beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 3,5-Dioxybenzoësäure (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2687). Man stellt die Diacetylderivate der beiden Säuren dar und trennt sie durch Benzol + Ligroïn, worin das Derivat der Dichlordioxybenzoësäure schwerer löslich ist. — Nadeln. Schmelzp.: 202°. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Diacetylderivat $C_{11}H_8Cl_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6HCl_2.CO_2H$. Schmelzp.: 179° (Z., F.).

Trichlordioxybenzoësäure $C_7H_3Cl_3O_4 = (OH)_2.C_6Cl_3.CO_2H$. *B.* Siehe Dichlordioxybenzoësäure (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2688). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetylderivat $C_{11}H_7Cl_3O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6Cl_3.CO_2H$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 207° (Z., F.).

Methylester $C_{12}H_9Cl_3O_6 = C_{11}H_6Cl_3O_6.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 116° (Z., F.).

Bromdioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_4 + H_2O$. *D.* Beim Versetzen einer wässerigen Dioxybenzoësäurelösung mit (1 Mol.) kaltem Bromwasser (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 115). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 253°. Löst sich in Vitriolöl, beim Erwärmen, mit intensiv rother Farbe; aus der Lösung werden, durch Wasser, grüne Flocken (Anthrachryson) gefällt. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Gallussäure. Wird von Eisenchlorid gelbbräunlich gefärbt. — $Cu(C_7H_4BrO_4)_2 + 8H_2O$. Hellgrüne Körner. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem. — $Ag_3.C_7H_2BrO_4$. Gelblicher, amorpher Niederschlag, durch Fällen mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten.

Tribromdioxybenzoësäure $C_7H_3Br_3O_4$. *B.* Durch Verreiben von Dioxybenzoësäure mit überschüssigem Brom (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 225). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Dimethyläther-4-Nitrodioxybenzoësäure $C_9H_9NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen, ohne zu Kochen, der Dimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$ mit vierfach verdünnter Salpetersäure (MEYER, *M.* 8, 431). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelz-

punkt: 225°. Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. — $Pb(C_9H_8NO_6)_2$. Gelbe Prismen, schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Feine, blasse Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem.

Dimethyläther-4-Aminodioxybenzoësäure $C_9H_{11}NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyläther-4-Nitrodioxybenzoësäure mit Sn und HCl (Meyer, *M.* 8, 432). — Sechsseitige, säulenförmige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 182° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Liefert mit Glycerin u. s. w. kein Chinolinderivat. — $Cu(C_9H_{10}NO_4)_2 + 2H_2O$. Grüne Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{11}NO_4.HCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

7. ***Dioxybenzoësäure*** (aus Toluol). *B.* Bei mehrmonatlichem Stehen von, mit NO_2 gesättigtem, Toluol (Leeds, *B.* 14, 482). — Durchsichtige Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 170°. Leicht löslich in siedendem Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $Ag.C_7H_5O_4$.

8. ***Aescioxalsäure*** $C_7H_6O_4 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Ameisensäure, Oxalsäure und zuweilen auch Protokatechusäure, beim Kochen von Aeskuletin $C_9H_6O_4$ mit höchst koncentrirter, wässeriger Kalilauge. Wird leichter rein erhalten durch mehrstündiges Kochen von Aeskuletin mit Barytwasser in einer Atmosphäre von Wasserstoff (Rochleder, *J.* 1867, 752). — Aeufserst fein krystallinische Masse. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, die auf Zusatz von Soda purpurviolett wird. Mit Eisenvitriol und etwas Soda entsteht eine intensiv blaue Färbung.

3. Säuren $C_8H_8O_4$.

I. Einbasische Säuren. 1. ***2,5-Phendiolmethylsäure, Homogentisinsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H + H_2O$. *V.* Findet sich im Menschenharn bei Alkaptonurie (Wolkow, Baumann, *H.* 15, 214). Der Harn wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherischen Auszüge, löst den Rückstand in kochendem Wasser und fällt durch Bleizucker erst Beimengungen und dann homogentisinsaures Blei, das man durch H_2S zerlegt. Durch Kochen der entsprechenden Dimethyläthersäure mit rauch. HJ (+ Phosphor) (Baumann, Fränkel, *H.* 20, 229). — Prismen. Verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Schmelzp.: 146,5—147°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Geht, von 100° an, in das Anhydrid über. Verdünntes Eisenchlorid bewirkt eine rasch verschwindende Blaufärbung. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Gentisinsäure und Hydrochinon. — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt: 214—215°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 675 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 119—120° (Wolkow, Baumann). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 1¹-Chlorphendiol(2,5)-Dimethyläther $CH_2Cl.C_6H_3(OCH_3)_2$ mit KCN (Baumann, Fränkel, *H.* 20, 221). — Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 124,5° (Wolkow, Baumann). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Methylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_7H_5.CO_2.CH_3$. Monokline Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 45° (W., B.).

Anhydrid $C_8H_6O_3 = OH.C_6H_3\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen der Säure oberhalb 100° (Wolkow, Baumann, *H.* 15, 253). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 191°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethyläther-Nitrohomogentisinsäure $C_{10}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Nitriren von Dimethylätherhomogentisinsäure (Wolkow, Baumann). — Nadeln. Schmelzp.: 204°.

2. ***3,4-Phendioläthylsäure, α-Homoprotokatechusäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von (5 Thln.) α-Homovanillinsäure (s. S. 1749) mit (20 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 25—30 Thln. Wasser auf 170—180° (Tiemann, Nagai, *B.* 10, 207). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 127°. Ungemein löslich in Wasser, Alkohol, Aether. 1 g löst sich bei 14° in 3700—3800 ccm Benzol und in 550—580 ccm bei 80—85°. Giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung blau und dann rothviolett wird. Reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Homobrenzkatechin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$. Geht, bei längerem Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über. — Das Calcium-

und Baryumsalz sind in Wasser leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, in verdünnter Essigsäure nicht löslicher Niederschlag.

3-Methylüthersäure (*α*-**Homovanillinsäure**) $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Acetyl-*α*-Homovanillinsäure zerfällt, beim Erhitzen mit Natronlauge, in Essigsäure und *α*-Homovanillinsäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 204). — Sechsseitige Prismen. Schmelzpunkt: 142—143°. 1 g Säure löst sich bei 14° in 145—150 Thln. Wasser, bei 75—80° in 5,3—5,5 Thln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Kreosol $CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Methylchlorid und *α*-Homoprotokatechusäure. Beim Erhitzen mit HJ wird Methyljodid gebildet, die meiste Homoprotokatechusäure verharzt aber dabei. — Die Salze der alkalischen Erden bleiben als leicht lösliche Syrupe zurück, die allmählich krystallinisch erstarren. — Das Zinksalz ist krystallinisch, in kaltem Wasser schwer löslich.

Dimethyläthersäure (*α*-**Homoveratrumsäure**) $C_{10}H_{12}O_4 + xH_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von *α*-Homovanillinsäure mit Kali, Methyljodid und Holzgeist auf 140° (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 11, 143). — Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser langsam im Exsiccator. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 98—99°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Der **Methylester** $C_{11}H_{14}O_4 = C_{10}H_{11}O_4.CH_3$ ist flüssig.

Methylenäthersäure (*α*-**Homopiperonylsäure**) $C_9H_8O_4 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Man schüttelt (5 Thle.) Safrol mit der auf 70—80° erwärmten Lösung von (12,5 Thln.) $KMnO_4$ und (5 Thln.) Eisessig in (1 l) Wasser (TIEMANN, *B.* 24, 2883). Wird von der gleichzeitig entstandenen Piperonylsäure durch Behandeln mit 5 Thln. siedenden Wassers getrennt, wobei wesentlich nur *α*-Homopiperonylsäure in Lösung geht. Entsteht auch bei der Oxydation von 3,4-Dioxybenzylglykolmethylenäther (T.). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 2H_2O$. — $Zn.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Niederschlag. Hellgrünes Krystallpulver. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver.

Methylester $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO_2.CH_3$. Oel. Siedep.: 278—280° (TIEMANN). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 291° (TIEMANN).

Amid $C_9H_9NO_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO.NH_2$. Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 172 bis 173° (TIEMANN). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und siedendem Fuselöl, unlöslich in Aether, Aceton, Ligroïn und Benzol.

Nitro-*α*-Homopiperonylsäure $C_9H_7NO_6 = CH_2.O_2.C_6H_2(NO_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von *α*-Homopiperonylsäure in konc. Salpetersäure (TIEMANN, *B.* 24, 2884). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Ligroïn und Benzol.

Methylendioxyphenylglycin $C_9H_9NO_4 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Piperonalcyanhydrin $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO.CNH$ mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Nitril des Methylendioxyphenylglycins $CH_2.O_2.C_6H_3.CH(NH_2).CN$, und dieses zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Methylendioxyphenylglycin (LORENZ, *B.* 14, 794). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich selbst in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. - Löslich in Vitriolöl mit fleischrother Farbe. — Das Baryumsalz ist ein amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag.

3-Methyläther-4-Acetophendioläthylsäure, Acetyl-*α*-Homovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer auf 35—40° erwärmten Lösung von 50 Thln. $KMnO_4$ (in 2000 Thln. Wasser) in eine Auflösung von 15 Thln. Eugenolacetat in 21 Thln. Eisessig entstehen Acetvanillinsäure und Acethomovanillinsäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202). — Lange, platte Prismen. Schmelzp.: 140°. In Wasser leichter löslich als Acetvanillinsäure (Trennung von dieser Säure). 1 g löst sich in 650—700 ccm Wasser bei 14°, in 40 ccm bei 75—80°, in 11—12 ccm bei 95—100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, in Essigsäure und ein, in kalten Alkalien unlösliches, Anhydrid. Wird von $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung, bei 60—70°, quantitativ zu Acetvanillinsäure oxydirt. Geht, bei längerem Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über.

Diacet-*α*-Homoprotokatechusäure $C_{12}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von *α*-Homoprotokatechusäure mit Essigsäureanhydrid (NAGAI, *B.* 11, 658). —

Mikroskopische Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

3. ***3,5-Phendioläthylsäure, Dioxyphenylessigsäure, s-Orcincarbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln des Triäthylesters der Dioxyphenylessigdicarbonsäure mit alkoholischem Kali (CORNELIUS, PECHMANN, *B.* 19, 1449). $(CO_2.C_2H_5)_2.C_6H(OH)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 5KOH = C_8H_7O_4.K + 3C_2H_6O + 2K_2CO_3$. Man behandelt das Kaliumsalz mit H_2SO_4 und Aether. — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, unlöslich in $CHCl_3$. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Verhält sich vielfach dem Orcin ähnlich: reducirt FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung. Das Silbersalz zerfällt, in der Hitze, unter Abspaltung von Orcin. — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. — Feine Nadeln (aus Wasser).

4. ***2-Phenoläthylolsäure, o-Oxymandelsäure, Salicylglykolsäure*** $OH.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehyd, HCN und HCl (PLÖCHL, *B.* 14, 1317). Beim Behandeln von o-Oxyphenylglyoxylsäure $OH.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit Natriumamalgam (BAEYER, FRITSCH, *B.* 17, 974). — *D.* Man übergiefst eine gewogene Menge KCN mit Aether, giebt den Salicylaldehyd hinzu und setzt, unter Kühlen, allmählich die entsprechende Menge rauchender Salzsäure hinzu. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in koncentrirte Salzsäure eingetragen, die Lösung nach einem Tage mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. — Syrup. Liefert, beim Abdampfen mit Salzsäure, ein krystallinisches Anhydrid $OH.CH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle O$. — Das Calcium- und Zinksalz krystallisiren und sind in Wasser leicht löslich.

Methoxylmandelsäurenitril $C_9H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$. *B.* Aus Salicylaldehyd-Methyläther (gelöst in Aether), KCN und rauch. HCl (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2025). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit NH_3 zu der Verbindung $C_{18}H_{17}N_3O_2$ (s. u.).

o-Methoxylphenyliminoacetonitril $C_{18}H_{17}N_3O_2 = NH[CH(CN).C_6H_4.OCH_3]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methoxylmandelsäurenitril mit alkoholischem NH_3 auf 70° (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2025). — Täfelchen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 123°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Benzol.

5. ***4-Phenoläthylolsäure, p-Oxymandelsäure*** $OH.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus Anisaldehyd und Blausäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1976). — *D.* Man löst das Nitril in so viel Alkohol, dass auf Zusatz der 8fachen Menge Salzsäure (gleiche Volume Wasser und Säure vom spec. Gew. = 1,1) keine Trübung eintritt, und kocht 6 Stunden lang, unter zeitweiligem Hinzufügen von HCl. Dann destillirt man den Alkohol und freien Anisaldehyd ab, verdunstet den filtrirten Rückstand ziemlich stark und schüttelt ihn mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit sehr verdünnter Sodalösung ausgezogen und letztere dann mit HCl und Aether behandelt. — Eisartige Gebilde kleiner Nadeln. Schmelzp.: 93°. Verharzt allmählich an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Wasser. Wird von HJ zu o-Oxyphenylessigsäure $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ reducirt. — $Cu(C_9H_9O_4)_2$. Amorpher, grüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Weifser, amorpher Niederschlag, der sich beim Trocknen bräunt.

Amid $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.NH_2$. *D.* Durch mehrstündiges Stehen des Nitrils mit rauchender Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Unlöslich in Aether.

Nitril (Anisaldehydhydrocyanid) $C_9H_9NO_2 = CH_3O.C_5H_4.CH(OH).CN$. *B.* Bei der Digestion von Anisaldehyd mit (1 Mol.) 28procentiger Blausäure; man erhitzt schliefslich einige Stunden lang auf 120—125° (TIEMANN, KÖHLER). — Krystalle. Schmelzp.: 63°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt mit verdünnter Salzsäure, in der Kälte, das entsprechende Amid und daneben viel Harz. Verbindet sich mit NH_3 zum Nitril der p-Methoxylphenylaminoessigsäure $CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CN$.

6. ***Methylphendiol(3,5)-Methylsäure(2), Paraorsellinsäure*** $C_8H_8O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Orcin mit Ammoniumcarbonat auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 236); beim Erhitzen von Orcinkalium $C_7H_7O_2.K$ im Kohlensäurestrome auf 230—260° (SCHWARZ, *B.* 13, 1643). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Orcin mit 4 Thln. $KHCO_3$ und 5 Thln. Wasser (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1986). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 151° (SENHOFER, BRUNNER); 172° (BISTRZYCKI, KOSTANECKI). Löslich in 600 Thln. kalten Wassers, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Wenig beständig; entwickelt, schon beim Kochen mit Wasser, CO_2 und zerfällt

bei der Destillation in CO_2 und Orcin. Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht ein grüner Körper (SCHIFF, *Gaz.* 14, 463). Die wässerige Lösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig, gefällt. — $K.C_8H_7O_4$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Vierseitige Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_8H_5O_4)_2 + 8H_2O$. Wird durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser, in der Kälte, als Krystallpulver erhalten. — $Cu(C_8H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_7O_4$. Fast unlöslicher Niederschlag.

7. ***Methylphendiol(4,6)-Methylsäure(2), Kresorsellinsäure*** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen des Natriumsalzes der Disulfo-o-Toluylsäure mit Kali (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1960). Man säuert die Schmelze stark mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Lange, glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 245° unter beginnender Bräunung. Löst sich bei 0° in 116 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Die Lösung der Säure in Vitriolöl wird bei 90—100° fuchsinroth. Spaltet, beim Erhitzen mit koncentrirter Barytlösung oder mit koncentrirter HCl auf 200°, keine Kohlensäure ab. Beim Schmelzen mit Natron scheinen Kresorcin und Resorcin gebildet zu werden. — $NH_4.C_8H_7O_4 + 2H_2O$. Sehr grofse Prismen. Ziemlich schwer löslich in eiskaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

8. ***Methylphendiol(4,5)-Methylsäure(3)*** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H$. **5-Methyläthersäure, Kreosolcarbonsäure** $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH,CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Kreosol mit CO_2 und Natrium (WENDE, *B.* 19, 2325). — Nadeln (aus $CHCl_3$ und Benzol). Schmelzp.: 180—182°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. — $NH_4.C_9H_9O_4$. Nadeln. — $K.\bar{A}$. Kleine, leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelber Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_9O_4.CH_3$. Glasglänzende, trimetrische (FOCK, *B.* 19, 2326) Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92° (WENDE). Wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. Kleine Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 77° (WENDE).

9. ***Methylphendiol(4,6)-Methylsäure(3)(?), Kresorcincarbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H + H_2O$. *B.* Bei ¼stündigem Kochen von 1 Thl. Kresorcin mit 4 Thln. $NaHCO_3$ (oder $KHCO_3$) und 5—10 Thln. Wasser (KOSTANECKI, *B.* 18, 3203). — Sehr lange, glänzende, dünne Prismen (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt bei 208° unter Kohlensäureentwickelung. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid blauviolett gefärbt. — $K.C_8H_7O_4 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

10. ***Methylphendiol(2,6)-Methylsäure(4), Dioxy-p-Toluylsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Disulfo-p-Toluylsäure mit Kali (WEINREICH, *B.* 20, 982). — Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn.

11. ***Methylphendiol(3,5)-Methylsäure(4), Orsellinsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Lecanorsäure mit Kalkwasser. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. Beim Kochen von Erythrin mit wenig Natronlauge (STENHOUSE, *A.* 68, 61). $C_{20}H_{22}O_{10} + 2H_2O = 2C_8H_8O_4 + C_4H_{10}O_4$ (Erythrit). — *D.* Man erwärmt Erythrin mit Barytwasser im Wasserbade so lange, bis aus der Lösung, auf Zusatz von HCl, kein gallertartiger Niederschlag mehr fällt. Dann wird mit HCl angesäuert (HESSE, *A.* 139, 35). — Krystallinische Massen (aus wässerigem Alkohol); Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 176° und zerfällt hierbei unter Schäumen in CO_2 und Orcin (HESSE, *A.* 117, 312). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 254. Sehr leicht löslich in Alkohol; löst sich in 4,5 Thln. Aether bei 20° (HESSE, *A.* 139, 36). Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Orcin; ebenso beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk, Baryt oder mit Arsensäurelösung. $POCl_3$ erzeugt einen Körper $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$ (s. S. 1753). Wird von überschüssigem Brom in CO_2 und Tribromorcin gespalten. Giebt, mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung, einen amorphen Niederschlag. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + xH_2O$. Kleine Prismen. Aeufserst löslich in Wasser und in wässerigem Alkohol. Zersetzt sich bei 100° (STENHOUSE).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Lecanorsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 268) oder von Erythrin (STENHOUSE, *A.* 68, 75) mit Holzgeist. — Flache Spiefse. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Erythrin (HEEREN. *Berz. Jahresb.* 11, 279; KANE, *A.* 39, 31), von Lecanorsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 265), Orsellinsäure oder Erythrin (STENHOUSE, *A.* 68, 64) mit Alkohol. — Dünne Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 132° (HESSE, *A.* 117, 314). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in heifser Essigsäure, in Alkalien und heifser Sodalösung. Bildet, beim Kochen mit Kalkmilch, eine unlösliche Verbindung. Die wässerige Lösung des Esters wird durch Bleiessig gefällt.

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_8H_7O_4.C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Erythrin mit Fuselöl (STENHOUSE, *A.* 125, 356). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 76° (HESSE, *A.* 139, 37). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Zweifach orsellinsaurer Erythrit (Erythrin) $C_{20}H_{22}O_{10} + 1^1/_2 H_2O$. *V.* In verschiedenen Flechten (Roccella-Arten) (HEEREN; SCHUNCK, *A.* 61, 64), besonders in R. Montagnei (STENHOUSE, *A.* 68, 72), R. fuciformis (*Arch.*) (HESSE, *A.* 117, 304). — *D.* Man macerirt 1 Thl. Roccella fuciformis 20 Minuten lang mit Kalkmilch (10 Thle. H_2O, $^1/_6$ Thl. CaO), filtrirt durch einen Spitzbeutel und fällt sofort mit HCl. Die Flechte wird noch zweimal mit Kalk ausgezogen, die Auszüge aber zur Extraktion neuer Mengen von Flechte benutzt (STENHOUSE, *A.* 149, 290). Das gefällte Erythrin wird in viel Wasser vertheilt und dann filtrirt, oder man löst es in Kalkmilch, fällt die Lösung mit CO_2, zieht den Niederschlag mit Alkohol bei gelinder Wärme aus und versetzt die Lösung mit Wasser bis zu bleibender Trübung (HESSE). — Mikrokrystallinische, kugelige Massen. Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 137°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in 328 Thln. Aether bei 20° (HESSE, *A.* 139, 33), leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in eine braunrothe übergeht. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Orsellinsäure und Pikroerythrin. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester und Pikroerythrin. Löst sich unzersetzt in Kalkmilch, die Lösung zersetzt sich aber schon bei 1—2tägigem Stehen in der Kälte. Beim Kochen mit überschüssigem Kalk tritt Zerlegung in CO_2, Orcin und Erythrit ein (LAMPARTER, *A.* 134, 255). — $Pb.C_{20}H_{20}O_{10}$ (bei 150°). Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Erythrin mit alkoholischer Bleiessiglösung erhalten (LAMPARTER). — $Pb_3(C_{20}H_{19}O_{10})_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag; wird durch Fällen einer Lösung von Erythrin in Magnesia mit Bleizucker erhalten (HESSE). — $Pb_2.C_{20}H_{18}O_{10}$. Durch Fällen einer ammoniakalischen Erythrinlösung mit Bleizucker, — wendet man Bleiessig an, so fällt die Verbindung $Pb_5(C_{20}H_{17}O_{10})_2$ aus (L.).

Einfach orsellinsaurer Erythrit (Pikroerythrin) $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O$. *B.* Beim Kochen von Erythrin mit Wasser, Alkalien oder Erden (SCHUNCK, *A.* 61, 64; STENHOUSE, *A.* 68, 76), mit Alkoholen, besonders Fuselöl (HESSE, *A.* 139, 33). $C_{20}H_{22}O_{10} + C_5H_{12}O = C_{12}H_{16}O_7 + C_8H_7O_4.C_5H_{11}$. — Seideglänzende Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmelzp.: 158° (HESSE, *A.* 117, 321). Schmeckt sehr bitter. In heifsem Wasser aufserordentlich löslich, viel weniger in kaltem. Zerfällt, beim Kochen mit Kalk, in CO_2, Orcin und Erythrit. Bleibt beim Kochen mit absolutem Alkohol unverändert. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. Wird von Bleizucker, nur nach Zusatz von NH_3, amorph gefällt (H., *A.* 117, 321).

β-Erythrin $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O$. *V.* In einer verkümmerten Art von Roccella fuciformis (MENSCHUTKIN, *Bl.* 2, 424; LAMPARTER, *A.* 134, 243). — *D.* Wie bei Erythrin. — Undeutlich krystallinische, kugelige Massen. Schmelzp.: 115—116° (L.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in β-Pikroerythrin und Orsellinsäure, resp. Orsellinsäureäthylester. — $Pb_2.C_{21}H_{20}O_{10}$. Gelatinöser Niederschlag; wird durch Fällen von β-Erythrin mit Bleiessig erhalten (M.).

β-Pikroerythrin $C_{13}H_{16}O_6$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von β-Erythrin mit Alkohol (MENSCHUTKIN). $C_{21}H_{24}O_{10} = C_8H_8O_4 + C_{13}H_{16}O_6$. Destillirt man den Alkohol ab und löst den Rückstand in kochendem Wasser, so krystallisirt, beim Erkalten, Orsellinsäureäthylester. — Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag; sie reducirt, in der Wärme, Silberlösung. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Erythrit und β-Orcin. $C_{13}H_{16}O_6 + 2H_2O = CO_2 + C_4H_{10}O_4 + C_8H_{10}O_2$.

Anhang. **Pikroroccellin** $C_{27}H_{39}N_3O_5$. *V.* In einer Varietät von Roccella fuciformis (STENHOUSE, GROVES, *A.* 185, 14). — *D.* Aus der Flechte wird zunächst, durch

Wasser und Kalk, das Erythrin entfernt, dann der Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab, presst den Rückstand ab, kocht ihn wiederholt mit kleinen Mengen starkem Alkohol aus und dann mit Benzol. Das Ungelöste wird endlich aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Prismen. Schmelzp.: 192—194°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn; mäſsig löslich in kochendem Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Giebt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure. Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. Geht bei kurzem Erhitzen auf 220° oder besser durch Kochen mit HCl über in

Xanthoroccellin $C_{21}H_{17}N_2O_2$. *D.* Man kocht 15 Min. lang 10 g Pikroroccellin mit 15 g Eisessig und 6 Tropfen Salzsäure (ST., GR.). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in heiſsem Schwefelkohlenstoff oder in Aether, mäſsig in heiſsem Benzol, leicht in kochendem Weingeist. Beim Erwärmen mit Eisessig und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entsteht ein bei 275° schmelzender und in hexagonalen Platten krystallisirender Körper, der fast unlöslich in kaltem Alkohol ist.

Verbindung $C_{24}H_{25}N_2O_3$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 10 Thln. Pikroroccellin mit 3 Thln. NaOH und 180—200 Thln. Wasser, wobei gleichzeitig Ammoniak entweicht (STENHOUSE, GROVES). Das Rohprodukt wird nacheinander aus Alkohol, CS_2 und wieder aus Alkohol umkrystallisirt. — Groſse Prismen. Schmelzp.: 154°. Fast unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in Aether, mäſsig löslich in kochendem Benzol. Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure, Bittermandelöl und dann Benzoësäure.

Phosphorsellinsäure $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$. *B.* Beim Erwärmen von Orsellinsäure mit $POCl_3$ (SCHIFF, *Gaz.* 14, 462). Man fällt die erhaltene Lösung durch Eiswasser. — Indigblaue, amorphe Masse. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus den Lösungen durch HCl oder NaCl fast völlig ausgefällt. Liefert, beim Kochen mit Anilin (und Alkohol), als Hauptprodukt das Anilid $C_{40}H_{34}P_4O_{22}(NH.C_6H_5)_2$, das, auf Zusatz von HCl, als violetter Niederschlag ausfällt. — Die Salze der Phosphorsellinsäure sind rothviolett.

Acetylderivat $C_{46}H_{42}P_4O_{27} = C_{40}H_{33}P_4O_{24}(C_2H_3O)_3$. *B.* Beim Kochen von Phosphorsellinsäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *G.* 14, 462). — Fast schwarze Masse. Unlöslich in Wasser.

Dichlororsellinsäureäthylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6Cl_2(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Orsellinsäureester (HESSE, *A.* 117, 315). — Haarfeine, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Aeuſserst schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem, löslich in Aether, schwer löslich in NH_3, ziemlich leicht in Natronlauge.

Dibromorsellinsäure $C_8H_6Br_2O_4$. *B.* Beim Eintragen einer ätherischen Bromlösung in eine ätherische Lösung von Orsellinsäure (HESSE, *A.* 139, 38). — Kleine Prismen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, CO_2. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau und durch Chlorkalk blutroth gefärbt; sie giebt mit Bleizucker einen amorphen Niederschlag. Scheidet, beim Kochen mit Silberlösung und Salpetersäure, AgBr aus.

Methylester $C_9H_8Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.CH_3$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Orsellinsäuremethylester in Holzgeist mit Brom (STENHOUSE, *A.* 125, 355). — Flache Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.C_2H_5$. Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 144° (HESSE, *A.* 117, 315). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Löst sich in der Kälte ziemlich schwer in Alkalien, leicht in der Wärme. Die alkoholische Lösung liefert, mit alkoholischer Bleizuckerlösung, einen amorphen Niederschlag $Pb.C_{10}H_8Br_2O_4$ (bei 100°).

Isoamylester $C_{13}H_{16}Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.C_5H_{11}$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 73,8° (HESSE, *A.* 139, 40). Unlöslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Ammoniak. — $C_{13}H_{16}Br_2O_4.PbO$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Esters, durch Bleizucker, amorph gefällt.

Dibrompikroerythrin $C_{12}H_{14}Br_2O_7$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Pikroerythrin mit Brom (HESSE, *A.* 117, 322). — Blassgelber Firniss. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung.

Tribromorsellinsäure $C_8H_5Br_3O_4$. **Tribromerythrin** $C_{20}H_{19}Br_3O_{10} + 1^1/_2H_2O$. *B.* Durch Behandeln von, in Aether vertheiltem, Erythrin mit Brom (HESSE, *A.* 117,

309). — Kugelige Krystallaggregate. Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 139°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Aether, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid purpurviolett, von mehr Eisenchlorid braunroth gefärbt. Zersetzt sich ziemlich schnell beim Kochen mit Alkohol, unter Bildung von Dibromorsellinsäureester und gebromtem Pikroerythrin.

Dijodorsellinsäure-Methylester $C_9H_8J_2O_4 = C_8H_5J_2O_4.CH_3$. *D.* Man versetzt eine kaltgesättigte, wässerige Lösung von Orsellinsäuremethylester mit einer verdünnten Lösung von Chlorjod, die überschüssiges Jod enthält (STENHOUSE, *A.* 149, 295). — Nadeln (aus CS_2). Löslich in Benzol, CS_2, Alkohol und siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Aethylester $C_{10}H_{10}J_2O_4 = C_8H_5J_2O_4.C_2H_5$. Kleine Nadeln (STENHOUSE). Fast unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in Benzol, CS_2 und siedendem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Lecanorsäure (Diorsellinsäure) $C_{16}H_{14}O_7$. *V.* In Flechten: Lecanora- und Variolaria-Arten (SCHUNCK, *A.* 41, 158), in Evernia prunastri (ROCHLEDER, HELDT, *A.* 48, 2 — hält wahrscheinlich Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ s. d.), in Roccella tinctoria (STENHOUSE, *A.* 68, 59), Lecanora Parella (SCHUNCK, *A.* 54, 261). — *D.* Die Flechten (am besten Roccella tinctoria vom Cap vert) werden mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der Rückstand in Kalkmilch gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 139, 24). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 153° (kor.) (HESSE). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1 Thl. löst sich in 2500 Thln. siedendem Wasser, in 15 Thln. siedendem Alkohol (von 80 %) und in 150 Thln. desselben Alkohols bei 15,5° (SCHUNCK). Löslich in 24 Thln. Aether bei 20° (HESSE). Wird aus der Lösung in Baryt nicht durch CO_2 gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkel-purpurrothe Färbung; sie wird nicht durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällt. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Orsellinsäure über. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryt, in CO_2 und Orcin. Reducirt, in der Hitze, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. — $Ba(C_{16}H_{13}O_7)_2$. Kleine Krystalle. Löslich in heifsem Alkohol (STENHOUSE).

Dibromlecanorsäure $C_{16}H_{12}Br_2O_7$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lecanorsäurelösung mit einer ätherischen Bromlösung (HESSE, *A.* 139, 28). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (kor.) Unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether schwerer löslich als Lecanorsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Beim Kochen mit Baryt entstehen Brombaryum, $BaCO_3$ . . .

Tetrabromlecanorsäure $C_{16}H_{10}Br_4O_7$. *B.* Durch Versetzen einer ätherischen Lecanorsäurelösung mit überschüssigem Brom (HESSE). — Blassgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Gyrophorsäure (Lecanorsäure?) $C_{36}H_{36}O_{15}$. *V.* In den Flechten Gyrophora pustulata und Lecanora tartarea (STENHOUSE, *A.* 70, 218). — Unterscheidet sich von der Lecanorsäure durch ihre neutrale Reaktion, ihre Unlöslichkeit in kaltem, wässerigem Ammoniak und ihre geringe Löslichkeit in Aether. In kochendem Weingeist ist sie viel weniger löslich als Lecanorsäure. Beim Kochen mit Alkohol liefert sie aber Orsellinsäureester, und beim Kochen mit Baryt zerfällt sie in CO_2 und Orcin.

12. ***Homooxysalicylsäure*** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei 36 stündigem Erhitzen eines Gemisches von 40 g Hydrotoluchinon, 130 g K_2CO_3, 110 ccm Wasser und 40 ccm einer koncentrirten Kaliumsulfitlösung auf 160° (BRUNNER, *M.* 2, 458). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol, wasserfrei, in mikroskopischen Blättchen; scheidet sich aus heifser, wässeriger Lösung in undeutlichen Krystallen mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus. Schmilzt, unter Entwickelung von CO_2, bei 206—210°. Zerfällt bei 210—220° gröfstentheils in CO_2 und Hydrotoluchinon. 1 Thl. löst sich bei 8,2° in 1366 Thln. Wasser. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine lasurblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid grün wird. Reducirt neutrale Silberlösung sofort in der Kälte, FEHLING'sche Lösung aber erst beim Erwärmen. Giebt mit Bleizucker, erst nach einiger Zeit, eine krystallinische Ausscheidung. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100°, ein Kondensationsprodukt $C_{16}H_{12}O_6$. — $K.C_8H_7O_4$ (bei 100°). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 210 bis 215°. — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische, platte Prismen. Zersetzt sich oberhalb 100°. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Feine, prismatische Nadeln. Verliert erst bei 130° $1H_2O$. — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert das Krystallwasser erst bei 140°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *D.* Durch Erhitzen der Säure mit (1 Mol.) absolutem Alkohol und einigen Tropfen Vitriolöl im Wasserbade (BRUNNER). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 97—98°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Kondensationsprodukt $C_{16}H_{12}O_6$. *D.* Man erwärmt 1 Thl. Homooxysalicylsäure 4—8 Stunden lang mit 4 Thln. Vitriolöl auf 120—130°, fällt dann mit Wasser, digerirt den getrockneten Niederschlag wiederholt mit Aceton, löst ihn dann in Kalilauge und fällt die Lösung mit HCl (BRUNNER). — Dunkelrothes Pulver. Sublimirt im Kohlensäurestrome in karminrothen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, etwas besser in warmem Aceton oder Eisessig. Löslich in kalter Natronlauge mit grüner, in warmer Lauge mit blauer Farbe. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, einen krystallisirten, bei 242° schmelzenden Körper (Kohlenwasserstoff?).

13. ***Methylolphenol(2)-Methylsäure(3), (v-)m-Oxymethylsalicylsäure*** OH. $C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Aldehydosalicylsäure mit Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 792). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blauviolett und mit Vitriolöl violettroth. Verharzt beim Erhitzen der wässerigen Lösung, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. Wird von $K_2Cr_2O_7$ langsam in o-Aldehydosalicylsäure übergeführt. — Das Calcium- und Baryumsalz lösen sich leicht in Wasser. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich in heißem Wasser leicht löst.

14. ***Methylolphenol(4)-Methylsäure(3), (a-)m-Oxymethylsalicylsäure*** OH. $C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von 5-Aldehydosalicylsäure mit Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 791). — Lange Prismen (aus Aether). Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwickelung. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Lösung. Wird von Kaliumpermanganat zu 4-Oxyisophtalsäure oxydirt; beim Erhitzen mit Kaliumdichromatlösung wird (quantitativ) 5-Aldehydosalicylsäure gebildet.

15. ***Methylolphenol(6)-Methylsäure(3), m-Oxymethyl-p-Oxybenzoësäure*** $OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure durch Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 792). — Pulver. Schmilzt nicht bei 270°. Wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Vitriolöl gefärbt. — Das Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich in Wasser.

16. ***Methylolphenol(3)-Methylsäure(4)*** $OH.CH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. **Nitril, Cyanoxybenzylalkohol** $C_8H_7NO_2 = OH.C_6H_3(CH_2.OH).CN$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 7 g 4-Cyan-3-Nitrobenzylalkohol mit 39,3 ccm Normalkalilauge (BANSE, *B.* 27, 2169). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

17. Das ***a-Oxyphtalid*** $OH.C_6H_3\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$ ist als das Anhydrid einer Oxymethyloxybenzoësäure zu betrachten.

18. ***Dehydracetsäure, Methylacetopyronon*** ${CH_3.CO.O \atop CO.CH:C.CH_2.CO.CH_3}$ (?). *B.* Bei der Zersetzung von Acetessigester in der Hitze (GEUTHER, *Z.* 1866, 8). $2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_8O_4 + 2C_2H_5.OH = C_8H_8O_4 + 2C_2H_4 + 2H_2O$. Beim Erhitzen von Acetessigester mit Essigsäureanhydrid auf 200° (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 123). Bei kurzem Kochen von Dehydroacetcarbonsäure mit Natronlauge (PECHMANN, *A.* 273, 196, 200). Bei der Einwirkung von Pyridin oder Pikolin auf Acetylchlorid (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 76). $4C_2H_3OCl = C_8H_8O_4 + 4HCl$. — *D.* Man leitet, unter Dunkelrothgluth, die Dämpfe von Acetessigester durch eine mit Bimsstein gefüllte eiserne Röhre (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 324). Man behandelt Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid, dampft das entstandene Produkt mit (1 Mol.) Natronlauge ein und zerlegt den Rückstand durch Essigsäure (PECHMANN, *B.* 24, 3600). — Nadeln oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmelzp.: 108,5—109°; Siedep.: 269,9° (kor.) (G.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 400. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser bei 6°; leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe, im koncentrirten Zustande orangerothe Färbung. Alkoholisches Kali bewirkt, in der Kälte, zunächst Umwandlung der Dehydracetsäure in Acetessigsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 496). $C_8H_8O_4 + 2H_2O = 2C_4H_6O_3$. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge, in CO_2, Aceton, Essigsäure etwas Orcin. $C_8H_8O_4 + 3H_2O = CO_2 + C_3H_6O + 2C_2H_4O_2$. Beim Glühen mit CaO entstehen Aceton,

Mesityloxyd und 1,2-4-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$ (TIVOLI, *G.* 21, 416). Beim Erwärmen mit wasserhaltiger Schwefelsäure entsteht das Anhydrid $C_6H_6O_3$ der Triacetsäure $C_6H_8O_4$. Beim Kochen mit konc. HCl wird Dimethylhydropyronchlorid $C_7H_9ClO_2$ gebildet. Trockenes Brom erzeugt Bromdehydracetsäure und Pentabromacetylaceton. Liefert mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dehydracetsäure mit Zink und Salzsäure entsteht eine krystallisirbare, bei 187° schmelzende Säure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1101). Beim Erhitzen mit HJ entsteht Dimethylpyron $C_7H_8O_2$ (s. Bd. I, 1025). Liefert mit NH_3 zunächst das Amid $C_8H_9NO_3$ (s. u.). Beim Erhitzen mit NH_3 auf 130° resultiren Lutidon C_7H_9NO (HAITINGER, *M.* 6, 105) und Lutidoncarbonsäure. Mit Anilin entstehen die Derivate $C_{15}H_{13}NO_5$, $C_{14}H_{13}NO_3$ und $C_{21}H_{18}N_2O_4$. Aus dem Methylester erzeugt Anilin Phenyllutidon $C_{13}H_{13}NO$, neben kleinen Mengen Phenyllutidoncarbonsäuremethylester $C_{15}H_{15}NO_3$ (PERKIN, *Soc.* 51, 498). Hydrazinhydrat erzeugt bei 120° 3-Methylpyrazolon. Dehydracetsäure verbindet sich mit Hydroxylamin zu dem Oxim $C_8H_9NO_4$ und mit Phenylhydrazin zu $C_{14}H_{14}N_2O_3$. Sehr schwache Säure. Salze: COLLIE, LE SUEUR, *Soc.* 65, 255. — $Na.C_8H_7O_4 + 2H_2O$. Lange, leicht lösliche Nadeln (GEUTHER). Verliert bei 110° $1H_2O$, den Rest bei 135° und wird dann citronengelb. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Ca.\bar{A}_2$. Dicke, rhombische Säulen (G.). Das kalt gefällte Salz hält $2H_2O$; nach dem Umkrystallisiren, aus heifsem Wasser, hält es $1H_2O$ (C., L.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln (G.). Verliert bei 110° $1H_2O$ (COLLIE, *Soc.* 59, 620), den Rest bei 140° (C., L.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in siedendem Wasser (PRECHT, *J.* 1878, 707). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag. — $Co.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Blauer Niederschlag; beim Fällen in der Hitze ist der Niederschlag violett und krystallinisch. — $Cu.C_{24}H_{25}N_3O_9$. Mikroskopische Nadeln, erhalten aus Dehydracetsäure und ammoniakalischem Kupferacetat (COLLIE). — $Ag.\bar{A}$. Gallertartiger Niederschlag, der nach 10—20 Minuten krystallinisch wird. Krystallisirt, aus der Lösung in heifsem Wasser, in langen Nadeln. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 18° 4,704 g Salz (PRECHT).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = C_8H_7O_4.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 324). — Gelbe, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Kalilauge sofort verseift. — $Na.C_9H_9O_4$. Niederschlag, erhalten durch Vermischen einer ätherischen Lösung des Methylesters mit einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat (PERKIN, *Soc.* 51, 497). Leicht löslich in Wasser; Säuren fällen daraus den unveränderten Ester.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 91,6° (O., P., *B.* 9, 1100°); 93—94° (C., S., *Soc.* 65, 261).

Dehydracetsäurephosphat $C_8H_7O_3.H_2PO_4$. *B.* Entsteht, neben Dehydracetsäurechlorid aus Dehydracetsäure und PCl_5 (FEIST, *B.* 25, 346). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Chlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit $POCl_3$ und PCl_5 (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in Dehydracetsäure und Dimethylpyronhydrochlorid $C_7H_9ClO_2$ über. Geht, durch Erwärmen mit Vitriolöl, in Dimethylpyroncarbonsäure $C_8H_8O_4$ über. NH_3O erzeugt die Körper $C_8H_{15}ClN_2O_6$ und $C_8H_8ClNO_3$ (s. S. 1757). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht ein Körper $C_{16}H_{22}O_4$. Liefert mit Phenylhydrazin

Die Verbindung $C_{14}H_{13}N_2O_2 = C_8H_6O_2.N_2H(C_6H_5)$, welche bei 203°, unter Zersetzung, schmilzt und sich nicht in Alkalien löst (FEIST, *A.* 257, 285).

Amid $C_8H_9NO_3 = C_8H_7O_3.NH_2$. *D.* Durch Abdampfen einer Lösung von Dehydracetsäure in höchst konc. wässerigem Ammoniak (O., P., *B.* 9, 1100). — Kugelförmig vereinigte Krystallnadeln. Schmelzp.: 208,5° (O., P.); 196—200° (kor.) (COLLIE, MYERS, *Soc.* 63, 128). Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_3 = C_8H_7O_3.NH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit überschüssigem Anilin (O., P.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure verseift.

Dehydracetsäureoxim $C_8H_9NO_4$. *B.* Bei 24 stündigem Stehen einer koncentrirten Lösung von dehydracetsaurem Kalium mit überschüssiger Hydroxylaminsalzlösung (PERKIN, *Soc.* 51, 493; ODERHEIMER, *B.* 17, 2087). Man säuert das Produkt mit verdünnter H_2SO_4

an und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 171—173°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwer in kaltem Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv purpurroth gefärbt. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert (PERKIN, *B.* 18, 219).

Körper $C_8H_{15}ClN_2O_6$. *B.* Aus Dehydracetsäurechlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$ und alkoholischem NH_3O (FEIST, *B.* 25, 336). Man verdunstet die filtrirte Lösung und fällt den syrupförmigen Rückstand mit Wasser. — Glänzende Nadeln. Schmilzt, bei 167°, unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in CS_2. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Geht, beim Versetzen mit HCl, in den Körper $C_8H_8ClNO_3$ (s. u.) über.

Körper $C_8H_8ClNO_3$ (?). *B.* Findet sich, neben einem bei 220° schmelzenden Körper, in der Mutterlauge von der Darstellung des Körpers $C_8H_{15}ClN_2O_6$ (s. o.) (FEIST). Entsteht auch beim Versetzen des Körpers $C_8H_{15}ClN_2O_6$ mit verd. HCl (FEIST, *B.* 25, 337). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmilzt bei 205°, unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in CS_2 und in heifsem Alkohol.

Körper $C_{16}H_{22}O_4$. *B.* Bei der Reduktion von Dehydracetsäurechlorid mit Natriumamalgam in schwach alkalischer, alkoholischer Lösung (FEIST, *B.* 25, 339). — Pulver. Zersetzt sich bei 202°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Alkalien; unlöslich in $CHCl_3$.

Chlordehydracetsäure $C_8H_7ClO_4$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1101). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 93°. Löslich in Alkohol.

Bromdehydracetsäure $C_8H_7BrO_4$. *B.* Entsteht, neben Pentabromacetylaceton, bei der Einwirkung von trocknem Brom auf Dehydracetcarbonsäure oder Dehydracetsäure (PECHMANN, NEGER, *A.* 273, 202). — *D.* Je 5 g Dehydracetsäure werden in 50 g $CHCl_3$ gelöst, die Lösung mit etwas Jod und überschüssigem Brom versetzt und 1—2 Minuten lang auf 50° erwärmt und dann 12 Stunden lang kalt stehen gelassen. Man verdunstet das Produkt an der Luft und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (PERKIN, *Soc.* 51, 490; vgl. OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100; FEIST, *B.* 25, 320). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137° (P.). Sublimirt unter partieller Zersetzung. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn. Wird von alkoholischem Kali, in der Kälte, langsam in Oxydehydracetsäure umgewandelt.

19. ***Isodehydracetsäure*** s. Bd. I, 776.

20. ***Dimethylpyroncarbonsäure*** $O\begin{matrix} \diagup C(CH_3):C.CO_2H \\ \diagdown C(CH_3):CH.CO \end{matrix} = O\begin{matrix} \diagup C(CH_3):CH.CO \\ \diagdown C(CH_2.CO_2H):CH \end{matrix}$ (?).

B. Man erwärmt Dehydracetsäurechlorid mit Vitriolöl auf 90—100°, giefst dann Aether hinzu und so viel Wasser, dass der Aether sich abscheidet (FEIST, *A.* 257, 286). $C_8H_6O_2Cl_2 + 2H_2O = C_8H_8O_4 + 2HCl$. Man schüttelt die filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus. — Krystalle. Schmelzp.: 98,5—99°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, in heifsem Wasser und in warmem Alkohol. Reagirt sauer. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, theilweise in CO_2 und Dimethylpyron; beim Erhitzen für sich erfolgt diese Spaltung quantitativ. Aus der Lösung des Kalksalzes wird, durch Kupferacetat, das Kupfersalz des Diacetylacetons gefällt. Freies Phenylhydrazin erzeugt Diacetylacetonphenylhydrazon $C_{19}H_{22}N_4O$ und einen bei 140—142° schmelzenden Körper $C_{19}H_{20}N_4O$. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Aceton und Essigsäure. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht lösliche Kryställchen. — $Ag.C_8H_7O_4 + AgNO_3$. Glänzende Flitter, erhalten aus dem Kalksalz mit $AgNO_3$.

21. ***Oxymandelsäure*** (?) $C_8H_8O_4 + xH_2O$. *V.* Im Harne bei akuter Leberatrophie (SCHULTZEN, RIESS, *Z.* 1870, 85). — Zolllange, seideglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 130°. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Entwickelt, beim Glühen mit $Ca(OH)_2$, Phenol (?). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln.

Dieselbe (?) Säure tritt im Harn auf bei Phosphorvergiftung (BAUMANN, *H.* 6, 192). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Wasser und Aether, unlöslich in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Färbt sich mit MILLON's Reagenz intensiv roth. Entwickelt, bei rascher Destillation, Phenol.

22. ***Berberinsäure*** $C_8H_8O_4 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben einer Säure $C_9H_8O_5$, beim Schmelzen von Berberin mit Aetzkali. Aether nimmt aus dem Säuregemenge nur Berberinsäure auf (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407; PERKIN, *Soc.* 55, 88). — Nadeln. Erweicht

gegen 145° und schmilzt, unter Entwickelung von CO_2, gegen 165° (P.). Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und Homobrenzkatechin. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Wasser. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün und dann, auf Zusatz von weinsaurem Ammoniak, blutroth. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und Silberlösung. Die Säure wird durch Bleizucker gefällt.

II. Zweibasische Säuren. 1. $\Delta^{1,4}$-***Dihydrophtalsäure*** $\begin{matrix} CH.CH_2.C.CO_2H \\ \ddot{C}H.CH_2.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Anhydrid entsteht bei 6 Min. langem Kochen von 1 Thl. $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* 269, 204). Man verdunstet im Exsiccator über Natronkalk, wäscht den Rückstand mit wenig Benzol, löst ihn dann in heifsem Wasser und verdunstet über H_2SO_4. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 153°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 59,7 Thln. Wasser. Geht, beim Schmelzen und auch schon beim Einkochen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über. Wandelt sich, bei $^1/_2$stündigem Kochen mit Natronlauge (von 10%), in die $\Delta^{2,4}$- und $\Delta^{2,6}$-Säure um. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Entfärbt sofort $KMnO_4$. Bei der Oxydation (durch $MnO_2 + H_2SO_4$) entsteht Phtalsäure (ohne CO_2). — Das Bleisalz ist in Essigsäure sehr schwer löslich. — Das grüne Kupfersalz löst sich schwer in Essigsäure. — Das Silbersalz zersetzt sich nicht beim Kochen.

Anhydrid $C_8H_6O_3$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 134—135° (BAEYER). Sublimirt äufserst leicht.

2. $\Delta^{2,4}$-***Dihydrophtalsäure*** $\begin{matrix} CH.CH_2.CH.CO_2H \\ \ddot{C}H.CH:\dot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von 20 g $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäuredihydrobromid $C_8H_{10}Br_2O_4$ mit 4 Mol. methylalkoholischem Kali (1 Thl. KHO, 2 Thle. CH_4O) (BAEYER, *A.* 269, 199). Man säuert mit verd. H_2SO_4 an, verjagt den Holzgeist, fällt durch H_2SO_4 Kaliumsulfat und dann durch NaCl die Dihydrophtalsäure. Sie wird, zur Reinigung, in das Anhydrid übergeführt. Entsteht auch bei längerem Kochen von $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure mit konc. Kalilauge. — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 179—180°. In Wasser viel löslicher als die $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure. Verhält sich im Uebrigen ganz wie diese Säure. Eine nicht zu koncentrirte wässerige Lösung der Säure giebt, beim Erwärmen mit Kupferacetat, einen weifsen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erkalten löst. Wandelt sich, beim Kochen mit Natronlauge, in die $\Delta^{2,6}$-Säure, und, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in die $\Delta^{1,4}$-Säure um. Beim Behandeln einer alkalischen Lösung der Säure mit Natriumamalgam entsteht cis-Δ^4-Tetrahydrophtalsäure. Die Säure und ihr Anhydrid geben, beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid, schon in der Kälte, das Anhydrid der $\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure. Liefert mit HBr ein sehr beständiges, bei 189—190° schmelzendes Dihydrobromid $C_6H_{10}Br_2O_4$.

Anhydrid $C_8H_6O_3$. *B.* Beim Stehen der Säure mit kaltem Essigsäureanhydrid, bis Lösung erfolgt (BAEYER). Man verdunstet, in der Kälte, über Natronkalk. — Würfel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 102—104°.

3. $\Delta^{2,6}$-***Dihydrophtalsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH:C.CO_2H \\ CH_2.CH:\dot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *D.* Man löst 60 g Phtalsäureanhydrid in 120 g krystallisirter Soda und 420 g heifsem Wasser, kühlt ab und trägt 250 g Natriumamalgam (mit 3% Na und reinem, eisenfreiem Hg), unter Umschütteln, ein. Ist alles Natrium gelöst, so sättigt man die Lösung mit CO_2, trägt wieder 250 g Natriumamalgam ein, sättigt wieder mit CO_2 u. s. w., bis 1200 g Amalgam verbraucht sind. Um sich von der völligen Umwandlung der Phtalsäure zu überzeugen, werden 3—4 Tropfen der alkalischen Lösung mit 4—5 Tropfen verd. H_2SO_4 versetzt und mit 2 ccm Aether geschüttelt. 1 ccm der ätherischen Lösung wird verdunstet, der Rückstand in 4—5 Tropfen Wasser gelöst und durch 1 Tropfen Bleizucker gefällt. Der Niederschlag muss sich in 2 Tropfen Essigsäure (von 50%) lösen. Ist (nach 5 Tagen) alle Phtalsäure reducirt, so übersättigt man die alkalische Lösung schwach mit verd. HCl und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus Wasser um (ASTIÉ, *A.* 258, 188). Entsteht auch beim Kochen der $\Delta^{2,4}$- oder $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure mit Natronlauge (BAEYER, *A.* 269, 194). — Glänzende, trikline Krystalle. Schmelzp.: 215°. Mol. Verbrennungswärme = 843,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43. 539). 1 Thl. löst sich in 506 Thln. Wasser bei 10°, in 322 Thln. bei 25° und in 16 Thln. kochendem Wasser. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit konc. Kalilauge, theilweise in die $\Delta^{2,4}$-Säure um. Natriumamalgam erzeugt, in der Wärme, Δ^2- und Δ^4-Tetrahydrophtalsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Phtalsäure und Oxalsäure. Mit MnO_2 + verd. H_2SO_4 entsteht Benzoësäure. Verbindet sich direkt mit 2 At. Brom und mit 2 Mol. HBr. Beim Erwärmen mit PCl_3 entsteht Phtalsäureanhydrid. Auch bei der Destillation der Säure entstehen Phtalsäureanhydrid

und Benzoësäure. Liefert mit Acetylchlorid ein Anhydrid. — $Ba.C_8H_6O_4$. 100 Thle. Wasser lösen, in der Kälte, 5,31 Thle. und bei Siedehitze 1,28 Thle. Salz. — Das heifs gefällte, tiefgrüne **Kupfersalz** löst sich nicht beim Erkalten.

Lässt sich, durch Krystallisation des Strychninsalzes, in eine d- und l-Dihydrophtalsäure spalten (PROOST, *B.* 27, 3185).

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_6O_4(CH_3)_2$ (ASTIÉ).

Anhydrid $C_8H_6O_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Säure mit 6 Thln. Acetylchlorid (BAEYER, *A.* 269, 196). Man verdunstet über Natronkalk. — Grofse Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich schon bei 100° unter Bildung von Phtalsäureanhydrid.

4. ***trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure*** $C_6H_6(CO_2H)_2$. *B.* Man löst 20 g Phtalsäure und 32,8 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser, kühlt mit Eis, trägt 40 g Natriumamalgam (mit 3% Na) und 6 ccm Essigsäure (von 50%) ein und rührt fortwährend um. Man wiederholt das Eintragen von (40 g) Natriumamalgam und (6 ccm) Essigsäure, bis 400 g Amalgam verbraucht sind, dann fällt man das Natron aus durch Zusatz von 50 ccm H_2SO_4 (von 20%), lässt stehen und fällt das Filtrat durch 150 ccm H_2SO_4 (von 20%) (BAEYER, *A.* 269, 189). Die jetzt gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Lange, flache Prismen. Schmelzp.: 210°. Löslich in 610° Thln. Wasser bei 10° und in 15—16 Thln. bei Siedehitze. Geht, durch Aufkochen mit Natronlauge, glatt in die $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure über. Entfärbt sofort $KMnO_4$. Reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung, beim Erwärmen. Beim Kochen mit Kupferacetatlösung (und etwas Essigsäure) fällt Cu_2O aus, und es entstehen CO_2 und Benzoësäure. Nimmt direkt 4 At. Brom auf; das gebildete, amorphe Tetrabromid regenerirt, mit Zinkstaub und Eisessig, die trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure. Nimmt direkt 2 Mol. HBr auf: das gebildete Dihydrobromid wird von Natriumamalgam in Hexahydrophtalsäure umgewandelt. Wandelt sich, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure um. — Das **Bleisalz** ist ein flockiger Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure.

5. ***cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure*** $C_6H_6(CO_2H)_2$. *B.* Bei 7 Minuten langem Kochen von 1 Thl. trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* 269, 193). Man erwärmt mit dem gleichen Vol. Wasser, giebt noch einmal soviel H_2O hinzu und fällt durch Bleizucker. Den gewaschenen Niederschlag zerlegt man durch verd. H_2SO + Aether. — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 173—175°. 1 Thl. löst sich bei 10° in 93 Thln. Wasser. Verhält sich gegen Natronlauge, Kupferacetat u. s. w. wie die trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure.

Anhydrid $C_8H_6O_3$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 99—100°.

6. ***$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure*** $CO_2H.C\Big\langle{CH.CH \atop CH_2.CH_2}\Big\rangle C.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von $\alpha\alpha_1$-Dibromhexahydroterephtalsäure mit alkoholischem Kali (BAEYER, *A.* 251, 302). Aus dem Dibromid der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure (1 Thl.) und alkoholischem Kali (1 Thl. KHO, 5 Thle. Alkohol) (B.; HERB, *A.* 258, 23). — Mikroskopische Krystalle (aus heifsem Wasser). Löst sich in 19 000 Thln. kalten Wassers. Liefert, mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig, die beiden Δ^2-Tetrahydrophtalsäuren. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht allmählich $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, sofort oxydirt. — $Ba.C_8H_6O_4 + 4H_2O$. Gleicht ganz dem Salze der isomeren $\Delta^{1,5}$-Säure (HERB, *A.* 258, 28).

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_6O_4(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Chlorid mit Holzgeist (HERB). — Grofse, monokline (MUTHMANN, *A.* 251, 304) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 85° (BAEYER, *A.* 251, 284). Nimmt, in der Kälte, nur zwei Atome Brom auf. Wird von Zinkstaub (+ Eisessig) in den Ester der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure umgewandelt.

Diphenylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_8H_6O_4(C_6H_5)_2$. Grofse Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 175° (HERB, *A.* 258, 26). Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

7. ***$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure*** $CO_2H.C\Big\langle{CH.CH_2 \atop CH_2.CH}\Big\rangle CH.CO_2H$. *B.* Man trägt, in Portionen von ½ kg, 3,5 kg Natriumamalgam (mit 3% Na) in die Lösung von 50 g Terephtalsäure in 400 g H_2O und 120 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,22), ohne abzukühlen, ein und löst etwa ausgeschiedenes Natronsalz durch Zusatz von Wasser. Nach 6 Stunden erwärmt man auf dem Wasserbade, bis alle Terephtalsäure verschwunden ist (s. u.). Man fällt mit HCl, stellt aus der Säure das Chlorid dar und trägt dieses in Holzgeist ein. Der gebildete Dimethylester wird aus Alkohol umkrystallisirt und durch wässerige (mit einigen Tropfen Alkohol versetzte) Kalilauge verseift (BAEYER, *A.* 245, 143).

Beim Kochen der isomeren Dihydroterephtalsäuren mit Natronlauge (BAEYER, *A.* 251, 272). Bei der Reduktion von p-Dichlor-$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure mit Natriumamalgam (LEVY, CURCHOD, *B.* 22, 2112). — Scheidet sich, aus heifsen Lösungen, in feinen Nadeln aus. Sublimirt theilweise unzersetzt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Hierbei entsteht auch etwas Terephtalsäure. Diese Säure entsteht auch beim Behandeln mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz. Molek.-Verbrennungswärme = 836,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 3). Löst sich in 17 000 Thln. kalten Wassers. Eine Lösung der Säure in Soda reducirt, schon in der Kälte, Chamäleonlösung (Unterschied von Terephtalsäure). Löst man ein Gemisch von Terephtalsäure und Hydroterephtalsäure in kalter Sodalösung, giebt $KMnO_4$ bis zur bleibenden Röthung hinzu und säuert dann mit SO_2 und H_2SO_4 an, so wird nur Terephtalsäure ausgefällt. Liefert mit Natriumamalgam, in der Kälte, etwas der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure, in der Wärme nur Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure. Nimmt direkt 2 Mol. HBr auf. Verbindet sich nicht mit Brom, aber ihre Ester oder das Chlorid verbinden sich direkt mit Brom. — Ba.$\bar{A}$ + $4H_2O$ (HERB, *A.* 258, 31). Gleicht ganz dem Salze der isomeren $\Delta^{1,5}$-Säure.

Methylester $C_9H_{10}O_4 = C_8H_7O_4.CH_3$. *B.* Durch Behandeln des Dimethylesters mit alkoholischem Kali, in der Kälte, oder durch Erwärmen desselben (1 Thl.) mit (15 Thln.) eines Gemisches aus gleichen Theilen Vitriolöl, Wasser und Eisessig (BAEYER, *A.* 245, 146). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. Sublimirbar.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_6O_4(CH_3)_2$. Monokline (MUTHMANN, *A.* 245, 245) Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 130° (BAEYER). Sublimirt unzersetzt. Mol.-Verbrennungswärme = 1180,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 3). Wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in heifsem Alkohol. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali färbt sich die Lösung intensiv gelb und hält Terephtalsäure.

Diphenylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_8H_6O_4(C_6H_5)_2$. Kleine Schuppen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 191° (HERB, *A.* 258, 31). Löslich in 250—300 Thln. siedenden Alkohols, fast gar nicht in kaltem.

p-Dichlor-$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure $C_8H_6Cl_2O_4$. *B.* Entsteht neben p-Dioxyterephtalsäure bei zweistündigem Erhitzen von 25 g Succinylobernsteinsäureester mit 81,6 g PCl_5 auf 100°. $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2 + 4PCl_5 + 2H_2O = C_8H_6Cl_2O_4 + 2C_2H_5Cl + 4POCl_3 + 4HCl$ (LEVY, ANDREOCCI, *B.* 21, 1464; LEVY, CURCHOD, *B.* 22, 2106). Man destillirt $POCl_3 + PCl_5$ ab, erhitzt den Rückstand im Luftstrom auf 140°, giefst dann in Eiswasser und kocht wiederholt mit H_2O aus. Das beim Erkalten auskrystallisirende Produkt giefst man ab und behandelt es mit Wasser von 90°; man filtrirt und krystallisirt das Ausgeschiedene mehrmals aus sehr verd., heifsem Alkohol um. — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 210° und schmilzt bei 272—275° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Kochen mit verd. HNO_3, 2,5-Dichlorterephtalsäure und Nitro-2,5-Dichlorterephtalsäure. Wird durch Natriumamalgam zu $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure und Salicylsäure reducirt. Wird von rothem Blutlaugensalz + Alkali zu Dichlorterephtalsäure oxydirt. Liefert mit PCl_5 2,5-Dichlorterephtalsäurechlorid. Die Lösungen der Säure, ihrer Salze und Ester fluoresciren blau. — $Na.C_8H_5Cl_2O_4 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_8H_4Cl_2O_4 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}$ + $3H_2O$. Kleine Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — Ag_2.$\bar{A}$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kochendem Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = C_6H_4Cl_2(CO_2.CH_3)_2$. Dünne, monokline (FOCK, *B.* 21, 1964) Täfelchen. Schmelzp.: 109—110° (LEVY, ANDREOCCI, *B.* 21, 1467). Wird, in alkoholischer Lösung, durch alkoholisches Kali gelb mit bläulich grüner Fluorescenz gefärbt.

Diäthylester $C_{12}H_{14}Cl_2O_4 = C_6H_4Cl_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 70 bis 71° (LEVY, ANDREOCCI, *B.* 21, 1467). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

8. ***$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure*** $CO_2H.C\langle{CH.CH_2 \atop CH:CH}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure mit Wasser (BAEYER, *A.* 251, 298). — Rhomboëderartige Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung. Mol.-Verbrennungswärme = 842,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 4). Löst sich in 130 Thln. siedenden und in 2400 Thln. kalten Wassers. Wird von Natronlauge in der Kälte langsam, beim Kochen sofort, in $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure übergeführt. Wird von Natriumamalgam in der Kälte zu Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure reducirt. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, sofort. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt Brom auf. — $Ba.C_8H_6O_4 + 4H_2O$. Trimetrische (MUTHMANN, *A.* 258, 22) Krystalle (HERB, *A.* 258, 21).

Dimethylester. Verharzt rasch an der Luft (BAEYER, *A.* 251, 284; HERB, *A.* 258, 18).

9. $\Delta^{2,5}$-*Dihydroterephtalsäure* $CO_2H.CH\langle{}^{CH:CH}_{CH:CH}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Terephtalsäure mit Natriumamalgam entstehen 2 geometrisch-isomere $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuren (BAEYER, *A.* 251, 264). Beide Säuren verhalten sich gleich gegen Reagenzien. — *D.* Man sättigt (60 g) einer bis zum theilweisen Gefrieren gekühlten Terephtalsäurelösung (dargestellt durch Verseifen von 5 g Dimethylterephtalat mit 12 g Natronlauge vom spec. Gew. = 1,22 und 36 g Wasser und Verjagen des Methylalkohols) mit CO_2 und trägt (60 g) Natriumamalgam (mit 3% Na) ein, unter beständigem Schütteln und Einleiten von CO_2, bis eine Probe durch verd. Schwefelsäure krystallinisch gefällt wird und der Niederschlag von Aether klar gelöst wird. Man versetzt die fortwährend fast auf dem Gefrierpunkt erhaltene Lösung mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Der Niederschlag besteht aus der α-Säure, im Filtrat findet sich die β-Säure (B., *A.* 251, 291).

a. α-Säure ($\Gamma^{cis\ trans}$-Säure). Monokline (MUTHMANN, *A.* 251, 293) Prismen (aus Essigäther). Mol.-Verbrennungswärme = 845,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 538). Schmilzt nicht bei 270°. 1 Thl. löst sich in 310 Thln. kalten Wassers. Mäfsig löslich in Aether und Essigäther, leicht in heifsem Wasser.

Fumaroïder Diphenylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_8H_6O_4(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der $\Delta^{2,5}$ cis-trans-Dihydroterephtalsäure und Phenol (HERB, *A.* 258, 17). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

b. β-Säure (Γ^{cis}-Säure). *D.* Siehe die α-Säure (B.). Man schüttelt das Filtrat von der α-Säure mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in 10 Thln heifsen Wassers und kühlt die Lösung schnell ab. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit NaCl und löst den Niederschlag der β-Säure in Aether. — Grofse Tafeln (aus Wasser); Blätter (aus Aether). Löst sich in etwa 10 Thln. kalten Wassers, äufserst leicht löslich in heifsem Wasser.

Die wässerige Lösung geht, beim Kochen, in $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure über. Wird von Natronlauge, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch, in $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure übergeführt. Wird von Natriumamalgam, in der Kälte, nicht angegriffen. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, sofort zu Terephtalsäure. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_6O_4.(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (BAEYER, *A.* 251, 296). — Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77°. Geht beim Erwärmen auf 100° an der Luft (aber nicht im Kohlensäurestrome) (HERB, *A.* 258, 17) in Terephtalsäuremethylester über. Nimmt 2 und dann 4 Atome Brom direkt auf.

4 Säuren $C_9H_{10}O_4$.

1. *Phenpropyldiolsäure, Phenylglycerinsäure* $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit Alkalien (LIPP, *B.* 16, 1287). Beim Zerlegen des Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylesters (s. u.) mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 12, 539). Bei der Oxydation einer 1-procentigen Lösung von Zimmtsäure durch (1,5 Mol.) $KMnO_4$ (FITTIG, RÜE, *A.* 268, 27). — Glänzende, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1177) Blättchen (aus Aether). Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei 143—144°. Zerfällt bei 160° glatt in CO_2 und α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.COH$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton, ziemlich schwer in absolutem Aether. Fast unlöslich in kaltem CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Wird der ätherischen Lösung, durch Wasser, vollständig entzogen (Trennung der Phenylglycerinsäure von der Benzoësäure). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, schon in der Kälte, zu Phenylbrommilchsäure $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$. Bei der Elektrolyse einer konc. wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entstehen CO_2, CO und etwas Benzaldehyd (MILLER, HOFER, *B.* 27, 470). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Atlasglänzende Blättchen (F., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Amorphes Pulver. — $Ag.C_9H_9O_4$. Amorpher Niederschlag, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Dibenzoylderivat $C_{23}H_{18}O_6 = C_6H_5.(CH.OC_7H_5O)_2.CO_2H$. *B.* Aus Phenylglycerinsäure und Benzoylchlorid bei 150° (LIPP, *B.* 16, 1289). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 187°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem Benzol, nicht sehr leicht in Alkohol.

Methylester $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5(CH.C_7H_5O_2)_2CO_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenylbibrompropionsäuremethylester $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2.CH_3$ mit Silberbenzoat, in Gegenwart von Toluol (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 12, 538). — Kleine, monokline Krystalle. Schmelzp.: 113,5°.

Aethylester $C_{25}H_{22}O_6 = C_9H_7(C_7H_5O)_2O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylglycerinsäureäthylester und Benzoylchlorid (LIPP, *B.* 16, 1288). — *D.* Wie der Methylester (A., K.). —

Monokline Krystalle. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Aether und Toluol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

p-Nitrophenylglycerinsäure $C_9H_9NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Nitrophenyloxyakrylsäure $C_9H_7(NO_2)O_3$ mit einem Gemische aus 1 Thl. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O (LIPP, *B.* 19, 2645). — Kleine, gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100°.

o-Aminophenylglycerinsäure $C_9H_{11}NO_4 = NH_2.C_6H_4.(CH.OH)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Carbostyril, beim Behandeln von o-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (MORGAN, *J.* 1877, 788). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Sublimirbar. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; die Lösungen haben eine grüne Fluorescenz. Verbindet sich mit HCl (?). Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure. — Das Natrium-, Kalium- und Baryumsalz krystallisiren.

2. ***Phendiol(2,4)-Propylsäure, (α-)m-Dioxyphenylpropionsäure, Hydroumbellsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Umbelliferon $C_9H_6O_3$ (Anhydrid der Säure $C_9H_8O_4$) mit Natriumamalgam (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 102). — Körnige Krystalle und Krystallkrusten. Zersetzt sich von 110° an unter Verlust von Wasser. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung und in, der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. Wird nicht gefällt durch Metallsalze; mit Bromwasser entsteht aber ein flockiger Niederschlag. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin. — Das Calciumsalz $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°) und das Baryumsalz $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°) trocknen firnissartig ein.

Dimethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Dimethylätherumbellsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (W. WILL, *B.* 16, 2116). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

3. ***Phendiol(3,4)-Propylsäure, Hydrokaffeesäure, α-o-Dioxyphenylpropionsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* In den im Herbst gesammelten Rübenblättern (LIPPMANN, *B.* 25, 3220). — *B.* Beim Behandeln von Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ mit Natriumamalgam, in wässeriger Lösung (HLASIWETZ, *A.* 142, 354). — Monokline (HOCKAUF, *M.* 12, 451), sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139° (M. BAMBERGER, *M.* 12, 450). Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reducirt leicht FEHLING'sche Lösung und Silberlösung. Sie wird durch Bleizucker gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, welche, auf Zusatz von Soda, dunkelroth wird. — $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) und $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) trocknen gummiartig ein. Sie werden aus koncentrirter Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt. — $Pb_3(C_9H_7O_4)_2$ (bei 130°). Niederschlag; entsteht beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_4.CO_2H$. a. 3-Methyläthersäure, Hydroferulasäure. *B.* Beim Behandeln von Ferulasäure $OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 650). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 89—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Das Ammoniaksalz giebt, nur in sehr koncentrirter Lösung, mit $CuSO_4$ einen bläulichweifsen Niederschlag, der sich in NH_3 mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure).

b. 4-Methyläthersäure, Hydroisoferulasäure. *B.* Beim Behandeln von Isoferulasäure $C_9H_8O_4$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 656). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 146°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Bleizucker, nur nach dem Zusatz von NH_3, gefällt.

Dimethylätherhydrokaffeesäure $C_{11}H_{14}O_4 + xH_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Dimethylätherkaffeesäure $C_9H_6(OCH_3)_2O_2$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 653). — Feine Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator (über H_2SO_4) und schmilzt dann bei 96—97°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Bleizucker erzeugt weder in neutraler, noch in ammoniakalischer Lösung der Säure einen Niederschlag (Unterschied von Dimethylätherkaffeesäure. — Das Silbersalz ist ein Niederschlag, der aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden kann.

Methylenäthersäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methylenätherkaffeesäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (LORENZ, *B.* 13, 758). Entsteht, neben αβ-Dioxypiperhydronsäure, beim Behandeln von β-Hydropiperinsäure $CH_2<O_2>C_{10}H_9.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (REGEL, *B.* 20, 421). — Lange Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn,

leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Federkrystalle. Aeuſserst löslich in heiſsem Wasser (R.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt unzersetzt, aus heiſsem Wasser, in Federkrystallen. — Das Zink-, Blei- und Kupfersalz sind in Wasser schwer löslich.

Brompiperopropionsäure $C_{10}H_9BrO_4 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2Br.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Brom-β-Hydropiperinsäure in 50 Thln. Wasser und überschüssiger Natronlauge mit der Lösung von 2 Thln. $KMnO_4$ in 100 Thln. Wasser (Weinstein, *A.* 227, 43). $CH_2.O_2.C_6H_2Br.CH_2.CH_2.CH{:}CH.CO_2H + O_4 = C_{10}H_9BrO_4 + C_2O_2(OH)_2$. Man destillirt, aus der filtrirten Lösung, beigemengtes Brompiperonal ab, fällt den Rückstand mit HCl und zieht aus dem Niederschlage, durch kalten Aether, die Brompiperopropionsäure aus. — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 136°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2$. Lange Nadeln.

Tetrabrompiperopropionsäure $C_{10}H_6Br_4O_4 = CBr_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CHBr.CHBr.CO_2H$ (?). *B.* Bei 24stündiger Einwirkung von Bromdämpfen auf Piperonylakrylsäure (Perkin, *Soc.* 59, 160). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 188° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Alkoholische Kalilösung erzeugt die Körper $CBr_2.O_2.C_6H_3.C_2H_2Br$, $CBr_2.O_2.C_6H_3.C_2H_3$ und zwei Säuren $CBr_2.O_2.C_6H_3.C_2HBr.CO_2H$.

o-Aminopiperopropionsäure $C_{10}H_{11}NO_7$. **Anhydrid** $C_{10}H_9NO_6 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{NH.CO \atop CH_2.CH_2}$. *B.* Aus o-Nitropiperonylakrylsäure mit Sn und HCl (Perkin, *Soc.* 59, 158). — Schmilzt gegen 235°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Benzol und Ligroïn.

4. ***2-Phenolpropylol(1²)-Säure, o-Oxyphenylmilchsäure, Salicylmilchsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Salicylglycidsäure $OH.C_6H_4.\overset{-O-}{CH.CH}.CO_2H$ mit Natriumamalgam (Plöchl, Wolfrum, *B.* 18, 1188). Man neutralisirt die Lösung mit HCl, verdunstet zur Trockne, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol, löst ihn dann in Wasser, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Syrup. Mischt sich mit Wasser. — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

2-Nitro-5-Methoxyphenyl-β-Milchsäure $C_{10}H_{11}NO_6 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 5 g β-5-Chlor-2-Nitrophenyl-β-Milchsäure mit 10 g einer 10procentigen Lösung von $CH_3.OK$ in Holzgeist (Eichengrün, Einhorn, *A.* 262, 170). — Blättchen. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn und Benzol. Wird von $FeSO_4$ (+ NH_3) zu Trioxydihydrochinolinmethyläther $CH_3O.C_9H_6N(OH)_2$ reducirt.

Anhydrid $C_{10}H_9NO_5$. *B.* Beim Auflösen von 2-Nitromethoxylphenyl-1²-Brompropionsäure $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ in der gerade genügenden Menge alkoholischen Ammoniaks (Eichengrün, Einhorn, *A.* 262, 175). — Säulen (aus Essigäther). Schmilzt unter Grünfärbung bei 124—125°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Uebergieſsen von Nitromethoxyphenyl-1² Brompropionsäure mit, auf 40—50° erwärmtem, überschüssigem, alkoholischem Ammoniak (Eichengrün, Einhorn). — Täfelchen. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

5. ***4-Phenolpropylol(1²)-Säure, p-Oxyphenylmilchsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von p-Aminophenylalanin $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ mit überschüssiger salpetriger Säure (Erlenmeyer, Lipp, *A.* 219, 226). — Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100°, nicht aber über H_2SO_4. Die wässerige Säure schmilzt bei 115—122°, wird dann wieder fest und schmilzt von neuem bei 139—140°. Die (bei 100°) entwässerte Säure schmilzt bei 144° und, nach raschem Abkühlen, wieder bei 139—140°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem Wasser, schwer löslich in Aether. — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Kleine Krystalle. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. Löslich in Wasser und Alkohol.

6. ***4-Phenolpropylolsäure, Oxyhydro-p-Cumarsäure*** $C_9H_{10}O_4 + {}^1/_2 H_2O = HO.C_6H_4.C_2H_3(OH).CO_2H$. *B.* Findet sich, neben Tyrosinhydantoïn, im Harn von, mit groſsen

Gaben Tyrosin gefütterten, Kaninchen. Wird dem angesäuerten Harn durch Aether entzogen (BLENDERMANN, *H.* 6, 256). — Lange, seideglänzende Nadeln, die über H_2SO_4 verwittern. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann, unter Bräunung, bei 162—164°. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet, giebt aber mit MILLON's Reagenz eine starke Röthung. Ziemlich löslich in kaltem Wasser (Trennung von Tyrosinhydantoïn).

7. ***Phenmethyloloäthylolsäure, Atroglycerinsäure*** $C_6H_5.C(OH)(CH_2.OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2$ mit überschüssigem Alkali (FITTIG, KAST, *A.* 206, 30). Benzoylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$ verbindet sich bei 40—50° mit Blausäure zum Nitril der Atroglycerinsäure (PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* 16, 1292). — *D.* Man übergiefst 3 g Dibromhydratropasäure mit 30 ccm Wasser, giebt 6,4 g entwässerten Soda hinzu, lässt 1—2 Tage stehen, destillirt das gebildete Acetophenon ab, säuert den Rückstand mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Kleine Warzen. Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2, H_2O und α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$. — $Ca(C_9H_9O_4)_2$. Rosettenartige Drusen. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen oder Krusten.

Nitril $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.C(OH)(CN).CH_2.OH$. *B.* Beim Versetzen einer auf 0° abgekühlten ätherischen Lösung von Benzoylcarbinol mit (1 Mol.) KCN und dann mit (1 Mol.) rauchender Salzsäure (PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* 16, 1292). — Lange, dicke Nadeln (aus Aether). Erweicht bei 40° und schmilzt, unter Abgabe von HCN, bei 55—57°. Wird von konc. HCl leicht verseift.

8. ***2-Aethylphendiol(5,6)-Methylsäure(1), v-Dioxyäthylbenzoësäure*** $(OH)_2.C_6H_2(C_2H_5).CO_2H$. **2²-Chloräthylpiperonylcarbonsäure** $C_{10}H_9ClO_4 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2(CH_2.CH_2Cl).CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 2 g des Anhydrides der 2²-Oxyäthylpiperonylcarbonsäure $CH_2.O_2.C_6H_2(CH_2.CH_2.OH).CO_2H$, gelöst in 25 g $CHCl_3$, mit 6 g PCl_5 (PERKIN, *Soc.* 57, 1029). Man verjagt das Chloroform, zerlegt den Rückstand durch Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Lange, dünne Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 158—159° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und in kaltem $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 160° in HCl und das Anhydrid der 2²-Oxyäthylpiperonylcarbonsäure. Diese Säure entsteht auch beim Kochen der Säure $C_{10}H_9ClO_4$ mit alkoholischem Kali oder mit Methylamin.

Methylester $C_{11}H_{11}ClO_4 = C_{10}H_8ClO_4.CH_3$. *D.* Aus dem (rohen) Chlorid dieser Säure und Holzgeist (PERKIN). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 82—83°. Leicht löslich in Holzgeist u. s. w. Methylamin erzeugt Oxyhydrastinin $CH_2.O_2.C_6H_2\langle{}^{CH_2.N.CH_3}_{CH_2.CH_2}$.

2²-Aminoäthylpiperonylcarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_4 + H_2O = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2(CO_2H).CH_2.CH_2.NH_2 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Berberilsäureanhydrid und Hemipinsäure, beim Kochen von 1 Thl. Berberilsäure mit 20 Thln. verd. Schwefelsäure (von 5%) (PERKIN, *Soc.* 57, 1053). $C_{20}H_{19}NO_9 + H_2O = C_{10}H_{11}NO_4 + C_{10}H_{10}O_6$. Man filtrirt, nach dem Erkalten, verdunstet das Filtrat auf die Hälfte und schüttelt es 30-mal mit Aether aus. Die saure Flüssigkeit scheidet, bei weiterem Einengen, schwefelsaure Aminoäthylpiperonylcarbonsäure aus, die man genau durch Baryt zerlegt. — Monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 57, 1055) Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 180—182°, dabei in das Anhydrid $C_{10}H_9NO_3$ übergehend. Das Anhydrid entsteht auch bei längerem Kochen der Säure mit Wasser oder beim Erhitzen mit CH_3J auf 100°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, Benzol und CS_2. — $C_{10}H_{11}NO_4.HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $(C_{10}H_{11}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, strohgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 222° unter Zersetzung. — $C_{10}H_{11}NO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Chokoladefarbenes Krystallpulver. — $(C_{10}H_{11}NO_4)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 202—203° unter Zersetzung. — Oxalat $C_{10}H_{11}NO_4.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln. Schmilzt bei 202—203° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{24}H_{19}NO_6 = CH_2.O_2.C_6H_2(CO_2.CO.C_6H_5).C_2H_4.NH.C_7H_5$. *B.* Aus ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) (PERKIN, *Soc.* 57, 1059). — Krystalle. Schmelzp.: 148—150°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Anhydrid $C_{10}H_9NO_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO.NH}_{CH_2.CH_2}$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Eintröpfeln der heifsen Lösung von 9 g $KMnO_4$ (in 1/2 l Wasser) in eine mit 1 g K_2CO_3 versetzte und auf 70° erwärmte Lösung von 7 g salzsaurem Berberin in 1/2 l Wasser (PERKIN, *Soc.* 57, 1013). Man bringt den gefällten Braunstein durch SO_2 in Lösung, filtrirt und verdampft das Filtrat auf die Hälfte des Volumens. Man filtrirt, ver-

dampft das Filtrat wieder auf die Hälfte des Volumens und zieht den Rückstand 20-mal mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird abdestillirt und der Rückstand mit, durch Soda alkalisch gemachtem, Wasser ($^3/_4$ l auf 1 kg salzsauren Berberins) 5 Minuten lang erhitzt und heifs filtrirt. Ungelöst bleibt Hemipinsäureanhydrid, aus dem Filtrate krystallisirt das Anhydrid $C_{10}H_9NO_3$. — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181—182°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, äufserst leicht in $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und in kochender Kalilauge.

Nitrosoderivat $C_{10}H_8N_2O_4 = CH_2.O_2.C_9H_6O.N(NO)$. *B.* Man löst 3 g des Anhydrids $C_{10}H_9NO_3$ in 100 ccm heifser Salzsäure (spec. Gew. = 1,1), giefst 75 ccm Wasser hinzu, kühlt auf 20° ab und giefst 15 g einer Lösung von (10 g) $NaNO_2$ in (100 ccm) Wasser hinzu (Perkin, *Soc.* 57, 1018). — Lange, gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 194—195° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und C_6H_6. Löst sich in verdünnter, warmer Natronlauge, dabei in 2²-Oxyäthylpiperonylcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_5$ übergehend.

Acetylderivat $C_{12}H_{11}NO_4 = C_{10}H_8NO_3.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids $C_{10}H_9NO_3$ mit Essigsäureanhydrid (Perkin, *Soc.* 57, 1016). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 128—130°.

Bromderivat $C_{10}H_8BrNO_3 = CHBr.O_2.C_9H_7NO$ (?). *B.* Aus dem Anhydrid $C_{10}H_7NO_3$ und Bromdämpfen, an der Sonne (Perkin). — Hellgelbe, federige Krystalle (aus Fuselöl). Schmelzp.: 238—240°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Fuselöl, schwer in Alkohol. $AgNO_3$ scheidet, schon in der Kälte, AgBr aus.

Oxyhydrastinin $C_{11}H_{11}NO_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO.N.CH_3}_{CH_2.\dot{C}H_2}$. *B.* Entsteht, neben Hydrohydrastinin, bei 2—3 Minuten langem Kochen von Hydrastinin mit Kalilauge (von 33%) (Freund, Will, *B.* 20, 2401). $2C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O = C_{11}H_{11}NO_3 + C_{11}H_{13}NO_2$. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug, übergiefst den Rückstand mit konc. HCl und giebt absoluten Alkohol hinzu. Hierdurch wird salzsaures Hydrohydrastinin gefällt. Das alkoholische Filtrat wird verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Bei der Oxydation von Hydrastin mit $KMnO_4$ (Freund, *B.* 22, 457). Beim Erhitzen von 2²-Chloräthylpiperonylcarbonsäuremethylester mit alkoholischem Methylamin auf 120° (Perkin, *Soc.* 57, 1034). Man kocht das Produkt mit konc., alkoholischem Kali. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97—98°. Aeufserst löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Essigäther. Wird von $KMnO_4$ zu Hydrastinsäure $C_{11}H_{11}NO_3$ oxydirt. Verbindet sich nicht mit CH_3J. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser und Alkohol zersetzt. — $C_{11}H_{11}NO_3.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{11}NO_3.HCl)_4.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 160°. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{11}H_{11}NO_3.HCl)_2.AuCl_3$. Schmilzt etwas über 100°. — $C_{11}H_{11}NO_3.HBr$. Schmelzp.: 200° (Freund, *A.* 273, 318).

Nitrooxyhydrastinin $C_{11}H_{10}(NO_2)NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Oxyhydrastinin mit verdünnter HNO_3 (Freund, Will, *B.* 20, 2406). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 271°. Unlöslich in HCl, NH_3 und Soda; löslich in warmer Natronlauge.

Aethylaminopiperonylcarbonsäureanhydrid $C_{12}H_{13}NO_3 = CH_2.O_2.C_6H_2\langle{}^{CO.N.C_2H_5}_{CH_2.\dot{C}H_2}$. *B.* Aus 2²-Chloräthylpiperonylcarbonsäuremethylester und alkoholischem Aethylamin bei 120° (Perkin, *Soc.* 57, 1035). Man kocht das Produkt mit konc., alkoholischem Kali. — Flüssig.

Phenylaminopiperonylcarbonsäureanhydrid $C_{16}H_{13}NO_3 = CH_2.O_2.C_6H_2\langle{}^{CO.N.C_6H_5}_{CH_2.\dot{C}H_2}$. *B.* Aus 2²-Chloräthylpiperonylcarbonsäureester und Anilin (Perkin). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und CS_2, äufserst leicht in $CHCl_3$.

9. ***1,3-Dimethylphendiol(4,6)-Methylsäure(5), m-Xylorcincarbonsäure*** $(CH_3)_2.C_6H(OH)_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Orcin $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$ mit 4 Thln. $NaHCO_3$ und 5 Thln. H_2O auf 130° (Kostanecki, *B.* 19, 2323). — Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 196° unter Entwickelung von CO_2. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

10. ***Everninsäure.*** *B.* Bei kurzem Kochen von Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ mit Barytwasser, auch beim Kochen von Evernsäure (s. S. 1766) mit Wasser (Stenhouse, *A.* 68, 86; Hesse, *A.* 117, 299). — Benzoësäureähnliche Krystalle. Schmelzp.: 157°. Fast unlöslich

in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, weniger leicht in kochendem Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Liefert, beim Kochen mit Baryt, β-Orcin (?). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Lange, vierseitige Prismen (aus wässerigem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (STENHOUSE). — Ag.Ā. Niederschlag (St.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. *D.* Bei längerem Kochen von Evernsäure mit absolutem Alkohol (STENHOUSE) — Krystalle. Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Pottasche, aber leicht löslich in Aetzkali.

Dinitroeverninsäure (?) $C_9H_8(NO_2)_2O_4$ (?). *B.* Entsteht, neben Oxalsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Everninsäure mit 10 Thln. starker Salpetersäure (HESSE, *A.* 117, 300). — Blassgelbe, haarfeine Nadeln. Wasser löst bei 25° 0,11 % der Säure auf; leichter löslich in kochendem Wasser. Löslich in Aether, leicht in Alkohol. — $K_2.C_9H_6N_2O_8 + 3H_2O$ (?). Orangerothe Nadeln.

Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$. *V.* Findet sich, neben Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$, in der Flechte Evernia prunastri (STENHOUSE, *A.* 68, 83). — *D.* Die Flechte wird mit dünner Kalkmilch extrahirt, die filtrirte Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag, nach dem Trocknen, 5 Min. lang mit 4 Thln. siedendem Alkohol geschüttelt. Dadurch wird nur Evernsäure ausgezogen; man fällt sie durch Versetzen des alkoholischen Auszuges mit dem gleichen Volum Wasser (STENHOUSE, *A.* 155, 55). — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln. Schmelzp.: 164° (HESSE, *A.* 117, 298). Unlöslich in kaltem Wasser, spurenweise löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser (Alkohol) oder Baryt, in CO_2, Orcin und Everninsäure. $C_{17}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_9H_{10}O_4$. — $K.C_{17}H_{15}O_7$. Kleine Krystalle (St.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in schwachem Alkohol.

Tetrabromevernsäure $C_{17}H_{12}Br_4O_7$. *B.* Beim Verreiben von Evernsäure mit überschüssigem Brom, in der Kälte (STENHOUSE, *A.* 155, 56). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser und CS_2, wenig löslich in heifsem Benzol, leicht in Aether, ziemlich löslich in heifsem Alkohol.

5. Säuren $C_{10}H_{12}O_4$.

1. ***Phenbutyldiol(1¹,1²)-Säure, γ-Phenyl-βγ-Dioxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer 1 procentigen, alkalischen Lösung von Phenylisocrotonsäure bei 0° mit (1 Mol.) $KMnO_4$ (FITTIG, OBERMÜLLER, *A.* 268, 44). — Monokline (GOLLER, *A.* 268, 47) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether u. s. w. Geht bei 100° und auch schon beim Kochen mit Wasser (besonders HCl-haltigem) in das Anhydrid über. — $Ca.\bar{A}_2$. Altlasglänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 76° (F., O.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Aether. Das entwässerte Anhydrid ist flüssig. Wird durch Aufkochen mit Wasser **nicht** in die Säure übergeführt.

2. ***Phenbutyldiol(1¹,1³)-Säure, γ-Phenyl-αγ-Dioxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Lösen des Anhydrids (s. u.) in Natronlauge (BIEDERMANN, *B.* 24, 4077). — Ist in freiem Zustande nicht existenzfähig. — $Ag.C_{10}H_{11}O_4$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5.CH.CH_2.CH(OH).CO$ (Brücke: —O—). *B.* Aus Phenyl-γ-Brom-α-Oxybuttersäure, beim Kochen mit Wasser oder verd. Soda oder beim Behandeln mit Natriumamalgam (BIEDERMANN, *B.* 24, 4074). — Nadeln. Schmelzp.: 39°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Phenyl-β-Brom-αγ-Dioxybuttersäure $C_{10}H_{11}BrO_4 = C_6H_5.CH(OH).CHBr.CH(OH).CO_2H$. **Anhydrid** $C_{10}H_9BrO_3$. *B.* Das Anhydrid scheidet sich aus beim Kochen von 1 Thl. Phenyldibromoxybutyronitril $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(OH).CN$ mit 20 Thln. HCl (von 20 %) (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2556). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Löst sich in 10 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und heifsem $CHCl_3$, ziemlich schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit Baryt entsteht Phenyltrioxybuttersäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen die Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$ und $C_{10}H_{10}O_3$. Phenylhydrazin erzeugt, in der Kälte, das Phenylhydrazid $C_{16}H_{17}BrN_2O_3$, bei 100° aber die Verbindung $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH.CH_2.CH(OH).CO$ (?). *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$, bei allmählichem Eintragen innerhalb 4 Stunden von 250 g Natriumamalgam (mit $2^1/_2$ % Na), unter Kühlung, in 10 g Phenylbromdioxybuttersäureanhydrid, suspendirt in 100 g Wasser (KOPISCH, *B.* 27, 3112). Man übersättigt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ligroïn behandelt, welches die Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$ auflöst und $C_{10}H_{10}O_3$ hinterlässt. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$. *B.* Siehe die Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$ (KOPISCH, *B.* 27, 3113). — Nadeln (aus Aether. Schmelzp.: 124—126°.

Phenylbromdioxybuttersäureanilid $C_{16}H_{16}BrNO_3 = C_6H_5.CH(OH).CHBr.CH(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) Phenylbromdioxybuttersäureanhydrid mit (2 Thln.) Anilin (KOPISCH, *B.* 27, 3111). — Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenyldioxyaminobuttersäureanhydrid $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CH.CH(NH_2).CH(OH).CO$ (O-Brücke). *B.* Bei 2 Minuten langem Kochen von Phenylbromdioxybuttersäureanhydrid mit viel überschüssigem NH_3 (KOPISCH, *B.* 27, 3110). — Prismen und Platten (aus Wasser). Schmilzt gegen 215° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Spaltet, beim Kochen mit Kalilauge, kein NH_3 ab.

3. ***Phenbutyldiol(1², 1³)-Säure, Phenylisodioxybuttersäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ oder $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Phenylketooxybuttersäure $C_{10}H_{10}O_4$ mit Natriumamalgam (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2562). — Syrup. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ag.C_{10}H_{11}O_4$. Niederschlag.

4. ***Phenylisodioxybuttersäure.*** *B.* Siehe das Anhydrid (OBERMÜLLER, SCHIFFER, *A.* 268, 85). — Die freie Säure zerfällt rasch in Wasser und das Anhydrid. — $Ba.\bar{A}_2$. Pulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_{10}O_3$. *B.* Entsteht, neben dem Anhydride $C_{10}H_9BrO_2$, bei eintägigem Stehen von γ-Phenyl-βγ-Dibrombuttersäure mit 20 Thln. Wasser und $^3/_4$ Mol. Soda (OBERMÜLLER, SCHIFFER, *A.* 268, 82). Man trennt die beiden Anhydride durch CS_2. — Monokline (LINCK, *A.* 268, 83) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Aether. Löst sich in warmer Sodalösung und wird daraus durch HCl gefällt. Beim Kochen mit viel Wasser entsteht Benzoylpropionsäure.

5. ***4-Phenol-Butylol(1¹)-Säure*** $OH.C_6H_4.CH(OH).C_2H_4.CO_2H$. p-Anisyl-γ Oxybuttersäure $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. Anhydrid (Anisylbutyrolakton) $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH.CH_2.CH_2$ (O — CO). *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Anisylbrombutyrolakton (s. u.) mit Natriumamalgam (POLITIS, *A.* 255, 297). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 53,5°. Leicht löslich in Aether, CS_2 + $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn.

p-Anisylbrombutyrolakton $C_{11}H_{11}BrO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH.CHBr.CH_2$ (O — CO). Man versetzt eine Lösung von p-Anisylisocrotonsäure in CS_2 bei 0° mit (1 Mol.) Brom (gelöst in CS_2) und verdunstet die Lösung (POLITIS, *A.* 255, 296). $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H + Br_2 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H = C_{11}H_{11}BrO_3 + HBr$. — Glänzende, monokline (LIWEH, *A.* 255, 297), dünne Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 118,5°.

6. ***Phendiol(2,4)-1¹-Methopropylsäure, β-Methylhydroumbellsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. Anhydrid des zweifach gebromten 4-Methyläthers $C_{11}H_{10}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{O\;—\;CO}_{CBr(CH_3).CHBr}$. *B.* Beim Versetzen von, in $CHCl_3$ suspendirtem, Methylumbelliferonmethyläther $CH_3O.C_6H_3\langle{}^{O\;—\;CO}_{C(CH_3):CH}$ mit Brom (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2134). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233—235°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Anhydrid der dreifach gebromten Säure $C_{10}H_7Br_3O_3 = OH.C_6H_2Br\langle{}^{O\;—\;CO}_{CBr(CH_3).CHBr}$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von β-Methylumbelliferon OH.

$C_6H_3\langle{}^{O\ -\ CO}_{C(CH)_3:CH}$ mit überschüssigem Bromwasser (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 24, 125; MICHAEL, *Am.* 5, 434). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 240° (M.), schmilzt unter Zersetzung bei 250° (W.). Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas mehr in heifsem Eisessig. Wird durch verdünnte Sodalösung violett gefärbt (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2134). Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Bromoxy-β-Methylcumarilsäure $OH.C_6H_2Br\langle{}^{O}_{C(CH_3):C.CO_2H}$.

7. ***Phendiol(3,4)-1²-Methopropylsäure, α-Homohydrokaffeesäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. **Methylenäther-α-Homohydrokaffeesäure** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_6.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Methylenätherhomokaffeesäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (LORENZ, *B.* 13, 760). — Dicke, gelbliche Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 77°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Ammoniaksalz wird durch Zink-, Kupfer- und Bleisalze gefällt. — Das Silbersalz ist in der Wärme beständig.

3-Methyläthersäure (Hydrohomoferulasäure) $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Homoferulasäure $CH_3.O.C_6H_3(OH).CH:C(CH_3).CO_2H$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2070). — Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethyläthersäure (Methylätherhydrohomoferulasäure) $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methylätherhomoferulasäure mit Natriumamalgam (TIEMANN, KRAAZ). — Krystallmasse. Schmelzp.: 58—59°. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

8. ***4-Methoäthylol(4¹)-Phenol(2)-Methylsäure, Oxypropyloxybenzoësäure*** $OH.C(CH_3)_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Aminooxypropylbenzoësäure mit salpetriger Säure (WIDMAN, *B.* 17, 722). — Stark glänzende, platte Nadeln oder Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert.

9. ***4-Methoäthylolphenol(3)-Methylsäure, p-Oxyisopropylsalicylsäure*** $OH.C(CH_3)_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von carvakrylschwefelsaurem $(C_{10}H_{13})KSO_4$ oder carvakrylphosphorsaurem Kalium $(C_{10}H_{13})K_2PO_4$ mit 5procentiger Chamäleonlösung (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3310). Man kocht die vom MnO_2 abfiltrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt die saure Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. — Grofse, platte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130 bis 135°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in CS_2. Geht, durch Erhitzen auf 150° oder durch Kochen mit konc. HCl, in Propenylsalicylsäure $C_{10}H_{10}O_3$ über. Wird durch Kochen mit koncentrirter HJ und etwas rothem Phosphor zu Isooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ reducirt. — $Cu(C_{10}H_{11}O_4)_2 + H_2O$. Grüne Prismen. Schwer löslich in warmem Wasser. — Ag.Ā. Schwer lösliche Nadeln.

10. ***1,2,4-Trimethylphendiol(3,6)-Methylsäure, Dioxydurylsäure, Pseudocumolhydrochinoncarbonsäure*** $(OH)_2.C_6(CH_3)_3.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Pseudocumolchinoncarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ mit Zinkstaub und Natronlauge oder besser durch Erhitzen jener Säure mit wässeriger, schwefliger Säure, im Rohr (NEF, *A.* 237, 14). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Kugelförmig gruppirte Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 210°. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid zu Pseudocumolchinoncarbonsäure oxydirt. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch gelb, roth und schliefslich tief violett.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_4 = C_{10}H_{11}O_4.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen des Aethylesters der Pseudocumolchinoncarbonsäure mit wässeriger, schwefliger Säure auf 60° (NEF). — Spiefsige Nadeln. Schmelzp.: 109°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroïn.

11. ***Aurantiamarinsäure.*** *V.* In der Pomeranzenschale (TANRET, *Bl.* 46, 501). Das alkoholische Filtrat von der Darstellung der Hesperinsäure $C_{22}H_{28}O_7$ (s. d.) wird mit Tannin abgedampft, der Rückstand mit $CHCl_3$ gewaschen, dann in Alkohol gelöst und durch Kalk zerlegt. Man fällt die Kalklösung durch H_2SO_4. — Harzartig. Erweicht gegen 12°. Schmeckt äufserst bitter. $[\alpha]_D = -28°$. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Aether; mischt sich mit Alkohol und $CHCl_3$.

12. ***Cantharsäure*** — s. Cantharidin.

6. Säuren $C_{11}H_{14}O_4$.

1. ***Phen-1², 1³-Pentyldiolsäure, Phenyldioxyvaleriansäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Phen-1²-Pentenylsäure, bei 0°, mit (1 Mol.) $KMnO_4$ (FITTIG, MAYER, *A.* 268, 51, 283). — Lange Nadeln (aus Aether). Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in warmem Wasser. Geht bei 100° glatt in das Anhydrid über. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallkugeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Schwer lösliche, kleine Nadeln.

Anhydrid $C_{11}H_{12}O_3$. Glänzende Tafeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 61,5° (F., M.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

2. ***Phen-1³, 1⁴-Pentyldiolsäure*** $C_6H_5.C_2H_4.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Phen-1³-Pentenylsäure mit Chamäleonlösung bei 0° (FITTIG, PERRIN, *A.* 283, 339). — Nadeln. Schmelzp.: 156,5°. Leicht löslich in warmem Wasser, sehr schwer in Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Seideglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

3. ***Phendiolpentylsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.(CH_2)_4.CO_2H$. Piperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2.O_2C_6H_3(CH_2)_4.CO_2H$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln von β-Hydropiperinsäure oder von Brom-β-Hydropiperinsäure mit Natriumamalgam, in der Wärme (BURI, *A.* 216, 178). Man neutralisirt die Lösung von Zeit zu Zeit mit HCl. — Kleine, dünne Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr kleine, undeutliche Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 130°.

Dibrompiperhydronsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *D.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von α-Hydropiperinsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6.CO_2H$ mit (1 Mol.) Brom, gelöst in CS_2 (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 159) und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Benzol um (WEINSTEIN, *A.* 227, 33). — Krystallkörner. Schmelzp.: 140° (W.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether. Löst sich in Alkohol unter Zersetzung (oder Bildung von Ester?). Löst sich leicht und unzersetzt in kalter Sodalösung; beim Erwärmen wird Piperoketonsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6O.CO_2H$ gebildet. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Piperinsäure gebildet. Natriumamalgam erzeugt quantitativ Hydropiperinsäure.

Tetrabrompiperhydronsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.(CHBr)_4.CO_2H$. *D.* Man vertheilt Piperinsäure in CS_2, kühlt auf 0° ab und fügt langsam die Lösung von (vier Atomen) Brom in CS_2 hinzu (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 137). — Körnig-krystallinisches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Wenig löslich in CS_2. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Natronlauge, in der Kälte, oder beim Kochen mit Sodalösung in Bromnatrium und Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$.

Dibrompiperinid $C_{12}H_8Br_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CHBr.CH:C\langle{O \atop CO}$ oder $CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH:CBr.CH\langle{O \atop CO}$. *B.* Beim Kochen von Tetrabrompiperhydronsäure mit Wasser oder beim Auflösen derselben in überschüssiger, kalter Sodalösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 139 und 154, 52). — Glänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether und in 60 Thln. siedendem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Verliert, beim Kochen mit Soda, alles Brom und liefert Piperonal.

Bromoxypiperinid $C_{12}H_9BrO_5 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH(OH).CH:C\langle{O \atop CO}\rangle$ oder $CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH:C(OH).CH\langle{CO \atop O}\rangle$. *B.* Beim Behandeln von Dibrompiperinid mit Wasser (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 143). $C_{12}H_8Br_2O_4 + H_2O = C_{12}H_9BrO_5 + HBr$. — *D.* Man erhitzt 4 g Dibrompiperinid mit 250 ccm Wasser zum Sieden, gieſst 50 ccm einer siedenden, 25 procentigen Sodalösung hinzu, kocht 2 Minuten lang und kühlt dann auf 0° ab. Man filtrirt, säuert das Filtrat mit H_2SO_4 an, filtrirt abermals und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131,5—132°. Schwer löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in heiſsem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether. Indifferent. Entwickelt, beim Kochen mit Soda, Piperonal. Da bei der Darstellung von Bromoxypiperinid dieser Körper in der Sodalösung gelöst bleibt,

obwohl er, einmal abgeschieden, in Soda unlöslich ist, so ist anzunehmen, dass bei der Zerlegung von Dibrompiperinid zunächst eine Säure $C_{12}H_{11}BrO_6$ ($= C_{12}H_8Br_2O_4 + 2H_2O - HBr$) entsteht, welche, erst durch den Zusatz von H_2SO_4, in Wasser und das unlösliche Anhydrid $C_{12}H_9BrO_5$ (Bromoxypiperinid) zerfällt.

4. ***Butylphendiolmethylsäure (1²)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. Methylendioxyphenylvaleriansäure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Methylenätherdioxyphenylangelikasäure $C_{12}H_{12}O_4$ (Lorenz, *B.* 14, 787). — Flüssig.

7. Phenpentyldiol(1¹,1⁴)-Methylsäure(1³) $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Acetophenonacetessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (Wellner, *B.* 17, 69). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Versetzt man die Lösung ihrer Salze mit Säure, so scheidet sich sofort das Anhydrid $C_{12}H_{14}O_3$ ölig aus.

8. Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$. *B.* Beim Behandeln von Santonsäure mit Natriumamalgam (Cannizzaro, *J.* 1876, 619). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung gegen 170°. Rechtsdrehend. In Alkohol und Aether weniger löslich als Santonsäure. Wird, von Silberoxyd, zu Metasantonsäure oxydirt. Geht, beim Erhitzen mit Essigsäure auf 140°, in Hydrosantonid über; mit Acetylchlorid entsteht Acetylhydrosantonid. — $Na.C_{15}H_{21}O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Monokline Krystalle.

Hydrosantonid $C_{15}H_{20}O_3$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrosantonsäure mit Essigsäureanhydrid; beim Erhitzen von Hydrosantonsäure mit Eisessig auf 140—150° (Cannizzaro, Valente, *J.* 1878, 827). — Rhombische (Strüver, *G.* 8, 344) Krystalle. Schmelzpunkt: 155—156°. Wird von alkoholischer Kalilauge in Hydrosantonsäure übergeführt.

Acetylhydrosantonid $C_{17}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrosantonsäure (Cannizzaro, Valente, *J.* 1878, 827). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 204—205,5°. Wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Hydrosantonamid.

Benzoylhydrosantonid $C_{22}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}(C_7H_5O)O_2$. *B.* Wie bei Acetylhydrosantonid (Cannizzaro). — Nädelchen. Schmelzp.: 156,5—157°. Wird von Wasser nicht zersetzt und nur schwer von Alkalien.

Hydrosantonamid $C_{15}H_{23}NO_3 = C_{15}H_{21}O_3.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Acetamid, resp. Benzamid, beim Erhitzen von Acetyl- oder Benzoylhydrosantonid mit alkoholischem Ammoniak auf 120—130° (Cannizzaro, *J.* 1876, 620). — Krystallinische Flocken. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Etwas löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Aether.

E. Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Die 4 Atome Sauerstoff in diesen Säuren können in verschiedenster Weise vertheilt sein.

1. Beide Sauerstoffatome sind als Hydroxyl vorhanden, dann resultirt eine einbasisch-dreiatomige, ungesättigte Säure, z. B. $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$.

2. Aller Sauerstoff ist in der Form von Carboxyl enthalten, dann hat man es mit einer gesättigten, zweibasischen Säure zu thun. $C_6H_4(CO_2H)_2$.

3. Ein Atom Sauerstoff ist als HO, ein anderes als Aldehydrest CHO oder als —CO vorhanden, dann hat man einbasisch-zweiatomige Aldehydsäuren oder einbasisch-zweiatomige Ketonsäuren.

Die Diacetylendicarbonsäure $C_6H_2O_4$ (s. Bd. I, S. 735) gehört ebenfalls einer Reihe von zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ an.

A. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Die einbasisch-dreiatomigen Säuren werden gebildet:

a. Durch Einführung von CO_2 in ein ungesättigtes, zweiatomiges Phenol $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_5 + Na + CO_2 = CH_3O.C_6H_2(OH)(C_3H_5).CO_2Na + H.$$

b. Durch Behandeln von Dioxyaldehyden $C_nH_{2n-8}O_3$ mit dem Gemisch eines Anhydrides und des Natriumsalzes einer Fettsäure $C_nH_{2n}O_2$.

$$CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

c. Durch Behandeln eines Gemisches aus einem zweiatomigen Phenol $C_nH_{2n-6}O_2$ und einem Ketonsäureester $C_nH_{2n-2}O_3$ mit Vitriolöl.

$C_6H_4(OH)_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = (OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H + C_2H_5.OH$.

In diesen Fällen lagert sich der Kohlenstoff des Carbonyls CO neben ein hydroxylhaltendes Kohlenstoffatom, und es resultirt daher eine nicht existenzfähige o-Oxysäure, die sofort, unter Abgabe von Wasser, in ihr Anhydrid übergeht:

```
        CH                                              CH
OH.C /      \ C.OH                              OH.C /      \ C.OH
                    + CH3.CO.CH2.CO2.C2H5 =
CH  |        | CH                               CH  |        | C.C(OH).CH2.CO2.C2H5
     \      /                                        \      /    |
        CH                                              CH       CH3

                        CH
               OH.C /      \ C.O.CO
          =                               + H2O + C2H5.OH.
               CH  |        | C.C:CH
                    \      /    |
                        CH      CH3
```

d. Durch Erhitzen von Aepfelsäure mit einem zweiatomigen Phenol $C_nH_{2n-6}O_2$ und Vitriolöl entstehen ebenfalls Anhydride der einbasisch-dreiatomigen Säuren (s. II, 907). Auch hier erfolgt die Anhydridbildung, weil die eintretende Gruppe $CH:CH.CO_2H$ sich in die o-Stellung zu dem einen Hydroxyl des Phenols begiebt.

Aldehydsäuren $OH.C_6H_3(CO_2H).CHO$. Gleichwie die Phenole, beim Behandeln mit Chloroform und Natronlauge, CO aufnehmen und in Aldehyd übergehen, ebenso vermögen auch die Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ sich in Aldehydsäuren umzuwandeln. $C_6H_4(OH).CO_2H + CHCl_3 + 4NaOH = C_6H_3(OH)(COH).CO_2Na + 3NaCl + 3H_2O$. Auch hier tritt der Aldehydrest CHO in die p- und o-Stellung zum Phenolhydroxyl.

Die Aldehydsäuren sind fest, verbinden sich mit Alkalidisulfiten und werden durch Oxydationsmittel (am besten durch Schmelzen mit Kali) in die zugehörigen zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$ übergeführt. Mit Eisenchlorid geben sie eine Färbung. Sie verbinden sich mit Hydroxylamin.

I. Säuren $C_8H_6O_4$.

1. ***Phenoläthylonsäure(2), o-Oxyphenylglyoxylsäure*** $OH.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer mit (1 Mol.) Natriumnitrit versetzten Lösung von Isatinsäure in etwas überschüssiger, verdünnter Natronlauge in stark abgekühlte, verdünnte H_2SO_4 und langsames Erwärmen der Lösung auf 60° (Baeyer, Fritsch, *B.* 17, 973). Die gebildete Säure wird durch Aether ausgeschüttelt. — Nadeln. Schmelzp.: 43—44°. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und Salicylsäure (Schad, *B.* 26, 229). Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid u. s. w. nicht angegriffen. Liefert mit Natriumamalgam o-Oxymandelsäure.

Dimethoxylindigo $C_{18}H_{14}N_2O_4$ s. S. 1621.

2. ***Phenoläthylonsäure(4)*** $OH.C_6H_4.CO.CO_2H$. **Methoxylphenylglyoxylsäure** $C_9H_8O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von (20 g) $KMnO_4$, gelöst in 1,5 l Wasser, in ein kochendes Gemisch von (5 g) Anethol, 500 ccm Wasser und einigen Tropfen Kalilauge (Garelli, *G.* 20, 693). Aus der alkalischen Lösung wird, durch H_2SO_4, erst Anissäure ausgefällt. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 89°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim $C_9H_9NO_4 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OH).CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $NH_3O.HCl$ (Garelli, *G.* 21 [2] 186). — Krystalle. Schmilzt bei 145—146° unter völliger Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, durch Säuren u. s. w., leicht in CO_2 und Anissäurenitril.

3. ***Phenol(4)-Methylalmethylsäure(2), (α-)o-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure*** $CHO.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* und *D.* Siehe p-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure (Tiemann, Landshoff, *B.* 12, 1334). — Syrup, in Wasser leicht löslich. Viel unbeständiger als die p-Säure. Reducirt rasch Fehling'sche Lösung (die p-Säure wirkt nur sehr langsam ein). Giebt, beim Schmelzen mit Kali, m-Oxyphtalsäure (?). — Das Silbersalz ist in heifsem Wasser viel leichter löslich als jenes der p-Säure und zersetzt sich auch viel schneller beim Erhitzen.

4. ***Methylalphenol(2)-Methylsäure(3), (v-)m-Aldehydosalicylsäure*** $C_8H_6O_4 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben der (a-)m-Aldehydosalicylsäure, beim Behandeln von Salicylsäure mit $CHCl_3$ und Natron (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1268). — *D.* 30 g Salicylsäure werden in 100 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,35) und 5—10 g Chloroform zum lebhaften Sieden erhitzt. Ist das Chloroform gelöst, so lässt man langsam neue Mengen $CHCl_3$ und später auch abwechselnd Natronlauge nachfliefsen, so dafs in 4—5 Stunden 150 ccm Natronlauge und 45—46 g $CHCl_3$ verbraucht werden. Dann wird mit HCl neutralisirt und die filtrirte Lösung, nach starkem Ansäuern durch HCl, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge koncentrirt man etwas und schüttelt sie dann mit 80—100 ccm Natriumdisulfitlösung (spec. Gew. = 1,35) und 40—50 ccm Wasser. Die wässerige Schicht wird abgehoben und (auf je 100 ccm der angewandten Disulfitlösung) mit 40 ccm Vitriolöl und 40 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Dadurch wird die a-Aldehydsäure gefällt; man filtrirt die Lösung, sobald sie auf 60° erkaltet ist. Das Filtrat schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in mäfsig verdünntem Ammoniak, fällt mit $CuSO_4$, giebt NH_3 hinzu, bis sich ein Theil des Niederschlages mit blauer Farbe löst, und erhitzt zum Sieden. Alle v-Säure wird jetzt gefällt, und aus dem Filtrate vom Kupferniederschlage kann noch a-Säure gewonnen werden (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1563). — Wendet man von Anfang an viel überschüssiges Chloroform und Natron an, so entsteht zugleich Salicylaldehyd, der sich durch Destillation mit Wasser von den Aldehydsäuren trennen lässt. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Löslich in 15—16 Thln. Wasser bei 100° und in 1500 bis 1600 Thln. bei 23—25°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach blauviolette Fluorescenz. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Salicylaldehyd. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in 2-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ über. Löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ Niederschläge von basischen Salzen ($Ca.C_8H_4O_4$). — Das Kupfersalz ist ein gelatinöser, in überschüssigem Ammoniak löslicher Niederschlag. Aus dieser Lösung fällt, beim Kochen, ein körniges, hellblaues, in NH_3 unlösliches Salz $Cu.C_8H_4O_4$ (bei 100°) aus (Unterschied der v-Aldehydosäure von der a-Säure.)

o-Aldoximsalicylsäure $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_3(CH:N.OH).CO_2H$. *B.* Bei 24 stündigem Stehen eines Gemisches aus v-m-Aldehydosalicylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (A. FÜRTH, *B.* 16, 2182). Man säuert mit H_2SO_4 an und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus heifsem Wasser um. — Gelbliche Nädelchen. Schmelzp.: 193°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

5. ***Phenol(4)-Methylalmethylsäure(3), (a-)m-Aldehydosalicylsäure*** $CHO.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* und *D.* s. (v-)m-Aldehydosalicylsäure (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1271; 10, 1563). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 248—249°. Löslich in 145—150 Thln. Wasser bei 100° und in 2600—2700 Thln. bei 25°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, unlöslich in Chloroform. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Löst sich in Natronlauge farblos auf. Giebt, beim Glühen mit Kalk, p-Oxybenzoëaldehyd. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in 4-Oxyisophtalsäure über. Die ammonialische Lösung giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Niederschläge von basischen Salzen. — Das Kupfersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen. — Die Verbindung mit $NaHSO_3$ ist in Wasser leicht löslich.

Aldoximsalicylsäure $C_8H_7NO_4 + H_2O = OH.C_6H_3(CH:N.OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Aus (a-)m-Aldehydosalicylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (A. FÜRTH, *B.* 16, 2182). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 179°. In kochendem Wasser bedeutend schwieriger löslich als die o-Aldoximsalicylsäure.

6. ***Phenol(6)-Methylalmethylsäure(3), m-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure*** $CHO.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben etwas p-Oxybenzoëaldehyd, beim Kochen von p-Oxybenzoësäure mit $CHCl_3$ und Natronlauge (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1274). — Dünne, prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 243—244°. Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Wenig löslich in $CHCl_3$ und in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in 4-Oxyisophtalsäure über. — Das neutrale Calciumsalz $Ca(C_8H_5O_4)_2$ ist in Wasser schwer löslich und giebt, beim Glühen mit Kalk, Salicylaldehyd. — Die Verbindung mit $NaHSO_4$ ist leicht löslich in Wasser.

7. ***Phenol(2)-Methylalmethylsäure(4), p-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure*** $CHO.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben o-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure, bei fünfstün-

digem Kochen von 28 g m-Oxybenzoësäure mit 150 ccm (30 procentiger) Natronlauge und 35 g $CHCl_3$ (TIEMANN, LANDSHOFF, *B.* 12, 1334). — *D.* Nach dem Abdestilliren des freien Chloroforms säuert man die Lösung mit HCl an und filtrirt die gefällte p-Säure ab. Die gelöst gebliebene o-Säure wird durch Aether ausgezogen. Zur Reinigung löst man die gefällte Säure in Aether, schüttelt die Lösung mit $NaHSO_3$ und zerlegt die Sulfitlösung mit H_2SO_4. — Nadeln. Schmelzp.: 234°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Lösung in Natronlauge ist tief gelb gefärbt. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Oxyterephtalsäure über. — Das neutrale Calcium- und Baryumsalz [$Ca(C_8H_5O_4)_2$] sind in Wasser leicht löslich; mit $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ und überschüssigem Ammoniak entstehen aber Niederschläge von basischen Salzen [$Ca.C_8H_4O_4$]. — $Ag.C_8H_5O_4$. Kann aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt werden.

8. Die ***Glykuvinsäure*** $C_8H_{10}O_6$ ist wahrscheinlich = $C_8H_6O_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt.

2. Säuren $C_9H_8O_4$.

1. ***Phendiol(2,3)-Propenylsäure, 2,3-Dioxyzimmtsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$. Anhydrid $C_9H_6O_3 = OH.C_6H_3.CH:CH.CO$ (mit O-Brücke). *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Brenzkatechin mit (1 Mol.) Aepfelsäure und der doppelten Menge Vitriolöl (BIZZARRI, *G.* 15, 34). Man giefst die Flüssigkeit, unter Abkühlen, in die 6fache Menge Wasser, neutralisirt vorsichtig mit Baryt und dampft ein. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 280—285°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem; löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Kalilauge. Wird von Salpetersäure blutroth gefärbt. In der wässerigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung.

2. ***2,4-Phendiolpropenylsäure, (α-)m-Dioxyzimmtsäure, Umbellsäure*** $(OH_2).C_6H_3.CH:CH.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des Anhydrides (Umbelliferon) (s. u.) mit Kalilauge (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 994). — *D.* Man erwärmt 3 Thle. Umbelliferon mit 100 Thln. Wasser und 5 Thln. Kalilauge 1/4 Stunde lang auf 70°, bis, auf Zusatz von Salzsäure, kein Umbelliferon mehr ausfällt. Man säuert mit HCl an, lässt einige Stunden stehen und verdampft das Filtrat auf die Hälfte (POSEN, *B.* 14, 2745). — Gelbliches Pulver. Bräunt sich bei 240° und ist bei 260° völlig zersetzt. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 277. Löslich in Alkohol und in warmem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Sehr leicht zersetzlich; verharzt schon bei längerem Kochen der wässerigen Lösung. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig-braunen und mit Bromwasser einen gelben Niederschlag. — Das Calcium- und Baryumsalz sind löslich in Wasser. — Das Blei- und Kupfersalz sind unlöslich in Wasser.

Umbelliferon $C_9H_6O_3 = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O & CO \\ CH:CH\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Umbelliferenharzen (SOMMER, *J.* 1859, 573) oder des alkoholischen Extraktes von Daphne Mezereum (Seidelbast) (ZWENGER, *A.* 115, 15). Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Aepfelsäure und Resorcin mit der doppelten Gewichtsmenge Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 932). $C_4H_6O_5 + C_6H_4(OH)_2 = C_9H_6O_3 + H.CO_2H + 2H_2O$. Bei mehrtägigem Stehen von Formylessigsäureester-Natrium mit Natriumäthylat (PECHMANN, *A.* 264, 284). — *D.* Man destillirt den in Alkohol löslichen Theil des Galbanumharzes bei möglichst hoher Temperatur, presst das Destillat ab und krystallisirt es aus Wasser um (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 100). Darstellung aus Resorcin: BIZZARRI, *G.* 15, 33. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 223—224° (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 994). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 100 Thln. siedenden Wassers, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure; die Lösung zeigt eine intensiv blaue Fluorescenz. Nimmt beim Erhitzen einen Geruch nach Cumarin an. Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge, beim Erwärmen auf 60—70° geht aber das Anhydrid in Umbelliferonsäure über. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt, bei Siedehitze, Gold- und Silbersalze, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydroumbellsäure $C_9H_{10}O_4$ über. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcylsäure $C_7H_6O_4$ und dann Resorcin.

Umbelliferon-4-Methyläther $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3.C_3H_2O$. *V.* In den Blättern des Bruchkrautes (Herniaria hirsuta, *L.*) (BARTH, HERZIG, *M.* 10, 162). — *D.* Man kocht 2 Stunden lang 4 Thle. Umbelliferon mit 1,4 Thln. KOH, 10 Thln. CH_3J und 100 Thln. Holzgeist (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 996). — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Holz-

geist). Schmelzp.: 114° (T., R.); 117—118° (B., H.). 1 l kaltes Wasser löst 0,133 g. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht beim Erhitzen stark cumarinartig. Die Lösung in Vitriolöl besitzt eine blaue Fluorescenz. Löst sich in Aetzkali; die Lösung verändert sich nicht beim Kochen.

Oxim $C_{10}H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{O-C:N.OH}$. *B.* Aus Thioumbelliferon-4-Methyläther und NH_3O (ALDRINGEN, *B.* 24, 3465). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Umbelliferonmethyläther mit 5—6 Thln. alkoholischem Kali auf 150—160° (BARTH, HERZIG, *M.* 10, 165). — Kleine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 180—185°.

Dimethyläthersäuren $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. a. *α*-Säure. *D.* Man lässt 5 g Umbelliferonmethyläther mit einer Lösung von 4 g KOH in 50 ccm Holzgeist und 10 g Methyljodid 12—18 Stunden lang kalt stehen. Dann destillirt man den Holzgeist ab, zerreibt das Produkt mit etwas überschüssiger Salzsäure, neutralisirt das Produkt mit $NaHCO_3$ (und Wasser), filtrirt, fällt das Filtrat mit HCl, löst den abfiltrirten Niederschlag in verd. Sodalösung, fällt die Lösung durch HCl, wäscht den Niederschlag mit wenig Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol und dann aus Alkohol um (W. WILL, *B.* 16, 2116; WILL, BECK, *B.* 19, 1778). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wandelt sich, beim Kochen für sich oder mit HCl, in die *β*-Säure um. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, erst den Dimethyläther des *β*-Resorcylaldehyds und dann Methyläther-*β*-Resorcylsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. Wird von Natriumamalgam in Dimethoxylphenylpropionsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$ umgewandelt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallmasse (W., B.) — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. *D.* Man kocht die Säure mit $BaCO_3$ und Wasser, dampft ein und fällt mit Alkohol (W., B.). — Nadeln.

b. *β*-Säure. *B.* Durch Verseifen des Methylesters dieser Säure mit alkoholischem Kali (TIEMANN, WILL, *B.* 15, 2080). Beim Kochen der *α*-Säure für sich oder mit HCl (WILL, *B.* 16, 2116). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Verhält sich gegen $KMnO_4$ und gegen Natriumamalgam wie die *α*-Säure.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2.CH_3$. *D.* Man löst 10 Thle. Umbelliferonmethyläther in der wässerigen Lösung von 4,5 Thln. NaOH, verdampft fast zur Trockne, nimmt den Rückstand in Holzgeist auf und digerirt die Lösung, im Rohr, mit 16 Thln. CH_3J bei 100° (TIEMANN, WILL). — Lange, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Destillirt oberhalb 360°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Umbelliferon-4-Aethyläther $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3.C_3H_2O_2$. *B.* Bei 2—3 stündigem Kochen von 25 g Umbelliferon mit 8,65 g KOH, 30 g C_2H_5J und Aethylalkohol (WILL, BECK, *B.* 19, 1179). — Blättchen. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Aethylalkohol, Benzol und Eisessig. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diäthyläthersäuren $C_{13}H_{16}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. a. *α*-Säure. *B.* Aus 1 Mol. Umbelliferonäthyläther, (1 Mol.) C_2H_5J und (1 Mol.) Natrium, gelöst in absolutem Alkohol bei 100° (WILL, BECK, *B.* 19, 1780). — Kleine, glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 106,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

b. *β*-Säure. *B.* Bei 6 stündigem Erhitzen auf 150° von 2,5 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, mit 10 g Umbelliferonäthyläther und 9 g C_2H_5J (WILL, BECK, *B.* 19, 1780). Die *α*-Säure wandelt sich, bei längerem Kochen, unter theilweiser Zersetzung, in die *β*-Säure um. — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Löst sich in Alkohol schwerer als die *α*-Säure.

Acetumbelliferon $C_{11}H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3.C_3H_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Umbelliferon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (HLASIWETZ, *B.* 5, 551; TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 995). Beim Kochen von Resorcylaldehyd $C_6H_3(OH)(CHO)(OH)$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2216). — Grofse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zeigt eine starke blaue Fluorescenz. Wird von Alkalien, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen, beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien tritt Spaltung in Essigsäure und Umbelliferon ein; mit concentrirter Kalilauge erhält man wenig Umbelliferonsäure, Essigsäure und Harze (POSEN, *B.* 14, 2745).

Bromumbelliferon $C_9H_5BrO_3$. **Methyläther** $C_{10}H_7BrO_3 = CH_3O[4].C_6H_3\langle{}^{O[2]-CO}_{CH[1]:CBr}$. *B.* Man trägt allmählich die Lösung von 5 g Brom in CS_2 in eine Lösung von 5 g Umbelliferonmethyläther in 1 l CS_2 ein, verdunstet den CS_2 und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (WILL, BECK, *B.* 19, 1782). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—154,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt grün. Liefert, mit alkoholischem Kali, Methoxylcumarilsäure $CH_3O.C_7H_5O_3$.

Aethyläther $C_{11}H_9BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_3\langle{}^{O \quad CO}_{CH:CBr}$. Silberglänzende Tafeln. Schmelzpunkt: 115,5° (WILL, BECK). Schwer löslich in Alkohol; die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt intensiv violett.

Dibromumbelliferon $C_9H_4Br_2O_3$. **4-Methyläther** $C_{10}H_6Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Br\langle{}^{O \quad CO}_{CH:CBr}$. *B.* Beim Versetzen der essigsauren Lösung von Umbelliferonmethyläther mit überschüssigem Brom (WILL, BECK, *B.* 19, 1785). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 249—251°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Aethyläther $C_{11}H_8Br_2O_3 = C_2H_5O.C_9H_3Br_2O_2$. Schmelzp.: 216° (W., B.).

Tribromumbelliferon $C_9H_3Br_3O_3 = OH.C_6Br_3.C_3H_2O_2$. *D.* Man versetzt eine heiſse, wässerige Umbelliferonlösung mit Bromwasser (POSEN, *B.* 14, 2747; MÖSSMER, *A.* 119, 261). — Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 194° (P.). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung hat eine grünlichgelbe Fluorescenz. Die alkoholische Lösung zersetzt sich schon in der Kälte.

Trinitroumbelliferon $C_9H_3N_3O_9 = OH.C_6(NO_2)_3.C_3H_2O_2$. *D.* Man trägt allmählich Umbelliferon in ein Gemisch von 22 Thln. rauchender Schwefelsäure und 15 Thln. entrötheter, rauchender Salpetersäure ein, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (POSEN). — Krystallisirt, mit 1 Mol. Benzol, in gelben Nadeln, die an der Luft allmählich Benzol verlieren. Bei 100° entweicht alles Benzol. Schmilzt bei 216°. Löslich in heiſsem Wasser und Alkohol.

Thioumbelliferon-4-Methyläther $C_{10}H_8SO_2 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{O-CS}$. *B.* Aus Umbelliferon-4-Methyläther und P_2S_5 bei 120° (ALDRINGEN, *B.* 24, 3465). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 114°.

3. ***2,5-Phendiolpropenylsäure, 2,5-Dioxyzimmtsäure, m-Oxycumarinsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 10 g Hydrochinon mit 12 g Aepfelsäure und 20 g Vitriolöl auf 150—160° (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1649). Man fällt mit Wasser, löst das gefällte Anhydrid in verdünnter Natronlauge und scheidet es, aus dieser Lösung, durch CO_2 wieder ab. Es wird dann aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt.

Anhydrid (m-Oxycumarin) $C_9H_6O_3$. *B.* Siehe die Säure. Durch Erhitzen des 5-Methyläthers (5-Methoxylcumarin) mit HJ ((spec. Gew. = 1,27) (BIGINELLI, *G.* 24, [2] 501). — Nadeln. Schmelzp.: 248—250°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein bei 147° schmelzendes Acetylderivat.

5-Methoxylcumarin $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{O.CO}$. *B.* Beim Kochen von (2 Thln.) m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ mit (3 Thln.) Natriumacetat und (5 Thln.) Essigsäureanhydrid (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1996). Das Produkt wird mit Wasser behandelt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Natriumdisulfitlösung, dann mit schwacher Sodalösung, verdunstet hierauf den Aether und krystallisirt den Rückstand aus heiſsem Wasser um. Beim Erhitzen von 5-Methyläther-m-Oxycumarincarbonsäure mit Eisenpulver auf 270° (BIGINELLI, *G.* 24 [2] 501). — Tafelförmige Blättchen. Schmelzp.: 103°. Riecht in der Wärme deutlich nach Cumarin. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heiſsem, leicht in Alkohol und Aether.

2-Methoxyl-5-Oxyzimmtsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen eines Diazosalzes der 5-Amino-2-Methoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_3(NH_2).C_2H_2.CO_2H$ mit Wasser (SCHNELL, *B.* 17, 1386). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 179—180°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, gut löslich in heiſsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Dimethylätheroxycumarinsäure (Dimethoxylzimmtsäure) $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus Methoxyloxyzimmtsäure mit Kali und CH_3J (SCHNELL, *B.* 17,

1387). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143°. Die ätherische Lösung fluorescirt grün. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in der Kälte, Gentisinaldehydmethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$.

4. ***Phendiol(3,4)-Propenylsäure, Kaffeesäure, 3,4-Dioxyzimmtsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H + {}^1/_2H_2O$. *V.* In Cicuta virosa (HOFMANN, *B.* 17, 1922). Im Ueberwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus Laricio *Poir.*) (M. BAMBERGER, *M.* 12, 444). — *B.* Kaffeegerbsäure zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Kaffeesäure und einen Zucker $C_6H_{10}O_4$ (HLASIWETZ, *A.* 142, 221). $C_{15}H_{18}O_8 = C_9H_8O_4 + C_6H_{10}O_4$. Beim Kochen von Acetylkaffeesäure mit Kali. — *D.* Man kocht 1 Stunde lang 50 g käuflichen (mit Alkohol bereiteten) Kaffeeextrakt mit 100—120 ccm Wasser und 50 g KOH, verdünnt dann mit 200 ccm Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt dreimal mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Kaffeesäure wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt (HLASIWETZ, *A.* 142, 358). — *D.* Aus dem Harz der Schwarzföhre. Man leitet in die Lösung von 3 Kilo des Harzes in 9 l Alkohol (von 70 %) Wasserdampf ein, bis der Alkohol verjagt ist, filtrirt und schüttelt, nach längerem Stehen, die filtrirte Lösung mit Aether aus (M. BAMBERGER). — Gelbe, monokline Prismen und Blättchen. Krystallisirt aus verd. wässeriger Lösung, mit 1 Mol. H_2O, aus koncentrirter wasserfrei (B.). Schmelzp.: 195° (BAMBERGER). Sehr leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt; auf Zusatz von Soda wird die Lösung blau und dann rothviolett. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber Silberlösung, in der Wärme. Die Lösungen in Alkalien (nicht jene in NH_3) bräunen sich an der Luft. Entwickelt bei der trockenen Destillation Brenzkatechin. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ über. — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Krystalldrusen. — $Sr(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. — $Ba(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Warzen. Erhitzt man die koncentrirte Lösung des Salzes mit Barytlösung, so scheidet sich das Salz $Ba_3(C_9H_5O_4)_2 + 9H_2O$ in gelben Blättchen ab, die in Wasser sehr wenig löslich sind. Sie färben sich an der Luft rasch dunkel — $Pb_3(C_9H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Citronengelber, amorpher Niederschlag. Entsteht beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker.

3-Methyläthersäure (Ferulasäure) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$. *V.* Im Harze von Asa foetida (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 64); im Ueberwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus Laricio *Poir.*) (BAMBERGER, *M.* 12, 452). — *B.* Beim Kochen von Acetylferulasäure mit Kalilauge. — *D.* Man fällt eine alkoholische Lösung von Ferulaharz (Asa foetida) mit alkoholischer Bleizuckerlösung und zerlegt den, mit Alkohol gewaschenen, Niederschlag durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Säure wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. Man behandelt die Methyläther-p-Amino-m-Cumarsäure mit $NaNO_2$ und zersetzt den entstandenen Diazokörper mit Wasser (ULRICH, *J.* 1885, 2093). — Vierseitige Nadeln des rhombischen Systems. Schmelzp.: 168—169° (TIEMANN, *B.* 9, 416). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem, leicht in kaltem Alkohol, weniger leicht in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Aetzkali, Essigsäure und Protokatechusäure. Wird von Natriumamalgam in Hydroferulasäure $C_{10}H_{12}O_4$ übergeführt. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Kochen; Silberlösung wird von der freien Säure, nur nach längerem Kochen, reducirt (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 650). Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben, flockigen Niederschlag und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag.

Salze: HLASIWETZ, BARTH. — $NH_4.C_{10}H_9O_4 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_8O_4$ (bei 110°). Strohgelb; krystallinisch. In Alkohol viel weniger löslich als in Wasser. — Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich (T., N.). — $Ag.C_{10}H_9O_4$. Citronengelber Niederschlag.

4-Methyläthersäure (Isoferulasäure, Hesperetinsäure) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Kaffeesäure mit (2 Mol.) Methyljodid, (2 Mol.) KOH und Holzgeist auf 120° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 654). Aus dem Reaktionsprodukt destillirt man den Holzgeist ab, nimmt den Rückstand in Aether auf und schüttelt die Lösung mit verdünnter Kalilauge, wodurch Isoferulasäuremethylester ausgezogen wird, während Dimethylätherkaffeesäuremethylester in Aether gelöst bleibt. Isoferulasäure entsteht auch bei 3stündigem Kochen von 1 Thl. Hesperetin mit 3 Thln. KOH und 10 Thln. Wasser (HOFFMANN, *B.* 9, 686). $C_{16}H_{14}O_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt durch Salzsäure und kocht den Niederschlag mit $CaCO_3$ und (200 Thln.) Wasser. Die Lösung wird mit HCl gefällt und aus der Säure abermals das Calciumsalz dargestellt (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 955). — Nadeln. Schmelzp.: 228° (T., W.). Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird

von Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Wird von Natriumamalgam in Hydroisoferulasäure $CH_3O.C_9H_9O_3$ übergeführt. — Die Alkalisalze sind farblos (jene der Ferulasäure sind gelb). — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (TIEMANN, WILL). — Das Baryumsalz bildet schwer lösliche, kompakte Würfel. — Ag.Ā. Niederschlag (T., W.)

Methylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_{10}H_9O_4.CH_3$. *D.* Aus Isoferulasäure, Holzgeist und HCl (TIEMANN, WILL). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dimethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Kaffeesäure, Ferulasäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 652) oder Isoferulasäure (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 959) mit Aetzkali, Methyljodid und Holzgeist. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180—181°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Dimethylätherhydrokaffeesäure übergeführt und von $KMnO_4$ zu Dimethylätherprotokatechusäure oxydirt. — Das Ammoniaksalz giebt mit Bleizucker einen, in Essigsäure schwer löslichen, Niederschlag. — Das unlösliche Silbersalz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_9H_5O_2.CH_3$. *D.* Aus (4 Thln.) Isoferulasäure, (2,6 Thln.) KOH und (8 Thln.) CH_3J (TIEMANN, WILL). — Große, zugespitzte Prismen. Schmelzp.: 64°.

Methylenäthersäure, Piperonylakrylsäure $C_{10}H_8O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_3O_2$. *B.* Bei 6stündigem, gelindem Sieden von 5 Thln. Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit 3 Thln. Natriumacetat und 6 Thln. Essigsäureanhydrid (LORENZ, *B.* 13, 757). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol von 20%). Schmelzp.: 232° (L.); 238° (PERKIN, *Soc.*, 59, 153). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich, bei gelindem Erwärmen, in Vitriolöl mit ziegelrother Farbe. Wird von Natriumamalgam in Methylenätherhydrokaffeesäure übergeführt. — Das Calciumsalz ist ein krystallinisch-körniger Niederschlag. — Das schwer lösliche Zinksalz krystallisirt, aus heißem Wasser, in langen Nadeln. — $Ag.C_{10}H_7O_4$. Käsiger Niederschlag, schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

Tribrompiperonylakrylsäure $C_{10}H_5Br_3O_2$. 1. *α*-Säure $CBr_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH:CBr.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben der *β*-Säure, bei 10 Min. langem Kochen von Tribrompiperopropionsäure $CBr_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit (6 Mol.) alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 59, 161). Man trennt die beiden Säuren durch Umkrystallisiren aus Eisessig. — Schmelzp.: 210—211°. Schwer löslich in kochendem Benzol. In Eisessig weniger löslich als die *β*-Säure.

2. *β*-Säure $CBr_2.O_2.C_6H_3.CBr:CH.CO_2H$. Siehe die *α*-Säure (PERKIN). — Schmelzpunkt.: 188°.

6-Nitropiperonylakrylsäure $C_{10}H_7NO_6 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(NO_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Piperonylakrylsäure in 5 Thln., im Kältegemisch befindliche, Piperonylakrylsäure (spec. Gew. = 1,46) (PERKIN, *Soc.* 59, 153). Aus o-Nitropiperonal mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (PERKIN). — Glänzende, gelbe Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 240°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — Na.Ā. (bei 100°). Krystallpulver. — Ag.Ā. (bei 100°). Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_9NO_6 = C_{10}H_6NO_6.CH_3$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (PERKIN).

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_6 = C_{10}H_6NO_6.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 113—114° (PERKIN).

6-Aminopiperonylakrylsäure $C_{10}H_9NO_4 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(NH_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. 6-Nitropiperonylakrylsäure mit 9 Thln. Eisenvitriol und überschüssigem NH_3 (PERKIN, *Soc.* 59, 158). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 205—207° unter Zersetzung. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

Methylenätherdioxyphenyl-*α*-Cyanakrylsäure $C_{11}H_7NO_4 = CH_2:O_2.C_6H_3.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen von (0,04 g) Natrium, gelöst in absol. Alkohol, in eine Lösung von (25 g) Piperonal und (2 g) Cyanessigester in 10 g absol. Alkohol (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 18). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. — Ag.Ā.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 106° (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 18).

Bromderivat $C_{13}H_{10}BrNO_4 = CH_2:O.C_6H_3.CBr:C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Methylenätherdioxyphenyl-*α*-Cyanakrylsäureester und (2 Mol.) Brom in eisessigsaurer Lösung (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 19). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°.

Acetylkaffeesäure $C_2H_3O_2.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$. a. **4-Acetferulasäure** $C_{12}H_{12}O_5 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei 5—6stündigem Kochen von 5 Thln. Acetvanillin (oder Vanillin) mit 5 Thln. Natriumacetat und 15 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 647). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 196 bis 197°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in Ferulasäure und Essigsäure. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, Acetvanillin und Acetvanillinsäure.

b. **3-Acetisoferulasäure.** *D.* Durch Kochen von Isoferulasäure mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 963). — Blättchen. Schmelzp.: 169°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Acetisovanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(OC_2H_3O).CO_2H$ oxydirt.

Diacetkaffeesäure $C_{13}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_6.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Kaffeesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; beim Kochen von Protokatechualdehyd $C_6H_3(OH)_2.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 656). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und Kaffeesäure.

5. ***Phenol(2)-Propenylol(1²)-Säure*** $OH.C_6H_4.CH:C(OH).CO_2H$. **Kresolcumarin** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH:C.O.C_6H_4.CH_3\end{matrix}\right.$. a. o-Derivat. *B.* Bei 6-stündigem Erhitzen auf 150—160° von o-kresolglykolsaurem Natrium mit Salicylaldehyd und überschüssigem Essigsäureanhydrid (CURATOLO, PERSIO, *G.* 24 [1] 45). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge entsteht Cumarsäure.

b. m-Derivat. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (CURATOLO, PERSIO).

c. p-Derivat. Schmelzp.: 113—114° (C., P.).

6. ***Phenol(4)-Propenylol(1²)-Säure, p-Phenoxyl-α-Oxyakrylsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C(OH).CO_2H$. **p-Methoxyl-α-Phenoxylzimmtsäure** $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(OC_6H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben p-Methoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, bei 6stündigem Kochen von 100 g trockenem, phenylätherglykolsaurem Natrium $C_6H_5O.CH_2.CO_2.Na$ mit 80 g Anisaldehyd und 300 g Essigsäureanhydrid (VALENTINI, *G.* 14, 147). Man kocht das erhaltene Produkt ½ Stunde lang mit Wasser und behandelt dann den gebildeten Niederschlag mit Soda, bis zu neutraler Reaktion. Die Sodalösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit HCl gefällt. Das Gemenge der freien Säuren kocht man mit einem Gemisch aus 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol, wobei nur die Methoxylzimmtsäure gelöst wird. Die ungelöste Methoxylphenoxylzimmtsäure wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Rektanguläre Tafeln. Schmelzp.: 200°.

Methylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(O.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *D.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (VALENTINI, *G.* 14, 149) — Glänzende, rektanguläre Blättchen (aus 40 procentigem Alkohol). Schmelzp.: 100°.

7. ***Phenpropylolon(1¹)-Säure, Benzoylglykolsäure*** $C_6H_5.CO.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen einer Lösung von Nitrosobenzoylessigester $C_6H_5.CO.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ in Natronlauge (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2133). — Kleine, dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 125° (PERKIN, *Soc.* 47, 245). Sehr leicht löslich in warmem Wasser. — $Ag.C_9H_7O_4$. Niederschlag.

8. ***Phenol(2)-Propylonsäure(1²)*** $OH.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$. **2-Methoxylbenzoylessigsäure** $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe den Aethylester (TAHARA, *B.* 25, 1307). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 68°, unter Abspaltung von CO_2. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man trägt (6,4 g) Natrium in ein Gemisch aus (50 g) Methyläthersalicylsäureäthylester, (24,5 g) Essigäther und etwas absol. Alkohol und erwärmt 8 Stunden lang (TAHARA, *B.* 25, 1306). — Oel. Siedet, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht o-Oxyacetophenonmethyläther. Phenylhydrazin erzeugt o-Methoxylphenylphenylpyrazolon $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

9. ***Phenol(4)-Propylonsäure(1²)*** $OH.C_6H_4.CH_2.CO.CO_2H$. **Bromderivat** $C_{10}H_9BrO_4 + H_2O = CH_3O.C_6H_3Br.CH_2.CO.CO_2H + H_2O$ (?). *B.* Entsteht, neben 3-Bromanissäure, beim Kochen des Ketons $CH_3O.C_6H_3Br.C_3H_4BrO$ mit Chamäleonlösung (HELL, GÄRTTNER, *J. pr.* [2] 56, 433). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 78°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln und Blättchen.

10. ***Aethylolonphenmethylsäure, Oxyacetophenoncarbonsäure*** $OH.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. Die Phenyläthersäure $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ entsteht beim Kochen von Oxymethylenphtalylphenyläther $C_6H_4(CO)_2.CH(OC_6H_5)$ (s. Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$) mit Kalilauge (GABRIEL, *B.* 14, 923). — Nadeln. Schmelzp.: 110—110,5°. Die geschmolzene Säure erstarrt sehr langsam. — $Ag.C_{15}H_{11}O_4$. Flockiger Niederschlag.

11. ***Oxyhydrocumarilsäure*** $OH.C_6H_3.\overset{O}{CH_2.CH}.CO_2H$ (O:OH = 2:4). Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3.\overset{O}{CH_2.CH}.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Methoxylcumarilsäure $CH_3O.C_6H_3.\overset{O}{CH:C}.CO_2H$ mit Natriumamalgam (WILL, BECK, *B.* 19, 1783). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser u. s. w.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3.\overset{O}{CH_2.CH}.CO_2H$. *B.* Analog der Methyläthersäure (WILL, BECK). — Nadeln. Schmelzp.: 119°.

12. ***Säure*** $C_9H_6Br_2O_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. α-Oxybromkarmin $C_{10}H_6Br_2O_5$ in Kalilauge mit (1 Thl.) $KMnO_4$ (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3185). Man fällt die alkalische Lösung durch HCl. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 243 bis 244°.

Methylester $C_{10}H_8Br_2O_4 = C_9H_5Br_2O_4.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (WILL, LEYMANN). — Krystalle. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

Methyläthersäuremethylester $C_{11}H_{10}Br_2O_4 = CH_3O.C_9H_4Br_2O_3.CH_3$. *B.* Aus dem Methylester $C_9H_5Br_2O_4.CH_3$ mit Kali, Holzgeist und CH_3J (WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3187). — Glänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 161°.

13. Die ***Cumarilsäure*** (s. d.) ist als das Anhydrid einer Säure $C_9H_8O_4$ zu betrachten.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***2,4-Phendiol-1¹-Methopropenylsäure, β-Methylumbellsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid (**β-Methylumbelliferon**) $C_{10}H_8O_3$ entsteht beim Erhitzen von Resorcin mit Acetessigester und $ZnCl_2$ auf 150° (W. SCHMID, *J. pr.* [2] 25, 82; MICHAEL, *Am.* 5, 434) und beim Eingiefsen eines äquivalenten Gemisches von Resorcin und Acetessigester in die 4—5 fache Menge Vitriolöl, unter Abkühlung (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2122), $C_6H_4(OH)_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_8O_3 + C_2H_5(OH) + H_2O$. Nach mehrstündigem Stehen tropft man die Lösung auf Eis, löst den gebildeten Niederschlag in kalter, verdünnter Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird in wenig Alkohol gelöst, aus der Lösung, durch Aether, eine Beimengung gefällt und der Körper noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Das Anhydrid wurde zuerst erhalten bei einstündigem Erhitzen von 60 g (bei 150° getrockneter) Citronensäure mit 60 g Resorcin und 150 g Vitriolöl auf 180° (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 24, 125; vgl. FRAUDE, *B.* 14, 2558). Die Reaktion verläuft augenscheinlich ebenso, wie bei der Bildung von Kondensationsprodukten aus Resorcin, Aepfelsäure und H_2SO_4. Es entsteht aus der Citronensäure zunächst Acetessigsäure, welche sich dann mit dem Resorcin verbindet (PECHMANN, *B.* 17, 931). $CO_2H.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H = H.CO_2H + CO(CH_2.CO_2H)_2 = H.CO_2H + CO_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2H$. Entsteht auch beim Auflösen von Resorcin in einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 454). Man säuert die Lösung, nach einigen Tagen, mit HCl an. β-Methylumbelliferoncarbonsäure $C_{11}H_8O_5$ zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und β-Methylumbelliferon (MICHAEL, *J. pr.* [2] 37, 470; PECHMANN, *A.* 261, 169). — Schmelzp.: 185°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Krystallisirt, aus Wasser, mit 1 Mol. H_2O (P.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Wenig löslich in kohlensauren Alkalien, leicht in NH_3 und Natronlauge. Scheidet sich, beim Kochen der ammoniakalischen Lösung, unverändert aus. Die Lösungen in Vitriolöl und verdünnten Alkalien fluoresciren blau. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird von Chamäleonlösung total zu CO_2 verbrannt (MICHAEL). Liefert, mit Brom, Brommethylumbelliferonbromid $C_{10}H_9Br_3O_3$. Reducirt, beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam zu Hydromethylumbelliferon reducirt (s. S. 1780). Zersetzt sich, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, unter Abspaltung von Resorcin (vgl. WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 66), zerfällt aber, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Resacetophenon $(OH)_2$.

$C_6H_3.CO.CH_3$. Die Konstitution der Säure ergiebt sich aus dem Verhalten der Dimethyläthersäure.

4-Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Bei 4 bis 5stündigem Kochen von 1 Thl. Methylumbelliferonmethyläther mit 4 Thln. Kalilauge (von 50%) (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2125). Man versetzt die Lösung vorsichtig mit HCl, nimmt den Niederschlag in kalter Sodalösung auf, behandelt die Lösung erst mit CO_2 (um Beimengungen zu entfernen) und fällt dann mit HCl. Der Niederschlag wird zweimal aus Holzgeist umkrystallisirt. — Vierseitige Tafeln (aus Holzgeist). Schmilzt bei 140° unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Geht, beim Lösen in Vitriolöl, Kochen mit verdünnten Säuren oder mit NH_3, in das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_3$ über. Zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Allylresorcinmethyläther $OH.C_9H_8.OCH_3$.

Anhydrid (Methylumbelliferonmethyläther) $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{O\quad\quad CO}_{C(CH_3):\dot{C}H}$. *D.* Man erhitzt Methylumbelliferon mit einer Lösung von (1 Atom) Natrium in Holzgeist und CH_3J (P., D.; MICHAEL). Beim Eintragen von β-Methylumbelliferon in eine ätherische Lösung von Diazomethan (PECHMANN, *B.* 28, 859). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leichter in heifsem Eisessig. Löst sich unzersetzt, mit intensiver, blauer Fluorescenz in Vitriolöl.

Dimethyläthersäure $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Durch Methyliren der Methyläthersäure (P., D.). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145° (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2133). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, bei der Oxydation, β-Resorcyldimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. — Ag.Ā. Körniges Pulver (P., C.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_{12}H_{13}O_4.CH_3$. *B.* Aus Methyläther-β-Methylumbellsäure mit 2 Mol. Natriumäthylat und Methyljodid bei 90° (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2132). — Flüssig. Siedep.: 310—320°.

Methylumbelliferonacetat $C_{12}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3\langle{}^{O\quad\quad CO}_{C(CH_3):\dot{C}H}$. *D.* Aus Methylumbelliferon und Essigsäureanhydrid (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2124). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether.

Methylumbelliferonbenzoat $C_{17}H_{12}O_4 = C_7H_5O.C_{10}H_7O_3$. *D.* Aus Methylumbelliferon und Benzoylchlorid (P., D.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160°. Sehr schwer löslich in Aether.

Hydromethylumbelliferon $C_{20}H_{18}O_6$ (oder $C_{10}H_{10}O_3$?). *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von β-Methylumbelliferon mit Natriumamalgam (MICHAEL, *Am.* 5, 436). — Schmale Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 257—259°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem, verdünntem Alkohol. Löst sich in verdünnten Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Die alkalische Lösung fluorescirt nicht.

Dimethyläther $C_{22}H_{22}O_6 = C_{20}H_{16}O_6(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von β-Methylumbelliferonmethyläther mit Natriumamalgam (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2135). Man verdunstet den Alkohol, fällt den Rückstand mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Prismen. Schmelzp.: 243—244°. Destillirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in heifsem Eisessig. Unlöslich in verdünnter Natronlauge; löst sich beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge.

Acetylderivat $C_{10}H_9O_3(C_2H_3O)$ oder $C_{20}H_{16}O_6(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Behandeln von Hydromethylumbelliferon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (MICHAEL, *Am.* 5, 436). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Eisessig.

Nitro-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_7NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)\langle{}^{O\quad\quad CO}_{C(CH_3):\dot{C}H}$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) rauchender Salpetersäure in ein gut gekühltes Gemisch aus (1 Thl.) β-Methylumbelliferon und (3 Thln.) Eisessig (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2136). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Dinitro-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_6N_2O_7 = OH.C_6H(NO_2)_2\langle{}^{O\quad\quad CO}_{C(CH_3):\dot{C}H}$. *B.* Wie bei der Mononitroverbindung, nur nimmt man überschüssige Salpetersäure und erwärmt

schliefslich einige Zeit (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2137). — Goldgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Amino-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle{}^{O \quad\quad\quad CO}_{C(CH_3):CH}$. *B.* Durch Behandeln von Nitro-β-Methylumbelliferon mit Sn + HCl (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2137). Man fällt die entzinnte Lösung mit Soda, löst den Niederschlag in wenig verdünnter HCl und fällt, durch überschüssige Schwefelsäure, das Sulfat. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. — $(C_{10}H_9NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosoamino-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_8N_2O_4 = C_{10}H_8NO_3(NO)$. *B.* Beim Versetzen von schwefelsaurem Amino-β-Methylumbelliferon mit Natriumnitritlösung und Kochen des Gemisches (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2138). — Gelbrothe Nadeln. Zersetzt sich bei 140°. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe.

2. ***3,4-Phendiol-1²-Methopropenylsäure, α-Homokaffeesäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2H$. **Methylenäthersäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_5O_2$. *B.* Beim Kochen von Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (LORENZ, *B.* 13, 759). — Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 192 bis 194°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Das Zinksalz wird durch Fällung erhalten; es löst sich in heifsem Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlöslicher, flockiger Niederschlag. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. Niederschlag. Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

3-Methyläthersäure (Homoferulasäure) $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von Propiohomoferulasäure mit verdünnter Natronlauge (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2063). Zur Reinigung wird die Säure in das Baryumsalz übergeführt. — Grofse, flache, zugespitzte Tafeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 167—168°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Isoeugenol $C_9H_9O.O.CH_3$. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln.

Dimethyläthersäure (Methylätherhomoferulasäure, Dimethylätherhomokaffeesäure) $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2H$. *D.* Durch Verseifen des Methylesters dieser Säure mit Kali (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2071). — Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 140—141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, unzersetzt löslich in siedendem Wasser.

Methylester $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2.CH_3$. *D.* Man erhitzt 3 Thle. Homoferulasäure mit 1,62 Thln. KHO, 4,11 Thln. Methyljodid und Holzgeist auf 100° (TIEMANN, KRAAZ). — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 65—66°.

Propiohomoferulasäure $C_{14}H_{16}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_3H_5O_2).CH:C(CH_3).CO_2H$. *D.* Man kocht 5 Stunden lang 1 Thl. Vanillin mit 1 Thl. geschmolzenem Natriumpropionat und 3 Thln. Propionsäureanhydrid (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2060). Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. ***Methylphendiol(3,5)-Propenylsäure(2), Homoumbelliferonsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CH:CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) Aepfelsäure mit (1 Mol.) Orcin und der doppelten Gewichtsmenge Vitriolöl (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1649).

Anhydrid (Homoumbelliferon) $C_{10}H_8O_3$. Gelbliche Tafeln (aus Aceton). Schmelzpunkt: 248°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol; löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Die Lösung in Alkalien fluorescirt blau. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Orcylaldehyd $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CHO$ und Essigsäure.

Homoacetoxycumarin $C_{12}H_{10}O_4 = CH_3.C_6H_2(C_2H_3O_2)\langle{}^{CH:CH}_{O \quad\; CO}$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Orcylaldehyd $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HELKENBERG, *B* 12, 1002). Aus Homoumbelliferon und Essigsäureanhydrid (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1650). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zeigt, auf Zusatz von Kali, eine blaue Fluorescenz.

4. ***3-Allylphendiol(5,6)-Methylsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$. **5-Methyläthersäure, Eugetinsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)(C_3H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Eugenol $C_6H_3(OH)(OCH_3).C_3H_5$ mit Natrium und CO_2 (SCHEUCH, *A.* 125, 17). — Lange, dünne Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 124°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Eugenol. Löst sich in Ammoniumcarbonat (Trennung der Eugetinsäure von Eugenol).

Methyläthereugetinsäure $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Bromeugenolmethyläther $(OCH_3)_2.C_6H_2Br.C_3H_5$ mit Chlorameisenester und Natriumamalgam (WASSERMANN, *B.* 10, 237; *J.* 1879, 520). — Die freie Säure bildet breite, gelbe, bei 180° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, einen in Nadeln krystallisirenden, bei 162—163° schmelzenden Körper.

5. ***Phenbutylol(1³)-on(1²)-Säure, Phenylketooxybuttersäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CO.CH(OH).CO_2H$ oder $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Man lässt Phenylbrom-α-Oxycrotonsäure mit der 20fachen Menge Wasser, dem 10% krystall. Soda zugesetzt sind, 12 Stunden lang stehen (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2561). — Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung, schon in der Kälte.

Oxim $C_{10}H_{11}NO_4 = C_{10}H_{10}O_3{:}N.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 125° (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2563). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

6. ***Phenbutylol(1³)-on(1¹)-Säure, Phenyl-γ-Keto-α-Oxybuttersäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Man kocht 2 g Chloralacetophenon mit einer Lösung von 3 g KOH in 300 g Wasser, bis fast völlige Lösung eingetreten ist (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 557). $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CCl_3 + 2HO = C_{10}H_{10}O_4 + 3HCl$. — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125—126°. Unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Natron entstehen Acetophenon und Oxalsäure. Beim Stehen mit kaltem Vitriolöl wird Benzoylakrylsäure $C_{10}H_8O_3$ gebildet. — $Ag.C_{10}H_9O_4$. Niederschlag.

7. 1¹-***Aethylolphen-2-Aethylonsäure*** $CH_3.CH(OH).C_6H_4.CO.CO_2H$. **o-Chlornitrooxyäthylbenzoylcarbonsäure, 1²,1²-Chlornitroäthylolphen-2-Aethylonsäure** $CHCl(NO_2).CH(OH).C_6H_4.CO.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{10}H_6ClNO_5 = C_6H_4\langle {CO.CO.O \atop CH.CHCl(NO_2)} \rangle$ (Ringschluss O–CH). *B.* Fällt aus beim Sättigen einer kalt gehaltenen Sodalösung (von 10%) mit o-Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure (ZINCKE, *A.* 268, 282). $C_{10}H_7Cl_2NO_5 = C_{10}H_6ClNO_5 + HCl$. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Aether. Chromsäure erzeugt das Anhydrid $C_9H_6Cl(NO_2)O_2$. Chlorkalk erzeugt das Säureanhydrid $C_9H_5Cl_2(NO_2)O_2$. HNO_3 oxydirt zu Phtalsäure.

Methylester $C_{11}H_{10}ClNO_6 = C_{10}H_7ClNO_6.CH_3$. *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist + H_2SO_4 (ZINCKE, *A.* 268, 285). — Glasglänzende Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 125—131°.

Methyläthersäure $C_{11}H_{10}ClNO_6 = CHCl(NO_2).CH(OCH_3).C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_{12}H_{12}ClNO_6$ [s. 3-Nitronaphtochinon(1,2)] in Natronlauge (ZINCKE, NEUMANN, *A.* 278, 202). Man fällt die Lösung durch HCl. — Krystalle (aus Aether + Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 189°. Leicht löslich in Aether, weniger in Benzol und Ligroïn. Liefert mit Acetylchlorid ein Derivat $C_{13}H_{12}ClNO_7$. Chlorkalklösung erzeugt Dichlornitromethoxyäthylbenzoësäure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ (s. S. 1579). Mit CrO_3 + Eisessig entsteht Chlornitromethoxyäthylbenzoësäure $C_{10}H_{10}ClNO_5$.

Methylester $C_{12}H_{12}ClNO_6 = C_{11}H_9ClNO_6.CH_3$. Grofse Tafeln und Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp: 100° (Z., N.). Leicht löslich in Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}ClNO_7 = C_{11}H_9ClNO_6.C_2H_3O$. *B.* Aus der Säure $C_{11}H_{10}ClNO_6$ und Acetylchlorid bei 120° (ZINCKE, NEUMANN, *A.* 278, 204). — Glasglänzende, kurze Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Aether. Wird durch Natronlauge verseift.

Methylester $C_{14}H_{14}ClNO_7 = C_{13}H_{11}ClNO_7.CH_3$. *B.* Aus dem Methylester $C_{11}H_9ClNO_6.CH_3$ und Acetylchlorid bei 120° (Z., N.). — Glänzende, kleine Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 115°.

o-Dichlormethoxyäthylbenzoylcarbonsäure, 1²,1²,1²-Dichlornitroäthylolphenmethyläther-2-Aethylonsäure $C_{11}H_9Cl_2NO_6 = CCl_2(NO_2).CH(OCH_3).C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.*

Der Methylester entsteht, neben dem Körper $C_{10}H_9Cl_2NO_5$, bei mehrstündigem Stehen von 3-Nitronaphtochinon(1,2)-Methylat $C_{12}H_{13}NO_6$ (erhalten aus 3-Nitronaphtochinon(1,2) und Methylalkohol) mit überschüssiger Chlorkalklösung (enthaltend etwa 5% HClO) (ZINCKE, NEUMANN, *A.* 278, 191). Man säuert mit HCl an und wäscht den gebildeten Niederschlag mit Soda. Er wird dann in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Soda versetzt und hierauf mit HCl angesäuert. — Große Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, durch Oxydation, in Dichlornitromethoxybenzoësäure über. Acetylchlorid erzeugt das Anhydrid $C_9H_5Cl_2NO_4$ einer Säure $C_9H_7Cl_2NO_5$. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{11}Cl_2NO_6 = C_{11}H_8Cl_2NO_6.CH_3$. Glasglänzende Prismen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

8. ***1,2,4-Trimethylchinonmethylsäure(5), Pseudocumolchinoncarbonsäure*** $(CH_3)_3.C_6O_2.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer salzsauren Lösung von Diaminodurolsäure $(CH_3)_3.C_6(NH_2)_2.CO_2H$ mit Eisenchlorid, in der Kälte (NEF, *A.* 237, 11). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Tief goldgelbe Nadeln (aus Aether). Zersetzt sich bei 130° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in kaltem Wasser. Leicht zersetzbar in der Wärme. Beim Erwärmen mit konc. HNO_3 entsteht Nitropseudocumolchinon. Wird von Reduktionsmitteln in Dioxydurylsäure $C_{10}H_{12}O_4$ übergeführt, welche durch Eisenchlorid wieder zu Pseudocumolchinoncarbonsäure oxydirt wird. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. — Ag.Ā. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (NEF). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 51°. Sublimirt leicht in gelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Ligroïn.

9. ***Indandiol(5,7)-Methylsäure(5)*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\CH(OH\end{matrix}\right\rangle CH_2$. 6,6,7-Trichlorindandiol(5,7)-Methylsäure(5) $C_{10}H_7Cl_3O_4$. **Anhydrid** $C_{10}H_5Cl_3O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\ .\ CO\\ \quad >CCl_2\\CCl\text{———}O\end{matrix}\right.$.
B. Das Anhydrid entsteht, wenn man die Lösung von 1 Thl. Dichloroxyindencarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ in 10 Thln. Eisessig mit Chlor sättigt, die Lösung an der Luft verdunstet, den Rückstand mit Wasser wäscht und mit Ligroïn auskocht (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 358). Das Ligroïn lässt einen bei 167° schmelzenden Körper $C_{10}H_4Cl_9O_3$ (?) ungelöst. — Glänzende, dicke Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Wasser oder Acetylchlorid, in Dichlorketoinden $C_9H_4Cl_2O$ über. Beim Stehen mit Sodalösung entsteht Dichlordiketohydrindencarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***3,4-Phendiol-1²-Pentenylsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Hydropiperinsäure** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6.CO_2H$. a. α-Säure. *B.* Beim Behandeln von Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ mit Natriumamalgam, in der Wärme (FOSTER, *A.* 124, 117). — *D.* Man lässt bei der Reduktion die Temperatur nicht zu hoch steigen, weil sonst zu viel eines braunen, amorphen Nebenproduktes entsteht. Auch muss von Zeit zu Zeit das freie Natron durch HCl neutralisirt werden, um die Bildung von β-Säure zu vermeiden (BURI, *A.* 216, 174). Man fällt die vorher mit HCl neutralisirte und filtrirte Lösung mit HCl, löst den abgepressten Niederschlag in möglichst wenig $CHCl_3$ und fällt, mit dem gleichen Volumen Ligroïn, Beimengungen aus. Man lässt die filtrirte Lösung an der Luft verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um (WEINSTEIN, *A.* 227, 32). — Lange, dünne Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 75—76° (LORENZ, *B.* 14, 788); 78° (BURI, *A.* 216, 172). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, sehr leicht in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Natronlauge, in die β-Säure um. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; mit $KMnO_4$ entstehen Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 56). Piperonylsäure, Oxalsäure und Dioxypiperhydronsäure $CH_2.O_2.C_{11}H_{12}O_4$ (REGEL, *B.* 20, 415). Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wird von Acetylchlorid bei 100° nicht verändert (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 140). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure und Essigsäure. Wird von Natriumamalgam nicht verändert.

Salze: FOSTER; — Reaktionen: LORENZ. — $NH_4.C_{12}H_{11}O_4$. Kleine Blättchen. — $K.C_{12}H_{11}O_4 + C_{12}H_{12}O_4$. Wird durch Kochen einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit K_2CO_3 in halbkugeligen Aggregaten erhalten. Wird von Wasser sofort zersetzt, unter

Abscheidung freier Säure. — $Ca(C_{12}H_{11}O_4) + 2H_2O$ (?). Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 100°. Zersetzt sich zum Theil beim Lösen in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich, unter theilweiser Zersetzung, in heifsem Wasser.

Der **Aethylester** ist flüssig, schwerer als Wasser und darin unlöslich.

b. β-Säure $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH_2.CH:CH_2.CH.CO_2H$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade von 1 Thl. α-Säure mit 10 Thln. Natronlauge (1 Thl. NaOH, 9 Thle. H_2O) (Buri, *A.* 216, 175). Man fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol von 90% um (Weinstein, *A.* 227, 42). — Kurze, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. In Lösungsmitteln schwerer löslich als die α-Säure. Liefert mit Brom, in der Kälte, sofort Bromhydropiperinsäure. Wird von Natriumamalgam allmählich in Piperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. Wird von $KMnO_4$ zu αβ-Dioxypiperhydronsäure $CH_2.O_2.C_{11}H_{12}O_4$ und Methylätherhydrokaffeesäure $CH_2.O_2.C_9H_8O_2$ oxydirt. — Das **Ammoniaksalz** krystallisirt in sehr dünnen Nadeln. Es ist beträchtlich löslicher als das Salz der α-Säure. — Das **Calciumsalz** bildet in Wasser sehr schwer lösliche, sehr feine Nadeln.

Bromhydropiperinsäure $C_{12}H_{11}BrO_4 = CH_2.O.C_6H_2Br.C_4H_6.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von β-Hydropiperinsäure und Brom in CS_2 (Buri). — Gestreifte Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170—171° Unlöslich in CS_2. Wird von Natriumamalgam in Piperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Brompiperonal, Brompiperonylsäure, Oxalsäure und Brompiperopropionsäure $C_{11}H_9BrO_4$. — $Ca.\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol von 50%) (W.).

2. ***1¹-Butenyl-3,4-Phendiolmethyläure(1²)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. **Methylenätherdioxyphenylangelikasäure** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 5 Thln. Piperonal mit 8 Thln. Buttersäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat (Lorenz, *B.* 14, 786). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—160°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Methylenätherdioxyphenylvaleriansäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. — $Ag.C_{12}H_{11}O_4$. Käsiger Niederschlag; zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

3. ***2,4-Phendioldimethopropenylsäure, β-Dimethylumbellsäure*** $(OH_2).C_6H_3.C(CH_3):C(CH_3).CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt.

Anhydrid (αβ-**Dimethylumbelliferon**) $C_{11}H_{10}O_3 = OH.C_6H_3\langle{}^{O\qquad\quad CO}_{C(CH_3):C(CH_3)}$. *B.* Aus Resorcin, Methylacetessigester und H_2SO_4, wie bei β-Methylumbelliferon (Pechmann, Duisberg, *B.* 16, 2127). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 256°. Die Lösung in verdünnten Alkalien und in H_2SO_4 fluorescirt deutlich blau.

4. ***Aethylphendiol(4,5)-Propenylsäure(2)*** $(OH)_2.C_6H_2(C_2H_5).CH:CH.CO_2H$.

Methylacetaminohydrastylenessigsäure $C_{15}H_{17}NO_5 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH:CH.CO_2H}_{CH_2.CH_2.N(CH_3).C_2H_3O}$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 10 g Hydrastinin mit 100 g Essigsäureanhydrid (Freund, *A.* 271, 389). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 219°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether. — $Ba(C_{15}H_{16}NO_5)_2$ (bei 120°).

Methylester $C_{16}H_{19}NO_5 = C_{15}H_{16}NO_5.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 147° (Fr.).

Bromderivat $C_{15}H_{16}BrNO_5$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung der Säure $C_{15}H_{17}NO_5$ mit Brom (Freund, *A.* 271, 389). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180—181°.

5. ***Methylphendiol(3,5)-2¹-Methopropenylsäure, Dimethylumbelliferonsäure*** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht durch Behandeln eines Gemisches von Acetessigsäureäthylester und Orcin mit Vitriolöl (Pechmann, Cohen, *B.* 17, 2188; vgl. Wittenberg, *J. pr.* [2] 26, 69).

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 248—250°. Sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in verdünnten Alkalien. Die Lösungen fluoresciren nicht. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_4 = C_{11}H_9O_3(C_2H_3O)$. Nädelchen (aus Alkohol) (Wittenberg, *J. pr.* [2] 26, 71). Schmelzp.: 195° (Pechmann, Cohen, *B.* 17, 2189). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol.

5. Säuren $C_{15}H_{20}O_4$.

```
              CH3
              Ċ    CH2
            /   C   \      CH3
         CO/         \CH.ĊH.CO2H
          |     |     |
        CH2\         /CH.OH
            \   C   /
              C    CH2
              ĊH3
```

1. ***Santoninsäure*** . *B.* Beim Erhitzen von Santonin mit Kali- oder Natronlauge (Hesse, *B.* 6, 1280). Man übersättigt die alkalische Lösung mit HCl und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Trimetrische Krystalle (Tafeln) (Strüver, *J.* 1878, 822). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, viel leichter in $CHCl_3$. Zerfällt bei 120° in Wasser und Santonin; dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure. Linksdrehend (Hesse, *A.* 176, 126); in Alkohol von 97% ist bei bei 22,5° $\alpha_j = -25,82°$ und in Alkohol von 80% ist $\alpha_j = -26,46°$. Färbt sich nicht am Lichte. Reagirt stark sauer.

Salze: Heldt, *A.* 63, 10. — $Na.C_{15}H_{19}O_4 + 3^1/_2 H_2O$. *D.* Man digerirt 1 Thl. Sanvonin mit 0,55 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,33) und 4 Thln. Wasser, bis Auflösung erfolgt, und verdampft zur Krystallisation. — Grofse, rhombische Krystalle (Strüver). Löslich in 3 Thln. kalten Wassers und in 4 Thln. Alkohol (von 90%) (Lepage, *J.* 1876, 618). In wässeriger Lösung und bei 22,5° ist $\alpha_j = -(18,70 + 0,33.p)$ (wo p = Gramme des Salzes in 100 ccm Lösung bedeutet) (Hesse). Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 2,64) ist $[\alpha]_D = -42,1°$; in Alkohol (von 50%) (c = 1,32): $= -74,1°$; für die Lösung in Salzsäure (von 9,5%) (c = 0,66) ist $[\alpha]_D = -87,9°$ und in Salzsäure von 38% (c = 1,32) $= -138,5°$ (Andreocci, *G.* 25 [1] 468). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Seideglänzende Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol (Busch, *J. pr.* [2] 35, 334). Wird durch CO_2 nicht zerlegt. Beim Kochen mit Wasser erfolgt allmählich Spaltung in Santonin und Kalk. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Pulver. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird durch Fällen von Santonin mit Bleizucker erhalten.

```
              CH3
              Ċ     CH2   CH3
            /   \C/     \CH.ĊH\
         CO|              |    CO
        CH2\   //C\     /CH . O/
              C     CH2
              ĊH3
```

Anhydride $C_{15}H_{18}O_3$. a. ***Santonin*** . *V.* Ist der wirksame Bestandtheil der Wurmsamen (Semen Cinae, die unentfalteten Blüthenkörbchen on Artemisia Cina *Berg* — Turkestan) (Kahler, Alms, *Berz. Jahresb.* 11, 290; Trommsdorff, *A.* 11, 190; Heldt, *A.* 63, 10). — *D.* 10 Thle. zerquetschter (aleppischer) Cinablüthen werden mit 80 Thln. Wasser und 0,6 Thln. Aetzkalk gekocht, die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt. Die wässerigen Auszüge verdampft man bis auf 10—12 Thle., versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure, wäscht den nach 4—5 Tagen gesammelten Niederschlag mit 1 Thle. heifsem Wasser, vertheilt ihn in 0,05 Thln. wässerigen Ammoniaks und krystallisirt ihn aus 3 Thln. starken Alkohols um (Calloud, *J.* 1849, 487). Die Krystalle werden bei Lichtabschluss getrocknet. Darstellung im Grofsen; Busch, *J. pr.* [2] 35, 324. Man versetzt 4 Thle. Wurmsamen mit dickem Kalkbrei (0,8 Thle. CaO enthaltend), verdünnt mit Wasser und rührt um. Nach einiger Zeit wird, bei 65—70°, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und bei 70° mit HCl neutralisirt. — Farblose, trimetrische Tafeln oder Prismen (Sacchi, *J.* 1873, 846; Waage, *J.* 1873, 846; Strüver, *J.* 1876, 617; 1878, 830). — Krystallform der Santoninderivate: Strüver, *J.* 1878, 821. Drehungsvermögen der Santoninderivate: Nasini, *G.* 13, 135. Die Krystalle färben sich am Lichte rasch gelb. Spec. Gew. des Santonins = 1,1866 (Carnelutti, Nasini). Schmelzp.: 169—170° (Schmidt, *Z.* 1865, 320). Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]j = -173,81°$ (Hesse, *A.* 176, 125); für die Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = -171,37°$ (Carnelutti, Nasini). Die Koncentration der Lösung hat äufserst wenig Einfluss auf das Drehungsvermögen (Nasini, *G.* 13, 139). Löslich in 5000 Thln. Wasser von 17,5°; in 250 Thln. Wasser von 100°; in 43 Thln. Weingeist bei 22,5°; in 2,7 Thln. Weingeist bei 80°; in 75 Thln. Aether von 17,5°; in 42 Thln. Aether von 40° (Trommsdorff). Leicht löslich

in $CHCl_3$. Bei der Destillation entstehen Blättchen $(C_{12}H_{13}O)_2$ (aus Alkohol), die bei 97—98° schmelzen und sich in Alkalien lösen. Santonin wird von Kaliumpermanganatlösung nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Bernsteinsäure (HELDT), CO_2, HCN und Essigsäure (WAGNER, *B.* 20, 1663). Chlor wirkt substituirend. PCl_5 erzeugt einen Körper $C_{15}H_{16}Cl_3O_2$ (KLEIN, *B.* 25, 3318; 26, 982), der bei 171—172°, unter Zersetzung, schmilzt. Brom, in eine eisessigsaure Lösung von Santonin eingetragen, scheidet rothe Nadeln eines Additionsproduktes $C_{15}H_{16}O_3.Br_2$ (?) ab (CANNIZZARO, SESTINI, *B.* 6, 1201). Geht, beim Stehen mit rauch. HCl, in Desmotroposantonin über. Beim Erwärmen mit Alkalien geht Santonin in Santoninsäure über; bei längerem Kochen mit koncentirtem Barytwasser entsteht die isomere Santonsäure. Bleibt eine alkoholische Lösung von Santonin einige Monate lang der Sonne ausgesetzt, so bildet sich der α-Aethylester $C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$, neben wenig des isomeren β-Aethylesters und etwas Photosantonsäure $C_{15}H_{22}O_5$. In einer essigsauren Lösung von Santonin bilden sich, an der Sonne, Photosantonsäure, Isophotosantonsäure, Acetyl- und Diacetylisophotosantonsäure. Santonin wird durch Zinkstaub (und Essigsäure) zu Santonon, resp. Isosantonon $C_{30}H_{34}O_4$ reducirt. Beim Erhitzen von Santonin mit Zinkpulver entsteht Santonol $C_{15}H_{18}O$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, α-Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$, Propylen und Dimethylnaphtol $C_{12}H_{11}(OH)$ (?) (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 415). Wird von $SnCl_2 + HCl$, in der Kälte, glatt zu d-santoniger Säure $C_{15}H_{20}O_3$ reducirt. Beim Kochen mit salzsaurem Zinnchlorür (und etwas CuCl) entsteht Oktohydrodimethyläthylnaphtalin $C_{14}H_{24}$. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Santonin zu santoniger Säure reducirt. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Ameisensäure, Propionsäure und Essigsäure (?) (BANFI, CHIOZZA, *A.* 91, 112). Acetylchlorid wirkt nicht auf Santonin ein. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Santoninoxim $C_{15}H_{19}NO_3$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit alkoholischer Kalilösung, roth (charakteristisch). Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° geht Santonin in Isosantonin über. — Beim Eingeben von Santonin einem Hunde erscheint im Harne Santogenin $C_{30}H_{36}O_9$ (JAFFÉ, *J. Th.* 1890, 72). Dieser Körper ist krystallinisch, schmilzt bei 250°; $[\alpha]_D = -115°$. Er löst sich schwer in Alkohol und $CHCl_3$, fast gar nicht in Aether. Alkalien wandeln ihn in Santogeninsäure um.

Santoninoxim $C_{15}H_{19}NO_3 + H_2O$. *B.* Aus Santonin und Hydroxylamin (CANNIZZARO, *B.* 18, 2746). — *D.* Man kocht 6—7 Stunden lang 5 Thle. Santonin mit 4 Thln. $NH_3O.HCl$, 3—4 Thln. $CaCO_3$ (gefällter) und 50 Thln. Alkohol (von 90 %), filtrirt und fällt das Filtrat durch das 4—5fache Vol. heifsen Wassers (GUCCI, *B.* 19, 369). — Nadeln. Schmelzp.: 216—217° (G.); 207—209° (KLEIN, *B.* 26, 412). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien. Linksdrehend; für die Lösung von 2,3364 g in 100 ccm Eisessig ist $[\alpha]_D = -80,83a$. Löst sich unzersetzt in kochendem, alkoholischem Kali. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in NH_3O und Santonin. Beim Behandeln mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 entsteht Santoninamin und dann Hyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$.

Benzyläther $C_{22}H_{25}NO_3 = C_{15}H_{18}(:N.O.CH_2.C_6H_5)O_2$. Grofse Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 151—152° (KLEIN).

Acetylderivat $C_{17}H_{21}NO_4 = C_{15}H_{18}NO_3.C_2H_3O$. Nadeln. Bräunt sich bei 100° und entwickelt bei 201—203° Gase (GUCCI, *G.* 19, 375). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165 bis 170° (KLEIN, *B.* 26, 412). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol u. s. w.

Santoninamin $C_{15}H_{21}NO_2$ =

```
                  CH3
                  C    CH2
                 /  C    \
      NH2.CH  /    |      \ CH2
             |     |       |
      CH2     \    |      / CH.CH.CH3
               \   C     /     /
                C.CH3  CH.O.CO
```

. *B.* Man trägt allmählich 50—60 g Zinkstaub in ein auf 30—40° gehaltenes Gemisch von 10 g Santoninoxim, 400 ccm Alkohol (von 90 %) und 20 ccm Vitriolöl ein (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [1] 3). Die filtrirte Lösung wird, durch Destillation im Vakuum, vom Alkohol befreit. Beim Erkalten des Rückstandes kryktallisirt Santoninaminsulfat aus, das man mit Alkohol und dann mit Aether wäscht und hierauf durch Soda zerlegt. — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Sehr unbeständig; zerfällt, schon beim Kochen mit Wasser, glatt in NH_3 und Hyposantonin. Ebenso wirken Säuren. — Das Hydrochlorid bildet monokline (BUCCA, *G.* 22 [1] 7) Prismen.. Es schmilzt bei 199°. Für die Lösung von 2,31 g in 100 ccm Wasser ist bei 11,5° $[\alpha]_D = -136,83°$. — $(C_{15}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $C_{15}H_{21}NO_2.H_2SO_4 + H_2O$.

Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Für die Lösung von 1,561 g in 100 ccm H_2O ist bei 10,5° $[\alpha]_D = -103,67°$.

Phenylhydrazinderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{15}H_{18}O_2.N_2H.C_6H_5$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen einer Lösung von 10 g Santonin in 100 ccm Essigsäure (vom spec. Gew. = 1,06) mit 10 g Phenylhydrazin (Christaldi, *G.* 19, 383). Man filtrirt, nach dem Erkalten, ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. — Glänzende, strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 220—221° unter Zersetzung. Unlöslich in kalten Lösungsmitteln, löst sich in heifsem Alkohol und Benzol. Für die Lösung von 0,996 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_\alpha = + 152,42°$. Leicht und unzersetzt löslich in konc. Mineralsäuren. Zerfällt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Anilin, NH_3, einen Körper $C_{15}H_{24}O_3$ und Hyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$. Hyposantonin entsteht auch beim Behandeln des Phenylhydrazinderivates mit Zn und H_2SO_4. — $(C_{21}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag.

m-Nitrophenylsantoninmethan $C_{22}H_{21}NO_5 = C_{15}H_{16}O_3:CH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Man schmilzt 3 g m-Nitrobenzaldehyd mit 9,84 g Santonin zusammen und fügt einige Tropfen Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 10H_2O$) hinzu (Bertoni, *G.* 21 [2] 337). — Orangegelbe Flocken. Schmilzt bei 138° unter Bräunung.

Chlorsantonin $C_{15}H_{17}ClO_3$. *D.* Durch Versetzen von Santonin mit Chlorwasser (Sestini, *B.* 5, 202). — Krystalle. Färbt sich am Lichte langsamer gelb als das Santonin.

Dichlorsantonin $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$. *D.* Man leitet Chlor durch, in Wasser vertheiltes, Santonin (Sestini); man trägt $KClO_3$ in eine Lösung von Santonin in Alkohol und Salzsäure (Heldt). — Kleine, warzenförmig gruppirte Blättchen. Unlöslich in Wasser. Löslich in 35,3 Thln. kochendem Alkohol (von 90 %) und in 75,9 Thln. Alkohol bei 15° (S.). Färbt sich mit alkoholischem Kali fuchsroth und im direkten Sonnenlichte langsam gelb.

Trichlorsantonin $C_{15}H_{15}Cl_3O_3$. *D.* Wie Dichlorsantonin (Sestini). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol weniger als Dichlorsantonin. Färbt sich nicht an der Sonne.

Bromsantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$. *B.* Beim Kochen von Santonindibromidacetat (s. u.) mit Alkohol und Anilin (Klein, *B.* 25, 3318). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Spaltet bei 149—151° HBr ab.

Santonindibromidacetat $C_{15}H_{18}O_3.Br_2.C_2H_4O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Santonin mit Brom und Eisessig (Klein, *B.* 25, 3317). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 60°. Beim Kochen mit Alkohol und Anilin entsteht Bromsantonin. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Santonin.

b. ***α-Metasantonin*** $C_{15}H_{18}O_3$. Entsteht, neben der β-Modifikation, bei längerem Kochen von Santonsäure mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Cannizzaro, Amato, *B.* 7, 1105; Cannizzaro, Carnelutti, *J.* 1878, 828). In gröfserer Menge entstehen beide Modifikationen durch zehnstündiges Kochen von Parasantonid oder Parasantonsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (Cannizzaro, Carnelutti, *J.* 1880, 894). Eine kleine Menge eines gleichzeitig gebildeten Oeles wird durch Wasserdampf abgetrieben, dann die Flüssigkeit auf $^1/_3$ des Volumens verdampft, mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird langsam verdunstet und die grofsen Krystalle des β-Metasantonins durch Auslesen von den Blättchen des α-Metasantonins getrennt. — Lange Nadeln und Prismen (aus Aether); trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 160,5°; Siedep.: 238—240°. Spec. Gew. = 1,1975. $[\alpha]_D = +118,76°$ (C., N.). Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Krystallisirt unverändert aus Kalilösung. Verändert sich nicht am Lichte.

Brom-α-Metasantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Metasantonin in $CHCl_3$ mit Brom (Cannizzaro, Carnelutti). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 212°.

Dibrom-α-Metasantonin $C_{15}H_{16}Br_2O_3$. *D.* Durch Behandeln von α-Metasantonin mit überschüssigem Brom (Cannizzaro, Carnelutti, *J.* 1880, 895). — Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 184°. Etwas löslich in kochendem Wasser, reichlicher in $CHCl_3$ und Aether.

c. ***β-Metasantonin*** $C_{15}H_{18}O_3$. *B.* Siehe α-Metasantonin. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 136°; spec. Gew. = 1,1649 (Carnelutti, Nasini, *B.* 13, 2210). $[\alpha]_D = +118,76°$ (vgl. Nasini, *G.* 13, 155). Verhält sich gegen Acetylchlorid und PCl_5 wie die α-Modifikation.

Brom-β-Metasantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 114° (CANNIZZARO, CARNELUTTI).

Dibrom-β-Metasantonin $C_{15}H_{16}Br_2O_3$. *D.* Aus β-Metasantonin und Brom (C., C., *J.* 1880, 895). — Federbartförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 186°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, wenig in Aether.

d. ***Santonid.*** *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Santonsäure mit Eisessig, Abdestilliren der Essigsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 180°. Erhitzt man hierbei auf 260°, so entsteht Parasantonid. Das Produkt wird mit Aether und Soda behandelt, wobei nur Santonid — resp. Parasantonid — in den Aether übergeht (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 826). Entsteht nur in kleiner Menge. — Trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 127°; (spec. Gew. = 1,1967; $[\alpha]_D$ = +744,61° (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210; NASINI, *G.* 13, 149). Ziemlich löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Alkohol. Wird von Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Geht, beim Kochen mit Kali, in Metasantonsäure über.

e. ***Parasantonid.*** *B.* Siehe Santonid. — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 110°; (spec. Gew. = 1,2015 bei 20°/4°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid, äufserst leicht in $CHCl_3$ (NASINI, *B.* 14, 1513). Das Drehungsvermögen in $CHCl_3$ ist unabhängig von der Konzentration und der Temperatur (bei 0—40°); die Lösungen in Alkohol und Essigsäureanhydrid zeigen ein etwas anderes Drehungsvermögen. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$ = 89,09° (NASINI, *G.* 13, 145). Wird von Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Geht, beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure, in Parasantonsäure über.

f. ***Isosantonin.*** *B.* Man erwärmt 1 Thl. Santonin 3 Stunden lang mit 10 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1880, 894). — Krystalle. Schmelzp.: 137—138°. Wird von Sodalösung in Metasantoninsäure übergeführt.

2. ***Santonsäure*** $C_6H_6\begin{cases}CH(CH_3).CO \qquad\qquad\quad CO_2H \\ CH(CH_3).\dot{C}H.CH(OH).\dot{C}H_2\end{cases}$ (?). *B.* Bei 12stündigem Kochen von Santonin mit heifsgesättigtem Barytwasser (CANNIZZARO, SESTINI, *B.* 6, 1201; vgl. HVOSLEF, *B.* 6, 1471). — Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 161—163° (C., S.), 171° (H.); spec. Gew. = 1,251. Linksdrehend; für eine Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$ = — 70,31° (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210); für c = 27,192 ist $[\alpha]_D$ = —74° (NASINI, *G.* 13, 164). Wenig löslich in kaltem Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Ist bis jetzt nicht wieder in Santonin zurückverwandelt worden. Liefert, beim Behandeln mit HJ, einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ (Siedep.: 235—245°) und ein Jodür $C_{15}H_{25}J$ (CANNIZZARO, AMATO, *B.* 7, 1104). Giebt, bei anhaltendem Kochen mit HJ und Phosphor, α- und β-Metasantonin. Bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 180°, resp. 260°, entstehen Santonid und Parasantonid. Wird von Natriumamalgam zu Hydrosantonsäure reducirt. Wandelt sich, bei der Destillation im luftverdünnten Raume, in Metasantonsäure um. Liefert, beim Kochen mit Acetylchlorid, Acetylsantonsäure. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (CANNIZZARO, *B.* 18, 2748). Der Aethylester verbindet sich mit Phenylhydrazin. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und eine Säure $C_{13}H_8O_8$. — Die Salze $Na.C_{15}H_{19}O_4$ und $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ sind auch in Alkohol sehr löslich und krystallisiren schwer. Die Salze der schweren Metalle sind meist nur in Alkohol löslich und scheiden sich, aus diesen Lösungen, in gallertartigen, allmählich krystallinisch erstarrenden Massen ab. — $Ag.C_{15}H_{19}O_4$. Weifser Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Trimetrische Krystalle (STRÜVER, *G.* 8, 332). Schmelzp.: 86—86,5° (CANNIZZARO, *J.* 1876, 618). Spec. Gew. = 1,1667; $[\alpha]_D$ = —52,33° (für die Lösungen in $CHCl_3$) (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Trimetrische Krystalle (STRÜVER, *G.* 8, 332). Schmelzp.: 88—89° (SESTINI, *J.* 1876, 619). Spec. Gew. = 1,1481; $[\alpha]_D$ = —45,35° (für die Lösung in $CHCl_3$) (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Phenylhydrazon $C_{23}H_{30}N_2O_3 = C_6H_5.N_2H.C_{14}H_{19}O.CO_2.C_2H_5$. Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116° (FRANCESCONI, *G.* 22 [2] 195).

Normalpropylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$. Dicker Syrup (CARNELLUTTI, NASINI). Spec. Gew. = 1,125 bei 20°/4°. Siedet bei 220° bei 3 mm. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei t = 20° und c = 7,207 ist $[\alpha]_D$ = — 40° (NASINI, *G.* 13, 165).

Isobutylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_2.CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 67°; spec. Gew. = 1,1181. $[\alpha]_D$ = —41,63° (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Allylester $C_{18}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_5$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 45—55°; spec. Gew. = 1,1434. $[\alpha]_D = -39,53°$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Benzylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 84,3° (PANEBIANCO, *B.* 11, 2032).

Acetylsantonsäure $C_{17}H_{22}O_5 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen von Santonsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (SESTINI, *J.* 1875, 608). — Grofse, prismatische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139—140°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in Essigsäure und Santonsäure. Zerfällt bei 180—200° in Essigsäure und Santonin.

Acetat $C_{19}H_{26}O_7 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4.C_2H_4O_2$ (?). Entsteht neben Acetylsantonsäure und wird von dieser durch Aether getrennt, in welchem Acetylsantonsäure viel schwerer löslich ist (SESTINI). — Kleine Warzen. Schmelzp.: 126—128°. Reagirt sauer. Wird von Wasser in Essigsäure und Acetylsantonsäure zerlegt.

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3.Cl$. *D.* Durch Behandeln von Santonsäure mit PCl_3 oder mit Acetylchlorid (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1877, 810; 1878, 822). — Trimetrische Krystalle (STRÜVER, *G.* 8, 320). Schmelzp.: 170—171°; spec. Gew. = 1,1644. $[\alpha]_D = +13,14°$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210). Giebt mit Wasser Santonsäure und mit Alkohol Santonsäureäthylester.

Chlorid $C_{45}H_{54}Cl_3PO_{10} = (C_{15}H_{18}O_3Cl)_3.PO$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Santonsäure in $CHCl_3$ mit PCl_5 (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1880, 895). — Wird aus der Lösung in $CHCl_3$, durch Aether, in feinen, seideartigen Nadeln gefällt. Schmelzp.: 198°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in HCl, H_3PO_4 und Santonsäure.

Bromid $C_{15}H_{19}O_3.Br$. Trikline (STRÜVER, *G.* 8, 323) Krystalle. Schmelzp.: 145,5° (C., V. *J.* 1878, 823). Spec. Gew. = 1,4646. $[\alpha]_D = -100,53°$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Jodid $C_{15}H_{19}O_3.J$. Schmelzp.: 136° (C., V.). Spec. Gew. = 1,3282. $[\alpha]_D = -99,21°$.

Santonsäureoxim $C_{15}H_{21}NO_4$. *B.* Bei 6—7stündigem Erwärmen auf 70—75° von 16 g Santonsäure mit 8 g $NH_3O.HCl$, 8 g $CaCO_3$ und 400 ccm Alkohol (von 90 %) (FRANCESCONI, *G.* 22 [1] 186). — Schmelzp.: 186—187°. Mäfsig löslich in Alkohol und Aether. Für die Lösung von 547 g in 25 ccm absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = -64,9°$. Wird von Säuren leicht in NH_3O und Santonsäure gespalten.

Aethylester $C_{17}H_{25}NO_4 = C_{15}H_{20}NO_4.C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126 bis 127° (FRANCESCONI). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Für 2,553 g gelöst in 50 ccm absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = -36,5°$. Wird von Natriumamalgam (+ Essigsäure) in den Santonaminsäureester $C_{17}H_{27}NO_3$ übergeführt.

Santonaminsäureäthylester $C_{17}H_{27}NO_3 = NH_2.\overset{\diagup CH_2}{CH}.\dot{C}_{12}H_{17}O.CO_2.C_2H_5$. *B.* In ein erhitztes Gemisch aus 15 g des Oxims des Santonsäureäthylesters, 1 l Alkohol, 2 l Wasser und 100 ccm Essigsäure (von 60 %), trägt man je 400 g Natriumamalgam (mit 5 % Na), und 100 ccm Essigsäure ein, bis 5 Kilo des Amalgams verbraucht sind (FRANCESCONI, *G.* 22 [1] 191). Man verdunstet die filtrirte Lösung im Vakuum, behandelt den Rückstand mit Wasser, übersättigt die abfiltrirte wässerige Lösung mit festem Na_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung giebt an sehr verd. HCl den Santonaminsäureester ab. — Hexagonale Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 140—141°. Sehr schwer löslich in Wasser, mäfsig in Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Für 0,528 g, gelöst in 25 ccm absol. Alkohol, ist $[\alpha]_D = +131,34°$. HNO_2 erzeugt Hyposantonsäureester.

3. ***Metasantonsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Hydrosantonsäure mit Silberoxyd (CANNIZZARO, *J.* 1873, 620). Bei der Destillation von Santonsäure im luftverdünnten Raume; beim Kochen von Santonid mit Kalilauge (CANNIZZARO, VALENTE). Beim Behandeln von Isosantonin mit Sodalösung (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1880, 894). — Trimetrische (STRÜVER, *G.* 8, 336) Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 161—167°. Linksdrehend. Die Alkalisalze krystallisiren nicht und sind, auch in Alkohol, sehr löslich. — $Ag.C_{15}H_{19}O_4$. Niederschlag; in Wasser mäfsig löslich.

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. *D.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (C., V.). — Monokline (STRÜVER) Tafeln. Schmelzp.: 101,5—102,5°.

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3.Cl$. *D.* Durch Behandeln der Säure mit PCl_5 oder mit Acetylchlorid (C., V.). — Trimetrische (STRÜVER, *G.* 8, 325) Krystalle. Schmelzp.: 139°. Mäfsig löslich in Aether.

4. ***Parasantonsäure.*** *B.* Entsteht aus Parasantonid durch Kochen mit Natronlauge oder durch Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure (CANNIZZARO, VALENTE, *J.*

1878, 825). — Große, trimetrische (STRÜVER, *G.* 8, 340) Krystalle (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,2684. $[\alpha]_D = -98{,}51^0$ (für die Lösung in $CHCl_3$) (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210). Mäßig löslich in Wasser und Aether. Geht, beim Behandeln mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder PCl_5, wieder in Parasantonid, über. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, α- und β-Metasantonin. Starke Säure; die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Natriumsalz scheidet sich aus der wässerigen Lösung, auf Zusatz von Natronhydrat, in glänzenden Blättchen ab. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 130°). Sehr feine Nadeln (aus Wasser).

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Trimetrische (STRÜVER, *G.* 8, 343) Prismen. Schmelzp.: 183—184° (C., V.). Spec. Gew. = 1,1777. $[\alpha]_D = -15{,}21^0$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Trimetrische (STRÜVER) Krystalle. Schmelzpunkt: 172° (C., V.); spec. Gew. = 1, 153. $[\alpha]_D = -99{,}98^0$ (NASINI, *G.* 13, 157). Etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Aether.

Normalpropylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 113° (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2209); spec. Gew. = 1,1448. $[\alpha]_D = -91{,}27^0$ (NASINI, *G.* 13, 159).

Allylester $C_{18}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 149°. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist, bei t = 20°, c = 8,699, $[\alpha]_D = -92^0$ (NASINI, *G.* 13, 161).

5. ***Desmotroposantoninsäure, Dimethyloxytetrahydrooxynaphtylpropionsäure***

CH₃.C — CH₂ / CH — C — CH.OH / HO.C — C — CH.CH(CH₃).CO₂H / CH₃.C — CH₂

$CH_3.C$ CH_2; CH C $CH.OH$; $HO.C$ C $CH.CH(CH_3).CO_2H$; $CH_3.C$ CH_2

. *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Lösen des Anhydrids (s. u.) in Aetzbaryt (ANDREOCCI, *G.* 23 [2] 476). — Die freie Säure geht, besonders rasch in Gegenwart von HCl, in das Anhydrid über. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 150°). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid, Desmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$ = [Formel: Naphthalinring mit CH_3, CH_2 (oben), OH, CH_3, CH_2 (unten), $CH.O$ und $CH.CH(CH_3)$ zum $>CO$ geschlossen]. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 150 g Santonin mit 1 l rauch. HCl (ANDREOCCI, *G.* 23 [2] 469). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 260°. Für die Lösung in absol. Alkohol ist α = +110,3°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether und Benzol, unlöslich in HCl und in Soda, löslich in Alkalien. Ist in Alkohol, Aether, kochendem Wasser und Essigsäure viel weniger löslich als Santonin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Dimethyloxytetrahydronaphtylpropionsäure $C_{15}H_{20}O_4$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Methyläther $C_{16}H_{20}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.OCH_3$. *B.* Aus Desmotroposantonin, Natriummethylat und CH_3J, in der Kälte (ANDREOCCI, *G.* 25 [1] 472). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 152—153°. Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 1,72; t = 27°) ist $[\alpha]_D = 91{,}9^0$.

Aethyläther $C_{17}H_{22}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.OC_2H_5$. Glänzende, lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 168° (A.). Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 1,05; t = 26°) ist $[\alpha]_D = 114{,}2^0$.

Benzyläther $C_{22}H_{24}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.OCH_2.C_6H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 182° (A., *G.* 25 [1] 475). Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 0,2°) ist $[\alpha]_D = 102{,}6^0$.

Acetat $C_{17}H_{20}O_4 = C_2H_3O.C_{15}H_{17}O_3$. Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 156° (ANDREOCCI). Für die Lösung von 1,322 g zu 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = 92{,}51^0$.

6. ***Iso-Desmotroposantoninsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 5 g Desmotroposantonin mit 5 g KHO und 5 g H_2O auf 210—220° (ANDREOCCI, *G.* 23 [2] 484). — Nädelchen (aus kaltem Aether). Geht bei 100°, sogar in wässeriger Lösung, in das Anhydrid über. — $Ba.A_2$ (bei 150°). Krusten, sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydrid (Iso-Desmotroposantonin) $C_{15}H_{18}O_3$. *B.* Man erhitzt kurze Zeit 5 g Desmotroposantonin mit 5 g KOH und 5 g H_2O auf 210—220° (ANDREOCCI, *G.* 23 [2] 484;

25 [1] 477). Man zerlegt die Schmelze durch verd. H_2SO_4 und kocht. — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt nicht unzersetzt bei 187—188°. Für die Lösung von 1,32 g zu 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = -127° 55'$. Wird von Zinkstaub (und Essigsäure) zu isodesmotroposantoniger Säure $C_{15}H_{20}O_3$ reducirt. Verhält sich ganz wie Desmotroposantonin, nur sind die Derivate löslicher und schmelzen niedriger als die entsprechenden Derivate des Desmotroposantonins.

Methyläther $C_{16}H_{20}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.OCH_3$. *B.* Aus Isodesmotroposantonin mit Natriummethylat und CH_3J (ANDREOCCI, *G.* 25 [1] 480). Man entfernt den gleichzeitig gebildeten Desmotroposantonin-Methyläther durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol (von 75%). Erst scheidet sich das Iso-Derivat aus. — Warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 111—112°. Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 3,8; t = 27°) ist $[\alpha]_D = 118,2°$.

Aethyläther $C_{17}H_{22}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.OC_2H_5$. Monokline (BRUGNATELLI, *G.* 25 [1] 482) Prismen und Tafeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 82° (A.) Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 5,13; t = 27°) ist $[\alpha]_D = 129,3°$.

Benzyläther $C_{22}H_{24}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.OCH_2.C_6H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 82° (A.). Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 2,09; t = 21°) ist $[\alpha]_D = 136,5°$.

Acetylderivat $C_{17}H_{20}O_4 = C_{15}H_{17}O_3.C_2H_3O$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 154° (ANDREOCCI). Für die Lösung von 1,356 g zu 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = 122° 36'$.

6. α-Hyocholsäure $C_{25}H_{40}O_4$ s. Bd. I, S. 736.

7. Chenocholsäure $C_{27}H_{44}O_4$ s. Bd. I, S. 736.

B. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Diese Säuren nehmen in der aromatischen Reihe genau dieselbe Stellung ein, wie die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in der Fettreihe. Alle Derivate der letzteren Säuren: Chloride, Anhydride, Amide, Imide, Amidsäuren und Nitrile kommen auch bei den Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ vor.

1. Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$, welche beide Carboxylgruppen im Kerne enthalten, können in einer ähnlichen Weise, wie die einbasischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} dargestellt werden, nämlich:

a. Durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit mindestens zwei Seitenketten:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + O_6 = C_6H_4(CO_2H)_2 + 2H_2O.$$

Diese Reaktion gelingt gut, nur wenn die Seitenketten sich in der p- oder auch in der m-Stellung sich befinden.

b. Durch Einführung von zwei Carboxylgruppen in einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. Man vollbringt dies durch Behandeln eines Substitutionsproduktes, etwa $C_nH_{2n}_Br_2$, mit CO_2 und Natrium:

$$C_6H_4Br_2 + 2CO_2 + 4Na = C_6H_4(CO_2Na)_2 + 2NaBr$$

oder durch Glühen eines Disulfonsäuresalzes mit Cyankalium, wobei ein Säurenitril resultirt:

$$C_6H_4(SO_3K)_2 + 2KCN = C_6H_4(CN)_2 + 2K_2SO_3.$$

c. Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ können auch durch Anlagerung von CO_2 an die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ gebildet werden, und zwar nach denselben Methoden, nach welchen die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ selbst aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} entstehen, also durch Glühen des Sulfonsäuresalzes einer Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ mit KCN oder mit Natriumformiat:

$$SO_3K.C_6H_4.CO_2K + CHO_2.Na = CO_2Na.C_6H_4.CO_2K + KHSO_3$$
$$SO_3K.C_6H_4.CO_2K + CNK = CN.C_6H_4.CO_2K + K_2SO_3.$$

Ferner entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ durch Oxydation der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit zwei Seitenketten:

$$CH_3.C_6H_4.CO_2H + O_3 = C_6H_4(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Symmetrische Alkylderivate der Isophtalsäure entstehen, neben Oxalsäure, beim Kochen eines Gemisches aus Brenztraubensäure, irgend einem Aldehyd und Aetzbaryt (DÖBNER, *B.* 23, 2378). $3CH_3.CO.CO_2H + R.CHO = R.C_6H_3(CO_2H)_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O + H_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ sind fest, und sobald sie der m- oder p-Reihe angehören, meist unzersetzt sublimirbar. Eine o-Säure, wie die Phtalsäure C_6H_4 $CO_2H)_2$, zerfällt sehr leicht, schon durch bloſses Erhitzen, in Wasser und Anhydrid.

Beim Glühen mit Kalk zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. Bei vorsichtig geleiteter Operation gelingt es, nur ein Molekül Kohlensäureanhydrid abzuspalten und eine Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ zu bilden.

$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2CO_2 \qquad C_6H_4(CO_2H)_2 = CO_2 + C_6H_5.CO_2H.$$

2. Die Carboxylgruppen in den Säuren $C_nH_{2n}O_{10}O_4$ können theilweise oder ganz sich in den Seitenketten befinden. Säuren der letzteren Art erhält man durch Behandeln des Substitutionsproduktes $C_nH_{2n-8}.(C_nH_{2n}Br)_2$ mit KCN. Es resultirt hierbei natürlich das Nitril der Säure.

$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2KCN = C_6H_4(CH_2.CN)_2 + 2KBr.$$

Auch durch Behandeln von Natriumalonsäureester mit den Haloïdestern aromatischer Alkohole können dergleichen Säuren dargestellt werden.

$$CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl.$$

I. Säuren $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. ***Phtalsäure, Phendimethylsäure(1,2).*** *B.* Bei der Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinchlorid $C_{10}H_8Cl_4$ mit Salpetersäure (Laurent, *A.* 19, 38; Marignac, *A.* 42, 215). Bei der Oxydation von Alizarin (Schunck, *A.* 66, 197) oder Purpurin (Strecker, Wolff, *A.* 75, 125) mit Salpetersäure. Bei der Oxydation von o-Toluylsäure mit $KMnO_4$ (Weith, *B.* 7, 1057), oder mit Salpetersäure (Piccard, *B.* 12, 579). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit gelbem Blutlaugensalz und Vitriolöl oder mit H_2SO_4 und Ameisensäure; beim Erhitzen von Resorcin und $NaHCO_3$; beim Kochen eines Gemenges von Benzylchlorid und C_2Cl_6 mit Salpetersäure (Guyard, *Bl.* 29, 247). Bei der Oxydation von Benzol oder Benzoesäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure, in der Kälte (Carius, *A.* 148, 60). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit (3 Thln.) rauchender Schwefelsäure auf 270° (Weith, Bindschedler, *B.* 7, 1106). Beim Erhitzen von $1^1,1^1,1^1$-Trichlor-o-Toluylsäurenitril $CCl_3.C_6H_4.CN$ mit rauchender Salzsäure, im Rohr (Gabriel, Weise, *B.* 20, 3198). — *D.* Man stellt zunächst Naphtalintetrachlorid dar (E. und P. Depouilly, *Z,* 1865, 507), indem man ein Gemisch von 1 Thl. Naphtalin und 2 Thln. $KClO_3$ in 10 Thle. rohe Salzsäure allmählich einträgt (Haeussermann, *J.* 1877, 763, 1158). (Chloriren mit trockenem Chlorgase ist weniger vortheilhaft, E. Fischer, *B.* 11, 738.) Das Produkt wird erst mit Wasser, dann mit Ligroïn gewaschen und hierauf mit 10 Thln. allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) gekocht (Fischer). Ist alles gelöst, so verdampft man die Salpetersäure und destillirt den Rückstand, wodurch man Phtalsäureanhydrid im Destillate erhält. — Man erhitzt 1 Thl. Naphtalin mit 20 Thln. verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) im Rohr auf 130° (Beilstein, Kurbatow, *A.* 202, 215). — Rhombische Krystalle (Scheibler, *B.* 1, 125; Groth, *J.* 1870, 5). Schmilzt bei 184°, dabei in Wasser und Anhydrid zerfallend (F. Lossen, *A.* 144, 76). Ganze Krystalle schmelzen bei 213°, das Pulver derselben bei 203° (Ador, *A.* 163, 230). Spec. Gew. = 1,585—1,593 (Schröder, *B.* 13, 1071). 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5° 0,77 Thle. Säure (Carius). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,54 Thle. und bei 99° 18 Thle. (Graebe, *A.* 238, 321). Es lösen bei 15° 100 Thle. Aether 0,684 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol 10,08 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90 %) 11,70 Thle. Säure (Bourgoin, *Bl.* 29, 247). Unlöslich in $CHCl_3$ (Trennung von der Benzoësäure) (Zincke, Breuer, *A.* 226, 53). Spec. Wärme = 0,2016 + 0,001 45.t (Hess, P. [2] 35, 425). Lösungswärme der Phtalsäure in H_2O = 4,870 Cal.; Neutralisationswärme (durch NaOH) = 22,066 Cal. (Colson, *A. ch.* [6] 8, 284). Molek.-Verbrennungswärme = 772,9 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* 10, 418); 779,3 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 23, 224). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 376. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Benzol; erhitzt man aber phtalsaures Calcium mit (½ Mol.) Kalkhydrat auf 330—350°, so werden CO_2 und Benzoësäure gebildet. Bei der trockenen Destillation von Calciumphtalat werden dieselben Produkte erhalten wie bei der Destillation von Calciumbenzoat, nämlich hauptsächlich Benzophenon $CO(C_6H_5)_2$ und Benzol, und daneben kleine Mengen der Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{20}$ und $C_{13}H_{10}$ (Miller, *Ж.* 11, 256), sowie Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$. Wird von Chromsäuregemisch vollständig zu CO_2 und Wasser oxydirt (Fittig, Bieber, *A.* 156, 242). Jod wirkt auf phtalsaures Silber bei 120° langsam ein und erzeugt AgJ, $AgJO_3$ und Phtalsäureanhydrid (Birnbaum, Reinherz, *B.* 15, 460). Beim Erhitzen von Phtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor findet erst oberhalb 200° Einwirkung statt, wobei etwas Tetrahydrophtalsäure entsteht (Guye, *Dissertat.* Genf [1884] 39). Mit Natriumamalgam entsteht, in der Kälte, und in alkalischer Lösung $\Delta^{2,6}$ Dihydrophtalsäure, in essigsaurer Lösung trans $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure $C_8H_8O_4$; in der Wärme bilden sich Δ^2- und Δ^4-Tetrahydrophtalsäure und schliefslich Hexahydrophtalsäure. Beim Eintragen von Aethylacetat in ein Gemisch

aus Diäthylphtalat und Natrium entsteht das Natriumsalz des Diketohydrindencarbonsäureesters $C_{10}H_5O_4.C_2H_5$. Aus Phtalsäureester, Propionsäureester und Natrium entstehen das Natriumsalz des Methyldiketohydrindens $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CH.CH_3$ und Kohlensäureester. Aus dem Diäthylester, Natriumäthylat und Aceton entsteht Butyl-2[1],2[3]-dionphen-1-Methylsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. Beim Kochen mit 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester entsteht Dihydronaphtochinondicarbonsäureester, bei Anwendung von 2 Mol. Natriumäthylat entsteht ein Körper $C_{12}H_8O_6$. — $NH_4.C_8H_5O_4$. Prismen und Tafeln (LAURENT; MARIGNAC). — $Na.C_8H_5O_4 + 2H_2O$. Lange, glasglänzende Prismen (WISLICENUS, *A.* 242, 89). — $Na_2.C_8H_4O_4$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt (W.). — $K.C_8H_5O_4$ (bei 140°) (VOLHARD, *A.* 267, 53). — $K_2.C_8H_4O_4$. Perlmutterglänzende Blättchen (WISLICENUS, *A.* 242, 30). Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — $Ca.C_8H_4O_4 + H_2O$. Rhombische Prismen (HERMANN, *A.* 171, 78). Mäfsig leicht löslich in Wasser (WEITH, *B.* 7, 1059). — $Ba(C_8H_5O_4)_2$. Kleine, rhombische Säulchen. Leicht löslich in heifsem Wasser (HERMANN). — Das neutrale Salz $Ba.C_8H_4O_4$ kann durch Eingiefsen einer heifsen, koncentrirten Phtalsäurelösung in überschüssiges, heifses Barytwasser gefällt werden (CARIUS, *A.* 148, 64). Es ist unlöslich in Alkohol und löst sich nur in viel heifsem Wasser. Beim Verdampfen der Lösung scheiden sich Häute von der Zusammensetzung $Ba_5.H_2(C_8H_4O_4)_6$ aus (CARIUS; HERMANN; WEITH). — Giefst man heifse Phtalsäurelösung in die doppelte Menge des zur Neutralisation nöthigen heifsen Barytwassers und filtrirt heifs, so krystallisirt ein Salz $3Ba.C_8H_4O_4 + BaO$ in glänzenden, monoklinen Prismen, das sich leichter in Wasser löst, als das neutrale Salz (CARIUS). — $Pb.C_8H_4O_4$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleizucker als mikrokrytallinischer, unlöslicher Niederschlag erhalten (SCHUNCK; CARIUS). Unlöslich in Essigsäure. — $Cu.C_8H_4O_4 + H_2O$. Blaue, rhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser (HERMANN). — $Ag_2.C_8H_4O_4$. Wird aus heifsen Lösungen als krystallinisches Pulver gefällt. Ziemlich löslich in Wasser. Verpufft bei raschem Erhitzen (MARIGNAC).

Aethylendiaminsalz $C_2H_8N_2.C_8H_6O_4$. Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—227° (ANDERLINI, *G.* 24 [1] 401). Unlöslich in Alkohol und Aether.

Anilinsalz. Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1066).

Phtalsäureester. Wie GRAEBE (*B.* 16, 860) vermuthet, sind die aus Phtalsäure mit Alkoholen und HCl oder Silberphtalat und Alkyljodüren entstehenden Ester $C_6H_4(CO_2.R)_2$ isomer mit jenen, welche bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Alkohole entstehen, und welchen die Formel $C_6H_4<\substack{(OR)_2\\O}>O$ zu Grunde liegt. Für die nach beiden Methoden dargestellten Aethylester konnten keine Unterschiede nachgewiesen werden. Aber die Methylester $C_8H_4O_4(CH_3)_2$, obgleich bei 280° (i. D.) bei 734 mm siedend, zeigten Differenzen im specifischen Gewichte (vgl. Tetrachlorphtalsäureester). Es betrug das spec. Gew. des Phtalsäuredimethylesters dargestellt

aus dem Silbersalz bei 13,5° = 1,2101, bei 16° = 1,2058,
aus Phtalylchlorid „ = 1,2022, „ = 1,1974.

Monomethylester $C_9H_8O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 82,5°; elektr. Leitfähigkeit: WALCKER, *Soc.* 61, 717. Schmelzp.: 85° (HALLER, *B.* 25 [2] 724).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_4O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 282°; Mol.-Verbrennungswärme = 1120,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 347).

Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *D.* Man kocht gleiche Gewichtstheile Phtalsäureanhydrid und absoluten Alkohol 10 Minuten lang, verjagt dann den Alkohol in gelinder Wärme und sättigt den Rückstand, in der Kälte, mit $BaCO_3$. Aus der Lösung scheidet sich zunächst phtalsaures Baryum ab (MICHAEL, *Am.* 1, 413). — Schweres Oel. Mäfsig löslich in Wasser. Elektr. Leitfähigkeit: WALCKER, *Soc.* 61, 714. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Phtalsäureanhydrid. Dieselbe Zerlegung erfolgt theilweise schon bei 100°. Liefert mit PCl_3 oder PCl_5 Diäthylphtalat $C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$, HCl und C_2H_5Cl. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4.(C_2H_5)_2$. *D.* Durch Behandeln von Phtalsäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, BORN, *A.* 142, 344). — Flüssig. Siedep.: 288° (kor. 295°). Siedep.: 172° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,1175 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 49, 241.

Myricylester $C_{38}H_{66}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO_2.C_{30}H_{61}$. Krystalle (GASCARD, *Privatmitth.*).

Dimyricylester $C_{68}H_{126}O_4 = C_8H_4O_4(C_{30}H_{61})_2$. Schmelzp.: 79° (GASCARD). Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4.(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phtalsäurechlorid und Phenol (SCHREDER, *B.* 7, 705; PAWLEWSKI, *B.* 28, 108). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 70° (GERICHTEN, *B.* 13, 419). Destillirt unzersetzt. Giebt, beim Kochen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat, Thiophtalsäureanhydrid C_8H_4O S. 1823.

Bis-Chlorphenylester $C_{20}H_{12}Cl_2O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_4Cl)_2$. a. o-Chlorderivat. Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (MOSSO, *J.* 1887, 1301).

b. p-Chlorderivat. Dünne, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 111° (MOSSO).

Bis-2,4-Dichlorphenylester $C_{20}H_{10}Cl_4O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_3Cl_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 108° (MOSSO).

Bis-Trichlorphenylester $C_{20}H_8Cl_6O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_2Cl_3)_2$. Krystallpulver. Schmelzpunkt: 193—194° (DACCOMO, *B.* 18, 1164). Sehr wenig löslich in Aether und Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

Bis-Dichlorbromphenylester $C_{20}H_8Cl_4Br_2O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_2Cl_2Br)_2$. Kleine, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217° (GARZINO, *G.* 17, 501). Wenig löslich in Alkohol.

p-Kresylester $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_4.(CO_2.C_6H_4.CH_3)_2$. Monokline (KLOOS, *B.* 26, 209) Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 83—84° (R. MEYER, *B.* 26, 209). Aeufserst leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol u. s. w.

1,2,4—5-Pseudocumylester $C_{26}H_{26}O_4 = C_6H_4[CO.O.C_6H_2(CH_3)_3]_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119° (R. MEYER, *B.* 26, 208).

Dibenzylester $C_{22}H_{18}O_4 = C_8H_4O_4(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus phtalsaurem Silber und Benzyljodid oder aus Natriumbenzylalkoholat und Phtalylchlorid (R. MEYER, *B.* 28, 1577). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 42—44°.

Cholesterinester $C_{62}H_{94}O_4 = C_8H_4O_4(C_{27}H_{45})_2$. Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzpunkt: 182,5° (OBERMÜLLER, *H.* 15, 43). Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2.

Phtalylglykolsäureäthylester $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4.(CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloressigsäureester und Natriumphtalat (SENFF, *A.* 208, 273). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Aethylesterchlorid $C_{10}H_9ClO_4 = C_2H_5O.CO.C_6H_4.COCl$. *B.* Beim Erwärmen einer Benzollösung von (3 Mol.) Phtalsäuremonoäthylester mit (1 Mol.) PCl_3 (ZELINSKY, *B.* 20, 1011). — Oel. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich in C_2H_5Cl und Phtalsäureanhydrid.

Phtalylchlorid $C_8H_4O_2.Cl_2 = C_6H_4\left\langle{CCl_2 \atop CO}\right\rangle O$. *B.* Aus Phtalsäure und (2 Mol.) PCl_5 (H. MÜLLER, *J.* 1863, 393). — *D.* Man kocht Phtalsäureanhydrid mit überschüssigem PCl_5 6—8 Stunden lang, am Kühler (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 295; vgl. CLAUS, HOCH, *B.* 19, 1187; GRAEBE, *A.* 238, 329). — Flüssig. Erstarrt bei 0°. Siedep.: 275,4° bei 726 mm; spec. Gew. = 1,4089 bei 20/4°; Brechungsvermögen $\mu\alpha = 1,56327$ (BRÜHL, *A.* 235, 14). Wird von Wasser und selbst heifser Sodalösung nur langsam zersetzt. Liefert, beim Erhitzen mit Silber, Biphtalyl $C_{16}H_8O_4$, Phtaläureanhydrid und etwas Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_4$. Wird von Zink und Salzsäure zu Phtalid $C_8H_6O_2$ reducirt, während mit Essigsäure und Natriumamalgam Phtalylalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ entsteht. PCl_5 erzeugt zwei isomere Chloride $C_8H_4Cl_4O$ (s. o-Oxymethylbenzoësäure $C_8H_8O_3$ S. 1559) (GERICHTEN) und dann o-Chlorbenzoësäure. Verwendet man gröfsere Mengen PCl_5, so erhält man Mono- und Dichlorbenzoësäure, CCl_4 und Chlorderivate des Benzols ($C_6H_3Cl_3$ bis C_6Cl_6) (CLAUS, HOCH, *B.* 19, 1190). Liefert, mit Natriumacetessigester, Phtalylacetessigester $C_{12}H_7O_5.C_2H_5$. Beim Behandeln von Phtalylchlorid mit Ammoniak entsteht zunächst o-Cyanbenzoësäure. Aus Phtalylchlorid und NaHS oder As_2S_3 entsteht Thiophtalsäureanhydrid.

Chlorid $C_{10}H_{12}Cl_4N_2 = C_6H_4[CCl_2.NH(CH_3)]_2$. *B.* Aus phtalsaurem Methylamin und PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 242). — Sehr zersetzlich.

Anhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O$. *B.* Bei der Destillation von Phtalsäure (LAURENT; MARIGNAC). Beim Erwärmen von Phtalsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326). Aus Phtalylchlorid und Bleinitrat (LACHOWICZ, *B.* 17, 1283). — Lange Nadeln, aus rhombischen Prismen bestehend (BODEWIG, *J.* 1881, 798). Schmelzp.: 128°; Siedep.: 276° (F. LOSSEN, A. 144, 76); 284,5° (i. D.) bei 760 mm (GRAEBE, *B.* 17, 1176). Spec. Gew. = 1,527 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Mol.-Verbrennungswärme = 784 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 139; LUGUININ). Löslichkeit in CS_2: ETARD, *Bl.* [3] 9, 86. Liefert, beim Glühen mit CaO, Benzol und Biphenyl (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196,

48). Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub entstehen Biphtalyl $C_{16}H_8O_4$ und phtalsaures Zink. Liefert, mit Zinkstaub und CH_3J, Bimethylphtalid $C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2 \\ CO}>O$. Mit Benzylchlorid und Zinkstaub entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{50}H_{46}$. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig resultiren: Biphtalyl, Hydrobiphtalyl $C_{16}H_{10}O_4$ und das Anhydrid der Hydroxydiphtalsäure $C_{16}H_{14}O_5$. Verbindet sich, in Gegenwart von $AlCl_3$, direkt mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} zu Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 503). Verbindet sich leicht mit Phenolen, unter Wasseraustritt, zu Phtaleïnen, d. h. Säureanhydriden. $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5(OH) = (C_6H_4.OH)_2.C<\substack{C_6H_4.CO \\ O}> + H_2O$. Der Phenolrest lagert sich also nicht, wie sonst meist, an den Kern des Phtalsäureanhydrides, sondern an den Kohlenstoff der einen CO-Gruppe an. Aehnlich verläuft die Reduktion von Phtalylchlorid durch Wasserstoff, wobei kein Phtalaldehyd, sondern ebenfalls ein Anhydrid entsteht. $C_6H_4(COCl)_2 + H_4 = C_6H_4<\substack{CH_2 \\ CO}>O + 2HCl$. Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Brenzkatechin und Vitriolöl entstehen Hystazarin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ und wenig Alizarin. Auch mit Säuren verbindet sich Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt, wenn man es mit den Säuren und etwas Natriumacetat kocht. Aus Esigssäureanhydrid entsteht, auf diese Weise, Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$; mit α-Toluylsäure: Benzylidenphtalid $C_6H_4(CO)_2.CH.C_6H_5$; mit Phenoxylessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$: Oxymethylenphtalylphenyläther $C_6H_4(CO)_2.CH(OC_6H_5)$; mit Malonsäureäthylester: Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$ und Methylenphtalyl $C_9H_6O_2$ (?) (GABRIEL, *B.* 14, 925; 17, 1396); mit Acetessigester: Tribenzoylbenzol und Phtalylaconcarbonsäureester $C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5$ (GABRIEL, *B.* 17, 1389). Bei gelindem Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und Natriumacetat entsteht Aethindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4$. Erhitzt man stärker (auf 250°), so werden Aethindiphtalid, Isoäthindiphtalid, das Anhydrid $C_{11}H_8O_4$ einer Säure $C_{11}H_{10}O_5$ und Phtalyläthyliden $C_{10}H_8O_2$ gebildet. Ebenso entsteht aus Phtalsäureanhydrid, Brenzweinsäure und Natriumacetat zunächst Propindiphtalid $C_{19}H_{12}O_4$ und in höherer Temperatur (bei 290°) Isopropylidenphtalid $C_{11}H_{10}O_4$. Mit Phenylessig-o-Carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ (+ Natriumacetat) entsteht Desoxybenzoïn-o-Dicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_5$. Formamid (und ähnlich Acetamid, Aethylacetamid, Acetanilid, Benzamid, Benzanilid) reagirt nach der Gleichung: $H.CO.NH_2 + C_8H_4O_3 = H.CO_2H + C_6H_4<\substack{CO \\ CO}>NH$ (PIUTTI, *G.* 16, 251). Beim Erhitzen mit Harnstoff wird Phtalursäure (PIUTTI) gebildet, aber mit Thioharnstoff erhält man nur Phtalanil $C_8H_4O_2.N.C_6H_5$ und mit ab-Ditolylharnstoff: Tolylphtalimid $C_8H_4O_2.N.C_7H_7$ (EDELEANU, *Bulet.* 2, 19). Mit (1 Mol.) Hydrazinhydrat entsteht Phtalhydrazid $C_8H_6N_2O_2$. Aminophenole erzeugen Oxyphtalanil. Phtalsäureanhydrid und Pyridine, sowie methylirte Chinoline: siehe Methylpyridin, Methylchinolin.

Benzoëphtalsäureanhydrid $C_{22}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO_2.C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Phtalylchlorid und Silberbenzoat oder aus phtalsaurem Silber und Benzoylchlorid (R. MEYER, *B.* 28, 1577). — Nadeln. Schmelzp.: 123—124°.

Phtalylsuperoxyd $C_8H_4O_4 = C_6H_4<\substack{CO.O \\ CO.O}>$. *B.* Aus Natriumsuperoxydhydrat, gelöst in Natriumacetatlösung (von 10 %), und Phtalylchlorid (PECHMANN, VANINO, *B.* 27, 1511). — Krystallpulver. Schmilzt bei 133,5° unter Zersetzung; verpufft gegen 136°. Unlöslich.

Phtalamidsäure $C_8H_7NO_3 = NH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in heifsem Alkohol mit Ammoniak (LAURENT, *J.* 1847/48, 589). Beim Kochen von Phtalimid mit Barytwasser (KUHARA, *Am.* 3, 29). Um die freie Säure darzustellen, lässt man Phtalimid 1—2 Stunden lang mit Kalilauge von 25 % stehen, übersättigt dann schwach mit HCl und saugt die bald sich ausscheidenden Krystalle ab (ASCHAN, *B.* 19, 1402). — Prismen. Schmelzp.: 148—149°. Zerfällt schon bei 155° glatt in Phtalimid und Wasser. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 379. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, wenig in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht, durch kochendes Wasser, schnell in saures phtalsaures Ammoniak über. — $NH_4.C_8H_6NO_3$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Ammoniak. — $K.\bar{A}$. Feine Nadeln (K.). Sehr leicht löslich in Wasser (LANDSBERG, *A.* 215, 197). — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein amorphes Pulver gefällt (K.). Nach LANDSBERG erhält man das Baryumsalz als strahlig-krystallinische Masse durch Behandeln des Silbersalzes mit $BaCl_2$. Es ist in Wasser leicht löslich und wird aus der Lösung, durch Alkohol, als ein Krystallpulver von der Formel $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ gefällt. — Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser. — $Ag.A$. Feine Nadeln. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Phtalimidsilber (?). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (LANDSBERG).

β-Oxäthylphtalamidsäurehydrochlorid $C_{10}H_{11}NO_4 + HCl = OH.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* 5 g β-Bromäthylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.CH_2Br$ und 3 g KOH werden in (10 ccm) Wasser in der Wärme gelöst und 20 ccm HCl (spec. Gew. = 1,13) hinzugefügt. Die nach einigen Stunden entstandenen Krystalle werden abgesogen, in Alkohol gelöst und durch Aether abgeschieden (GABRIEL, *B.* 21, 572). — Krystalle. Schmelzp.: 85,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Phenoxäthylphtalamidsäure $C_{16}H_{15}NO_4 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Phenoxäthylphtalimid mit Kalilauge (SCHMIDT, *B.* 22, 3255). — Krystallinisch. Schmelzp.: 125°. Beim Erhitzen auf 140° oder beim Kochen mit Alkohol entsteht Phenoxäthylphtalimid. Beim Kochen mit konc. Salzsäure entstehen Phtalsäure, Phenoxäthylamin $C_6H_5O.CH_2.CH_2.NH_2$ und Phenoxäthylphtalimid.

p-Kresoxäthylphtalimidsäure $C_{17}H_{17}NO_4 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Kresoxäthylphtalimid mit sehr verd. Kalilauge (SCHREIBER, *B.* 24, 191). — Schmelzp.: 137°. Beim Kochen mit konc. Salzsäure entsteht p Kresol-β-Aminoäthyläther. — $Ag.C_{17}H_{16}NO_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Styrylphtalamidsäure $C_{17}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Lösen von 5 g Styrylphtalimid in 12 ccm warmer Kalilauge (von 10 %) (POSNER, *B.* 26, 1857). — Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ag.C_{17}H_{14}NO_3$. Flockiger Niederschlag.

o-Benzoylaminoacetalcarbonsäure $C_{14}H_{19}NO_5 + H_2O = (C_2H_5O)_2.CH.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen auf 60° von Phtalyldiaminoacetal mit konc. alkoholischem Kali (ALEXANDER, *B.* 27, 3103). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt gegen 100° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Aethylsulfondiphtalamidsäure $C_{20}H_{20}N_2SO_8 = SO_2(C_2H_4.NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Aus Diphtalimidoäthylsulfon und alkoholischem Kali (GABRIEL, *B.* 24, 3103). — Nadeln. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Diaminoäthylsulfon. — $Ag_2.C_{20}H_{18}N_2SO_8$. Schleimiger Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser krystallinisch wird.

Diäthyldisulfiddiphtalamidsäure $C_{20}H_{20}N_2S_2O_6 = (CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_2H_4.S—)_2$. *B.* Beim Kochen von Rhodanäthylphtalimid mit Kalilauge (von 10 %) (COBLENTZ, *B.* 24, 2131). Man fällt durch HCl. — Schuppen. Schmelzp.: 128—130°. Beim Erhitzen mit HCl auf 180° entsteht Diaminodiäthyldisulfid.

Aethylbenzylsulfidphtalamidsäure $C_{17}H_{17}NSO_3 = C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man löst Phtalimidoäthylbenzylsulfid $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$ in Kalilauge (von 10 %) (MICHELS, *B.* 25, 3050). — $Ag.C_{17}H_{16}NSO_3$. Amorpher Niederschlag.

Diäthyl-β-Diseleniddiphtalamidsäure $C_{20}H_{20}N_2Se_2O_6 = [CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2.Se—]_2$. *B.* Beim Kochen von β-Selencyanäthylphtalimid mit verdünnter Kalilauge (COBLENTZ, *B.* 24, 2134). Man fällt durch HCl. — Krystalle. Schmelzp.: 118—119°. Konc. HCl erzeugt bei 180° Diaminodiäthyl-β-Diselenid.

γ-Phenoxylpropylphtalamidsäure $C_{17}H_{17}NO_4 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenoxylpropylphtalimid mit verd. Kalilauge (LEHMANN, *B.* 24, 2633). — Krystallpulver. Schmelzp.: 134°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Beim Kochen mit konc. Salzsäure entsteht γ-Aminopropylphenyläther. — $Ag.C_{17}H_{16}NO_4$. Gallertartiger Niederschlag.

Dipropyldisulfid-γ-Diphtalamidsäure $C_{22}H_{24}N_2S_2O_6 = S_2(CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von γ-Rhodanpropylphtalimid mit Kalilösung (von 10 %) (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 89). $2C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.SCN + 4KOH = KCNO + KCN + 2H_2O + K_2.C_{22}H_{22}N_2S_2O_6$. Man säuert die verdünnte Lösung allmählich mit verd. Salzsäure an. — Blätter (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 136°. Salzsäure spaltet bei 200° in Phtalsäure und Dipropylamino-γ-Disulfid $[—S.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2]_2$.

Propylsulfondiphtalamidsäure $C_{22}H_{24}N_2SO_8 = (CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Lösen von Diphtalaminopropylsulfon in warmer, alkoholischer Kalilauge (LEHMANN, *B.* 27, 2175). — Nadeln. Schmelzp.: 181—186°.

Dipropyl-γ-Diselenidphtalamidsäure $C_{22}H_{24}N_2Se_2O_6 = [CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.Se—)_2$. *B.* Beim Kochen von γ-Selencyanpropylphtalimid mit verd. Kalilauge (COBLENTZ, *B.* 24, 2135). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°.

Isoamylphtalamidsäure $C_{13}H_{17}NO_3 = NH[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2].CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von Isoamylphtalimid mit 1 Mol. Natronlauge (NEUMANN, *B.* 23, 998). — Krystallinisch. Schmelzp.: 114—115°. — Ag.Ä.

Phenylphtalamidsäure (**Phtalanilsäure**) $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von Phtalanil mit wässerigem Ammoniak und Alkohol (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 605). — Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 158° (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 375). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen, in H_2O und Phtalanil. — Das Ammoniak giebt mit Blei und Silbersalzen Niederschläge.

Aethylphenylphtalamidsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Man löst (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid in (2 Mol.) Aethylanilin, säuert, nach erfolgter Reaktion, mit HCl an und schüttelt mit Aether aus (PIUTTI, *A.* 227, 185). — Oel; scheidet nach längerem Stehen Krystalle ab. Schwerer als Wasser und darin etwas löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von koncentrirter Salzsäure in Aethylanilin und Phtalsäure gespalten. — $Cu(C_{16}H_{14}NO_3)_2$ (bei 90°). Hellblaues Pulver. Etwas löslich in kaltem Wasser. Schmilzt in kochendem Wasser zu einem grünen Harze. Verliert schon bei 100° Aethylanilin. Zerfällt in höherer Temperatur in Aethylanilin und Phenylphtalimid. — Aethylanilinsalz $C_{16}H_{15}NO_3 + C_6H_5.NH(C_2H_5)$. *B.* Man trägt (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid in die Lösung von (2 Mol.) Aethylanilin in wenig Alkohol ein (PIUTTI, *A.* 227, 187). — Harzig. Sehr löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Aether. Geht bei 200° in Aethylanilphtaleïn $C_{24}H_{24}N_2O_2$ über.

Diphenylphtalamidsäure $C_{20}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Man schmilzt gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Diphenylamin zusammen und erhitzt hierauf 1 Stunde lang auf 250°. Das Produkt wird in wenig warmem Alkohol gelöst, aus der Lösung, durch NH_3, Diphenylamin gefällt und das Filtrat eingedampft. Hierbei scheidet sich Diphenylphtalamidsäure aus. Den Rest gewinnt man durch Eindampfen des Filtrates, Fällen mit HCl und Behandeln des Niederschlages erst mit kochendem Wasser und dann mit Aether (PIUTTI, *A.* 227, 190). — Grofse Warzen oder kleine, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Aethylanilin, äthylphenylphtalamidsaures Diphenylamin. — Ag.Ā. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ als Krystallpulver erhalten.

o-Tolylphtalamidsäure $C_{15}H_{13}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von o-Tolylphtalimid mit konc., wässerigem NH_3 (KUHARA, *Am.* 9, 53; vgl. FRÖHLICH, *B.* 17, 2679). Man fällt die Lösung durch HCl. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Ba(C_{15}H_{12}NO_3)_2$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Pb(C_{15}H_{12}NO_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag. — $Pb.C_{15}H_{11}NO_3$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig. — $Ag.C_{15}H_{12}NO_3$ (bei 100°). Voluminöser Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $Ag_2.C_{15}H_{11}NO_3$. Niederschlag.

Xylylphtalamidsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3$. a. o-Xyloldericat. *B.* Bei längerem Kochen von o-Xylylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4.CH_3$ mit Natronlauge und Fällen der Lösung mit HCl (STRASSMANN, *B.* 21, 577). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. — Ag.Ā. Niederschlag.

b. m-Xylolderivat. *B.* Analog dem o-Xylolderivat (BRÖMME, *B.* 21, 2700). — Nadeln. Schmelzp.: 131°. — Ag.Ā. Niederschlag. Leicht löslich in heifsem Wasser.

ω-Mesitylphtalamidsäure $C_{17}H_{17}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Mesitylphtalimid mit Kalilauge (von 10 %) (LANDAU, *B.* 25, 3012). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol. — $Ag.C_{17}H_{16}NO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 182°.

Phtalpseudocumidsäure $C_{17}H_{17}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Bei $1^1/_2$ stündigem Kochen von Phtalsäurepseudocumid mit alkoholischem Kali (FRÖHLICH, *B.* 17, 1808). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 179°, dabei in Wasser und Phtalpseudocumid zerfallend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Naphtylphtalamidsäure $C_{18}H_{13}NO_3 = NH(C_{10}H_7).CO.C_6H_4.CO_2H$. a. α-Säure. *B.* Aus α-Naphtylphtalimid und Alkali (PIUTTI, *G.* 15, 480). — Nadeln. Schmilzt bei 183—185°, dabei in Naphtylphtalimid und H_2O zerfallend.

b. β-Säure. *B.* Aus β-Naphtylphtalimid (PIUTTI, *G.* 15, 480). — Glänzende, quadratische Tafeln (aus Alkohol). Zerfällt bei 200° in H_2O und β-Naphtylphtalimid.

Methylenphtalamidsäure $C_9H_7NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.N:CH_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von Phtalamid mit Formaldehydlösung (von 40 %) (PULVERMACHER, *B.* 26, 957). — Prismatische Stäbchen (aus Benzol). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, sehr schwer

in kaltem Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Phtalimid und Formaldehyd. — $Ag.C_9H_6NO_3$ (über Vitriolöl). Pulver.

Aethylendiphtalamidsäure $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_2H_4[NH.CO.C_6H_4.CO_2H]_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Aethylendiphtalimid mit Kalilauge (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2670). — Flache, abgestumpfte Säulen (aus Wasser).

Trimethylendiphtalamidsäure $C_{19}H_{18}N_2O_6 = CH_2[CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H]_2$. *B.* Bei anhaltendem Erwärmen von Trimethylendiphtalimid mit Kalilauge (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2670). — Wird, beim Kochen mit Wasser, zersetzt. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Phtalsäure und Trimethylendiamin. — $Ag_2.C_{19}H_{16}N_2O_6$.

β-Oxytrimethylendiphtalamidsäure $C_{19}H_{18}N_2O_7 = OH.CH[CH_2.NH.C_8H_4O_2.OH]_2$. *B.* Beim Kochen von β-Oxytrimethylenphtalimid mit (2 Mol.) wässeriger Kalilauge (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2690). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 120°, wird dann fest und schmilzt abermals bei 205°. Verharzt leicht. Zerfällt, beim Eindampfen mit Salzsäure, in Phtalsäure und β-Oxytrimethylendiaminhydrochlorid $(NH_2)_2C_3H_5.OH.2HCl$. — $Ag_2.C_{19}H_{16}N_2O_7$. Krystalle.

Diphtalamidsäureaceton $C_{19}H_{14}N_2O_7 = CO(CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Man löst Diphtalimidoaceton möglichst schnell in warmer 10procentiger Kalilauge, fällt die abfiltrirte und abgekühlte Lösung durch HCl und läfst das, vom ausgefällten Harze befreite, Filtrat stehen (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1043). — Krystallpulver. Schmelzp.: 105 bis 107°. — $Ag_2.C_{19}H_{12}N_2O_7$. Körniger Niederschlag.

Phtalursäure $C_9H_8N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und Harnstoff auf 110—120°, bis CO_2 zu entweichen beginnt (PIUTTI, *A.* 214, 19). Das Produkt wird mit kaltem Wasser und dann mit Aether gewaschen und schliefslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Kleine, silberglänzende Schuppen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 379. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether. 1 Thl. löst sich bei 99° in 28,9 Thln. Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen in CO_2, NH_3 und Phtalimid. Auch beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht Phtalimid. Mit $POCl_3$ wird Phtalureïd gebildet. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Phtalguaninsäure $C_9H_9N_3O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C(NH).NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Guanidinrhodanid und 1 Mol. Natriumäthylat mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 42). — Glänzende rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 202—203°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Thiophtalursäure $C_9H_8N_2O_3S = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CS.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Thioharnstoff mit 2 Thln. Phtalsäureanhydrid auf 130° (PIUTTI, *A.* 214, 24). Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, dann mit Aether und krystallisirt es aus heifsem Wasser um. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 171—172°, dabei in NH_3, COS und Phtalimid zerfallend. Fast unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und HgO, in HgS, Harnstoff, Phtalsäure und Phtalsäuremonoäthylester. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol und Kupfer auf 120—130° entstehen Monoäthylphtalat und Thioharnstoff. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Feine, verfilzte Nädelchen.

Carboxybenzylphtalamidsäure $C_{16}H_{13}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. 1. m-Derivat. *B.* Bei 20—25 Minuten langem Kochen von (5 g) m-Cyanbenzylphtalimid mit (40 ccm) Natronlauge (von 30 %) (REINGLASS, *B.* 24, 2420). — Schmelzp.: 228 bis 230°. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 200° entsteht 3¹-Amino-m-Toluylsäure.

b. p-Derivat. *B.* Beim Erhitzen von p-Cyanbenzylphtalimid mit verd. Kalilauge (GÜNTHER, *B.* 23, 1059). — Mikroskopische Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 255°. Schwer löslich. Salzsäure erzeugt bei 200° Benzylamin-p-Carbonsäure $NH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. — $Ag.C_{16}H_{12}NO_5$. Prismen.

s-Phtalimid $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen von saurem phtalsauren Ammoniak oder von phtalanilsaurem Ammoniak (LAURENT, *A.* 41, 110). Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Phtalsäure und Ammoniumrhodanid auf 150—160° (ASCHAN, *B.* 19, 1398). Beim Schmelzen der isomeren o-Cyanbenzoësäure (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 11, 93). — *D.* Man leitet trockenes Ammoniakgas über erwärmtes Phtalsäureanhydrid (KUHARA). — Sechsseitige Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 233,5° (kor.) (GRAEBE, *A.* 247, 294; vgl. MICHAEL, *B.* 10, 579; BIEDERMANN, *B.* 10, 1166; COHN, *A.* 205, 301). Sublimirt in Blättchen. Fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig. Geht, durch Stehen mit koncentrirtem NH_3, in Phtalamid über.

Beim Kochen mit Hydrazinhydrat und Alkohol entsteht Phtalhydrazid. Giebt, beim Glühen mit Kalkhydrat, Benzonitril. Liefert, beim Erhitzen mit m-Aminobenzoësäure, m-Phtaliminobenzoësäure. Mit KBrO (+ Kalilauge) entsteht Anthranilsäure. Wird durch Sn + HCl in Phtalimidin C_8H_7NO (S. 1557) umgewandelt. Wird durch Natrium und Fuselöl zu 1^1-Amino-o-Xylol reducirt. Wird Phtalimiddampf durch einen Wasserstoffstrom über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspänen getrieben, so entsteht Phenylisochinolin.

Salze: LANDSBERG, *A.* 215, 181. — $Na.C_8H_4NO_2$. — $K.C_8H_4NO_2$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Phtalimidlösung mit alkoholischem Kali (1 Mol.) erhalten (COHN). Blättchen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, in phtalamidsaures Kalium um. — $Mg.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ in glänzenden Blättchen erhalten. — $Hg.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Pulveriger Niederschlag. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Käsiger Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in wässerigem Ammoniak (vgl. LAURENT, *J.* 1847/48, 590). Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf das entwässerte Silbersalz entstehen AgJ, Phtalimid und eine kleine Menge eines bei 92—94° schmelzenden Körpers $C_{10}H_{13}NO_4$, der aus Alkohol (in Tafeln) krystallisirt.

Methylphtalimid $C_9H_7NO_2$. a. s-Derivat $C_8H_4O_2:N.CH_3$. *B.* Aus Phtalimidkalium und Methyljodid bei 150° (GRAEBE, PICTET, *A.* 247, 302). Beim Eintragen von gepulvertem Phtalimid in die ätherische Lösung von Diazomethan (PECHMANN, *B.* 28 859). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 132°. Siedep.: 285° (i. D.). Sublimirt in Blättchen. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Sn + HCl die Base C_9H_9NO.

Base $C_9H_9NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2.NH}_{CO.CH_2}$ (?). *B.* Bei längerem Erwärmen von Methylphtalimid mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, PICTET, *B.* 17, 1174). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 120°; Siedep.: 300°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Das Goldsalz schmilzt bei 195—196°.

b. α-Derivat $C_6H_4\langle{}^{CO>O}_{C=N.CH_3}$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von 3 g Methylphtalamidsäure mit 18 g Acetylchlorid (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 13, 98). — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 76,5—78,5°. Wird von Wasser rasch in Methylphtalamidsäure umgewandelt.

Aethylphtalimid $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_2H_5$. *B.* Durch Destillation einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in wässrigem Aethylamin (MICHAEL, *B.* 10, 1645). Aus Phtalimidkalium und Aethyljodid bei 150° (GRAEBE, PICTET, *A.* 247, 302). — Zolllange Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (M.); Siedep.: 282,5° (i. D.) bei 726 mm (GR., P.; vgl. WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 171).

β-**Chloräthylphtalimid** $C_{10}H_8ClNO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 180—190° von (15 g) Phtalimidkalium mit (75 g) Aethylenchlorid (SEITZ, *B.* 24, 2626). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 79—81°. Konc. Salzsäure spaltet bei 180° in Phtalsäure und β-Chloräthylamin $CH_2Cl.CH_2.NH_2$.

β-**Bromäthylphtalimid** $C_{10}H_8BrNO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2Br$. *B.* Entsteht, neben Aethylendiphtalimid bei 7stündigem Kochen von 100 g Phtalimidkalium auf 300 g Aethylenbromid (GABRIEL, *B.* 21, 566; 22, 1137). Ist die Temperatur auf 100° gesunken, so leitet man Wasserdampf ein, bis alles Aethylenbromid verjagt ist. Der erstarrte Rückstand wird in 150 ccm siedendem Alkohol (von 96%) gelöst und die Lösung abgekühlt. Der gebildete Niederschlag wird abgesogen, an der Luft getrocknet und mit 240 ccm CS_2 gekocht, wobei Aethylenphtalimid ungelöst bleibt. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 82—83,5°. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HBr auf 180—200°, in Phtalsäure und β-Bromäthylamin. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 210° entstehen Phtalsäure und β-Aminoäthylalkohol $OH.C_2H_4.NH_2$. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird β-Oxyäthylphtalimid gebildet. Liefert, beim Kochen mit Anilin, β-Anilinoäthylphtalimid $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$ und Diphtalyldiäthylenphenyltriamin $(C_8H_4O_2:N.C_2H_4)_2N.C_6H_5$. Beim Destilliren von Bromäthylphtalimid im CO_2-Strome entstehen Phtalimid und Aethylphtalimid (GABRIEL, *B.* 24, 1119).

Tribromäthylphtalimid $C_{10}H_6Br_3NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_2H_2Br_3$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Aethylphtalimid mit überschüssigem Brom auf 130—140° (MICHAEL, *B.* 10, 1645). — Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 186—189°. Unlöslich in heifsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge wird KBr gebildet.

β-Anilinoäthylphtalimid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Diphtalyldiäthylenphenyltriamin bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 180° von (20 g) β-Bromäthylphtalimid mit (15 g) Anilin (GABRIEL, *B.* 22, 2224). Man kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und löst den Rückstand in (ca. 40 ccm) siedendem Alkohol. Man saugt, nach dem Erkalten, ab und behandelt den Filterrückstand mit (60 ccm) siedendem Alkohol. In Lösung geht nur Anilinoäthylphtalimid. — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in verd. Salzsäure. Wird von Alkalien erst beim Erwärmen gelöst; aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure **Anilinoäthylphtalamidsäure** $CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_2H_4.NH.C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 120—130°.

Methylanilinoäthylphtalimid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Aus (20 g) β-Bromäthylphtalimid und (16 g) Methylanilin bei 160—170° (NEWMAN, *B.* 24, 2199). — Grünlichgelbe, viereckige Tafeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 104 bis 105°. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether.

Diphtalyldiäthylenphenyltriamin $C_{26}H_{21}N_3O_4 = (C_8H_4O_2:N.C_2H_4)_2N.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben β-Anilinoäthylphtalimid, aus β-Bromäthylphtalimid mit Anilin (GABRIEL, *B.* 22, 2224). — *D.* Man erhitzt (25 g) Bromäthylphtalimid mit (9 g) Anilin eine Stunde lang auf 100°, dann eine Stunde auf 180° und löst den entstandenen Syrup in heifsem Eisessig. Die saure Lösung giefst man in (100 ccm) siedendes Wasser, kocht 5 Minuten lang und kocht das hierbei Ungelöste mit (50 ccm) Alkohol). Man filtrirt heifs und krystallisirt den Rückstand aus wenig heifsem Eisessig um (G.). — Schwefelgelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—211°. Schwer löslich in Alkohol. Schwache Base. Wird durch konc. Bromwasserstoffsäure in Phtalsäure und Diäthylenphenyltriamin $C_6H_5.N(C_2H_4.NH_2)_2$ gespalten.

o-Anisidoäthylphtalimid $C_{17}H_{16}N_2O_3 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 150° von 100 g o-Anisidin mit 103 g β-Bromäthylphtalimid (DIEFFENBACH, *B.* 27, 929). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°.

β-Toluidoäthylphtalimid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Toluidinderivat. *B.* Aus (20 g) β-Bromäthylphtalimid und (16 g) o-Toluidin bei 130° (NEWMAN, *B.* 24, 2194). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Aether und CS_2, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

b. p-Toluidinderivat. *B.* Entsteht, neben Diphtalyldiäthylentolyltriamin $CH_3.C_6H_4.N(C_2H_4.N:C_8H_4O_2)_2$, aus (20 g) β-Bromäthylphtalimid und (16 g) p-Toluidin bei 140° (NEWMAN, *B.* 24, 2195). Man entfernt das entstandene Toluidinhydrobromid durch Wasser und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wodurch nur Toluidoäthylphtalimid gelöst wird. — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Sehr leicht löslich in CS_2, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Diphtalyldiäthylen-p-Tolyltriamin $C_{27}H_{23}N_3O_4 = CH_3.C_6H_4.N(CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2)_2$. *B.* Siehe p-Toluidoäthylphtalimid (s. o.) (NEWMAN, *B.* 24, 2195). — Citronengelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Alkohol und Ligroïn, schwer löslich in Aether und CS_2, leicht in Eisessig.

m-Xylidoäthylphtalimid $C_{18}H_{18}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123° (NEWMAN, *B.* 24, 2197). Aeufserst löslich in CS_2, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether.

Pseudocumidoäthylphtalimid $C_{19}H_{20}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. Kleine, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (NEWMAN, *B.* 24, 2198).

Naphtylaminoäthylphtalimid $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_7.NH.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. a. α-Naphtylaminderivat. Dünne, gelbe Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzpunkt: 158° (NEWMAN, *B.* 24, 2198). Schwer löslich in Aether, leicht in Eisessig und Benzol.

b. β-Naphtylaminderivat. Kleine Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 141° (NEWMAN, *B.* 24, 2199). Leicht löslich in CS_2, Eisessig und Benzol.

β-Oxäthylphtalimid $C_{10}H_9NO_3 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Erwärmen von (10 g) β-Bromäthylphtalimid mit 10 ccm einer 8fach normalen Kalilauge auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* 21, 571). Man setzt, nach erfolgter Lösung, 40 ccm normale Salzsäure hinzu, verdampft auf dem Wasserbade und erhitzt den Rückstand auf 130—150°. — Nadeln oder rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 126—127°. Unlöslich in NH_3, löslich in warmer Natronlauge. Mäfsig löslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in Phtalsäure und β-Chloräthylamin.

Phenoxäthylphtalimid $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 190—200° von (1 Mol.) Phtalimidkalium mit (1 Mol.) β-Bromphenetol $C_6H_5.O.CH_2.CH_2Br$ (SCHMIDT, *B.* 22, 3255). — Tafeln. Schmelzp.: 129—130°.

p-Kresoxäthylphtalamid $C_{17}H_{15}NO_3 = C_8H_4O_2:N.C_2H_4.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Phtalimidkalium und p-Kresol-β-Bromäthyläther bei 220° (SCHREIBER, *B.* 24, 190). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelp.: 135°.

Dinitro-p-Kresoxäthylphtalimid $C_{17}H_{13}N_3O_7 = C_8H_4O_2:N.C_2H_4.O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Aus p-Kresoxäthylphtalimid und rauchender Salpetersäure bei 0° (SCHREIBER). — Glänzende, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°.

Phtalimidoäthylmerkaptan. Merkaptophtalimid $C_{10}H_9NSO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.SH$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) β-Bromäthylphtalimid mit (1 Mol.) alkoholischem KSH (GABRIEL, *B.* 22, 1138; 24, 1111). Man giefst in Wasser, krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um, löst ihn dann in Alkohol und fällt durch alkoholisches Bleiacetat. Das Bleisalz wird durch Alkohol und verd. H_2SO_4 zerlegt. — Blättchen (aus heifsem Holzgeist). Schmelzp.: 79—80°. Wird von Jod oder $FeCl_3$ in das Disulfid $(C_8H_4O_2.N.C_2H_4)_2S$ übergeführt.

β-Chlor-β-Phtalimidoäthylsulfid $C_{12}H_{12}ClNSO_2 = CH_2Cl.CH_2.S.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Bei 15 Minuten langem Erwärmen auf 100° von β-Oxy-β-Phtaliminoäthylsulfid (dargestellt aus Natriumäthylmerkaptophtalimid und Chloräthylalkohol) mit $POCl_3$ (GABRIEL, *B.* 24, 3099). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

β-Brom-β-Phtaliminoäthylsulfid $C_{12}H_{12}BrNSO_2 = CH_2Br.CH_2.S.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Aus β-Oxy-β-Phtaliminoäthylsulfid und PBr_5 bei 100° (GABRIEL, *B.* 24, 3100). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in warmem Holzgeist, Alkohol und CS_2.

Formaldehydphtaliminoäthylmerkaptal $C_{21}H_{18}N_2S_2O_4 = (C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S)_2.CH_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 10 g Phtalimidoäthylmerkaptan in 20 ccm absol. Alkohol mit 22 ccm Natriumäthylatlösung (mit 5%, Na) und 4 g CH_2Cl_2 (MICHELS, *B.* 25, 3055). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 133—134°.

Phtalimidoäthylmerkaptal des Acetons $C_{23}H_{22}N_2S_2O_4 = (C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S)_2.C(CH_3)_2$. *B.* Man leitet HCl-Gas in eine, mit (3 g) Aceton versetzte, Lösung von (10 g) Phtalimidoäthylmerkaptan in (100 ccm) Eisessig (MICHELS, *B.* 25, 3054). — Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 141—143°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Phtalimidoäthylbenzylsulfid $C_{17}H_{15}NSO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (10 g) Phtalimidoäthylmerkaptan in 20 ccm absol. Alkohol mit (1 Mol.) Natriumäthylat, gelöst in Alkohol, und fügt allmählich, anfangs unter Kühlung, 6,12 g Benzylchlorid hinzu (MICHELS, *B.* 25, 3049). — Blättchen (aus Holzgeist).

Phtalyltaurin $C_{10}H_9NSO_5 + 1^1/_2H_2O = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.SO_3H + 1^1/_2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Taurinkalium mit Phtalsäureanhydrid auf 160° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *Soc.* 54, 1303). Beim Erwärmen von 1 Thl Diphtalimidoäthylsulfid mit 4 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,25) auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* 24, 1116). — Krystalle (aus Essigäther). Schmilzt gegen 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā + $^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle.

Phtalimidoäthylbenzylsulfoxyd $C_{17}H_{15}NSO_3 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.SO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Man versetzt, unter gelindem Erwärmen, eine Lösung von Phtalimidoäthylbenzylsulfid in Alkohol mit Bromwasser (MICHELS, *B.* 25, 3052). — Glänzende Tafeln. Schmelzpunkt: 143—145°.

Phtalimidoäthylbenzylsulfon $C_{17}H_{15}NSO_4 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.SO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 3 Mol. Phtalimidoäthylbenzylsulfid in Essigsäure (von 80%) mit (4 Mol.) CrO_3, gelöst in verd. Essigsäure (MICHELS). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—139°.

Diphtalimidoäthylsulfid $C_{20}H_{16}N_2SO_4 = (C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2)_2.S$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von 50 g β-Bromäthylphtalimid in 50 ccm Alkohol mit 70 ccm einer 2,86fach-normalen alkoholischen Lösung von KHS (GABRIEL, *B.* 24, 1112). Man fügt zu der lauwarmen Lösung von (11 g) Merkaptophtalimid in (25 ccm) Alkohol allmählich eine Lösung von (1,2 g) Natrium in (25 ccm) Alkohol und dann (14 g) β-Bromäthylphtalimid (GABRIEL, *B.* 24, 3098). Man kocht $^1/_2$ Stunde lang. — Feine, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 128—129°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in heifsem Eisessig. Wird von verd. Salpetersäure oder von Bromwasser zu Diphtalimidoäthylsulfoxyd und von CrO_3 + Eisessig zu Diphtalimidoäthylsulfon $(C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2)_2SO_2$ oxydirt.

Diphtalimidoäthylsulfoxyd $C_{20}H_{16}N_2SO_5 = (C_8H_4O_2:N.C_2H_4)_2.SO$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g Diphtalimidoäthylsulfid mit 5 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,25) (GABRIEL, *B.* 24, 1115) oder mit Bromwasser und Eisessig (GABRIEL, *B.* 24, 3100). — Lange, feine

Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in heifsem Eisessig. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen NH_3, Taurin, Diamidoäthylsulfoxyd, Thioäthylamin und Phtalsäure.

Diphtalimidoäthylsulfon $C_{20}H_{16}N_2SO_6 = (C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2)_2SO_2$. Bei der Oxydation von (6 g) Diphtalimidoäthylsulfid, gelöst in (60 ccm) Eisessig und (6 ccm) Wasser, mit (5 g) CrO_3 (GABRIEL, *B.* 24, 3102). — Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 255—256°. Sehr schwer löslich in siedendem Eisessig. Alkoholisches Kali erzeugt Aethylsulfondiphtalamidsäure.

Diphtalimidoäthyldisulfid $C_{20}H_{16}N_2S_2O_4 = (C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S)_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Merkaptophtalimid (COBLENTZ, GABRIEL, *B.* 24, 1122). — Blättchen. Schmelzp.: 138—139°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200° entstehen Phtalsäure und Diaminoäthyldisulfid $(NH_2.C_2H_4)_2S$.

β **Rhodanäthylphtalimid** $C_{11}H_8N_2SO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.SCN$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von (10 g) *β*-Bromäthylphtalimid mit (6 g) KCNS und (48 g) Alkohol (von 98%) (COBLENTZ, *B.* 24, 2131). — Krystalle. Schmelzp.: 108°. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht Diäthyldisulfiddiphtalamidsäure $(CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_2H_4.S—)_2$.

β **Selencyanäthylphtalimid** $C_{11}H_8N_2SeO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.SeCN$. *B.* Bei $^3/_4$stündigem Kochen von (10 g) *β*-Bromäthylphtalimid mit (8 g) KSeCN und (40 ccm) absol. Alkohol (COBLENTZ, *B.* 24, 2133). — Krystallmasse. Schmelzp.: 124—125°. Beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht Diäthyldiseleniddiphtalamidsäure $[CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_2H_4.Se—]_2$.

Propylphtalimid $C_{11}H_{11}NO_2$. a. Normalpropylphtalimid $C_8H_4NO_2:N.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Phtalimidkalium und überschüssigem Propylbromid bei 150—160° (GABRIEL, *B.* 24, 3105). — Säulen oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°; Siedepunkt: 282—283°.

b. Isopropylphtalimid $C_8H_4O_2:N.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phtalimidkalium und Isopropylbromid bei 190° (GABRIEL, *B.* 24, 3106). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 85°. Siedep.: 272—273°.

Dichlorpropylphtalimid $C_{11}H_9Cl_2NO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Allylphtalimid und Chlor (NEUMANN, *B.* 23, 1000). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 93°.

Brompropylphtalimid $C_{11}H_{10}BrNO_2$. a. *β*-Brompropylderivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Man lässt (1,5 g) Allylphtalimid 1 Tag lang mit (6 ccm), bei 0° gesättigter, HBr stehen (SEITZ, *B.* 24, 2627). — Filzartige, seideglänzende Masse (aus Holzgeist). Schmelzp.: 105°.

b. *γ*-Brompropylderivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Bei $^3/_4$stündigem Erhitzen auf 170° von (70 g) Phtalimidkalium mit (210 g) Trimethylenbromid (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2671). Man destillirt unverändertes Trimethylenbromid mit Wasserdampf ab und löst den Rückstand in 80 ccm siedenden Alkohols. Das auskrystallisirte Produkt wird abgesogen und in Aether gelöst. — Lange Nadeln (aus siedendem Ligroïn). Schmelzp.: 72—73°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in warmem Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, Oxypropylamin und Phtalsäure mit Bromwasserstoffsäure: *γ*-Brompropylamin. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen *γ*-Anilinopropylphtalimid und Diphtalylditrimethylenphenyltriamin $C_6H_5.N(CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2)_2$.

Dibrompropylphtalimid $C_{11}H_9Br_2NO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Allylphtalimid und Brom (NEUMANN, *B.* 23, 1000). — Lange Säulen. Schmelzp.: 113—114°.

Anilinopropylphtalimid $C_{17}H_{16}N_2O_2$. a. *β*-Anilinopropylderivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CH_3$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben viel Phtalanil, bei 20 Minuten langem Kochen von (8 g) *β*-Brompropylphtalimid mit (9 g) Anilin (SEITZ, *B.* 24, 2630). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

b. *γ*-Anilinopropylderivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$. Entsteht, neben Diphtalylditrimethylenphenyltriamin, bei $^1/_4$stündigem Erhitzen auf 150° von (54 g) *γ*-Brompropylphtalimid mit (37 g) Anilin (GOLDENRING, *B.* 23, 1168). Man versetzt das Rohprodukt mit Ammoniak und destillirt im Dampfstrom. Den Rückstand erhitzt man mit (200 ccm) Wasser zum Sieden und fügt konc. Salzsäure bis zur Lösung hinzu. Man filtrirt heifs, erwärmt das Filtrat gelinde mit Ammoniak, löst den Niederschlag in Benzol und versetzt die Benzollösung mit viel absol. Alkohol. Beim Stehen scheidet sich zunächst Diphtalylditrimethylenphenyltriamin aus. — Undeutliche, gelbe Krystalle (aus Ligroïn).

Schmelzp.: 87—89°. Sehr schwer löslich in siedendem Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol.

Diphtalylditrimethylenphenyltriamin $C_{28}H_{25}N_3O_4 = C_6H_5.N(CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2)_2$. *B.* Entsteht, neben γ-Anilinopropylphtalimid (s. S. 1802), beim Erhitzen auf 150° von (54 g) γ-Brompropylphtalimid mit (37 g) Anilin (GOLDENRING, *B.* 23, 1168). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 144—145°.

γ-Oxypropylphtalimid $C_{11}H_{11}NO_3 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *D.* Man kocht (5 g) γ-Brompropylphtalimid mit (45 ccm) Normalkali und dampft die Lösung mit (27 ccm) Normalsalzsäure ein. Dem Rückstande entzieht man, durch siedenden absoluten Alkohol, die gebildete Oxypropylphtalamidsäure und erhitzt diese 3—4 Stunden auf 135—145° (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 87). — Nadeln (aus heifsem Wasser).

γ-Phenoxylpropylphtalimid $C_{17}H_{15}NO_3 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.OC_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 220° von (1 Thl.) Phtalimidkalium mit (etwas mehr als 1 Thl.) γ-Brompropylphenyläther (LOHMANN, *B.* 24, 2633). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Propylmerkaptophtalimid $C_{11}H_{11}NSO_2$. a. β-Merkaptoderivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH(SH).CH_3$. *B.* Man erhitzt (10 g) β-Brompropylphtalimid, gelöst in heifsem Alkohol, mit (15 ccm) einer 2,9-fach normalen alkoholischen KHS-Lösung 1 Stunde lang auf 100° (SEITZ, *B.* 24, 2628). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. Bei der Oxydation mit Jod entsteht β-Diphtalimidopropyldisulfid.

b. γ-Merkaptoderivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.SH$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) γ-Brompropylphtalimid mit (1 Mol.) alkoholischem KHS (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 88). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46—48°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und heifsem Ligroïn. Zerfällt, mit Salzsäure bei 190°, in Phtalsäure und γ-Aminopropylmerkaptan.

Phtalylhomotaurin $C_{11}H_{11}NSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei Digeriren von Propylmerkaptophtalimid mit konc. HNO_3 (LEHMANN, *B.* 27, 2173). — Blättchen (aus Essigester). Schmelzp.: 107—108°.

Diphtalimidoäthylpropylsulfid $C_{21}H_{18}N_2SO_4 = C_8H_4O_2:N.C_2H_4S.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Durch ½stündiges Kochen von 5 g Propylmerkaptophtalimid mit 10 ccm Alkohol, 0,63 g Natrium (gelöst in 12,5 ccm Alkohol) und 6 g β-Bromäthylphtalimid (gelöst in 25 mm Alkohol) (LEHMANN, *B.* 27, 2176). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Schwer löslich in Ligroïn.

γ-Diphtalimidopropylsulfid $C_{22}H_{20}N_2SO_4 = (C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2)_2S$. *B.* Bei 1½stündigem Kochen von 5 g γ Propylmerkaptophtalimid mit 10 ccm Alkohol, 0,625 g Natrium (gelöst in 12,5 ccm absol. Alkohol) und 6 g γ-Brompropylphtalimid (gelöst in 25 ccm Alkohol) (LEHMANN, *B.* 27, 2174). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Beim Kochen mit HCl entsteht Thiopropylamin. CrO_3 erzeugt Diphtalimidopropylsulfon.

Diphtalamidopropylsulfoxyd $C_{22}H_{20}N_2SO_5 = (C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2)_2SO$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g Diphtalimidopropylsulfid, gelöst in 25 ccm Eisessig, mit Bromwasser (LEHMANN, *B.* 27, 2174). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 158—159°.

Diphtalimidopropylsulfon $C_{22}H_{20}N_2SO_6 = (C_8H_4O_2.N.CH_2.CH_2.CH_2)_2SO_2$. *B.* Bei ¼stündigem Erwärmen von 5 g Diphtalimidopropylsulfid, gelöst in 50 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser, mit 4 g CrO_3 (LEHMANN, *B.* 27, 2175). — Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 173°.

Diphtalimidopropyldisulfid $C_{22}H_{20}N_2S_2O_4$. a. β-Derivat $\begin{matrix} C_8H_4O_2:N.CH_2.CH(CH_3).S \\ C_8H_4O_2:N.CH_2.CH(CH_3).S \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 g) β-Merkaptopropylphtalimid in (10 ccm) Alkohol mit (0,6 g) Jod (SEITZ, *B.* 24, 2629). — Nadeln. Schmelzp.: 159—161°.

b. γ-Derivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.S.S.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von γ-Propylmerkaptophtalimid (LEHMANN, *B.* 27, 2172). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Wird von HCl bei 180° in Phtalsäure und salzsaures Dibromaminodisulfid zerlegt.

Rhodanpropylphtalimid $C_{12}H_{10}N_2SO_2$. a. β-Rhodanpropylderivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH(SCN).CH_3$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von (2 g) β-Brompropylphtalimid in wenig heifsem Alkohol mit (0,9 g) KCNS 4 Stunden lang auf 170° (SEITZ, *B.* 24, 2628). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 89—93°.

b. γ-Rhodanpropylderivat $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen einer Lösung von (1 Mol.) γ-Brompropylphtalimid mit (1 Mol.) Rhodankalium, gelöst in (12 Thln.) Alkohol (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 89). — Nadeln (aus Alkohol).

Schmelzp.: 96—98°. Beim Erhitzen mit verd. Kali entsteht Dipropyldisulfid-γ-Diphtalamidsäure.

γ-**Selencyanpropylphtalimid** $C_{12}H_{10}N_2SeO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.SeCN$. *B.* Beim Kochen von (26 g) γ Brompropylphtalimid mit (18 g) KSeCN und (100 ccm) absol. Alkohol (COBLENTZ, *B.* 24, 2134). — Schmelzp.: 192°.

Butylphtalimid $C_{12}H_{13}NO_2$. a. Normalbutylphtalimid $C_8H_4O_2:N.C_4H_9$. *B.* Bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes der Phtalylaminocapronsäure $C_8H_4O_2:N.CH(C_4H_9).CO_2H$ (REESE, *A.* 242, 16). — Glänzende, dünne Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol.

b. Isobutylphtalimid $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phtalimidkalium und Isobutylbromid bei 210° (NEUMANN, *B.* 23, 999). — Blätter (aus CS_2). Schmelzp.: 93°, Siedep.: 293—295°.

Isoamylphtalimid $C_{13}H_{15}NO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 307—308° (NEUMANN, *B.* 23, 998).

Allylphtalimid $C_{11}H_9NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_3H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid mit Allylsenföl (KAY, *B.* 26, 2850). — Tafeln. Schmelzp.: 70 bis 71° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 171). Siedep.: 295° (NEUMANN, *B.* 23, 999); 178 bis 180° bei 16 mm (KAY).

Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O_5 = C_8H_4O_2.N.CH_2.C_2H_3(NO_2).OH$ (?). *B.* Man leitet salpetrige Säure in eine abgekühlte Lösung von Allylphtalimid in Benzol und behandelt das gebildete Produkt mit verd. Essigsäure (NEUMANN, *B.* 23, 1001). — Blättchen. Schmelzpunkt: 172—173°.

Phtalanil (Phenylphtalimid) $C_{14}H_9NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_5$. *B.* Beim Destilliren gleicher Moleküle Phtalsäure und Anilin (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 605; DÖBNER, *A.* 210, 267). Beim Erhitzen von Phtalimid mit Anilin (PIUTTI, *B.* 16, 1323). Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung von saurem phtalsaurem Anilin (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 202). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (L., G.); 205° (D.). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser. Geht, beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak, in Phtalsäure über. Trockenes Ammoniak ist, selbst bei höherer Temperatur, ohne Wirkung auf Phtalanil. Liefert, beim Erhitzen mit Aminobenzoësäure, m-Phtalimidobenzoësäure.

p-Chlorphtalanil $C_{14}H_8ClNO_2 = C_8H_4O_2:N.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit p-Chloranilin (GABRIEL, *B.* 11 2260). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger leicht in Aether.

p-Bromphtalanil $C_8H_4O_2:N.C_6H_4Br$. Feine, flache Nadeln und Schuppen. Schmelzpunkt: 203—204° (GABRIEL). Leicht löslich in Benzol, ziemlich in Eisessig, weniger gut in Aether.

p-Jodphtalanil $C_8H_4O_2:N.C_6H_4J$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227—228° (GABRIEL). Leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol oder Aether.

Nitrophtalanil $C_{14}H_8N_2O_4 = C_8H_4O_2:N.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. *B.* Beim Erhitzen von o-Nitroanilin mit überschüssigem Phtalylchlorid (PAWLEWSKI, *B.* 28, 1120). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 200—203°.

b. m-Nitroderivat. *B.* Wie das o-Nitroderivat (PAWLEWSKI, *B.* 27, 3430; 28, 1119). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 242—243° (GABRIEL). Wenig löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol.

c. p-Nitroderivat. *B.* Beim Erwärmen von p-Dinitrodiazoaminobenzol mit Phtalylchlorid (PAWLEWSKI, *B.* 27, 3430; 28, 1119). — Pulver. Schmelzp.: 262—264°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, Eisessig und Xylol.

Dasselbe (?) **p-Nitroderivat** entsteht bei vorsichtigem Erhitzen bis zum Aufhören der HCl-Entwickelung, von (2 g) p-Nitranilin mit (4 g) Phtalylchlorid (DOBREFF, *B.* 28, 940). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—190,5°.

2,4,6-Pikrylphtalimid $C_{14}H_6N_4O_8 = C_8H_4O_2:N.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Man verreibt (2,5 g Pikrylchlorid mit (1,9 g) Phtalimidkalium und erwärmt im Wasserbade (SCHMIDT, *B.* 22, 3257). Aus Trinitroanilin und Phtalylchlorid (ROUFFAER, *R.* 11, 275). — Monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 259°.

Phtalimidosulfanilsäure $C_{14}H_9NSO_5 = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Erhitzen auf 250° von Natriumsulfanilat mit Phtalsäureanhydrid (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* 248, 153). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Beim Behandeln des Barytsalzes mit H_2SO_4 erfolgt Spaltung in Phtalsäure und Sulfanilsäure. — $NH_4.C_{14}H_8NSO_5$. Kleine Prismen (aus Alkohol). — Na.Ā. Kleine,

seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit NH_3, in Phtalimid und sulfanilsaures Natrium. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Prismen aus Wasser.

Benzylphtalimid $C_{15}H_{11}NO_2$. a. s-Derivat $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phtalimidkalium und Benzylchlorid bei 180° (Gabriel, *B.* 20, 2227). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Wird von rauchender Salzsäure bei 200° in Benzylamin und Phtalsäure zerlegt.

b. a-Derivat $C_6H_4\langle{CO \atop C\text{---}N.C_7H_7}\rangle O$. *B.* Bei kurzem Erhitzen auf 60° von 3 g Benzylphtalamidsäure mit 18 g Acetylchlorid (Hoogewerff, Dorp, *R.* 13, 99). — Krystalle (aus (absol. Aether). Schmelzp.: 81—82,5°. Geht sehr leicht in Benzylphtalamidsäure über.

Nitrobenzylphtalimid $C_{15}H_{10}N_2O_4 = C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. *B.* Man erhitzt 34 g Phtalimidkalium mit 31,5 g o-Nitrobenzylchlorid auf 100° bis 130° (Gabriel, *B.* 20, 2227). Man erhitzt ein inniges Gemisch aus 40 g o-Nitrobenzylchlorid, 50 g Phtalimidkalium und 135 g getrocknetem Kochsalz $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde lang auf 140 bis 150° (Wolff, *B.* 25, 3031). Man kocht 40 Stunden lang 200 g o-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in absol. Alkohol, mit 250 g Phtalimidkalium (Beck, *J. pr.* [2] 47, 398). — Glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 217,5 — 219°. Schwer löslich in siedendem Eisessig und noch schwerer in siedendem Alkohol.

b. m-Nitroderivat. B. Aus 2 Thln. Phtalimidkalium und 1,7 Thln. m-Nitrobenzylchlorid bei 120° (Gabriel, Hendess, *B.* 20, 2869). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°.

c. p-Nitroderivat. *B.* Bei sehr allmählichem Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit Phtalimidkalium auf 130° (Salkowski, *B.* 22, 2142). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 174 — 175°. Wird von Sn (und HCl) zu p-Aminobenzylphtalimidin $C_6H_4\langle{CO \atop CH_2}\rangle N.C_6H_4.CH_2.NH_2$ reducirt.

Cyanbenzylphtalimid $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.C_6H_4.CN$. a. o-Verbindung. Aus 7 g o-Cyanbenzylchlorid und 9 g Phtalimidkalium bei 100 — 120° (Gabriel, *B.* 20, 2231). — Grofse Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 181—182°. Wird von rauchender Salzsäure in Phtalsäure und Cyanbenzylamin zerlegt.

b. m-Verbindung. *B.* Man erhitzt (7 g) m-Cyanbenzylchlorid mit (9 g) Phtalimidkalium auf 125—130° und hält 3—4 Stunden diese Temperatur konstant (Reinglass, *B.* 24, 2418). — Körniges Pulver. Schmelzp.: 147°. Konc. Salzsäure erzeugt bei 200° m-Benzylamincarbonsäure $NH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$.

c. p-Verbindung. *B*- Man erwärmt (3,5 Thle.) p-Cyanbenzylchlorid mit (4,5 Thln.) Phtalimidkalium allmählich auf 130° (Günther, *B.* 23, 1058). — Gelbbraune, trikline (*B.* 23, 1058) Tafeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in Aceton und $CHCl_3$.

Tolylphtalimide $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Verbindung. *B.* Aus o-Toluidin und Phtalsäureanhydrid (Piutti, *A.* 227, 206). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 179° (P.); 182° (Fröhlich, *B.* 17, 2679; Kuhara, *Am.* 9, 52). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig. Beim Nitriren von o-Tolylphtalimid entstehen zwei Mononitroderivate, aus denen, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, 6-Nitro-o-Toluidin und 4-Nitro-o-Toluidin hervorgehen.

b. m-Verbindung. *B.* Kleine Nadeln. Schmelzp.: 153° (Fröhlich, *B.* 17, 2679). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig.

c. p-Verbindung. *D.* Durch Destillation gleicher Moleküle Phtalsäure und p-Toluidin (Michael, *B.* 10, 579). — Nadeln. Schmelzp.: 201—202° (Piutti, *B.* 16, 1320); 204° (Fröhlich, *B.* 17, 2679). Sublimirbar. Unlöslich in heifsem Wasser, wenig löslich in heifsem Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalyl-p-Aminobenzoësäure oxydirt.

Xylylphtalimid $C_{16}H_{13}NO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.C_6H_4.(CH_3)$. a. o-Xylylderivat. *B.* 3,6 g 1^1-Brom-o-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ werden mit 4 g Phtalimidkalium eine halbe Stunde lang auf 200° erhitzt und der, nach dem Auskochen mit Wasser, ungelöst gebliebene Antheil aus Alkohol umkrystallisirt (Strassmann, *B.* 21, 576). — Sechsseitige Krystalle. Schmelzp.: 148—149°.

b. m-Xylylderivat $CH_3.C_6H_4.CH_2.N:C_8H_4O_2$. Feine, sechsseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118° (Brömme, *B.* 21, 2700). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in Alkalien.

Chlor-o-Xylylphtalimid $C_{16}H_{12}ClNO_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von (10 g) $1^1,2^1$-Dichlor-o-Xylol mit (10 g) Phtalimidkalium auf 200° (Strass-

MANN, *B.* 21, 580). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Zerfällt, mit HCl bei 200°, in $CH_2Cl.C_6H_4.CH_2.NH_2.HCl$ und Phtalsäure.

ω-Mesitylphtalimid $C_{17}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. Phtalimidkalium mit 1 Thl. 1[1]-Brommesitylen $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Br$ ½ Stunde lang auf 220° und dann allmählich innerhalb zweier Stunden auf 235° (LANDAU, *B.* 25, 3011). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 157°.

Phtalmesidil $C_{17}H_{15}NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Mesidin mit Phtalsäureanhydrid (EISENBERG, *B.* 15, 1017). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Zerfällt, bei der Destillation, in Mesidin und Phtalsäureanhydrid.

Phtalnitromesidil $C_{17}H_{14}N_2O_4 = C_8H_4O_2:N.C_9H_{10}(NO_2)$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phtalmesidin mit rauchender Salpetersäure (E.). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in Eisessig und in warmem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali in Nitromesidin und Phtalsäure zerlegt.

Phtaldinitromesidil $C_{17}H_{13}N_3O_6 = C_8H_4O_2:N.C_9H_9(NO_2)_2$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Phtalmesidil in rauchender Salpetersäure mit Vitriolöl (EISENBERG). — Baumförmig verzweigte Krystalle oder lange Spieße (aus Eisessig). Schmelzp.: 242°.

Phtalpseudocumidid $C_{17}H_{15}NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen gleicher Gewichtsmengen Phtalsäureanhydrid und Pseudocumidin (FRÖHLICH, *B.* 17, 1802). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 148°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und in warmem Eisessig. Liefert, mit Benzoylchlorid, das Aminoketon $C_8H_4O_2:N.C_6H(CH_3)_3.CO.C_6H_5$.

Phtalisocymidid $C_{18}H_{17}NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_{10}H_{13}$. *B.* Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit m-Isocymidin (KELBE, WARTH, *A.* 221, 169). — Warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol und Aether.

Phtalnitroisocymidid $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_8H_4O_2:N.C_{10}H_{12}(NO_2)$. *B.* Durch Eintragen von Phtalisocymidid in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (KELBE, WARTH). — Gelbliche, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in Nitroisocymidin und Phtalsäure.

Styrylphtalimid $C_{17}H_{13}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.CH_2.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Phtalimidkalium und Styrylchlorid $C_6H_5.CH:CH.CH_2Cl$ bei 160° (POSNER, *B.* 26, 1857). — Nadeln. Schmelzp.: 153°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dibromid $C_{17}H_{13}Br_2NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.CH_2.CHBr.CHBr.C_6H_5$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, durch Versetzen einer abgekühlten Lösung von 3 g Styrylphtalimid in $CHCl_3$ mit 1,8 g Brom (POSNER, *B.* 26, 1862). Man verdunstet das $CHCl_3$ an der Luft und kocht den Rückstand mit Essigäther aus. Beim Erkalten krystallisirt das α-Derivat aus; aus dem Filtrate davon wird, durch das 20fache Vol. Ligroïn, das β-Derivat gefällt. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 195°.

b. β-Derivat. Warzen. Schmelzp.: 117° (P.).

Naphtylphtalimid $C_{18}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *B.* Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtylamin (PIUTTI, *G.* 15, 480; vgl. VANNI, *G.* 15, 346). Man krystallisirt das Produkt aus einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol um — Silberglänzende Prismen oder rektanguläre Tafeln. Schmelzp: 180 bis 181° (P.). Wenig löslich in Alkohol und Aether, mäßig löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

b. β-Derivat. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 216° (PIUTTI, *G.* 15, 480).

Phtalyl-α-Naphtylaminsulfonsäure $C_{18}H_{11}NSO_5 = C_8H_4O_2:N.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei zweistündigem Erhitzen auf 150—160° von Kalium-α-Naphtylaminsulfonat mit Phtalsäureanhydrid (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* 248, 157). — $K.C_{18}H_{10}NSO_5 + 3H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln (aus Wasser).

Phtalyl-o-Aminodiphenylmethan $C_{21}H_{15}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 200° von (1 Mol.) o-Aminodiphenylmethan mit (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2786). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Methylendiphtalimid $C_{17}H_{10}N_2O_4 = (C_8H_4O_2:N)_2.CH_2$. *B.* Aus Phtalimidkalium und Methylenjodid bei 180° (NEUMANN, *B.* 23, 1002). — Krystalle. Schmelzp.: 226°.

Aethylendiphtalimid $C_{18}H_{12}N_2O_4 = [C_8H_4O_2:N]_2.C_2H_4$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 200° von 10 g Phtalimidkalium mit 12 g Aethylenbromid (GABRIEL, *B.* 20, 2225). — Lange, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 232°. Wird von rauchender Salzsäure bei 200° glatt zerlegt in Aethylendiamin und Phtalsäure.

Trimethylendiphtalimid $C_{19}H_{14}N_2O_4 = CH_2(CH_2:N.C_8H_4O_2)_2$. *B.* Bei 1—1½stündigem Erhitzen auf 170° von (2 Mol.) Phtalimidkalium und (1 Mol.) Trimethylenbromid (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2669). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 197—198°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Eisessig.

β-Chlortrimethylendiphtalimid $C_{19}H_{13}ClN_2O_4 = (C_8H_4O_2:N.CH_2)_2CHCl$. *B.* Bei ½stündigem Kochen eines Gemisches aus 10 g β-Oxytrimethylendiphtalimid mit 50 g Benzol und 7 g PCl_5 (GABRIEL, MICHELS, *B.* 25, 3056). — Grofse Säulen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 208—209°. Mit Phtalimidkalium entsteht 1,2,3-Triphtalimidopropan.

1,2,3-Triphtalimidopropan $C_{27}H_{17}N_3O_6 = (C_8H_4O_2:N.CH_2)_2.CH(N:C_8H_4O_2)$. *B.* Man erhitzt 10 g β-Chlortrimethylendiphtalimid mit 5 g Phtalimidkalium auf 215—225° (GABRIEL, MICHELS, *B.* 25, 3057). Man verreibt das Produkt mit verd. Natronlauge und krystallisirt das hierbei Ungelöste wiederholt aus Eisessig um. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 226—227°.

β-Oxytrimethylendiphtalimid $C_{19}H_{14}N_2O_5 = OH.CH[CH_2:N.C_8H_4O_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Phtalimidkalium mit (1 Mol.) α-Dichlorhydrin auf 145—150° (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2690). Entsteht in geringer Menge aus Phtalimidkalium und Epichlorhydrin. — *D.* Man verreibt innig (13 g) α-Dichlorhydrin mit (37 g) Phtalimidkalium und erhitzt auf 140—150°, bis die Reaktion eintritt, bringt das Gemisch dann in ein auf 100° erhitzes Bad und erhitzt schliefslich eine halbe Stunde lang auf 160—180°. Das zerkleinerte Produkt löst man durch Kochen mit einem Gemisch aus (150 ccm) Eisessig und (20 bis 30 ccm) Wasser (GABRIEL, *B.* 22, 224). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Alkohol und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure, Trimethylendiaminhydrochlorid. Liefert, mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 200°, β-Bromtrimethylendiaminhydrobromid $CHBr(CH_2.NH_2.HBr)_2$; mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,49 entsteht β-Oxytrimethylendiaminhydrobromid $OH.CH(CH_2.NH_2.HBr)_2$.

Verbindung $C_9H_9N_3O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C(NH_2):NH$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Guanidinrhodanid mit $C_2H_5O.Na$ und dann mit Phtalsäureanhydrid (MICHAEL, *Am.* 9, 220). — Lange Prismen. Schmelzp.: 202°.

o-Xylylendiphtalimid $C_{24}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(CH_2N.C_8H_4O_2)_2$. Beim Erhitzen von (6 g) $1^1,2^1$-Dibromxylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ mit (12 g) Phtalimidkalium auf 200° (STRASSMANN, *B.* 21, 579). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 266° (GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2213).

Verbindung $C_{20}H_{13}NSO_7$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° von (1 Mol.) Phtalimid mit (2 Mol.) Resorcin und dem gleichen Gewicht Vitriolöl (OSTERSETZER, *M.* 11, 425). — Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich mit tiefrother Farbe und grüner Fluorescenz in Alkalien und Soda. Liefert ein Diacetylderivat $C_{20}H_{11}NSO_7(C_2H_3O)_2$. — $Na.C_{20}H_{12}NSO_7 + 7H_2O$.

Acetylphtalimid $C_{10}H_7NO_2 = C_8H_4O_2:N.C_2H_3O$. *B.* Bei längerem Kochen von Phtalimid mit Essigsäureanhydrid (ASCHAN, *B.* 19, 1400). — Oktaëder (aus Benzol oder kaltem Alkohol). Schmelzp.: 132—135°. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Schwer löslich in Aether, sehr löslich in kochendem Eisessig oder Benzol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol und beim Behandeln mit kalten Alkalien, in Essigsäure und Phtalimid.

Phtalamid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. *B.* Bei 1—2stündigem Stehen von Phtalimid mit konc. NH_3 (ASCHAN, *B.* 19, 1399). Aus Phtalsäurediäthylester und alkoholischem NH_3, in der Kälte (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 11, 100). — Mikroskopische Rhomboëder. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, bei 219—220° unter Entwickelung von NH_3 (BÜLOW, *A.* 236, 188). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in NH_3 und Phtalimid. Beim Behandeln mit KBrO (+ Kalilauge) entsteht Benzoylenharnstoff $C_7H_4O\langle{NH \atop NH}\rangle CO$. Beim Erhitzen mit Formaldehydlösung auf 100° entsteht Methylenphtalamidsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.N:CH_2$.

Nitrophtalanilid $C_{20}H_{14}N_4O_6 = C_6H_4[CO.NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. a. o-Nitroderivat. *B.* Aus (2 Mol.) o-Nitranilin und (1 Mol.) Phtalylchlorid (PAWLEWSKI, *B.* 28, 1120). — Feine, seideglänzende Nädelchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 180—184°.

b. p-Nitroderivat. Körner (aus Eisessig). Schmelzp.: 232—234° (PAWLEWSKI, *B.* 28, 1120).

Diäthyldiphenylphtalamid (**Aethylanilphtaleïn**) $C_{24}H_{24}N_2O_2$ = $C_6H_4[CO.N(C_2H_5,C_6H_5)]_2$ oder $\frac{C_6H_4.C(N.C_2H_5,C_6H_5)_2}{CO\ .\ O}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von äthylphenylphtalamidsaurem Aethylanilin oberhalb 200° (PIUTTI, *A.* 227, 187). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 140,5—141,5° Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, in Aether und Benzol. Unlöslich in wässeriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Wird, durch Schmelzen mit Kali, in Aethylanilin und Phtalsäure gespalten.

Tetraphenylphtalamid (**Di-Diphenylphtalamid**, **Diphenylaminphtaleïn**) $C_{32}H_{24}N_2O_2$ = $C_6H_4[CO.N(C_6H_5)_2]_2$ = $\frac{C_6H_4C[N(C_6H_5)_2]_2}{CO\ .\ O}$ (?). *B.* Aus Phtalylchlorid und Diphenylamin (LELLMANN, *B.* 15, 830). Beim Kochen von (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Diphenylamin (PIUTTI, *A.* 227, 192). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol); grofse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 238—238,5° (P.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol und in heifsem Aether. Wird durch höchst konc. Kalilauge, beim Kochen, verseift. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_8H_4Cl_4[N(C_6H_5)_2]_2$ (?), aus welchem, durch Wasser, eine Verbindung $C_{32}H_{16}Cl_2O_7[N(C_6H_5)_2]_8$ (?) abgeschieden wird (PIUTTI, *G.* 14, 470).

Diäthylditolylphtalamid (**Aethyltoluidinphtaleïn**) $C_{26}H_{28}N_2O_2$ = $C_6H_4[CO.N(C_2H_5,C_7H_7)]_2$ = $\frac{C_6H_4.C[N(C_2H_5,C_7H_7)]_2}{CO\ .\ O}$ (?). *B.* Beim Behandeln von Phtalsäureanhydrid mit o-Aethyltoluidin (PIUTTI, *A.* 227, 188). — Amorph.

Phtalpseudocumidamid $C_{17}H_{18}N_2O_2$ = $NH_2.CO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Versetzen einer heifsgesättigten, alkoholischen Lösung von Phtalpseudocumidid mit NH_3 (FRÖHLICH, *B.* 17, 1807). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Liefert, mit alkoholischem Kali, Phtalpseudocumidsäure.

Phtalpseudocumidmethylamid $C_{18}H_{20}N_2O_2$ = $NH(CH_3).CO.C_6H_4.CO.NH.C_9H_{11}$. *B.* Aus Phtalpseudocumidid und $NH_2(CH_3)$ (FRÖHLICH, *B.* 17, 1808). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 215°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Phtalallylamidpseudocumid $C_{20}H_{22}N_2O_2$ = $NH(C_3H_5).C_8H_4O_2.NH.C_9H_{11}$. *B.* Aus Phtalpseudocumidid und Allylamin (FRÖHLICH, *B.* 17, 1808). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 179°.

Aethylenphtalamid $C_{10}H_{10}N_2O_2$ = $C_8H_4O_2\langle{NH.CH_2 \atop NH.CH_2}$. *B.* Beim Aufkochen von Phtalsäureanhydrid mit Aethylendiamin und Benzol (ANDERLINI, *G.* 24 [1] 405). — Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diphtalyläthylendiimid $C_{18}H_{12}N_2O_4$ = ${C_6H_4(CO)_2:N.CH_2 \atop C_6H_4(CO)_2:N.CH_2}$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Aethylenphtalamid (s. o.) mit Benzol, im Rohr, auf 100° (ANDERLINI). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 243—244°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

Phtalureïd $C_9H_6N_2O_3$ = $C_6H_4\langle{CO.NH \atop CO.NH}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalursäure (s. S. 1798) mit $POCl_3$ (PIUTTI, *A.* 214, 23). Man giefst das Produkt in Aether und krystallisirt es aus Wasser um. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 185—190°, dabei Phtalimid und Cyanursäure bildend. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_9H_5N_2O_3$. Wird in feinen, langen Nadeln erhalten durch Versetzen einer heifsen, wässerigen Phtalureïdlösung mit ammoniakalischer Silberlösung.

Diphtalsuccinanilid $C_{30}H_{24}N_2O_4$. *B.* Man erhitzt 3 Thle. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Bernsteinsäure und 1 Thl. Natriumacetat 1 Stunde lang auf 240—250°, kocht das Produkt erst mit Wasser, dann mit Aklohol aus und löst es hierauf in kochendem Anilin. Man lässt erkalten, filtrirt, destillirt das Filtrat mit Wasser und wäscht den nicht flüchtigen Rückstand mit Alkohol (ROSER, *B.* 18, 3123). — Krystallpulver (aus Alkohol); Prismen (aus Anilin). Schmilzt bei 267° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Nitrobenzol und Anilin. Löst sich leicht in alkoholischem Kali und wird daraus durch CO_2 gefällt. Wird durch Kochen

mit alkoholischem Kali nicht verändert. Geht, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Diphtalsuccindehydranilid über.

Diphtalsuccindehydranilid $C_{30}H_{20}N_2O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Diphtalsuccinanilid mit Eisessig und koncentrirter Salzsäure (ROSER, *B.* 18, 3123). — Kleine, gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 280°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

Phtalylderivate von Aminophenolen und Aminosäuren.

Oxyphtalanilsäure $C_{14}H_{11}NO_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$. a. o-Derivat. *B.* Beim Erwärmen von o-Oxyphtalanil mit Soda (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 223°. — $Na.C_{14}H_{10}NO_4$. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

b. p-Derivat. *B.* Aus p-Oxyphtalanil und Kalilauge (PIUTTI, *G.* 16, 252). — Schmilzt bei 289°, dabei in p-Oxyphtalanil übergehend.

Oxyphtalanil (**Oxyphenylphtalimid**) $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.C_2O_2:N.C_6H_4.OH$. a. o-Derivat. *B.* Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit o-Aminophenol auf 220° (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Prismen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in heifsem Alkohol oder Toluol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Benzenylaminophenol $C_6H_5.C\langle{N \atop O}\rangle C_6H_4$. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Sodalösung, in Oxyphtalanilsäure $C_{14}H_{11}NO_4$ um.

Phenylphtalanilurethan $C_{21}H_{14}N_2O_4 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_4:N.C_8H_4O_2$. *B.* Aus o-Oxyphtalanil, gelöst in Toluol, und Phenylcarbonimid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 329). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—165°.

b. p-Derivat. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid und p-Aminophenol (PIUTTI, *G.* 16, 252). — Glänzende Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 287—288°. Wenig löslich in NH_3; löst sich leicht in Kalilauge, dabei in Oxyphtalanilsäure übergehend. Wird durch Kochen mit Anilin nicht verändert.

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_8H_4O_2:N.C_6H_4.OC_2H_3O$. *B.* Aus p-Oxyphtalanil und Essigsäureanhydrid (PIUTTI, *G.* 16, 252). — Nadeln. Schmelzp.: 238,5°.

Trinitrooxyphtalanil $C_{14}H_6N_4O_9 = C_8H_4O_2:N.C_6H(NO_2)_3.OH$. *B.* Beim Behandeln von p-Oxyphtalanil mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PIUTTI, *G.* 16, 253). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 210°.

Acetat $C_{16}H_8N_4O_{10} = C_8H_4O_2:N.C_6H(NO_2)_3.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Trinitro-p-Oxyphtalalanil und Essigsäureanhydrid (PIUTTI). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 176 bis 177°.

Pikramintriphtalylsäure $C_{30}H_{21}N_3O_{10} = OH.C_6H_2(NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_3$. *B.* Beim Auflösen von Triphtalylpikramid $C_{30}H_{15}N_3O_7$ in Kalilauge (PIUTTI, *G.* 16, 254). Man fällt die Lösung durch HCl. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°, dabei theilweise in Tripthtalylpikramid und Phtalsäureanhydrid zerfallend.

Triphtalylpikramid $C_{30}H_{15}N_3O_7 = OH.C_6H_2(N.C_2O_2.C_6H_4)_3$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 2,4,6-Triaminophenol mit Phtalsäureanhydrid (PIUTTI, *G.* 16, 253). — Krystallisirt. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Kalilauge, dabei in Pikramintriphtalylsäure übergehend. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Löst sich in konc. HNO_3, dabei in Phtalimid und Diphtalyldiaminochinon zerfallend. Mit NH_3 oder Anilin entstehen Phtalimid, resp. Phenylphtalimid und Triaminophenol.

Phtalylaminothiophenol $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_4.C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem o-Aminothiophenol mit 1,3 Thln. Phtalylchlorid (HOFMANN, *B.* 13, 1233). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in Alkohol und Aether. — Das ziemlich schwerlösliche salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt.

Diphtalyl-2,6-Diaminohydrochinon(1,4) $C_{22}H_{12}N_2O_6 = (OH)_2.C_6H_2(N:C_8H_4O_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Diphtalyldiaminochinon $(N.C_8H_4O_2)_2.C_6H_2O_2$ in wässeriger Essigsäure (PIUTTI, *G.* 16, 254). — Kleine, glänzende Prismen. Schmilzt nicht bei 310°. Löslich in kochendem Alkohol.

p-Diaminobenzylsulfidphtalid $C_{30}H_{20}N_2SO_4 = (C_8H_4O_2:N.C_6H_4.CH_2)_2S$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 135° von (1 Mol.) p-Diaminobenzylsulfid mit (2 Mol.) Phtalsäureanhydrid (O. FISCHER, *B.* 28, 1339). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 225°. Fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Phtalimidisäthionsäure $C_{10}H_9NSO_5 = C_8H_4O_2:N.C_2H_4.SO_3H$. Das Kaliumsalz entsteht bei einstündigem Erhitzen auf 160° von Taurinkalium mit Phtalsäureanhydrid (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* 248, 159). — $K.C_{10}H_8NSO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline (BRUGNATELLI, *A.* 248, 160) Krystalle. Spaltet sich, mit alkoholischem Ammoniak, in Phtalimid und Taurinkalium.

Glycinphtaloylsäure $C_{10}H_9NO_5 + H_2O = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Phtalylglycin in eine heifse Natronlauge bis zu neutraler Reaktion (REESE, *A.* 242, 6). Beim Kochen von (1 Mol.) des Aethylesters des Phtalylglycins mit (2 Mol.) Kali in (10procentiger Lösung) (GABRIEL, KROSEBERG, *B.* 22, 427). Man zersetzt das gebildete Kalisalz durch (2 Mol.) kalte, rauchende Salzsäure. — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 105—106°. Wird von Salzsäure, beim Kochen, in Phtalsäure und Glycin gespalten. — $Na_2.C_{10}H_7NO_5$ (bei 110°). Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend. Löst sich etwas in heifsem Wasser und krystallisirt deraus in Tafeln oder flachen Oktaëdern.

Phtalylglycin (Phtalylaminoessigsäure) $C_{10}H_7NO_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Glycin in 2 Thle. geschmolzenes Phtalsäureanhydrid (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 27, 418; REESE, *A.* 242, 1). $NH_2.CH_2.CO_2H + C_6H_4(CO)_2O = C_{10}H_7NO_4 + H_2O$. — Lange, diamantglänzende Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 191—192°. Destillirt zum gröfsten Theil unzersetzt. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 190. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Zerfällt, nur bei längerem Kochen mit starken Mineralsäuren, in Glycin und Phtalsäure. Dagegen bewirkt Natronlauge, schon in der Kälte, Umwandlung in Glycinphtaloylsäure $C_{10}H_9NO_5$. Bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes entweicht Phtalimid. — $NH_4.C_{10}H_6NO_4$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—206° (R.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Prismen. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Vermischt man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit C_2H_5ONa, so fällt das Salz in wasserfreien, silberglänzenden, dünnen Täfelchen aus (R.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr dünne, flache Prismen (D.). — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Wird durch Fällen, in der Kälte, in licht himmelblauen, seideglänzenden, mikroskopischen Prismen erhalten (D.). Mischt man siedende Lösungen des Natriumsalzes und $CuSO_4$, so fällt das Salz in wasserfreien, grünen, länglichen, sechsseitigen Tafeln aus (R.). — Ag.A. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend (R.). Löst sich etwas in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in Prismen. — $Pt(NH_3.C_{10}H_6NO_4)_2$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_4 = C_{10}H_6NO_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (REESE, *A.* 242, 5). Bei einstündigem Erhitzen von (1 Mol.) Phtalimidkalium mit Aethylmonochloracetat (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2688). — Nadeln. Schmelzp.: 104—105° (R.); 112—115° (G.). Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol. Wird durch heifses Wasser leicht verseift (R.). Wird, durch Kochen mit viel Wasser, nicht verseift (G.).

Phtalyldisarkosin $C_{14}H_{16}N_2O_6 = C_8H_4O_2[N(CH_3).CH_2.CO_2H]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 6 Thln. in 5 Thle. geschmolzenes Phtalsäureanhydrid und Erhitzen des Gemisches auf 140—150° (REESE, *B.* 21, 278). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 168°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. Natron bewirkt sofort Spaltung in Phtalsäure und Sarkosin.

Phtalyl-γ-Aminobuttersäurenitril (γ-Cyanpropylphtalimid) $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. Bei $\frac{1}{2}$—einstündigem Erhitzen auf 150° von (1 Mol.) γ-Chlor- oder Brombutyronitril mit (1 Mol.) Phtalimidkalium (GABRIEL, *B.* 22, 3337). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 80,5—81,5°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Phtalsäure und γ-Aminobuttersäure.

Leucinphtaloylsäure $C_{14}H_{17}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH(C_4H_9).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Phtalylaminocapronsäure (s. S. 1811) in heifser Natronlauge, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist (REESE, *A.* 242, 17). Man fällt die Lösung durch HCl. Beim Eintragen von Phtalylchlorid in eine kochende Lösung von Leucin in alkoholischem Kali (REESE, *B.* 21, 277). — Die Säure, aus aktiver Phtalylaminocapronsäure bereitet, krystallisirt aus Aether. Sie schmilzt bei 130—132°, dabei in H_2O und a-Phtalylaminocapronsäure zerfallend. Unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn, löslich in Alkohol und Aether. Wird von heifsem Wasser in Phtalsäure und Leucin gespalten. — $Na_2.C_{14}H_{15}NO_5$. Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $K_2.\bar{A}$. Sehr feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Pt.2NH_3$.

$C_{14}H_{15}NO_5$. Feine Nadeln oder rhombische Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Die mit inaktiver Phtalylaminocapronsäure bereitete Säure verhält sich ganz wie jene aus aktiver Phtalylaminocapronsäure, nur schmilzt sie bei 152—153°, dabei in H_2O und i-Phtalylaminocapronsäure zerfallend. — Das Kaliumsalz wird aus koncentrirter, wässeriger Lösung, durch Alkohol, in großen, verfilzten Nadeln gefällt, was bei dem Salze der a-Säure nicht gelingt. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Phtalylaminocapronsäure $C_{14}H_{15}NO_4 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.CH(CO_2H).C_3H_6.CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 9 Thln. Leucin in 10 Thle. geschmolzenes Phtalsäureanhydrid (REESE, *A.* 242, 9). Sowie kein Wasser mehr entweicht, lässt man erkalten, kocht die Masse mit Aether aus, kühlt die ätherische Lösung im Kältegemisch ab und fällt die filtrirte Lösung durch Ligroïn. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die (aus rechtsdrehendem Leucin dargestellte) Phtalylaminocapronsäure (a-Säure) ist linksdrehend; für eine Lösung von 5 g in 100 ccm absolutem Alkohol ist bei $t^0 = 22^0$ $[\alpha]_D = -21,87^0$. Unterwirft man die linksdrehende Säure der Destillation, so geht inaktive Phtalylaminocapronsäure („i-Säure") über. Diese krystallisirt (aus Aether) in dicken Prismen. Schmelzp.: 142°. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn; sie löst sich sehr leicht in heißem Alkohol und Aether. — Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt in Phtalsäure und Leucin. Löst sich in kochender Natronlauge unter Bildung von Leucinphtaloylsäure; bei längerem Kochen mit Alkalien erfolgt aber Spaltung in Leucin und Phtalsäure. Bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes entweicht Butylphtalimid $C_8H_4O_2.N.C_4H_9$. — $a\text{-}NH_4.C_{14}H_{14}NO_4$. Feine Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $a\text{-}Cu.\bar{A}_2$. Grünes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 135—140°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Pt(2NH_3.C_{14}H_{14}NO_4)_2 + 3H_2O$. Das mit aktiver Säure bereitete Salz bildet spießförmige Blättchen, unlöslich in Alkohol. Das mit inaktiver Säure bereitete Salz gleicht jenem der aktiven Säure, hält aber $3^1/_2H_2O$ und ist in kaltem Wasser schwerer löslich.

Phtalylasparaginsäure $C_{12}H_9NO_6 = C_8H_4O_2:N.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Asparaginsäure und Phtalsäureanhydrid bei 150° (PIUTTI, *G.* 16, 2). — *D.* Man erhitzt 13 g salzsaures Asparagin mit 124 g Phtalsäureanhydrid auf 135° und krystallisirt das Produkt aus viel Wasser um. — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 225°. Liefert beim Kochen mit Anilin: Asparaginsäure, Phenylphtalimid und Phtalylasparaginphenylimid. Wird bei 225—230° zersetzt unter Abspaltung von Phtalimid. Die trockene Säure absorbirt 4 Mol. Ammoniakgas; das gebildete Ammoniaksalz verliert im Luftstrome 1 Mol. NH_3 und bei 100° noch ein zweites Mol. NH_3; bei 150° wird viel Phtalimid gebildet. Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Phtalylasparaginsäureester wird bald Phtalimid gefällt. — $Ba.C_{12}H_7NO_6$ (bei 100°). Krystallkrusten. — $Cu.C_{12}H_7NO_6 + 4H_2O$. Kleine, himmelblaue, glänzende Prismen.

Phtalylasparaginphenylimid $C_{18}H_{12}N_2O_4 = C_8H_4O_2:N.{CH_2.CO \atop CH.CO}\rangle N.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phtalylasparaginsäure mit Anilin (PIUTTI, *G.* 16, 7). Man wäscht das Produkt mit Benzol. — Kleine, glänzende Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 263—264°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verliert, bei starkem Erhitzen, Phtalimid. Beim Erhitzen mit m-Aminobenzoësäure auf 200° wird Phtalylasparaginaminobenzoësäure gebildet.

Phtalyldiphenylasparagin $C_{24}H_{18}N_2O_5 = C_8H_4O_2:N.{CH_2.CO.N(C_6H_5)_2 \atop CH.CO_2H} = C_8H_4O_2:N.{CH_2.CO_2H \atop CH.CO.N(C_6H_5)_2}$. *B.* Entsteht in drei isomeren Modifikationen beim Erhitzen von Phtalylasparaginsäure mit Diphenylamin (PIUTTI, *B. G.* 16, 10). — *D.* Man trägt allmählich 10 g Phtalylasparaginsäure in 30 g, auf 190—200° erhitztes, Diphenylamin ein, erhitzt das Gemenge dann noch 1 Stunde lang auf 180°, löst es hierauf in der kleinsten Menge Alkohol und giebt 8 g NH_3, gelöst in 300° H_2O, hinzu. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, schüttelt um, lässt erkalten und filtrirt. Der Rückstand wird so oft mit heißem Wasser ausgezogen, als die Auszüge noch durch HCl getrübt werden. Dann vereinigt man die wässerigen Lösungen, koncentrirt sie, übersättigt sie mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die wässerigen Lösungen werden vom Aether, durch Erwärmen, befreit und dann mit verdünnter Essigsäure partiell, in zwei Portionen, gefällt. Jeder dieser beiden Niederschläge wird fraktionnirt aus Alkohol umkrystallisirt. Im ersten Niederschlage befinden sich die α- und β-Modifikation, im zweiten alle drei Modifikationen,

neben einem bei 231° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol unlöslichen Körper. — Alle drei Modifikationen zerfallen, beim Schmelzen mit Kali, in Phtalsäure, Asparaginsäure und Diphenylamin. Alle drei fangen bei 170—180° an sich zu zersetzen; erhitzt man ein äquivalentes Gemisch der α- und β-Modifikation, so wird eine gewisse Menge der γ-Modifikation gebildet.

a. α-Modifikation $C_{24}H_{18}N_2O_5 + 2H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 112° und, nach dem Entwässern, bei 178—180°. Wird von Ammoniak bei 100—130° in Phtalimid und Diphenylasparagin zerlegt. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag; wird durch Stehen krystallinisch.

b. β-Modifikation. Rhombische Prismen oder Tafeln. Wasserfrei. Schmelzp.: 203—204°. Liefert mit NH_3 ein beständiges Salz, das in feinen Nadeln krystallisirt und sich wenig in Alkohol löst. Wird nur durch anhaltendes Erhitzen, im Rohr, auf 180° zersetzt, unter Bildung von Phtalimid und einem amorphen, bei 160° unter Zersetzung schmelzenden Diphenylasparagin (?). — Ag.Ā. Krusten.

c. γ-Modifikation $C_{24}H_{18}N_2O_5 + H_2O$. Glänzende Rhomboëder. Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Schmelzp.: 193—194°. Liefert mit NH_3 ein in feinen Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz, das sich wenig in Alkohol löst und beständig ist. Bei 160—180° bildet es aber Phtalimid. — Ag.Ā. Krystallkrusten.

Phtalyldiphenylaspartid $C_{36}H_{27}N_3O = C_8H_4O_2:N.C_2H_3\left\langle\begin{matrix}C[N(C_6H_5)_2]_2\\ \diagdown \\ CO.O\end{matrix}\right.$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen bei 5stündigem Erhitzen auf 185—190° von 1 Thl. Phtalylasparaginsäure mit 2 Thln. Diphenylamin (PIUTTI, *G.* 16, 19). Man wäscht das Produkt mit Aether und trennt es durch fraktionnirte Krystallisation aus Alkohol. Sie entstehen auch beim Erhitzen auf 180° eines Gemisches von zwei oder drei der isomeren Modifikationen des Phtalyldiphenylasparagins (PIUTTI). $2C_{24}H_{18}N_2O_5 = C_{36}H_{27}N_3O_4 + C_8H_4O_2.NH.C_2H_3(CO_2H)_2$ (Phtalylasparaginsäure). Erhitzt man blos eine Modifikation, für sich, auf 180°, so entsteht wesentlich die α-Modifikation. Beide Modifikationen werden von HCl bei 200° zerlegt in Phtalsäure, Diphenylamin und Asparaginsäure. Ebenso beim Kochen mit höchst koncentrirter Kalilauge. Bei 200° entwickeln beide Phtalimid, Diphenylamin und hinterlassen Diphenylaminfumarimid $C_2H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ >O\\ C[N(C_6H_5)_2]_2\end{matrix}\right.$. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 125° entstehen Phtalimid, Diphenylaminfumarimid und ein amorpher Körper, der sich sehr leicht in Alkohol und Benzol löst und bei 150° in NH_3 und Diphenylaminfumarimid zerfällt.

α-Modifikation. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 273°. Fast unlöslich in Aether.

β-Modifikation. Prismen. Schmelzp.: 285—286°.

β-Phtalimidoäthylmalonsäurediäthylester $C_{17}H_{19}NO_6 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 4stündigem Kochen einer mit (10 g) β-Bromäthylphtalimid versetzten Lösung von (10 g) Malonsäurediäthylester und (1,2 g) Natrium in (12 ccm) absol. Alkohol (W. ASCHAN, *B.* 24, 2449). — Blättchen oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42—44°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Di-γ-Phtalimidopropylmalonsäure $C_{25}H_{22}N_2O_8 = [C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.CH_2.CH_2.CH_2]_2C(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{29}H_{30}N_2O_8 = C_{25}H_{20}N_2O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 30,6 g γ-Phtalimidopropylmalonsäurediäthylester mit einer Lösung von 2 g Natrium in 20 g absol. Alkohol und 23,6 g γ-Brompropylphtalimid (REISSERT, *B.* 26, 2140). — Nädelchen (aus Alkohol von 96%). Schmelzp.: 155,5° (kor.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Eisessig und Benzol, schwerer in Aether, schwer in Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 1,7-Diaminoheptan-4,4-Dimethylsäure. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° entsteht 1,7-Diaminoheptan-4-Methylsäure.

γ-Phtalimidopropylmalonsäurediäthylester $C_{18}H_{21}NO_6 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen am Kühler von (10 g) γ-Brompropylphtalimid mit einem Gemisch von (15 g) Malonsäurediäthylester und (1,1 g) Natrium, gelöst in (10 ccm) absol. Alkohol (GABRIEL, *B.* 23, 1768). — Glänzende, monokline (FOCK, *B.* 23, 1768) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46—48°. Schwer löslich in Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Salzsäure erzeugt bei 180° Phtalsäure, δ-Aminovaleriansäure, C_2H_5Cl und CO_2.

γ-Phtalimidopropyläthylmalonsäurediäthylester $C_{20}H_{25}NO_6 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man löst (1,2 g) Natrium in (12 ccm) absol. Alkohol, fügt (11 g) Aethylmalonsäurediäthylester hinzu und erhitzt die Lösung mit (11 g) γ-Brompro-

pylphtalimid 7 Stunden lang am Kühler (ASCHAN, *B.* 23, 3692). Man destillirt im Dampfstrom und löst den Rückstand in Aether. — Glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroïn.

γ-Phtalimidopropylpropylmalonsäurediäthylester $C_{21}H_{27}NO_6 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_3H_7)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumpropylmalonsäurediäthylester mit γ-Brompropylphtalimid, wie das homologe Aethylderivat (ASCHAN, *B.* 23, 3698). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn.

Phtalyl-p-Aminobenzoësäure $C_{15}H_{11}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Tolylphtalimid $C_6H_4.C_2O_2:N(C_6H_4.CH_3)$ mit Chamäleonlösung (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 275—277°. Fast unlöslich in heifsem Wasser.

o-Phtalimidobenzoësäure $C_{15}H_9NO_4 = CO_2H.C_6H_4:N.C_8H_4O_2$. a. o-Derivat. *B.* Durch Schmelzen von 4 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Anthranilsäure (GABRIEL, *B.* 11, 2261). Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkrystallisirt. — Breite Prismen. Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig. — $Ag.C_{15}H_8NO_4$. Pulverige Fällung.

b. m-Derivat. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid und m-Aminobenzoësäure (GABRIEL). Beim Erhitzen von m-Aminobenzoësäure mit Phtalamid oder Phtalanil (PIUTTI, *B.* 16, 1320). $NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.N.C_8H_4O_2 = C_{15}H_9NO_4 + C_6H_5.NH_2$. — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 275,5 — 276° (G.); 282 — 284° (SCHIFF, *A.* 218, 194). Löslich in heifsem Eisessig, weniger in Benzol und Aether. Zerfällt in der Hitze in Kohlensäure und Phtalimid. Wird, beim Kochen mit Toluidin, in m-Aminobenzoësäure und Tolylphtalimid zerlegt (PIUTTI, *B.* 16, 1320). $C_{15}H_9NO_4 + C_7H_7.NH_2 = C_7H_5(NH_2)O_2 + C_7H_7.N:C_8H_4O_2$. Ebenso entstehen mit NH_3: Aminobenzoësäure und Phtalimid. — $Ag.C_{15}H_8NO_4$. Krystallkugeln.

Aethylester $C_{17}H_{13}NO_4 = C_8H_4O_2:N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl; beim Erhitzen von freier Phtalaminobenzoësäure mit Phtalsäurediäthylester; entsteht, neben freier Phtalimidobenzoësäure, beim Kochen von m-Aminobenzoësäure mit Phtalsäureester (PELLIZZARI, *B.* 18, 216). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152°. In Benzol leichter löslich als die freie Säure.

Amid $C_{15}H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.C_6H_4.N:C_8H_4O_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 6 Thln. m-Aminobenzamid mit 7 Thln. Phtalsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 218, 194). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240—241°. Kaum löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, unter Bildung von Phtalanil.

Anilid $C_{21}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.C_6H_4.N:C_8H_4O_2$. *B.* Beim Schmelzen von m-Aminobenzanilid mit Phtalsäureanhydrid (PIUTTI, *B.* 16, 1322). $NH_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5) + C_8H_4O_2.O = C_{21}H_{14}N_2O_3 + H_2O$. — Warzenförmig gruppirte, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—209°. Entwickelt in der Hitze Phtalanil.

Phtalylasparaginaminobenzoësäure $C_{19}H_{12}N_2O_6 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ C_8H_4O_2:N.CH.CO \end{matrix}\Big\rangle N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Phtalylasparaginsäure und m-Aminobenzoësäure bei 200° (PIUTTI, *G.* 16, 7). — Ag.A.

1-Phtalimido-2-Nitro-p-Toluylsäurenitril (**Nitrocyanbenzylphtalimid**) $C_{16}H_9N_3O_4 = C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\Big\rangle N.CH_2.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Bei $^3/_4$stündigem Erhitzen auf 125° eines innigen Gemenges von 10 g 1[1]-Chlor-2-Nitro-p-Toluylsäurenitril, 10,5 g Phtalimidkalium und 60 g Kochsalz (BANSE, *B.* 27, 2165). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 194°. Bildet, beim Erhitzen mit HCl und Eisessig, 2-Nitro-p-Benzylamincarbonsäure.

γ-Phtalimidopropylbenzylmalonsäurediäthylester $C_{25}H_{27}NO_6 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_2.C_6H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumbenzylmalonsäurediäthylester und γ-Brompropylphtalimid, wie γ-Phtalimidopropyläthylmalonsäurediäthylester (ASCHAN, *B.* 23, 3695). — Flache Prismen (aus Alkohol von 90 %). Schmelzp.: 108—110°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether. Konz. Salzsäure erzeugt bei 190° α-Benzylhomopiperidinsäure $C_{12}H_{17}NO_2$.

Phtalyldiaminoaldehyd $C_{12}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(CO.NH.CH_2.COH)_2$ (ALEXANDER, *B.* 27, 3103). — $C_{12}H_{12}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Pulver.

Phtalyldiaminoacetal $C_{20}H_{32}N_2O_6 = C_6H_4[CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von (1 Thl.) Phtalylchlorid, gelöst in (10 Thln.) Aether, zu (2,13 Thln.) Aminoacetal, gelöst in (21 Thln.) Aether (ALEXANDER, *B.* 27, 3102). — Nadeln. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetonylphtalimid $C_{11}H_9NO_3 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalimidkalium mit Chloraceton auf 120° (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2684). — Blättchen und Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124° (GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2198). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit HCl von 20%, in Phtalsäure und Aminoaceton.

Hydroxylaminderivat $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_8H_4O_2:N.CH_2.C(NOH).CH_3$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 172° (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2684). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Natronlauge.

Phtalimidoacetonäthylmerkaptol $C_{15}H_{19}NS_2O_2 = C_8H_4O_2:N.CH_2.C(S.C_2H_5)_2.CH_3$. Man versetzt eine Lösung von 2 g Acetonylphtalimid in 10 ccm Essigsäure (von 90%) mit Aethylmerkaptan und sättigt das Gemisch mit HCl (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1041). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71—72°.

Diphtalimidoaceton $C_{19}H_{12}N_2O_5 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Man versetzt eine warme Lösung von 10 g Oxytrimethylendiphtalimid $CH(OH).(CH_2.N:C_8H_4O_2)_2$ in 120 ccm Eisessig allmählich mit einer Lösung von 4—5 g CrO_3 in 5 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1042). — Krystalle. Schmelzp.: 264—268°. Sehr schwer löslich.

Phtalylkyanäthin $C_{17}H_{17}N_3O_2 = C_9H_{13}N_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Aus Kyanäthin und Phtalsäureanhydrid (E. MEYER, *J. pr.* [2] 39, 275). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 127 bis 128°. Wird durch Natron in seine Komponenten zerlegt.

Hydrazinderivate der Phtalsäure.

Phtalhydrazid $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\CO.NH\end{cases}$. *B.* Man trägt (1 Mol.) Hydrazinhydrat in eine alkoholische Lösung von (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid ein und dampft das ausgeschiedene Produkt wiederholt mit Wasser ein (CURTIUS, FÖRSTERLING, *J. pr.* [2] 51, 376). — Krystallpulver: feine Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt nicht bei 340°. Destillirt unzersetzt. Löslich in 1000 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas löslich in kochendem Alkohol. Sehr beständig. Zerfällt erst beim Erhitzen, im Rohr, mit konc. HCl, in N_2H_4 und Phtalsäure. Wird durch Kochen mit Brom (+ Eisessig) nicht angegriffen. — $Na.C_8H_5N_2O_2$. Krystallinisch. — $N_2H_4.C_8H_6N_2O_2 + 4H_2O$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Hydrazinhydrat in (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid, gelöst in Alkohol (CURTIUS, FÖRSTERLING, *J. pr.* [2] 51, 385). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 270°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Phtalhydrazid und Hydrazinhydrat. — $K.C_8H_5N_2O_2 + 4H_2O$. Lange Prismen (aus verd. Alkohol). — $Ca(C_8H_5N_2O_2)_2$. Niederschlag. — $Ba(C_8H_5N_2O_2))_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_5N_2O_2$. Gelber Niederschlag.

Methylphtalhydrazid $C_9H_8N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\CO.N.CH_3\end{cases}$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 150° von (1 Mol.) Phtalhydrazidkalium mit (1 Mol.) CH_3J (CURTIUS, FÖRSTERLING, *J. pr.* [2] 51, 382). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°.

Diacetylphtalhydrazid $C_{12}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4\begin{cases}CO.N.C_2H_3O\\CO.N.C_2H_3O\end{cases}$. *B.* Beim Kochen von Phtalhydrazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (CURTIUS, FÖRSTERLING, *J. pr.* [2] 51, 381). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 114°.

Phtalhydrazidessigsäure $C_{10}H_8N_2O_4 = C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\CO.N.CH_2.CO_2H\end{cases}$. *B.* Der Aethylester entsteht bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° von (1 g) wasserfreiem Phtalhydrazidkalium mit (0,7 g) Chloressigester (CURTIUS, FÖRSTERLING, *J. pr.* [2] 51, 383). Man kocht den gebildeten Ester mit verd. Säuren. — Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Essigsäure und Phtalhydrazid. — $NH_4.C_{10}H_7N_2O_4$. Pulver.

Aethylester $C_{12}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_7N_2O_4.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° (CURTIUS, FÖRSTERLING). Schwer löslich in heißem Alkohol und Wasser.

Phtalhydrazid. N-Aminophtalimid $C_8H_6N_2O = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N.NH_2$ $= C_6H_4<{C(:N.NH_2) \atop CO}>O$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol. Phtalimid mit 1 Mol. Hydrazinhydrat und Alkohol (ROTHENBURG, *B.* 27, 691). — Pulver. Schmelzp.: 250—251°. Sehr schwer löslich.

N-Isopropylenaminophtalimid $C_{11}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4<{C[:N.N:C(CH_3)_2] \atop CO}>O$. *B.* Beim Kochen von Aminophtalimid mit Aceton (Rothenburg). — Schmilzt oberhalb 260°. Sehr schwer löslich.

Phtalylderivate des Hydroxylamins.

Phtalylhydroxylamin $C_8H_5NO_3 = N(C_8H_4O_2).HO$. *B.* Aus Phtalylchlorid und Hydroxylamin (Cohn, *A.* 205, 295). Entsteht auch beim Vermischen möglichst koncentrirter Lösungen von Phtalsäureanhydrid und Hydroxylamin (Lach, *B.* 16, 1781). — *D.* Man löst salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser und setzt abwechselnd kleine Mengen Soda und Phtalylchlorid hinzu, doch so, dass die Lösung stets alkalisch reagirt. Man filtrirt das Phtalylhydroxylamin ab, versetzt das Filtrat mit HCl bis fast zum Verschwinden der rothen Farbe und erhält dadurch noch etwas Phtalylhydroxylamin. Das zuerst abfiltrirte Phtalylhydroxylamin reinigt man durch Lösen in kalter, koncentrirter Sodalösung und Fällen der Lösung mit HCl (Cohn). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Etwas löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe; verhält sich wie eine Säure. Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Beim Kochen mit Alkohol und 1 Molekül Kali tritt Spaltung in CO_2 und o-Aminobenzoësäure ein. $C_8H_4O_2.NHO + H_2O = CO_2 + NH_2.C_7H_5O_2$. Beim Erwärmen mit Alkohol und 2 Mol. KOH wird Hydroxylphtalamidsäure gebildet. Mit wässerigem Kali entsteht keine o-Aminobenzoësäure; kocht man mit möglichst koncentirtem wässerigem Kali, so werden nur Hydroxylamin und Phtalsäure gebildet. — Die Salze des Phtalylhydroxylamins sind lebhaft gefärbt. — $Na.C_8H_4NO_3$. Rothes, amorphes Pulver. — K.Ā. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phtalylhydroxylamin mit der theoretischen Menge alkoholischen Kalis. — Roth; in Alkohol nicht ganz unlöslich. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser. — $4Ba(C_8H_4NO_3)_2 + BaCl_2$. Hellroth. — $Pb(C_8H_4NO_3)_2 + OH.Pb.C_8H_4NO_3 + 3H_2O$. Hellrother Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat. — $Ag.C_8H_4NO_3$. Dunkelrother, voluminöser Niederschlag.

Hydroxylphtalamidsäure $C_8H_7NO_4 = OH.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *D.* Man erwärmt kurze Zeit Phtalylhydroxylamin mit Alkohol und 2 Mol. Kali (Cohn, *A.* 205, 306). Das Hydroxylaminsalz scheidet sich aus bei 24stündigem Kochen von 29,5 g Phtalsäureanhydrid mit einer Hydroxylaminlösung, dargestellt aus 31,5 g $NH_3O.HCl$, gelöst in starkem Alkohol und der Lösung von 10 g Natrium in absol. Alkohol (und Abfiltriren von NaCl) (Errera, *G.* 24 [2] 469). — Die freie Säure ist nur in Lösung bekannt. Sie reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Stehen der Lösung, rascher durch Erwärmen auf 45°, wird Phtalylhydroxylamin abgeschieden. — $NH_3O.C_8H_7NO_4$. Krystalle; leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Röthet sich bei 100° und schmilzt bei 122—123° (E.). — $Na.C_8H_6NO_4$. Sehr leicht löslich in Wasser (E.). — $K.C_8H_6O_4$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag $Pb.C_8H_5NO_4$.

Aethylphtalylhydroxylamin $C_{10}H_9NO_3 = N(C_8H_4O_2)(C_2H_5)O$. *D.* Aus Phtalylhydroxylaminsilber und Aethyljodid, in der Kälte und im Dunkeln (Cohn, *A.* 205, 300). — Lange, trimetrische (Henniges, *J.* 1882, 545) Krystalle. Schmelzp.: 103—104°. Destillirt fast unzersetzt bei etwa 270°. Löslich in Aether, unlöslich in Soda.

Phtalimidoxim $C_6H_4<{C(N.OH) \atop CO}>NH$ s. S. 1228.

Benzenylazoximbenzenyl-o-Carbonsäure $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.C<{N.O \atop N}>C.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzenylamidoxim (S. 1199) (Schulz, *B.* 18, 2463). $C_6H_5.C(NH_2)N.OH + C_8H_4O_3 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. Man löst das Produkt in Alkohol, setzt verdünnte Natronlauge hinzu und fällt die filtrirte Lösung mit HCl. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Benzol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinische Masse. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $C_{15}H_9N_2O_3.Pb.OH$. Körniger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. — Ag.Ā. Krystallpulver.

Aethylester $C_{17}H_{14}N_2O_3 = C_{15}H_9N_2O_3.C_2H_5$. Gelbes Oel. Nicht destillirbar (Sch.).

Amid $C_{15}H_{11}N_3O_2 = C_{15}H_9N_2O_2.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 200° (Schulz, *B.* 18, 2467). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 160°.

Benzäthylphtalylhydroxylamin $C_{26}H_{24}N_2O_6 = [C_6H_5.C(N.OC_2H_5).O.CO]_2C_6H_4$. *B.* Aus Benzhydroxamsäureäthylester, 1 Mol. (konc.) Kalilauge und Phtalylchlorid (Lossen, *A.* 281, 266). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

Reduktionsprodukt der Phtalsäure.

Biphtalyl $C_{16}H_8O_4 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C & & C\\ \diagdown & & \diagup\\ CO.O.O.CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalylchlorid mit staubförmigem Silber auf 150° (ADOR, *A.* 164, 230). Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub auf 130—140° (WISLICENUS, *B.* 17, 2182). Entsteht, neben Phtalid $C_8H_6O_2$, Hydrobiphtalyl $C_{16}H_{10}O_4$ und dem Anhydrid der Hydroxydiphtalsäure $C_{16}H_{14}O_5$, beim Eintragen von 300 g Zinkstaub in eine Lösung von 200 g Phtalsäureanhydrid in 1 kg Eisessig (WISLICENUS, *B.* 17, 2179). Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 280—290° von 2 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Phtalid und $^1/_2$ Thl. wasserfreiem Natriumacetat (GRAEBE, GUYE, *A.* 233, 241; GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 220). $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O = C_{16}H_8O_4 + H_2O$. Entsteht leichter durch Erhitzen von Phtalid mit Thiophtalsäureanhydrid auf 216—218° (GRAEBE, GUYE). Beim Kochen von o-Phtalaldehydsäureester mit KCN und absol. Alkohol (GRAEBE, LANDRISET, *B.* 24, 2296; GOLDSCHMIEDT, EGGER, *M.* 12, 62). $2CHO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 = C_{16}H_8O_4 + 2C_2H_5.OH$. Entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von Phtalid auf 285° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 16, 13). — *D.* Man reducirt Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig bei 100°, filtrirt siedendheifs und krystallisirt das beim Erkalten sich ausscheidende Biphtalyl aus siedendem Eisessig um. Der ungelöste Zinkstaub wird mit HCl behandelt, um noch beigemengtes Biphtalyl auszuziehen (WISLICENUS). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 334—335°; Dampfdichte = 8,9 (ber. = 9,2) (GRAEBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 130). Sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$, CS_2, Toluol. Ziemlich löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in kaltem. Ziemlich löslich in Vitriolöl und in heifsem Phenol. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt stark blau und wird durch eine Spur HNO_3 vorübergehend smaragdgrün gefärbt. Beim Sublimiren im Luftstrome zerfällt ein Theil in Phtalsäureanhydrid und andere Körper. Geht, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ über. Wird von Salpeterschwefelsäure zu Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ oxydirt. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Mit PCl_5 entsteht bei 160° Biphtalylchlorid $C_{16}H_8Cl_2O_4$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor wird eine Säure $C_{16}H_{14}O_4$ gebildet (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Liefert, beim Behandeln mit Zinkstaub und Kalilauge, Hydrodiphtalyllaktonsäure $C_{16}H_{12}O_4$ und Hydrobiphtalyl $C_{16}H_{10}O_4$.

Biphtalylchlorid $C_{16}H_8Cl_2O_4 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CCl & — & CCl\\ \diagdown & & \diagup\\ CO.O.O.CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Biphtalyl und 1—2 Mol. PCl_5 bei 160° (ADOR, *A.* 164, 245; GRAEBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 133). Aus Diphtalyllaktonsäure $C_{16}H_{10}O_5$ und 2—3 Mol. PCl_5 (GR., SCHM.). Man giefst das Produkt in Wasser, schüttelt mit $CHCl_3$ aus und fällt die Chloroformlösung durch Alkohol. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali leicht in Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ umgewandelt.

Tetrachlorbiphtalyl $C_{16}H_4Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_4O_4).C_6H_4$. *B.* Bei 4stündigem Sieden von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Tetrachlorphtalid (GRÄBE, GUYE, *A.* 233, 245). Man zieht das Produkt mit heifsem Eisessig aus, behandelt das Ungelöste mit siedendem Phenol und fällt die Phenollösung mit verd. Alkohol. — Bräunliches Pulver. Unlöslich in Alkohol, Eisessig und Toluol; leicht löslich in $CHCl_3$, Anilin und Phenol.

Bromid $C_{16}H_8O_4.Br_2$. Mikroskopische Tafeln (aus $CHCl_3$) (GRAEBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 131). Rhomboïdal-oblique Krystalle (SORET). Fängt bei 225° zu schmelzen an. 1 Thl. löst sich in 60 Thln. kaltem $CHCl_3$ und in 30 Thln. warmem Chloroform. Unlöslich in Alkohol und CS_2. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Diphtalylsäure.

Brombiphtalyl $C_{16}H_7BrO_4$. *B.* Beim Erhitzen von Biphtalyl mit (1 Mol.) Brom und Wasser im Rohr auf 100° (ADOR). — Krystalle (aus Benzol). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wird KBr gebildet.

Nitrobiphtalyl $C_{16}H_7NO_6 = C_6H_3(NO_2).(C_4O_4).C_6H_4$. Bei 7—8stündigem Erhitzen auf 230° von 2 Thln. Nitrophtalid mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. wasserfreiem Natriumacetat (GRÄBE, GUYE, *A.* 233, 243). Man wäscht das Produkt mit Wasser und dann mit Alkohol. — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 270°. Ziemlich reichlich löslich in heifsem Eisessig, schwer in Alkohol und $CHCl_3$. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Oxybiphtalyl $C_{16}H_8O_5 = OH.C_6H_3.C_4O_4.C_6H_4$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thl. Phtalid mit 2 Thln. 4-Oxyphtalsäure und $^1/_2$ Thl. wasserfreiem Natriumacetat (GRÄBE, GUYE, *A.* 233, 244). — Kleine, röthlich braune Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 374°.

Dioxybiphtalyl $C_{16}H_6(OH)_2O_4$ (?). *B.* Beim Auflösen von Dichlorbiphtalyl in alkoholischer Kalilösung (ADOR). — Blättchen. Schmelzp.: 250°. Löslich in Benzol und in verdünnter Natronlauge.

Hydrobiphtalyl $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{CO \atop CH}\rangle O O\langle{CO \atop CH}\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Biphtalyl und dem Anhydride einer Säure $C_{16}H_{14}O_5$, beim Erwärmen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure (WISLICENUS, *B.* 17, 2180). Man lässt erkalten, filtrirt vom Biphtalyl ab, fällt das Filtrat mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Soda, welcher das Hydrobiphtalyl ungelöst lässt. Entsteht auch, neben Hydrodiphtallaktonsäure, beim Behandeln von Biphtalyl mit Zinkstaub und Kalilauge (HASSELBACH, *A.* 243, 269). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 250° (HASSELBACH). Aeufserst löslich in siedendem Eisessig, viel weniger in kaltem; löslich in viel Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Kali, ein Salz $K_2.C_{16}H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Kalilauge wird Hydrodiphtallaktonsäure $C_{16}H_{12}O_4$ gebildet (s. Säure $C_{16}H_{14}O_5$).

Biphtalylimid $C_{16}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{-C:C \atop C(NH)O\ \ O.CO}\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Diphtalyllaktonsäure $C_{16}H_{10}O_5$ mit NH_3 (GRÄBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 137). Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phtalimidin und Natriumacetat auf 220—230° (GRÄBE, GUYE, *A.* 233, 246). $C_8H_4O_3 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$. Bei 8stündigem Erhitzen auf 220° von 2,5 g Phtalimid mit 2,2 g Phtalimidin und 1,5 g Natriumacetat (GRÄBE, GUYE). $C_8H_5NO_2 + C_8H_7NO = C_{16}H_9HO_3 + NH_3$. Bei mehrstündigem Kochen von Phtalid mit Phtalimid (GR., G.). $C_8H_6O_2 + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$. Beim Erhitzen von Biphtalyl mit methylalkoholischem NH_3 auf 160° (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 540). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 274°. Leicht löslich in Natronlauge.

Substitutionsprodukte der Phtalsäure.

Chlorphtalsäure $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$. a. ***3-Chlorphtalsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 6-Chlor-o-Toluylsäure mit $KMnO_4$ (KRÜGER, *B.* 18, 1759). Bei der Oxydation von 1,5-Dichlornaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (GUARESCHI, *G.* 17, 120). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179—181° (KR.); 184° (G.). 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 2,16 Thle. Säure (G.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 4(?)-Oxyphtalsäure. — $Ba.C_8H_3ClO_4 + H_2O$. In kaltem Wasser leicht, in heifsem schwer löslich. Wird durch langes Kochen mit Wasser auch in kaltem Wasser unlöslich und hält dann $1H_2O$ (KR.). — $Ag_2.\bar{A}$ (G.). Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Anhydrid $C_8H_3ClO_3$. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 122° (KRÜGER, *B.* 18, 1759); 124,5—125,5° (GUARESCHI, *G.* 17, 122).

b. ***3-Chlorphtalsäure*** (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von Phtalsäure in überschüssigem Alkali (AUERBACH, *J.* 1880, 862). Chlor wirkt, selbst in Gegenwart von Jod oder Antimon, nicht auf freie Phtalsäure ein. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150° (A.); 158° (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 741); dabei entsteht das Anhydrid. Löst sich leicht in Alkohol und hinterbleibt, beim Verdampfen desselben, als syrupartige Masse, die nur sehr langsam krystallisirt. — $Na.C_8H_4ClO_4$.

Anhydrid $C_8H_3ClO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 140—143° (AUERBACH). Unlöslich in Benzol und Ligroïn, löslich in $CHCl_3$.

c. ***4-Chlorphtalsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 2,6-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 150° (ALÉN, *Bl.* 36, 434). Beim Behandeln der 4- oder 5-Chlor-o-Toluylsäure mit $KMnO_4$ (KRÜGER, *B.* 18, 1759). Bei der Oxydation von Chlor-β-Naphtol mit HNO_3 (CLAUS, DEHNE, *B.* 15, 321). Das Trichlorid dieser Säure entsteht durch Erhitzen des Trichlorids der 4-Sulfophtalsäure mit 1 Mol. PCl_5 auf 200—220° (RÉE, *A.* 233, 236). $SO_2Cl.C_6H_3\langle{CCl_2 \atop CO}\rangle O + PCl_5 = C_6H_3Cl\langle{CCl_2 \atop CO}\rangle O + SOCl_2 + POCl_3$. Man verseift das gebildete Trichlorid durch Kalilauge. Beim Abdampfen von p-Chlorhydrindon mit verd. HNO_3 (MIERSCH, *B.* 25, 2116). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 148° (CLAUS, DEHNE). Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 150—150,5° (MIERSCH). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 378. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 4-Oxyphtalsäure. — $Ba(C_8H_4ClO_4)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser (KR.). — Das in Wasser ziemlich schwer lösliche neutrale Baryumsalz scheidet sich aus den Lösungen als Haut ab.

Dimethylester. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 37° (RÉE).

Diäthylester. Erstarrt bei — 20° krystallinisch. Siedep.: 300—305° (RÉE).

Trichlorid $C_8H_3Cl_3O_2 = C_6H_3Cl\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Siehe oben (RÉE, *A.* 233, 236). — Flüssig. Siedep.: 275—276°. Wird durch Erwärmen mit Wasser in HCl und 4-Chlorphtalsäure zerlegt.

Anhydrid $C_8H_3ClO_3 = C_6H_3Cl(CO)_2O$. Trikline Prismen (SORET, *J.* 1886, 1453). Schmelzp.: 98,5° (MIERSCH, *B.* 25, 2116). Siedep.; 294,5° (i. D.) bei 720 mm (RÉE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in CS_2, schwierig in Ligroïn.

Imid $C_8H_4ClNO_2$. Wird durch Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid bereitet (RÉE, *A.* 233, 238). — Schmelzp.: 210—211°. Schwer löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Dichlorphtalsäure $C_8H_4Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$. a. ***3,6-Säure oder 3,4-Säure*** (?). *B.* Beim Kochen des Naphtalinchlorides $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ mit gewöhnlicher Salpetersäure (FAUST, *A.* 160, 64). Beim Erhitzen von 5,8-Dichlor-2-Naphtylamin mit verd. HNO_3 auf 180° (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 61). — Gelbliche, derbe, in einander gewachsene Prismen. Schmelzp.: 183—185°. Geht bei längerem Erhitzen in das Anhydrid über. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — $Ca.C_8H_2Cl_2O_4 + 4H_2O$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Prismen, schwer löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{12}Cl_2O_4 = C_8H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 305—315° (SOLARI, *J.* 1886, 652).

Anhydrid $C_8H_2Cl_2O_3$. Der Benzoësäure ähnliche Krystalle. Schmelzp.: 187° (FAUST).

Bei längerem Kochen von 1,4-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) erhielt ATTERBERG (*B.* 10, 547) eine Dichlorphtalsäure, deren Anhydrid in Nadeln krystallisirte und bei 185—186° schmolz. Wahrscheinlich ist diese Säure identisch mit der obigen. — Auch 1,4,6-Trichlornaphtalin und α-Tetrachlornaphtalin liefern, bei der Oxydation, Dichlorphtalsäuren (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1844).

b. ***4,5-Dichlorphtalsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 4,5-Dichlor-o-Xylol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,13) auf 200° (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1370; CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] 43, 253). — Kleine Nädelchen. Schmelzp.: 183°. Sublimirt zum Theil schon bei 130°, dabei in das Anhydrid übergehend. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bei der Destillation mit Natronkalk entsteht o-Dichlorbenzol. — $Ca.C_8H_2Cl_2O_4 + 4H_2O$. Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende quadratische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$.

Anhydrid $C_8H_2Cl_2O_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 143° (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 61; CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] 43, 254).

c. ***β-Säure.*** *B.* Beim Erhitzen von 2,3,7-Trichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,16) auf 210° (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 3175). — Honigartig. — $Ba.C_8H_2Cl_2O_4$. Leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Pb.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag; löslich in heifsem Wasser.

d. ***o-(β-)Säure.*** *B.* Durch Oxydation von gechlortem Naphtalin (ROYER, *A.* 238, 350). — Schmelzp.: 118°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Beim Glühen des Calciumsalzes mit $Ca(OH)_2$ entsteht o-Dichlorbenzol. — $(NH_4)_2.C_8H_2Cl_2O_4$ (bei 110°). Blättchen. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

Monoäthylester $C_{10}H_8Cl_2O_4 = OH.C_8H_2Cl_2O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung des Anhydrids (ROYER, *A.* 238, 353). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—85°. — $NH_4.C_{10}H_7Cl_2O_4$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether.

Diäthylester $C_{12}H_{12}Cl_2O_4 = C_8H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (ROYER). — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°.

Anhydrid $C_8H_2Cl_2O_3$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 160° (ROYER, *A.* 238, 351). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 149—151°; Siedep.: 339—340° bei 730 mm. Löst sich gut in Benzol, wenig in Alkohol und Aether.

Chlorid $C_8H_2Cl_4O_2 = C_6H_2Cl_2\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Bei 6—7stündigem Erhitzen auf 160° von Dichlorphtalsäureanhydrid mit (1 Mol.) PCl_5 (ROYER, *A.* 238, 354). — Schmilzt unter 50°; Siedep.: 312—316°. Wird von Natron nur langsam angegriffen. Wird von Zn und HCl zu Dichlorphtalid $C_8H_4Cl_2O_2$ reducirt.

Tetrachlorid $C_8H_2Cl_6O = C_6H_2Cl_2\langle{CCl_2 \atop CCl_2}\rangle O$. *B.* Aus dem Anhydrid und 2 Mol. PCl_5 (oberhalb 200°) (ROYER). — Große Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°.

Imid $C_8H_3Cl_2NO_2 = C_6H_2Cl_2\langle{CO \atop CO}\rangle NH$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid (ROYER, *A.* 238, 355). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

Trichlorphtalsäure $C_8H_3Cl_3O_4 = C_6HCl_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$ (Schmelzp.: 177°) mit Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1843). Beim Erhitzen von Trichlor-o-Xylol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 200° (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1370). — Gelblichweiße, krystallinische Masse.

Anhydrid $C_8HCl_3O_3$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 157° (A., W.).

Nach LAURENT entsteht bei der Oxydation von Hexachlornaphtalin $C_{10}H_2Cl_6$ durch HNO_3 eine Trichlorphtalsäure, welche bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid $C_8HCl_3O_3$ zerfällt.

Tetrachlorphtalsäure $C_8H_2Cl_4O_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1,2,3,4,8-(α)-Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15—1,20) im Rohr auf 180—200° (GRAEBE, *A.* 149, 18). Beim Erhitzen von β-Heptachlornaphtalin oder von β-Pentachlor-α-Naphtochinon mit konc. Salpetersäure (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1166). Beim Erwärmen von Heptachloracetylbenzoësäure mit Natronlauge (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 266). $C_9HCl_7O_3 + H_2O = C_8H_2Cl_4O_4 + CHCl_3$. — *D.* Man leitet anhaltend Chlor in ein auf 200° erhitztes Gemisch aus 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 6 Thln. $SbCl_5$ und fraktionnirt das Produkt (GNEHM, *A.* 238, 320). — Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, bei raschem Erkalten, in Blättchen, bei langsamem Krystallisiren in harten, dicken Tafeln aus. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 250°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,57 Thle. und bei 99° 3,03 Thle. (GRAEBE, *A.* 238, 321). Wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Phtalsäure übergeführt (CLAUS, SPRUCK, *B.* 15, 1403). Beim Glühen des Kalksalzes entsteht Perchloranthrachinon $C_{14}Cl_8O_2$. Beständig gegen Oxydationsmittel. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200°, Trichloroxyphtalsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 230° entsteht Tetrachlorxylylenoxyd $C_6Cl_4(CH_2)_2O$, neben Tetrachlorphtalid $C_8H_2Cl_4O_2$. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser, schwer in Alkohol (GR., *A.* 238, 324). — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A} + 2H_2O$. Grüner, amorpher Niederschlag, der sich rasch in blaugrüne, mikroskopische Nadeln umwandelt. — $Ag_2.C_8Cl_4O_4$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_4Cl_4O_4 = CO_2H.C_6Cl_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 3149). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. — $Ag.C_9H_3Cl_4O_4$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_8Cl_4O_4(CH_3)_2$. Große Prismen. Schmelzp.: 92° (GRAEBE, *A.* 238, 328).

Aethylester $C_{10}H_6Cl_4O_4 = CO_2H.C_6Cl_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (GRAEBE, *A.* 238, 327). — Schmelzp.: 94—95°. Zersetzt sich bei 150° unter Abscheidung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Soda.

Diäthylester $C_{12}H_{10}Cl_4O_4 = C_8Cl_4O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J; aus dem Chlorid und Natriumäthylat (GR., *B.* 16, 861; *A.* 238, 326). — Große Säulen. Schmelzp.: 60—60,5°.

Unter gewissen Umständen entsteht aus Tetrachlorphtalsäurechlorid und C_2H_5ONa ein bei 124° schmelzender Diäthylester, der in Tafeln krystallisirt (GR., *B.* 18, 861).

Anhydrid $C_8Cl_4O_3$. Oblique Krystalle (SORET, *J.* 1884, 465). Sublimirt in langen Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 252° (kor.) (GRAEBE, *A.* 149, 20; 238, 320). Unlöslich in kaltem Wasser, langsam löslich in kochendem unter Bildung von Tetrachlorphtalsäure. Schwer löslich in Aether. Wird von Alkalien in Tetrachlorphtalsäure übergeführt. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Tetrachlorphtalid reducirt. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_8Cl_6O_2$ und durch mehr PCl_5 das Chlorid C_8Cl_8O.

Chlorid $C_8Cl_6O_2 = C_6Cl_4\langle{CCl_2 \atop CO}\rangle O$. *B.* Bei 1—2stündigem Erhitzen auf 200 bis 220° von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit (1 Mol.) PCl_5 (GRAEBE, *A.* 238, 328). Man fraktionnirt das Produkt. — Große Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 118°; Siedep.: 336° bei 733 mm.

Tetrachlorid $C_8Cl_8O = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2}{CCl_2}>O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Mol.) Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) PCl_5 (GRAEBE, *A.* 238, 329). Man destillirt das $POCl_3$ ab und krystallisirt den Rückstand aus Aether um. — Glänzende Rhomboëder. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Aether. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali kaum angegriffen.

Imid $C_8HCl_4NO_2 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid (GRAEBE, *A.* 238, 332). — Schmilzt gegen 360°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter, bei Siedehitze, in Eisessig, Anilin oder Phenol.

Bromphtalsäure $C_8H_5BrO_4 = C_6H_3Br(CO_2H)_2$. a. ***3-Bromphtalsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 3-Brom-o-Toluylsäure mit verd. HNO_3 (RACINE, *A.* 239, 76). Bei der Oxydation von α-Bromnaphtalin (MATTHIS, *A.* 239, 76). Bei der Oxydation von Tetrabrom-β-Naphtol mit alkalischer Chamäleonlösung (SMITH, *Soc.* 35, 792). Bei 2—3stündigem Kochen von 15 g 5-Brom-1-Nitronaphtalin mit der Lösung von 30—32 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser (GUARESCHI, *A.* 222, 292). Bei der Oxydation von 1,5-Dibromnaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (GUARESCHI, *B.* 19, 135; *G.* 18, 10). Bei der Oxydation von Dibrom-β-Naphtylamin mit verd. HNO_3 (MELDOLA, *Soc.* 47, 511). Beim Eindampfen von o- oder m-Bromhydrindon mit HNO_3 (von 25%) (MIERSCH, *B.* 25, 2114). — Kleine, prismatische Nadeln. Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 178,5°. Fast unlöslich in $CHCl_3$. — Ba.Ā. Perlmutterglänzende Tafeln (G.). Wenig löslich in Wasser.

Anhydrid $C_8H_3BrO_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 132—134° (GUARESCHI); 130,5 bis 131,5° (MIERSCH). Sublimirt schwierig.

Dieselbe (?) ***3-Bromphtalsäure*** entsteht, neben einer kleineren Menge der 4-Säure, beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180—200° (FAUST, *A.* 160, 62; PECHMANN, *B.* 12, 2126). — Pulver. Schmelzp.: 138—140° (P.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium, Brombenzoylbenzoësäure, welche, durch Erhitzen mit Vitriolöl, in o-Bromanthrachinon (Schmelzpunkt: 188°) übergeführt werden kann.

Salze: FAUST. — $K_2.C_8H_3BrO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). — $Ba.C_8H_3BrO_4 + 2H_2O$. Krystallpulver; schwer löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — Cu.Ā. Hellblaues, in Wasser schwer lösliches Pulver. — Ag_2.Ā. Käsiger Niederschlag.

Diäthylester. Flüssig. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 295° (FAUST, *Z.* 1869, 108).

Anhydrid $C_8H_3BrO_3$. Schmelzp.: 60—65° (PECHMANN). Leicht löslich.

b. ***4-Bromphtalsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 5-Brom-o-Toluylsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (NOURRISSON, *B.* 20, 1017). Beim Abdampfen von p-Bromhydrindon mit verd. HNO_3 (MIERSCH, *B.* 25, 2115). — Schmelzp.: 168° (N.); 170,5° (M.). Sehr löslich in warmem Wasser.

Anhydrid $C_8H_3BrO_3$. Sublimirt in Nadeln, die bei 106—108° schmelzen (NOURRISSON). Siedep.: 297—301°.

Dieselbe (?) ***Bromphtalsäure*** entsteht, neben der 3-Säure, beim Bromiren von Phtalsäure (PECHMANN, *B.* 12, 2126).

Durch Behandeln von 1,3-Dibromnaphtalin mit Salpetersäure erhielt GUARESCHI (*B.* 10, 294) eine Bromphtalsäure, die bei 153° schmolz, und deren Anhydrid (Schmelzp.: 207—208°) in Nadeln sublimirte.

Dibromphtalsäure $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$. a. ***3,6-Dibromphtalsäure.*** *B.* Bei ½stündigem Kochen von 25 g 1,4-Dibromnaphtalin mit 230 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (GUARESCHI, *A.* 222, 274). — Krystallpulver. Schmilzt unter Anhydridbildung gegen 135°. — Na_2.Ā. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol, durch Aether, in perlmutterglänzenden, mikroskopischen Tafeln gefällt.

Anhydrid $C_8H_2Br_2O_3$. Sublimirt in perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 207,5 bis 208° (GUARESCHI). Löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether.

b. ***m-Säure*** (?). *B.* Bei 18stündigem Erhitzen von 5 g Pentabrom-α-Naphtol mit 50 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2490). — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 206°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, schwer in Ligroïn und in kaltem Wasser — Ca.Ā. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — Ba.Ā. Wie das Calciumsalz. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen.

Anhydrid $C_8H_2Br_2O_3$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 208° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2491). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Tribromphtalsäure $C_8H_3Br_3O_4 = C_6HBr_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von je 5 g Tetrabrom-β-Naphtochinon mit 50 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° (FLESSA, *B.* 17, 1482). Die erhaltene Säure wird durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn gereinigt. — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191°. Fast unlöslich in Ligroïn und in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. — Ca.$\bar{A}$ + $2H_2O$. Blättchen. — Ba.$\bar{A}$ + $2H_2O$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen. — Ag_2.$\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid $C_8HBr_3O_3$. *B.* Durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt (FLESSA, *B.* 17, 1484). — Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 157°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser; wird von heifsem in die Säure übergeführt.

Tetrabromphtalsäure $C_8H_2Br_4O_4 = C_6Br_4(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 5 g Tetrabrom-o-Xylol mit 50 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) und 10 g Brom auf 170° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2494). — Feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 266°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich. — Ca.$\bar{A}$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. — Ba.$\bar{A}$. Wie das Calciumsalz.

Anhydrid $C_8Br_4O_3$. Snblimirt in glänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 258—259° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2494). Schwer löslich in Lösungsmitteln.

4-Chlor-5-Bromphtalsäure $C_8H_4ClBrO_4 = C_6H_2ClBr(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 180—190° von 4-Chlor-5-Brom-o-Xylol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) (CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] 43, 258). — Platte, perlmutterglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp: 205°. Sublimirt, zum Theil schon bei 120°, unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Na_2.C_8H_2ClBrO_4 + 3H_2O$. Blumenkohlähnliche Masse. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Feine, glänzende Nädelchen. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Anhydrid $C_8H_2ClBrO_3$. Schmelzp.: 185° (CL., GR.).

Nitrophtalsäure $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. a. ***3-Nitrophtalsäure.*** *B.* Bei längerem Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure (MARIGNAC, *A.* 38, 7; LAURENT, *A.* 41, 110). Beim Digeriren von Phtalsäure mit Salpeterschwefelsäure (FAUST, *A.* 160, 57). Bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin mit Chamäleonlösung (GUARESCHI, *B.* 10, 294); bei der Oxydation von 1,8-Dinitronaphtalin mit Salpetersäure (AGUIAR, *B.* 5, 899; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 217). — *D.* Man trägt allmählich 5 Thle. CrO_3 in die Lösung von 1 Thl. α-Nitronaphtalin in 7 Thln. Essigsäure (von 90%) ein, fällt mit Wasser und schüttelt die wässerige Lösung mit $CHCl_3$, um Nitrophtalaldehyd auszuziehen. Die wässerige, saure Flüssigkeit wird mit $BaCO_3$ versetzt, das gefällte nitrophtalsaure Baryum durch Soda zerlegt, die Sodalösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (BEILSTEIN, KURBATOW). — Darstellung aus Phtalsäure: siehe 4-Nitrophtalsäure. — Blassgelbe, monokline Prismen (LAURENT) (aus Aether). Schmelzp.: 219—220° (CLAUS, MAY, *B.* 14, 1330); 218° (bei Beobachtung im zugeschmolzenen Röhrchen, da sonst Anhydridbildung vor dem Schmelzen eintritt) (MILLER. *A.* 208, 240). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 377. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Eisessig lösen bei 26° 7,5 Thle. (AGUIAR). Fast unlöslich in Chloroform. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen, in Anhydrid und Wasser.

Salze: FAUST. — $NH_4.C_8H_4NO_6 + 2H_2O$. Nadeln, in Wasser weit schwerer löslich als das neutrale Salz. — $(NH_4)_2.C_8H_3NO_6$. Orthorhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser (FAUST; LAURENT). — $K.C_8H_4NO_6 + H_2O$. Nicht leicht löslich. — $K_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$. Krystallisirt aus heifsem, 90procentigem Alkohol wasserfrei. — $Ba.C_8H_3NO_6$. In kaltem Wasser fast unlösliche, mikroskopische Blättchen. Unzersetzt löslich in heifsem Wasser (MILLER; AGUIAR). — $Zn.C_8H_3NO_6$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in warmem (MILLER). — $Pb.C_8H_3NO_6 + 1^1/_2 H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_3NO_6$. In Wasser unlösliches Pulver. Verpufft beim Erhitzen.

Monoäthylester $C_{10}H_9NO_6 = C_8H_4NO_6.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln von Nitrophtalsäure mit Alkohol und HCl (FAUST; MILLER). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 110,5° (M.). — Das Baryumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Säulen (F.). — $Ag.C_{10}H_8NO_6$. Nadeln (aus heifsem Wasser); verpufft beim Erhitzen.

Diäthylester $C_{12}H_{13}NO_6 = C_8H_3NO_4(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (MILLER). — Lange, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_8H_3NO_5$. Schmelzp.: 163—164° (GRAEFF, *B.* 15, 1127).

b. ***4-Nitrophtalsäure*** $C_8H_5NO_6 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben 3-Nitrophtalsäure, beim Nitriren von Phtalsäure (MILLER, *A.* 208, 224). Bei 4stündigem Erhitzen von p-Nitrophtalid $C_8H_5NO_4$ mit verd. HNO_3 auf 140° (HÖNIG, *B.* 18, 3448). — *D.* Man digerirt ein Gemisch von 50 g Phtalsäure, 75 g Vitriolöl und 75 g rauchender Salpetersäure 2 Stunden lang im Wasserbade, lässt dann erkalten und giebt 120 g Wasser hinzu. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte filtrirt man den Niederschlag ab und zieht ihn mit Aether aus. Hierdurch gehen zunächst 3-Nitrophtalsäure und Pikrinsäure in Lösung, die 4-Nitrophtalsäure bleibt zurück. Diese trocknet man 2 Stunden lang bei 100°, löst sie dann in der $1^1/_2$fachen Menge Alkohol (von 97 %) und behandelt diese Lösung 3 Stunden lang im Wasserbade mit Salzsäuregas. Durch Zusatz von Wasser wird 4-Nitrophtalsäureester gefällt, den man mit Sodalösung wäscht und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. (In der Soda löst sich 3-Nitrophtalsäuremonoäthylester.) 30 g des Esters der 4-Säure löst man in 60 g absolutem Alkohol und giebt zur erhitzten Lösung allmählich 12 g KOH, gelöst in 10 g Wasser, hinzu. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wäscht man mit Alkohol, löst es in Wasser, giefst HCl hinzu und schüttelt die Lösung mit Aether (MILLER). — Kleine Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 161°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 377. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure, in CO_2 und m-Aminobenzoësäure. Der Diäthylester lässt sich aber durch Zinn und Salzsäure in Aminophtalsäureester umwandeln. — $K_2.C_8H_3NO_6$. Mikroskopische Tafeln oder Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol. — Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 539. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Scheidet sich, beim Vermischen der kalten Lösungen des Ammoniaksalzes und $BaCl_2$, in prismatischen Krystallen ab. Aus heifsen Lösungen wird es in wasserfreien, mikroskopischen, rhombischen Oktaëdern erhalten. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Verdampft man eine heifs bereitete, wässerige Lösung des Salzes, so hinterbleibt: $11Ba.C_8H_3NO_6 + Ba(C_8H_4NO_6)_2$. — Die Lösung des neutralen Zinksalzes scheidet, beim Erhitzen, ein basisches Salz ab. Bringt man dieses durch etwas Nitrophtalsäure in Lösung, so krystallisirt beim Verdampfen das Salz $11Zn.C_8H_3NO_6 + Zn(C_8H_4NO_6)_2 + 2H_2O$ in grofsen, gelben Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

Monoäthylester $C_{10}H_9NO_6 = OH.C_8H_3NO_5.C_2H_5$. Entsteht nur in kleiner Menge bei kurzem (einstündigem) Behandeln von 4-Nitrophtalsäure mit Alkohol und Salzsäure (MILLER). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Löslich in Soda. — Das Silbersalz bildet in Wasser lösliche, feine, lange Nadeln (M.).

Ein isomerer (?) Ester entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von 4-Nitrophtalsäureanhydrid (M.).

Diäthylester $C_{12}H_{13}NO_6 = C_8H_3NO_6(C_2H_5)_2$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 33—34° (M.). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_8H_3NO_5$. *D.* Man erhitzt 4-Nitrophtalsäure einige Zeit auf 170° und sublimirt dann im Luftstrome bei 210° (MILLER). — Krystallaggregate. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Aether. Geht, beim Verdunsten mit Wasser, in 4-Nitrophtalsäure über.

Dinitrophtalsäure $C_8H_4N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2$. a. ***3,5-Dinitrophtalsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 1,8-Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) im Rohr auf 150° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 225). Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit einer zur Ausfällung ungenügenden Menge Baryumacetat gekocht (dadurch wird etwa beigemengte Mononitrophtalsäure nicht ausgefällt). Den Niederschlag zerlegt man mit K_2CO_3. Beim Erhitzen von Tetranitro-α-Naphtol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 100° (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2726). Beim Erhitzen von 4,6-Dinitro-o-Toluylsäure mit verdünnter HNO_3 auf 170° (RACINE, *A.* 239, 77). Bei der Oxydation von γ-Trinitronaphtolmethyläther(α), oder von 1,3,6,8-Tetranitronaphtalin mit verd. HNO_3 bei 150° (WILL, *B.* 28, 369). — Grofse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 226°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in CS_2, Ligroïn, Benzol. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, 3,5-Diaminobenzoësäure. — $Ca.C_8H_2N_2O_8$. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.C_8H_2N_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure.

Monoäthylester $C_{10}H_8N_2O_8 = C_8H_3N_2O_8.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 227). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp: 186 bis 187° (B., K.); 196° (RACINE, *A.* 239, 77). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform.

b. ***3,6-Dinitrophtalsäure.*** *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen von Brom-1,3,5,8-Tetranitronaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 165° (MERZ, WEITH, *B.* 15,

2727). Beim Erwärmen von 1,5-Dinitronaphtalin mit (10 Thln.) Salpeterschwefelsäure (WILL, *B.* 28, 369). Bei der Oxydation von 1,3,5,8-Tetranitronaphtalin mit Na_2O_2 oder mit verd. HNO_3 bei 150° (WILL). Bei der Oxydation von 1,2,5,8-Tetranitronaphtalin oder von δ-Trinitronaphtolmethyläther mit verd. HNO_3 (WILL). — Lange, feine Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, 2,5-Diaminobenzoësäure. — $Ba.C_8H_2N_2O_8$. Nadelig-krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit Baryumacetat.

c. Eine ***Dinitrophtalsäure*** erhielten ENGELHARDT und LATSCHINOW (*Z.* 1871, 263), neben anderen Produkten, beim Kochen von Nitranissäure mit Salpeterschwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und Salpetersäure von 40° B.). — Rhombische Täfelchen (aus Wasser). In Wasser sehr wenig löslich. — Das Ammoniaksalz bildet leicht lösliche, dünne, gelbe Nadeln. — $Ba.C_8H_2(NO_2)_2O_4$. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

Chlornitrophtalsäure $C_8H_4ClNO_6 = C_6H_2Cl(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1,5-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (ATTERBERG, *B.* 10, 547). Wie es scheint, entsteht dieselbe Säure bei der Oxydation von α-Chlornaphtalin und dem Tetrachlorid des 1,5-Dichlornaphtalins (A.). — Das Anhydrid sublimirt nicht unzersetzt. — $K_2.C_8H_2ClNO_6$. Grofse Krystalle. Explodirt oberhalb 300°.

Trichlornitrophtalsäure $C_8H_2Cl_3NO_6$. *B.* Aus 1,2,3-Trichlornaphtalin und Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1844).

3-Brom-6-Nitrophtalsäure $C_8H_4BrNO_6 = C_6H_2Br(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Dibromphtalsäure, bei 1½stündigem Kochen von 25 g 1,4-Dibromnaphtalin mit 230 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und bleibt, beim Umkrystallisiren des rohen Säuregemenges, in der wässerigen Mutterlauge, nach dem Auskrystallisiren der Dibromphtalsäure (GUARESCHI, *A.* 222, 277). — $Na_2.\bar{A}$ (bei 120°). Gelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

Aminophtalsäure $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. a. ***3-Aminophtalsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 3-Nitrophtalsäure mit Zinn und koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, werden Nadeln der Verbindung $C_8H_7NO_4.HCl.SnCl_2 + 2H_2O$ erhalten. Zerlegt man dieselbe mit H_2S, so scheidet sich, beim Verdunsten, nur salzsaure m-Aminobenzoësäure aus (MILLER, *A.* 208, 245). 1 Thl. 3-Nitrophtalsäure, gelöst in 12 Thln. Essigsäure (von 20%), bleibt mit 1½ Thln. Zinkstaub einige Zeit kalt stehen. Die ausgeschiedene Verbindung wird filtrirt, gewaschen, in verd. H_2SO_4 gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Hierbei scheiden sich bald feine Nadeln $C_8H_9NO_4.Zn.C_2H_3O_2$ aus, die sich in heifsem Wasser lösen (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 19, 166).

Diäthylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_8H_5NO_4(C_2H_5)_2$. *D.* Man versetzt die Lösung von 25 g 3-Nitrophtalsäureester in 125 g absolutem Alkohol und 250 g rauchender Salzsäure, allmählich und unter Abkühlen, mit Zinkstaub, giebt dann 150 g Wasser hinzu, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus (MILLER, *A.* 208, 246). — Gelbes, nicht destillirbares Oel. Die stark verdünnte ätherische Lösung fluorescirt blau.

b. ***4-Aminophtalsäure.*** *B.* Beim Auflösen von 4-Nitrophtalsäure in Zinn und Salzsäure entweicht keine Kohlensäure: es entsteht also sicher eine Aminophtalsäure, aber aus der koncentrirten Lösung scheidet sich kein krystallisirtes $SnCl_2$-Doppelsalz ab (Unterschied von 3-Aminophtalsäure). Zerlegt man die Lösung mit H_2S, so wird nur m-Aminobenzoësäure erhalten (MILLER, *Ж.* 10, 199; *A.* 208, 236).

Diäthylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_8H_5NO_4(C_2H_5)_2$. *D.* Man löst je 20 g 4-Nitrophtalsäurediäthylester in 100 g absolutem Alkohol, giefst 200 g koncentrirter Salzsäure hinzu und fügt, unter Abkühlen, kleine Mengen Zinkstaub hinzu, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind, und Wasserstoff entweicht. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt nahezu mit Soda und fällt mit Natriumacetat (BAEYER, *B.* 10, 1079). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (BAEYER, *B.* 10, 125). Schmelzp.: 95° (MILLER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die ätherischen Lösungen zeigen eine schwachblaue Fluorescenz. Löst sich unzersetzt in Salzsäure und wird daraus durch Alkalien oder Natriumacetat gefällt. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Oxyphtalsäureester über. Giebt, mit Essigsäureanhydrid, ein bei 122° schmelzendes Acetylderivat, das aus Wasser oder Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt.

Thiophtalsäureanhydrid $C_8H_4O_2S = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle S$. *B.* Das Kaliumsalz der Thiophtalsäure $K_2.C_8H_4O_2S_2$ entsteht beim Erwärmen von Phtalsäurediphenylester mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. $C_8H_4O_4(C_6H_5)_2 + 2KHS = C_8H_4O_2S_2.K_2 + 2C_6H_5(OH)$. Beim Zerlegen des Kaliumsalzes mit HCl scheidet sich aber sofort das Anhydrid aus

(SCHREDER, *B.* 7, 706). Aus Phtalylchlorid und NaHS (GRAEBE, ZSCHOKKE, *B.* 17, 1176), oder Phtalylchlorid und As_2S_3 (RAYMAN, *Bl.* 47, 898). — *D.* Man tröpfelt Phtalylchlorid in eine koncentrirte, wässerige Lösung von überschüssigem Natriumsulfhydrat, übersättigt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°; Siedep.: 284° (i. D.) (G., Z.). Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Natronlauge, in H_2S und Phtalsäure. Mit Alkohol und HCl entsteht bei 150° (aber nicht bei 100°) Phtalsäureester. Ammoniak erzeugt Phtalimid. Mit Resorcin und Vitriolöl entsteht ein Thiofluoresceïn.

Sulfophtalsäure $C_8H_6SO_7 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2$. a. ***3-Sulfophtalsäure.*** *B.* Beim Digeriren von 10 g α-Naphtalinsulfamid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$ mit einer Lösung von 48 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser (COMSTOCK, *Am.* 5, 107). Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird auf $^1/_4$ eingedunstet, dann mit HCl angesäuert und die beigemengte Phtalsäure durch Aether entfernt. Entsteht, in kleiner Menge, neben der 4-Säure, aus Phtalsäureanhydrid und $H_2S_2O_7$ (RÉE, *A.* 233, 220). — Krystallisirt mit 4(?)H_2O (MOULTON, *Am.* 13, 203). Sehr leicht löslich in Wasser; kann der wässerigen Lösung nicht durch Aether entzogen werden. — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. Verliert bei 150° blos $7H_2O$. — $Pb.C_8H_4SO_7 + 1^1/_2H_2O$. Scheidet sich, beim Kochen einer verdünnten Lösung der Säure mit $PbCO_3$, in Flocken ab, die sich allmählich in kleine Prismen umwandeln. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. — $Ag_2.K.C_8H_3SO_7 + 2H_2O$. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ erhalten (STOKES, *Am.* 6, 280). Unlöslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifser Salpeterlösung. Wird bei 100° wasserfrei.

Sulfamidphtalsäure $C_8H_7NSO_6 + H_2O = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Beim α-Erwärmen von Naphtalinsulfamid mit einer alkalischen Chamäleonlösung (COMSTOCK). Man trägt 200 g α-Naphtalinsulfamid in ein auf 40° erwärmtes Gemisch aus 180 g KHO, 900 g $KMnO_4$ und 12 l Wasser ein und erwärmt 3 Stunden lang auf 60—100°. Dann wird das überschüssige $KMnO_4$ durch Alkohol zerstört, die filtrirte Lösung in gelinder Wärme bis auf höchstens 1 l eingedunstet und hierauf mit HCl übersättigt (MOULTON, *Am.* 13, 194; vgl. STOKES, *Am.* 6, 263). Das auskrystallisirte Monokaliumsalz krystallisirt man aus Wasser um. — Die freie Säure, aus dem Silbersalz durch HCl abgeschieden, krystallisirt (aus Wasser) in dicken Nadeln. Verliert bei 120° ein Molekül Wasser und geht bei 155° in das Anhydrid $C_8H_5NSO_5$ über. Schmilzt gegen 155—160°. Die Säure ist mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Schmelzen mit Kali entsteht 3-Oxyphtalsäure. Zerfällt, durch koncentrirte Salzsäure bei 150°, in NH_3 und 3-Sulfophtalsäure.

Salze: STOKES, *Am.* 6, 263. — $K.C_8H_6NSO_6$. Feine Nadeln (COMSTOCK). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in kochendem Alkohol. Verliert bei 100° $1H_2O$. — $K_2.C_8H_3NSO_5$ (bei 170°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt ohne Zersetzung bei 300°. — $Ba.C_8H_5NSO_6$ (bei 135°). Durch Kochen der Säure mit $BaCO_3$ bereitet. Fast unlöslich in Wasser. — $Pb.C_8H_5NSO_6$. Kleine Prismen. Fast unlöslich in kochendem Wasser. Verliert unter 145° $1H_2O$. — $Ag.C_8H_6NSO_6$. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ bereitet. Durchsichtige Nadeln. Krystallisirt unverändert aus heifser, verdünnter Salpetersäure (C.). Sehr schwer löslich in Wasser. Verliert unter 135° $1H_2O$ (ST.). — $Ag_2.C_8H_5NSO_6$. Wird durch Fällen des Dikaliumsalzes mit $AgNO_3$ als halbkrystallinische Masse erhalten. Unlöslich in kochendem Wasser, löst sich aber leicht in kochender, koncentrirter Salpeterlösung. Verliert unter 135° $1H_2O$.

Dimethylester $C_{10}H_{11}NSO_6 = C_8H_5NSO_6(CH_3)_2$. *B.* Aus dem entwässerten Kaliumsalz mit Holzgeist und Salzsäuregas (MOULTON, *Am.* 13, 198). — Lange, dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135°.

Diäthylester $C_{12}H_{15}NSO_6 = C_8H_5NSO_6(C_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 101,5—102° (MOULTON).

Dipropylester $C_{14}H_{19}NSO_6 = C_8H_5NSO_6(C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 68° (M.).

Anhydrid (Phtalsulfinid) $C_8H_5NSO_5$. Beginnt unter 200° zu sublimiren, schmilzt aber nicht bei 240°.

Methylester $C_9H_7NSO_5 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{SO_2}_{CO}\rangle N.CH_3$(?). *B.* Aus dem entwässerten Silbersalz $Ag.C_8H_4NSO_4$ und CH_3J bei 100° (STOKES, *Am.* 6, 269). — Lange, schmale Tafeln. Schmelzp.: 190,7—191,7° (kor.). Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser den Monomethylester regenerirt und mit Holzgeist den Dimethylester liefert.

Dimethylester $C_{10}H_9NSO_5 = CH_3O.CO.C_6H_3\left\langle{SO_2 \atop CO}\right\rangle N.CH_3$. *B.* Aus dem bei 135° entwässerten Blei- oder Disilbersalz und CH_3J; durch Behandeln des Monomethylesters mit PCl_5 und dann mit Holzgeist (STOKES, *Am.* 6, 270). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 180° (kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt.

Trimethylester $C_{11}H_{13}NSO_6 = CH_3O.CO.C_6H_3\left\langle{SO_2 \atop C(OCH_3)_2}\right\rangle NH$. *B.* Durch Behandeln von Sulfamidphtalsäurechlorid (s. u.) mit überschüssigem Holzgeist (STOKES, *Am.* 6, 276). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143,5—144,5° (kor.). Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Wasser.

Chlorid $C_8H_3NPSO_4Cl_5 = COCl.C_6H_3\left\langle{SO_2 \atop CCl_2}\right\rangle N.POCl_2$. *B.* Beim Behandeln des entwässerten Monokaliumsalzes $K.C_8H_4NSO_5$ mit 2 Thln. PCl_5 (STOKES, *Am.* 6, 274). Das Produkt wird mit ätherhaltigem Phosphoroxychlorid ausgezogen. — Kleine, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 120—126°.

Amid $C_8H_9N_3SO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO.NH_2)_2 = NH_2.CO.C_6H_3\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle N.NH_4$. *B.* Bei eintägigem Stehen des Esters $C_8H_5NSO_6(C_2H_5)_2$ mit konc. wässerigem NH_3 (MOULTON *Am.* 13, 200). — Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser.

Carbamidsulfinid $C_8H_6N_2SO_4 = NH_2.CO.C_6H_3\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle NH$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Amids $C_8H_9N_3SO_4$ mit konc. HCl (MOULTON). — Krystalle. Schmelzp.: 275°. Schwer löslich in starkem Alkohol. Beim Kochen mit $BaCO_3$ (und Wasser) entsteht das Salz $(C_8H_5N_2SO_4)_2Ba$ (bei 110°). — Ag.Ā. Schwer lösliche Prismen.

b. ***4-Sulfophtalsäure*** $C_8H_6SO_7 + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Phtalsäure mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid im Rohr auf 100° (LOEW, *A.* 143, 257). Beim Erwärmen von 1 Thl. Dinitro-α-Naphtolsulfonsäure mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (GRAEBE, *B.* 18, 1127). Bei der Oxydation von β-Naphtalinsulfamid durch $KMnO_4$ (COMSTOCK, *Am.* 5, 110). — *D.* Man leitet bei 190—200° Schwefelsäureanhydrid in die Lösung von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid in $1^1/_2$ Thln. Pyroschwefelsäure (mit 25% SO_3) und erhitzt $6^1/_2$ Stunden lang, erst auf 190—200°, zuletzt auf 210°. Man stellt aus der Säure das primäre Baryumsalz $Ba(C_8H_5SO_7)_2$ dar (RÉE, *A.* 233, 219). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt, unter Verlust des Krystallwassers, bei 138—140°, und geht bei 180° in ein Anhydrid $C_8H_4SO_6$ über. Liefert mit 5 Mol. PCl_5 4-Chlorphtalsäurechlorid. Wird durch Schmelzen mit NaOH in 4-Oxyphtalsäure übergeführt. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Trimellithsäure $C_9H_6O_6$ gebildet.

Salze: RÉE. — $(NH_4)_2.C_8H_4SO_7 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Geht bei 190° in phtalimidsulfonsaures Ammoniak über. — $K.C_8H_5SO_7 + 2H_2O$. Wird durch Eindampfen der freien Säure mit KCl in langen, glänzenden Nadeln erhalten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_8H_5SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch Auflösen des sekundären oder tertiären Salzes in HCl erhalten oder durch Versetzen der freien Säure mit $BaCl_2$. Lange, glänzende Nadeln. Das (wasserhaltige) Salz löst sich bei 15° in 21 Thln. und bei 100° in 2 Thln. H_2O. Wird bei 150° wasserfrei. Geht bei 250° über in $Ba(C_8H_3SO_6)_2$. — $Ba.C_8H_4SO_7 + 2H_2O$. Wird durch Lösen des neutralen (tertiären) Salzes in (1 Mol.) HCl bereitet. Grofse Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 2H_2O$. Krystallisirt schwer (GRAEBE).

Monochlorid $C_8H_5SO_6Cl = (CO_2H)_2.C_6H_3.SO_2Cl$. *B.* Aus der (krystallwasserhaltigen) Säure und 3 Mol. PCl_5 (RÉE, *A.* 233, 228). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 167—170°. Nicht destillirbar. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, wenig in $CHCl_3$. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt, rasch durch heifses.

Trichlorid $C_8H_3SCl_3O_4 = SO_2Cl.C_6H_3\left\langle{CCl_2 \atop CO}\right\rangle O$. *B.* Aus 1 Mol. der krystallwasserhaltigen Säure und 4 Mol. PCl_5 bei 150°, im Rohr (RÉE). — Flüssig. Wird von kaltem Wasser allmählich in das Monochlorid umgewandelt. Nicht destillirbar. Wird von PCl_5 bei 200° glatt in $SOCl_2$ und 4-Chlorphtalylchlorid zerlegt.

Sulfamidphtalsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Monochlorid $C_8H_5SO_6Cl$ (s. o.) und NH_3 (RÉE, *A.* 233, 229). Bei der Oxydation von 12 g β-Naphtalinsulfamid, gelöst in 8 g KOH und 1 l H_2O, mit der Lösung von 54 g $KMnO_4$ in 1 l H_2O (COMSTOCK, *Am.* 5, 110). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 192—202° unter

Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. — $K.C_8H_6NSO_6 + 2^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Phtalimidsulfonsäure $C_8H_5NSO_5 = NH\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3.SO_3H$. *B.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Ammoniaksalzes der 4-Sulfophtalsäure auf 190° (Rée, *A.* 233, 226). — $NH_4.C_8H_4NSO_5$ (bei 100°). Kleine, monokline (Soret, *Soc.* 49, 520) Prismen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (von 95%). Schmilzt, unter Abgabe von Phtalimid, bei etwa 300°.

2. ***m-Phtalsäure (Isophtalsäure).*** *B.* Bei der Oxydation von m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ (Fittig, Velguth, *A.* 148, 11) oder m-Toluylsäure (Weith, Landolt, *B.* 8, 721) mit Chromsäuregemisch. Isophtalsäurenitril $C_6H_4(CN)_2$ entsteht beim Glühen von m-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN (Barth, Senhofer, *A.* 174, 236; *B.* 8, 1481; Meyer, Michler, *B.* 8, 672; Nölting, *B.* 8, 1112); ebenso aus m-Chlorbenzolsulfonsäure $C_6H_4Cl.SO_3H$ (Meyer, Stüber, *A.* 165, 165) und m-Brombenzolsulfonsäure (Limpricht, *A.* 180, 92) mit KCN. Das Nitril entsteht auch in kleiner Menge beim Glühen von m-Phenylensenföl $C_6H_4(N.CS)_2$ mit Kupferpulver (Billeter, Steiner, *B.* 20, 231). Aus m-Dibrombenzol entsteht, durch Behandeln mit Chlorameisenester und Natriumamalgam, Isophtalsäureester (Wurster, *A.* 176, 149). Isophtalsäure wird ferner gebildet: beim Schmelzen von m-sulfobenzoësaurem Kalium (V. Meyer, *A.* 156, 275), m-brombenzoësaurem Kalium (Ador, Meyer, *A.* 159, 16), disulfobenzoësaurem Kalium (Barth, Senhofer, *A.* 159, 228), Kaliumbenzoat (Richter, *B.* 6, 876 u. 879) mit Natriumformiat; bei starkem Erhitzen von Natriumbenzoat (Conrad, *B.* 6, 1395). Beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ (Baeyer, *A. Spl.* 7, 4) oder Hydroprehnitsäure (Baeyer, *A.* 166, 334) mit Vitriolöl. Entsteht, neben Trimellithsäure, bei der Oxydation von Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ mit Chamäleonlösung (Krinos, *B.* 10, 1494) und von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure (Schreder, *A.* 172, 94). Beim Kochen von m-Cyanbenzoësäure mit Natronlauge (Sandmeyer, *B.* 18, 1499). — *D.* Man behandelt $1^1,3^1$-Dibromxylol oder $C_6H_4(CH_2.OC_2H_5)_2$ mit Chromsäuregemisch (Kipping, *B.* 20, 46). Man stellt aus rohem $1^1,3^1$-Dibromxylol (bereitet aus 106 g m-Xylol) mit 250 g Kaliumacetat (+ 750 g Alkohol) das Diacetat $C_6H_4(OC_2H_3O)_2$ dar und erhitzt dieses mit 100 g NaOH (gelöst in 1,5 l Wasser) und 500 g $KMnO_4$ (gelöst in 5 l heifsem Wasser). Die abgeschiedene Säure wird nochmals mit 700 g $KMnO_4$ oxydirt (Villiger, *A.* 276, 256). — Zollange, haarfeine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt unzersetzt und ohne Anhydridbildung; bildet, beim Kochen mit Anilin, kein Anilid (Unterschied von Phtalsäure). Mol.-Verbrennungswärme = 768,8 Cal. (Stohmann, Kleber, Langbein, *J. pr.* [2] 40, 138). Neutralisationswärme (durch NaOH) = 17,500 Cal. (Colson, *A. ch.* [6] 8, 285). Elektr. Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 376. 1 Thl. Säure löst sich in 460 Thln. siedenden Wassers und in 7800 Thln. Wasser bei 25°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (Fittig, Storrs, *A.* 153, 284).

Salze: Fittig, Velguth. — $K_2.C_8H_4O_4$. — $Ca.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Feine Nadeln, in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem: eine heifs gesättigte Lösung scheidet, beim Erkalten, nichts ab. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende, trikline (Heintze, *J.* 1885, 1502) Prismen (aus kalten Lösungen) (Rahnenführer, *A.* 266, 30; vgl. Fittig, Velguth; Kelbe, *A.* 210, 20). Sehr leicht löslich in Wasser (Trennung der Isophtalsäure von der Terephtalsäure). Verwittert leicht. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag; bläht sich beim Erhitzen wurmförmig auf. Fast unlöslich in kochendem Wasser (Kelbe).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_4O_4(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Baeyer, *A.* 166, 340). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Destillirt unzersetzt. Mol.-Verbrennungswärme = 1111,7 Cal. (Stohmann u. A., *J. pr.* [2] 40, 348).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (Fittig, Storrs). — Flüssig; erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 285°. Schwerer als Wasser.

Diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_5)_2$. *D.* Durch Kochen des Chlorids der Säure mit Phenol (Schreder, *B.* 7, 708). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 120°. In Alkohol schwer löslich. Zerfällt, mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat, in Phenol und Dithioisophtalsäure $C_8H_6O_2S_2$ (?).

Chlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$. *D.* Aus der Säure und PCl_5 (Schreder, *B.* 7, 708), im Rohr, bei 200° (Münchmeyer, *B.* 19, 1849). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 276°.

Amid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. Pulver. Schmelzp.: 265°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in anderen Lösungsmitteln (Beyer, *J. pr.* [2] 22,

352). Kleine, glänzende Blättchen, die oberhalb 270° schmelzen (LUCKENBACH, *B.* 17, 1431). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Isophtalyldiaminoacetal $C_{20}H_{32}N_2O_6 = C_6H_4[CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2$. *B.* Analog dem Phtalyldiaminoacetal (ALEXANDER, *B.* 27, 3105). — Schmilzt gegen 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn.

Isophtalyldiaminoessigsäure $C_{12}H_{12}N_2O_6 = C_6H_4(CO.NH.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus Glycin, Isophtalylchlorid und verd. Natronlauge (ALEXANDER, *B.* 27, 3105). — Würfel (aus Wasser). Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung. Aeufserst schwer löslich in Aether und Benzol.

Isophtalhydroxamsäure $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_4[C(N.OH).OH]_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von (geschmolzenem) Isophtalsäurechlorid in $NH_3.OH$ und Sodalösung (LOSSEN, *A.* 281, 177). Das ausgeschiedene Produkt wird in Soda gelöst und durch CO_2 die Isophtalhydroxamsäure ausgefällt. — Warzen (aus Wasser). Schmilzt bei 192° unter Zersetzung. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Isophtalbenzhydroxamsäure $C_{22}H_{16}N_2O_6 = C_6H_4[C(N.O.C_7H_5O).OH]_2$. *B.* Aus Isophtalhydroxamsäure und Benzoylchlorid bei 115° (LOSSEN, A. 281, 227). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, kaum in Aether. Wird, durch Erwärmen mit Barytwasser, in Benzoësäure und Isophtalhydroxamsäure. Das Kaliumsalz scheidet, beim Kochen mit Wasser, m-Phenylenharnstoff $C_6H_4(NH)_2CO$ aus. — $K_2.C_{22}H_{18}N_2O_6$.

Isophtalsäurenitril $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *B.* Bei der Destillation von m-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1481), oder von m-brombenzolsulfonsaurem Kalium mit entwässertem Blutlaugensalz (LIMPRICHT, *A.* 180, 92). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Thioisophtalamid $C_6H_4(CS.NH_2)_2$ mit wässeriger Bleizuckerlösung (LUCKENBACH, *B.* 17, 1430). (Reindarstellung des Nitrils.) — Feine Nadeln. Schmelzp.: 156° (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 374); 158—159° (B., S., *A.* 174, 236). Die sublimirte Substanz schmilzt bei 160—161° (B., S.). Wenig löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in heifsem Alkohol.

Isophtalendiamidoxim $C_8H_{10}N_4O_2 + xH_2O = C_6H_4[C(N.OH).NH_2]_2 + xH_2O$. *B.* Beim Erwärmen auf 90° einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Isophtalsäurenitril mit (etwas mehr als 2 Mol.) Hydroxylamin (GOLDBERG, *B.* 22, 2976). — Prismen aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 193°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

Isophtaliminodimethyläther $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown OCH_3\end{smallmatrix}\right)_2$. *B.* Das Hydrochlorid dieses Aethers entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Thl. (1 Mol.) Isophtalsäurenitril in 6 Thln. absolutem Essigäther und (2 Mol.) Holzgeist (LUCKENBACH, *B.* 17, 1430). Nach 2tägigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgehoben, mit absolutem Aether gewaschen, dann mit Aether übergossen und durch Natronlauge zerlegt — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 59—62°. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, in NH_4Cl und Isophtalsäuredimethylester.

Isophtaliminodiäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}\right)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Isophtalsäurenitril, (2 Mol.) Aethylalkohol, absolutem Essigäther und Salzsäuregas (wie beim Dimethyläther (LUCKENBACH, *B.* 17, 1431). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 120° in Weingeist und Isophtalonitril. Das salzsaure Salz zerfällt, in der Hitze, glatt in C_2H_5Cl und Isophtalamid. Das salzsaure Salz wird durch Wasser in NH_4Cl und Isophtalsäurediäthylester zerlegt; mit alkoholischem Ammoniak liefert es Isophtalamidin $C_8H_{10}N_4$. — $C_{12}H_{16}N_2O_2.2HCl$. Nadeln (aus absolutem Essigäther). Erweicht bei etwa 255°, schmilzt aber völlig erst oberhalb 270°. Leicht löslich in Wasser.

Dithioisophtaliminodiäthyläther $C_{12}H_{16}N_2S_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown S.C_2H_5\end{smallmatrix}\right)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus (1 Mol.) Isophtalsäurenitril, (2 Mol.) Aethylmerkaptan und der zehnfachen Menge absolutem Essigäther (PINNER, *Imidoäther*, S. 79). — Krystallinisch. Leicht zersetzlich. Das Hydrochlorid schmilzt gegen 190° und zerfällt dabei in Dithioisophtalsäureamid, Isophtalsäurenitril und C_2H_5Cl; mit Wasser setzt es sich um in NH_4Cl und Dithioisophtalsäurediäthylester. — $C_{12}H_{16}N_2S_2.2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Chlorisophtalsäure $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$. a. ***4-Chlorisophtalsäure.*** *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Chlor-m-Acetyltoluols $CH_3.C_6H_3Cl.CO.CH_3$ durch $KMnO_4$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 358). — Pulver. Schmilzt nicht bei 340°.

b. ***5-Chlorisophtalsäure*** $C_8H_5ClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *D.* Man versetzt eine stark abgekühlte, wässerige Lösung von salzsaurer 5-Aminoisophtalsäure mit (1 Mol.) Kaliumnitrit, löst die nach einiger Zeit gefällte Diazoisophtalsäure in abgekühlter, rauchender Salzsäure und erhitzt zum Kochen (BEYER, *J. pr.* [2] 25, 506). Die gebildete Chlorisophtalsäure befreit man, von einem Gehalte an Oxyisophtalsäure, durch Kochen mit Kalk, wobei letztere Säure als basisches Kalksalz ausfällt. — Lange, sehr feine Nadeln (aus Wasser). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $\frac{1}{2}H_2O$. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3450 Thln. Wasser. — $K_2.\bar{A}$ (bei 140°). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Mg.\bar{A} + 7H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Aeufserst feine, lange Nadeln oder rechtwinkelige Tafeln. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine Prismen. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 28,2 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Haarfeine, lange Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 108 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 71 Thln. Wasser. — $Cd.\bar{A}$ (bei 150°). Sehr kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 330 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}$ (bei 130°). Blauer, krystallinischer Niederschlag; ganz unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr kleinen Nadeln.

Diäthylester $C_{12}H_{13}ClO_4 = C_8H_3ClO_4(C_2H_5)_2$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 45° (BEYER).

4,6-Dichlorisophtalsäure $C_8H_4Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4,6-m-Dichlorxylol (1 Thl.) mit (20 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) auf 220° (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] 41, 558). — Nädelchen. Schmelzp.: 280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ba.C_8H_2Cl_2O_4 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

2,4,6-Trichlorisophtalsäure $C_8H_3Cl_3O_4 = C_6HCl_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlor-m-Xylol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) auf 200° (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] 41, 560). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 223°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ba.C_8HCl_3O_4 + 5H_2O$. Blättchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

4-Bromisophtalsäure $C_8H_5BrO_4 = C_6H_3Br(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Brom-m-Acetyltoluols $CH_3.C_6H_3Br.CO.CH_3$ durch $KMnO_4$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 359). Entsteht, neben wenig Oxyisophtalsäure, beim Kochen bis zur Entfärbung von (55 g) 4-Brom-m-Xylol mit (190 g) $KMnO_4$, gelöst in (3 l) Wasser (SCHÖPFF, *B.* 24, 3777). Zur Reinigung stellt man den Diäthylester dar. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 283° (SCH.). — $(NH_4)_2.C_8H_3BrO_4$. Monokline (FOCK, *B.* 24, 3780) Prismen. — $Ba.\bar{A}$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Hält 1 Mol. H_2O (CLAUS).

Diäthylester $C_{12}H_{13}BrO_4 = C_8H_3BrO_4(C_2H_5)_2$. Rumartig riechendes Oel. Siedep.: 320—325° bei 365 mm (SCHÖPFF).

Dibromisophtalsäure $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 300° von 5-Nitroisophtalsäure mit Brom (CLAUS, WYNDHAM, *J. pr.* [2] 38, 317). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 155°. Sublimirt in kleinen Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol u. s. w. — $Ca.C_8H_2Br_2O_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Glänzende Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

Jodisophtalsäure $C_8H_5JO_4 = C_6H_3J(CO_2H)_2$. a. ***4-Jodisophtalsäure.*** *B.* Bei 5stündigem Kochen einer alkalischen Lösung von 6-Jod-m-Toluylsäure (CH_3 = 1) mit 15 g $KMnO_4$, gelöst in 1300 g Wasser (GRAHL, *B.* 28, 89). — Schmelzp.: 285—286°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

b. ***5-Jodisophtalsäure.*** *B.* Aus 5-Nitroisophtalsäure durch Austausch von NO_2 gegen J (GRAHL, *B.* 28, 85). — Nädelchen. Schmelzp.: 288—289°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Jodisophtalsäure (?). *B.* Beim Behandeln von 5-Acetyl-2 Jodtoluol mit CrO_3 und Eisessig (KLINGEL, *B.* 18, 2701). — Kleine Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 203 bis 204°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Chloroform. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure. Mit Natriumamalgam entsteht Benzoësäure. — $Ba.\bar{A}$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

4-Jodosoisophtalsäure $C_8H_5JO_5 = C_6H_3(JO)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Auflösen von 4-Jodisophtalsäure in abgekühlter, rauchender Salpetersäure (GRAHL, *B.* 28, 89). Man fällt mit Eiswasser. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 269° unter Zer-

setzung. — $Na.C_8H_4JO_5 + H_2O$. Blättchen. $Ag.C_8H_4JO_5$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Nitroisophtalsäuren $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. a. ***4-Nitroisophtalsäure*** $C_8H_5NO_6 + 3H_2O$. *B.* Entsteht, neben der 5-Nitrosäure, beim Nitriren von Isophtalsäure (Beyer, *J. pr.* [2] 22, 352). Bei der Oxydation von 6-Nitro-m-Toluylsäure durch $KMnO_4$ (Claus, Wyndham, *J. pr.* [2] 38, 318). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt auch mit $1H_2O$. Schmelzp.: 246°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $K_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$. Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A} + 6H_2O$. Grofse, glänzende Prismen. — $Ca.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nädelchen. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Nädelchen. — $Ag_2.\bar{A} + 7\frac{1}{2}H_2O$. Perlmutterglänzende Plättchen.

Offenbar ***dieselbe Säure*** entsteht bei der Oxydation von Nitro-m-Xylol mit $KMnO_4$ (Noyes, *Am.* 10, 485). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 258—259°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Geht, durch Reduktion u. s. w., in 4-Oxyisophtalsäure über. — $Ba.C_8H_3NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln oder Prismen.

b. ***5-Nitroisophtalsäure*** $C_8H_5NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *D.* Man digerirt Isophtalsäure mit (10 Thln.) rauchender Salpetersäure, bis die Lösung, durch Wasser, nicht mehr gefällt wird (Storrs, Fittig, *A.* 153, 285; Beyer, *J. pr.* [2] 25, 470). — Grofse, dünne Blättchen. Schmilzt, unter geringer Bräunung, bei 248—249°. Aufserordentlich leicht löslich in Alkohol. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 685 Thln., bei 16° in 585 Thln., bei 99° in 1,23 Thln. Wasser (B.). Liefert mit Brom bei 300° Dibromisophtalsäure.

Salze: Beyer. — $NH_4.C_8H_4NO_6$. — $Na_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 312 Thln. Alkohol (von 80 %). — $K_2.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). 1 Thl. löst sich bei 15° in 134 Thln. Alkohol (von 80 %). — $Mg.\bar{A} + 5H_2O$. Glänzende Körner. Verliert über H_2SO_4 $\frac{1}{2}H_2O$. In heifsem Wasser nicht viel leichter löslich als in kaltem. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 46,5 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Warzen (St., F.). Löslich in 140 Thln. Wasser von 15°. — $Sr.\bar{A} + 4\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Färbt sich am Lichte intensiv violettroth. Löslich in 212 Thln. Wasser von 15°. — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (St., F.). Färbt sich am Lichte rasch rosenroth. Löslich in 117 Thln. Wasser von 15°. — $Zn.\bar{A} + H_2O$. Kleine Körner. Löslich in 182 Thln. Wasser von 15°. — $Cd.\bar{A} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Eine koncentrirte, heifse, wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zur steifen Gallerte. Löslich in 133 Thln. Wasser von 15°. — $Pb.\bar{A} + \frac{1}{4}PbO$(?). Niederschlag. — $Mn.\bar{A} + 5H_2O$. Kurze, derbe Prismen. Verliert, über H_2SO_4, $2\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 41 Thln. Wasser von 15°. — $Fe_2.\bar{A}_3 + \frac{3}{4}Fe_2O_3$ (bei 150° getrocknet). Gelatinöser, hellbrauner Niederschlag. — $Ni.\bar{A} + 4\frac{1}{2}H_2O$. Bläulichgrüne, kleine Körner. Löslich in 36,5 Thln. Wasser von 15°. — $Co.\bar{A} + 4\frac{1}{2}H_2O$. Hellrothe Körner. Löslich in 46,3 Thln. Wasser von 15°. — $Cu.\bar{A} + \frac{1}{2}CuO$. Blauer, gelatinöser Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$ Schwachgelblicher, voluminöser Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_9NO_6 = C_8H_3NO_6(CH_3)_2$. Glänzende, feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 121,5° (Beyer). Riecht beim Erwärmen nach Anis.

Diäthylester $C_{12}H_{13}NO_6 = C_8H_3NO_6(C_2H_5)_2$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (Storrs, Fittig). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 83,5°. Verhalten beim Erstarren: Beyer. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Dieselbe (?) ***5-Nitrophtalsäure*** entsteht bei der Oxydation von 5-Nitro-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (Wroblewski, *B.* 15, 1022). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser sehr schwer löslich. — $Pb.C_8H_3NO_6 + 3H_2O$. Grofse Prismen.

Dinitroisophtalsäure $C_8H_4N_2O_8 + 5H_2O = C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2 + 5H_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 150—180° von (1 Thl.) Isophtalsäure mit (5 Thln.) rauchender Salpetersäure (Claus, Wyndham, *J. pr.* [2] 38, 314). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 215°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol u. s. w. — $Na_2.C_8H_2N_2O_8 + 2H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Krystallkörner. — $Ba.\bar{A} + 7H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

Nitro-5-Jodisophtalsäure $C_8H_4JNO_6 = C_6H_2J(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Auflösen von 2 g 5-Jodisophtalsäure in 20 ccm heifser, rauchender Salpetersäure (Grahl, *B.* 28, 86). — Feine Nadeln (aus Essigsäure).

Aminoisophtalsäure $C_8H_7NO_4 = NH_2.C_6H_3(CO_2H)$. a. ***4-Aminoisophtalsäure*** *B.* Das Acetylderivat entsteht bei 8stündigem Kochen von 100 g Acet-o-Tolidin mit wässe-

rigem $KMnO_4$ (LÖWENHERZ, *B.* 25, 2795). Man kocht das Acetylderivat mit Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. Wasser). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°.

Acetaminoisophtalsäure $C_{10}H_9NO_5 = (CO_2H)_2.C_6H_3.NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, wässerigen m-Acetxylidinlösung $(CH_3)_2.C_6H_3.NH(C_2H_3O)$ mit Chamäleonlösung (HOFMANN, *B.* 9, 1390). — Kleine Krystalle. Zersetzt sich beim Schmelzen gegen 270° (LÖWENHERZ). Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Bleibt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 120°, unverändert.

b. ***5-Aminoisophtalsäure*** $C_8H_7NO_4 + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitroisophtalsäure mit Zinn und Salzsäure (STORRS, FITTIG; BEYER, *J. pr.* [2] 25, 491). — Dicke Prismen (aus Alkohol oder Essigsäure), Blättchen (aus siedenden Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt nicht ohne Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 15° in 962 Thln. und bei 99° in 108,2 Thln. Wasser (B.). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothbraune Färbung.

Salze: BEYER. — $Na_2.C_8H_5NO_4$. Amorph. — $K_2.\bar{A}$. In Wasser äufserst löslich. Krystallisirt aus Alkohol von 90% wasserfrei, in feinen Nadeln. — $Mg.\bar{A} + 4^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine, lange Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 5,02 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A} + 3^1/_2 H_2O$. Warzenförmig vereinigte, feine Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 13,44 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + H_2O$. Kleine Tafeln und Blättchen. Löslich in 11,61 Thln. Wasser von 15°. — $Ba.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Prismen. Löslich in 18,42 Thln. Wasser von 15°. — $Zn.\bar{A}$ (bei 140°). Undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Cd.\bar{A}$ (bei 140°). Amorpher, unlöslicher Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + {}^1/_8 PbO$ (bei 140°). Amorpher, unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. — $C_8H_7NO_4.HCl + H_2O$. Lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in koncentrirter Salzsäure (ST., F.). — $(C_8H_7NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3^1/_2 H_2O$. Dunkelgelbe, sehr schmale, dünne Blättchen und Prismen. — $C_8H_7NO_4.HBr$. Nadeln oder kurze Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_7NO_4.HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln, Blättchen oder kurze, derbe Prismen. Nicht sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_7NO_4)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_5NO_4(CH_3)_2$. *D.* Man trägt in ein, durch Eis gekühltes Gemisch, von 30 g 5-Nitroisophtalsäuredimethylester, 200 g Methylalkohol und 300 g starke Salzsäure allmählich Zinkstaub ein, versetzt dann mit Wasser, neutralisirt nahezu mit Soda und giebt viel Natriumacetat hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird aus Holzgeist umkrystallisirt (BEYER). — Ziemlich breite, sehr dünne Tafeln und Blättchen. Schmelzp.: 176°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether. Die ätherische Lösung fluorescirt violettroth.

Diäthylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_8H_5NO_4(C_2H_5)_2$. Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 118° (BEYER). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether. Die Lösungen fluoresciren violettroth.

Diaminoisophtalsäure $C_8H_8N_2O_4 + 1^1/_2 H_2O = C_6H_2(NH_2)_2(CO_2H)_2 + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Durch Reduktion der Dinitroisophtalsäure (CLAUS, WYNDHAM, *J. pr.* [2] 38, 316). — Glänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°.

Dithioisophtalsäure $C_8H_6O_2S_2$. **Diäthylester** $C_{12}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(CO.S.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem Dithioisophtaliminodiäthyläther mit Wasser (LUCKENBACH, *B.* 1,7 1435). $C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\nearrow NH \\ \searrow S.C_2H_5\end{smallmatrix}\right)_2.2HCl + 2H_2O = C_{12}H_{14}O_2S_2 + 2NH_4Cl$. — Kleine Nadeln.

Dithioisophtalamid $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_4(CS.NH_2)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Isophtalsäurenitril in 12 Thln. Alkohol und 1 Thl. koncentrirtem alkoholischem Ammoniak mit H_2S (LUCKENBACH, *B.* 17, 1429). — Gelbe Krystalle. Schmilzt bei 199 bis 200°, dabei gröfstentheils in H_2S und Isophtalsäurenitril zerfallend. Wenig löslich in CS_2 und Aether, etwas leicht in siedendem Alkohol (Unterschied von Thioterephtalamid).

Sulfoisophtalsäure $C_8H_6SO_7 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2$. a. ***2-Sulfoisophtalsäure.***

Sulfamidisophtalsäure $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1,3-2-Xylolsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Chamäleonlösung (JACOBSEN, *B.* 11, 902). — Bildet kein schwer lösliches saures Kaliumsalz. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in 2-Oxyisophtalsäure über.

b. ***4-Sulfoisophtalsäure*** $C_8H_6SO_7 + 2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von 1,3-4-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN, LÖNNIES, *B.* 13, 1556) oder von Sulfamid-m-Toluylsäure (REMSEN, ILES, *Am.* 1, 122; COALE, REMSEN, *Am.* 3, 206) mit $KMnO_4$. — Flache Nadeln. Schmelzp.: 235—240° (J., L.); 243—244° (C., R.). Sehr hygroskopisch. Löst sich in weniger als gleich viel Wasser. Wird, durch Schmelzen mit Kali, leicht in 4-Oxyisophtal-

säure übergeführt. — $K.C_8H_5SO_7 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (J., L.). 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 1,59 Thle. Salz (C., R.). — $K_3.C_8H_3SO_7$. Sehr löslich in Wasser (C., R.). — $Ca.C_8H_4SO_7 + 4^1/_2 H_2O$. Monokline (?) Prismen; sehr leicht löslich in Wasser (R., J.). — $Ba.C_8H_4SO_7 + 3H_2O$. Wird aus der Lösung des sauren Kaliumsalzes oder der freien Säure, durch $BaCl_2$, in kleinen, schwer löslichen Nadeln gefällt (J., L.). Krystallisirt mit 1-, 2- und 4(?)H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 23,5° 0,073 Thle. Salz (C., R.). — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 3H_2O$ (C., R.). — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag. — Weder die freie Säure, noch das saure Kaliumsalz werden durch $AgNO_3$ gefällt.

Sulfamidisophtalsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1,3-4-Xylolsulfamid $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CH_3)_2$ mit Chamäleonlösung (Iles, Remsen, *B.* 11, 464; Jacobsen, *B.* 11, 900). Bei der Oxydation von Sulfamid-m-Toluylsäure durch alkalische Chamäleonlösung (Remsen, Iles, *Am.* 1, 122; Coale, Remsen, *Am.* 3, 209). — Nicht im freien Zustande bekannt. Zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und die Anhydrosäure $C_8H_5NSO_5$. Diese krystallisirt aus Wasser in kurzen Nadeln. Schmelzp.: 282—284° (kor. 289°). Löslich in 220 Thln. Wasser von 10° (Jacobsen, Lönnies, *B.* 13, 1557). Geht, beim Schmelzen mit Kali, in 4-Oxyisophtalsäure über. Verhält sich beim Neutralisiren mit Alkalien wie eine einbasische Säure (Jacobsen, *B.* 13, 1554), wie eine zweibasische Säure (Coale, Remsen). — $K.C_8H_4SNO_5 + 2H_2O$. Rektanguläre Prismen. Wird aus dem neutralen Salze, durch Fällen mit HCl, erhalten (J., R.). Giebt nur schwer alles Kalium ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 26,3° 2,3 Thle. Salz (Coale, Remsen). — $K_2.C_8H_5NSO_6 + 4H_2O$. Lange Nadeln, äufserst löslich in Wasser (Coale, Remsen). — $Ca(C_8H_4NSO_5)_2 + 4H_2O$ (C., R.). — $Ca.C_8H_5NSO_6 + 6H_2O$. Grofse, monokline (?) Krystalle, die an der Luft rasch $3H_2O$ verlieren (C., R.). — $Ba(C_8H_4NSO_5)_2 + 4H_2O$. Monokline Tafeln (C., R.). — $Ba.C_8H_5NSO_6 + 4H_2O$. Dicke, monokline Tafeln, schwer löslich in Wasser (C., R.). — $Ag_3.C_8H_4NSO_6$. Durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit überschüssiger Silberlösung (Jacobsen, *B.* 12, 2320). Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser.

c. ***5-Sulfoisophtalsäure*** $C_8H_6SO_7 + 2H_2O$. *B.* Aus Isophtalsäure und SO_3 (Heine, *B.* 13, 493). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Isophtalsäure mit 4 Thln. stark rauchender Schwefelsäure 6 Stunden lang auf 200° und fällt dann mit der doppelten Menge Wasser. Der Niederschlag wird abgesogen, durch wenig Wasser die Sulfonsäure von der Isophtalsäure getrennt und die wässerige Lösung durch Schwefelsäure gefällt (Lönnies, *B.* 13, 704). — Lange Nadeln oder Prismen; zerfliefslich. Schmilzt bei plötzlichem Erhitzen, unter Bräunung, bei 257—258° (L.). Aeufserst leicht löslich in Wasser, wenig in verdünnter Schwefelsäure. Das Kaliumsalz liefert, beim Schmelzen mit Kali, 5-Oxyisophtalsäure und mit Kaliumformiat Trimesinsäure $C_9H_6O_6$. — $K.C_8H_5SO_7 + 3H_2O$. Wird durch Auflösen des Trikaliumsalzes in heifser Salzsäure erhalten (H.). Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K_3.C_8H_3SO_7 + xH_2O$. Feine Nadeln; äufserst löslich in Wasser. — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Flache Nadeln; leicht löslich in Wasser (L.). — Das Bleisalz ist ein sehr schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

2,4-Disulfoisophtalsäure $C_8H_6S_2O_{10} = (SO_3H)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus der entsprechenden m-Xyloldisulfonsäure mit $KMnO_4$ (Wischin, *B.* 23, 3115). — Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°.

3. ***p-Phtalsäure (Terephtalsäure).*** *B.* Entsteht ganz allgemein bei der Oxydation von p-Diderivaten des Benzols (mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten) durch Chromsäuregemisch; also aus p-Xylol (Beilstein), Cymol, Cuminol (de la Rue, H. Müller, *A.* 121, 87), p-Toluylsäure (Beilstein, Yssel, *A.* 137, 308) u. s. w. Bei der Oxydation von Terpentinöl (Caillot, *J.* 1847/48, 728), Cajeputöl, Citronenöl, Thymen $C_{10}H_{16}$ (im Thymianöl) mit Salpetersäure (Schwanert, *A.* 132, 260). Beim Schmelzen von p-sulfobenzoësaurem Kalium mit Natriumformiat (Remsen, *B.* 5, 379). Terephtalsäurenitril entsteht beim Destilliren von p-benzoldisulfonsaurem Kalium (Garrick, *Z.* 1869, 551), p-chlorbenzolsulfonsaurem Kalium (Nölting, *B.* 8, 1113), p-brombenzolsulfonsaurem Kalium (Irelan, *Z.* 1869, 164; Barth, Senhofer, *A.* 174, 242; Limpricht, *A.* 180, 88) mit entwässertem Blutlaugensalz. Der Diäthylester entsteht aus p-Dibrombenzol, Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam (Bonz, *B.* 18, 2305). Siehe auch Terephtalamidsäure. — *D.* Man oxydirt p-Xylol oder Römisch-Kümmelöl mit Chromsäuregemisch (Beilstein, *A.* 133, 41). Man erwärmt das Acetat $p-C_6H_4(CH_2.OC_2H_3O)$ (bereitet aus 100 g p-Xylol) mit einem Gemisch aus 1 l H_2O und 500 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,22) und trägt allmählich 4,5 l Chamäleonlösung (von 10%) ein. Das Gemisch muss schliefslich, auch nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, violett sein (Baeyer, *A.* 245, 139). Ist eine Reinigung nöthig, so stellt man den Dimethylester dar. Zur Reinigung der Säure stellt

man das Natriumsalz dar (Hell, Rockenbach, *B.* 22, 508). Man oxydirt p-Toluylsäure, gelöst in Soda, durch $KMnO_4$. — Wird aus der heifsen Lösung der Salze, durch HCl, in Nadeln gefällt, fällt aus kalten Lösungen der Salze amorph aus. Neutralisationswärme (durch NaOH) = 16,500 Cal. (Colson, *A. ch.* [6] 8, 285). Molek.-Verbrennungswärme = 770,9 Cal. (Stohmann, Kleber, Langbein, *J. pr.* [2] 40, 139). 1 Thl. löst sich in 67 000 Thln. kalten Wassers (Baeyer, *A.* 251, 284). Fast unlöslich in Aether (Trennung der Terephtalsäure von einbasischen und anderen Säuren) und Chloroform. Sublimirt unzersetzt (ohne Anhydridbildung) und ohne vorher zu schmelzen. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Dihydro- und dann in Tetrahydroterephtalsäure übergeführt. Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor wirkt bei 240° nicht auf Terephtalsäure ein (Guye, *Dissert. Genf* [1884], 40). Liefert kein Anhydrid; aus terephtalsaurem Silber und Acetylchlorid entstehen Essigsäureanhydrid und Terephtalsäure (Nowaschin, *Ж.* 13, 141). Beim Kochen von Terephtalsäure und Anilin entsteht kein Anilid (Unterschied von Phtalsäure) (Michael, Palmer, *B.* 19, 1376).

Salze: Beilstein, *A.* 133, 42. — $(NH_4)_2.C_8H_4O_4$. — $Ca.C_8H_4O_4 + 3H_2O$. Kleine Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 6° in 1213,8 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Blättchen; 1 Thl. löst sich bei 17° in 524,4 Thln. Wasser (Hell, Rockenbach, *B.* 22, 508). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Kleine Tafeln. 1 Thl. Salz löst sich in 355,4 Thln. Wasser von 5°. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag (Caillot).

Monomethylester: Baeyer, *A.* 245, 141.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_4O_4(CH_3)_2$. *D.* Aus (rohem, von $POCl_3$ nicht befreitem) Terephtalsäurechlorid und Holzgeist (de la Rue, Müller, *A.* 121, 89; Baeyer, *A.* 245, 140). — Nadeln. Dünne, trimetrische (Muthmann, *A.* 245, 141) Tafeln (aus Alkohol) (charakteristisches Derivat). Schmelzp.: 140° (Schwanert, *A.* 132, 269). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in 300 Thln. heifsem Wasser (Baeyer). Sehr schwer löslich in kaltem Holzgeist. Molek.-Verbrennungswärme = 1112,2 Cal. (Stohmann, Kleber, Langbein, *J. pr.* [2] 40, 348).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 44° (Schwanert). Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Dinormalpropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_8H_4O_4(C_3H_7)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und Propyljodid (Berger, *B.* 10, 1742). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 31°.

Diisopropylester $C_{14}H_{18}O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 55—56° (Berger).

Dinormalbutylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_8H_4O_4(C_4H_9)_2$. Flüssig (Berger).

Diisobutylester $C_{16}H_{22}O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 52,5° (Berger).

Der Ester des **Trimethylcarbinols** konnte nicht dargestellt werden (Berger).

Diisoamylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_8H_4O_4(C_5H_{11})_2$. Schuppen. Leicht löslich in Alkohol (de la Rue, Müller).

Diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_5)_2$. *D.* Aus dem Chlorid der Säure und Phenol (Schreder, *B.* 7, 707). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

Chlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$. *D.* Man kocht 6 Stunden lang Terephtalsäure mit 3,5 Mol. PCl_5 und 3 Mol. $POCl_3$ (Locher, *Bl.* [3] 11, 927). — Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (Schreder, *B.* 7, 707). Siedep.: 259° (Berger, *B.* 10, 1743).

Terephtalamidsäure $C_8H_7NO_3 = NH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Diazobenzoësäurechlorid und Kupfercyanür (Sandmeyer, *B.* 18, 1498). — Mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 214°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3 und Terephtalsäure.

Amid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. *D.* Aus dem Chlorid und NH_3 (de la Rue, Müller). — Amorph, unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Terephtalyldiaminoacetal $C_{20}H_{32}N_2O_6 = C_6H_4[CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Aminoacetal und Terephtalsäurechlorid (Alexander, *B.* 27, 3102). — Nadeln und Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Terephtalyldiaminoessigsäure $C_{12}H_{12}N_2O_6 = C_6H_4(CO.NH.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei 2tägigem Stehen von Terephtalyldiaminoaldehyd, gelöst in verd. HCl, mit überschüssigem Brom (Alexander, *B.* 27, 3104). Durch allmähliches Eintragen von (2 g) Terephtalylchlorid in eine Lösung von 3 g Glycin und 35 g Natronlauge (von 5%) (A.). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ag_2.C_{12}H_{10}N_2O_6$. Käsiger Niederschlag; Krystalle (aus heifsem Wasser).

Terephtalhydroxamsäure $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_4[C(N.OH).OH]_2$. *B.* Wie bei Isophtalhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 281, 178). — Krystallpulver. Schmilzt bei 232° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. — $Na_2.C_8H_6N_2O_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K.C_8H_7N_2O_4$. Gelbe Blättchen.

Terephtalbenzhydroxamsäure $C_{22}H_{16}N_2O_6 = C_6H_4[C(N.O.C_7H_5O).OH]_2$. *B.* Wie bei Isophtalbenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 281, 229). — Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. — $K_2.C_{22}H_{14}N_2O_6$.

Terephtalsäurenitril $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *B.* Aus dem Amid und P_2O_5 (DE LA RUE, MÜLLER). Bei der Destillation von p-brombenzolsulfonsaurem Calcium mit Blutlaugensalz (s. o). — Schmelzp.: 215° (LIMPRICHT, *A.* 180, 89); 222° (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 374). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in kochendem Aether.

Tetrahydrojodid (**Terephtalamidjodid**) $C_8H_8J_4N_2 = C_6H_4(CN)_2.4HJ = C_6H_4(CJ_2.NH_2)_2$. Dunkelrother Niederschlag (BILTZ, *B.* 25, 2543).

Additionsprodukte der Terephtalsäure.

Δ¹-Tetrahydroterephtalsäure[1] $C_8H_{10}O_4 = CO_2H.C\langle{}^{CH.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Man kocht je 10 g Terephtalsäuredimethylester mit 25 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,22) und 75 g Wasser, verjagt, nach der Verseifung, den Holzgeist und trägt, in Portionen von 50 g, 400 g Natriumamalgam in die kochend erhaltene Lösung ein. Nach 3—4stündigem Kochen neutralisirt man mit HCl, filtrirt, fällt das Filtrat durch HCl und behandelt die freie Säure mit Alkohol und HCl. Der erhaltene Ester wird, zur Entfernung von p-Toluylsäureester, mit Wasserdampf behandelt und dann verseift (BAEYER, *A.* 245, 160). Beim Behandeln von Δ¹,⁴-Dihydroterephtalsäure mit Natriumamalgam; beim Kochen von Δ²-Tetrahydroterephtalsäure mit Natronlauge (BAEYER, *A.* 251, 281). — Kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirbar. Mol.-Verbrennungswärme = 882,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 5). 1 Thl. löst sich bei 16,5° in 980 Thln. H_2O und in 120 Thln. siedenden Wassers. Wird von HJ bei 240° in Hexahydroterephtalsäure übergeführt. Nimmt direkt 2 Atome Brom und 1 Mol. HBr auf. Wird von alkalischer Chamäleonlösung, schon in der Kälte, zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit 4 Atomen Brom auf 200° entsteht Terephtalsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 94). — Das Baryumsalz krystallisirt in triklinen (MUTHMANN, *A.* 245, 161) Tafeln; es löst sich ziemlich schwer in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_8O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl oder aus dem Silbersalz und CH_3J (BAEYER). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 39°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Molek.-Verbrennungswärme = 1225,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 5).

Diphenylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_8H_8O_4(C_6H_5)_2$. Monokline (MUTHMANN, *A.* 258, 32) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145° (HERB, *A.* 258, 32).

Dibromtetrahydroterephtalsäure $C_8H_8Br_2O_4$. a. Δ¹,³-Dihydroterephtalsäuredibromid. **Dimethylester** $C_{10}H_{12}Br_2O_4 = CH_3O.CO.CBr\langle{}^{CHBr.CH}_{CH_2.CH_2}\rangle C.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Dimethylester der Δ¹,³-Dihydroterephtalsäure und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (HERB, *A.* 258, 23). — Große Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Liefert, mit Zinkstaub (und Eisessig), Δ¹,³-Dihydroterephtalsäureester und dann Δ²-Tetrahydroterephtalsäureester. Mit alkoholischem Kali entsteht Terephtalsäure.

b. Δ¹,⁴-Dihydroterephtalsäuredibromid. *B.* Siehe den Dimethylester (BAEYER, *A.* 245, 156). Man verseift den Ester durch (bei 0° gesättigte) Bromwasserstoffsäure. — Kleine Rhomboëder. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Terephtalsäure umgewandelt. Mit Zinkstaub (und Eisessig) entsteht Dihydroterephtalsäure.

Dimethylester $C_{10}H_{12}Br_2O_4 = C_8H_6Br_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Man trägt, allmählich und unter Abkühlen, die Lösung von 35 g Brom in 100 ccm $CHCl_3$ in die Lösung von 20 g Δ¹,⁴-Dihydroterephtalsäuredimethylester in 200 g $CHCl_3$ ein, lässt ³/₄ Stunden stehen, wäscht dann mit SO_2 und hierauf mit Soda. Die entwässerte Chloroformlösung wird bei höchstens 50° verdunstet und der Rückstand aus Holzgeist umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 90°. Liefert mit Brom den Körper $C_9H_9Br_3O_4$.

Verbindung $C_9H_9Br_3O_4 = CBr\langle{}^{CHBr.CH_2}_{CH_2.CH}\rangle CBr.CO_2.CH_3$ (mit Brücke CO—O— zwischen CBr und CH). Aus Dibromtetrahydro-

---

[1] Ist auf S. 1733 einzuschalten.

terephtalsäuredimethylester und überschüssigem Brom (BAEYER). — Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 187—188°. Schwer löslich in Aether, etwas leichter in Alkohol. Liefert, mit Zinkstaub (und Eisessig), Dihydroterephtalsäuremonomethylester. Mit alkoholischem Kali entsteht Terephtalsäure.

c. $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuredibromid. *B.* Man vermischt $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure mit 2 Mol. PCl_5, giebt Brom in geringem Ueberschusse hinzu, zerstört dann das $POCl_3$ vorsichtig durch Wasser und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether übergegangene Chlorid erwärmt man vorsichtig mit Ameisensäure (spec. Gew. = 1,2) (HERB, *A.* 258, 20). — Krystallpulver (aus Eisessig). Wird von Zinkstaub (+ Eisessig) in $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure zurück verwandelt. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge entsteht $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure, mit alkoholischem Kali aber Terephtalsäure.

d. $\Delta^{2,5}$ cis-trans-Dihydroterephtalsäuredibromid. **Dimethylester** $C_{10}H_{12}Br_2O_4$ $= CH_3O.CO.CH\langle{}^{CHBr.CHBr}_{CH:CH}\rangle CH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus 8 g $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester (gelöst in 80 g $CHCl_3$) und 6,5 g Brom (gelöst in 20 g $CHCl_3$) (HERB, *A.* 258, 11). — Monokline (MUTHMANN, *A.* 258, 12) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110°. Wird von Zinkstaub (+ Eisessig) in $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäureester (Schmelzp.: 77°) zurück verwandelt. Mit alkoholischem Kali entsteht Terephtalsäure. Auch beim Verseifen durch Vitriolöl (+ Essigsäure) entsteht Terephtalsäure.

Hexahydroterephtalsäure[1]) $C_8H_{12}O_4 = CO_2H.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CO_2H$.

a. ***Trans-Hexahydroterephtalsäure*** $C_6H_8.H.CO_2H.CO_2H.H$. *B.* Durch Reduktion von Tetrahydroterephtalsäure mit HJ (BAEYER, *B.* 19, 1806). Beim allmählichen Eintragen von Zinkstaub in eine erwärmte Lösung von 1 Thl. Bromhexahydroterephtalsäure (aus Tetrahydroterephtalsäure und HBr) in 5 Thln. Eisessig (BAEYER, *A.* 245, 170) Man kocht schliefslich auf. Beim Erhitzen von Hexamethylentricarbonsäure $CO_2H.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle C(CO_2H)_2$ auf 200—220° (MACKENZIE, PERKIN, *Soc.* 61, 175). — Salmiakähnliche Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 300°. Sublimirbar. Molek.-Verbrennungswärme = 929,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 7). 1 Thl. löst sich bei 16,5° in 1162 Thln. Wasser und in 75 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Aether. Unlöslich in $CHCl_3$. Wird von $KMnO_4$, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit 6 Atomen Brom auf 200° entsteht Terephtalsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 95). — Das Baryumsalz ist leicht löslich in Wasser (Unterschied von der Tetrahydroterephtalsäure).

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{10}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (BAEYER). — Trikline (MUTHMANN, *A.* 245, 171) Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 58° (B., *B.* 19, 1806; 71° (HERB, *A.* 258, 41). Molek.-Verbrennungswärme = 1273,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 7). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in 200 Thln. heifsem Wasser.

Diphenylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_6H_5)_2$. Nadeln; monokline (MUTHMANN, *A.* 258, 43) Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 151° (HERB, *A.* 258, 43). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

b. ***Cis-Hexahydroterephtalsäure*** $C_6H_8.H.CO_2H.H.CO_2H$. *B.* Bei der Darstellung von Bromhexahydroterephtalsäure (aus Tetrahydroterephtalsäure und HBr) bleibt eine in Wasser leicht lösliche isomere Säure $C_8H_{11}BrO_4$ in der Mutterlauge zurück. Diese wird durch Zinkstaub und Eisessig reducirt (BAEYER, *A.* 245, 172). Entsteht auch durch Reduktion der Dibromhexahydroterephtalsäure (dargestellt aus Hexahydroterephtalsäure) (B.). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 161—162°. Verbrennungswärme = 928,6 Cal. (ST., KL.). Aeufserst leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol; Aether und $CHCl_3$. (Unterschied von der trans-Säure.) Geht, durch Erhitzen mit HCl auf 180°, in die trans-Säure über. Brom wirkt substituirend. — Das Baryumsalz ist ein Gummi. — Der Dimethylester krystallisirt nicht.

Konfiguration der isomeren Hexahydroterephtalsäuren: HERRMANN, *B.* 21, 1954.

Bromhexahydroterephtalsäure $C_8H_{11}BrO_4$. a. 1-Brom-trans-Säure. *B.* Entsteht, neben der cis-Säure und Dibromhexahydroterephtalsäure, beim Bromiren von Hexahydroterephtalsäure (BAEYER, *A.* 245, 179). — *D.* Man stellt aus trans-Hexahydroterephtalsäure und PCl_5 das Chlorid dar und erhitzt dieses mit ($2^1/_4$ At.) Brom 5 Stunden lang, im Rohr, auf 100°. Man zersetzt dann mit Wasser, löst in Soda und verdünnt die Lösung,

[1]) Gehört auf S. 1731.

für je 6 g $C_8H_{12}O_4$, auf 1 l. Man säuert mit H_2SO_4 an, filtrirt nach 24 Stunden die Säure $C_8H_{10}Br_2O_4$ ab, sättigt das Filtrat mit NaCl und schüttelt zehnmal mit Aether aus. Die Aetherlösung wird mit Soda geschüttelt, die Sodalösung durch CO_2 vom Aether befreit und dann mit HCl gefällt. Den erhaltenen Niederschlag mischt man mit Wasser, löst ihn dann (zweimal) in 40 g Wasser (auf je 6 g der Säure $C_8H_{12}O_4$) und etwas Soda und fällt mit HCl. Die freie Säure wird in den Dimethylester übergeführt und dieser erst aus Ligroïn und dann wiederholt aus Holzgeist umkrystallisirt. — Kleine Körner. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Tetrahydroterephtalsäure.

Dimethylester $C_{10}H_{15}BrO_4 = C_8H_9BrO_4(CH_3)_2$. Monokline (MUTHMANN, *A.* 245, 182) Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 70—71° (BAEYER).

b. **1-Brom-cis-Säure.** *B.* Siehe die Brom-trans-Säure (BAEYER, *A.* 245, 182). Man verwendet auf 1 Mol. Hexahydroterephtalsäurechlorid 2 At. Brom. — Kurze Spiefse. Schmilzt gegen 205°. — Der **Dimethylester** ist flüssig.

c. **3-Bromhexahydroterephtalsäure** $CO_2H.CH\left\langle\begin{matrix}CHBr.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 g Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure mit 7,5 ccm Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) 1 Tag lang auf 100° und dann 1 Tag lang auf 125° (BAEYER, *A.* 245, 165). — Würfelähnliche Körner. Löst sich in Aether viel leichter als Tetrahydroterephtalsäure. Wird von alkoholischem Kali in diese Säure zurück verwandelt. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Hexahydroterephtalsäure. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2 H_2O$ (aus kalten Lösungen; über H_2SO_4 getrocknet). Monokline (MUTHMANN, *A.* 258, 34) Krystalle (HERB, *A.* 258, 34). Krystallisirt aus konc., heifsen Lösungen mit $1^1/_2 H_2O$.

Dimethylester $C_{10}H_{15}BrO_4 = C_8H_9BrO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (BAEYER). — Monokline (MUTHMANN, *A.* 245, 168) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 94—95°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroïn.

Diphenylester $C_{20}H_{19}BrO_4 = C_8H_9BrO_4(C_6H_5)_2$. Monokline (MUTHMANN, *A.* 258, 33) Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 127° (HERB, *A.* 258, 33).

Dibromhexahydroterephtalsäure $C_8H_{10}Br_2O_4 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$.

a. $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredihydrobromid $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 120° von 3 g $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester mit 15 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig (BAEYER, *A.* 245, 150). Man fällt das Produkt mit Wasser, löst den Niederschlag in Soda, zerstört die Dihydroterephtalsäure durch $KMnO_4$ und fällt mit HCl. Die freie Säure führt man in den Dimethylester über und erhitzt diesen 3 Stunden lang auf 120° mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. — Krystallpulver. Wird von alkoholischem Kali in Dihydroterephtalsäure zurückverwandelt. Mit Zinkstaub (und Eisessig) entsteht Hexahydroterephtalsäure.

Dimethylester $C_{10}H_{14}Br_2O_4 = C_8H_8Br_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (BAEYER). — Monokline (MUTHMANN, *A.* 245, 152) Tafeln (aus Essigäther). Liefert, mit alkoholischem Kali, Dihydroterephtalsäure. Mit Zinkstaub (und Eisessig) entsteht Hexahydroterephtalsäure.

b. **$\Delta^{2,5\ cis\text{-}trans}$-Dihydroterephtalsäuredihydrobromid.** *B.* Aus der betreffenden Dihydroterephtalsäure und HBr (HERB, *A.* 258, 16). — In Wasser löslicher als das isomere Derivat der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure. — Der **Dimethylester** ist ölig.

c. **Δ^1-Tetrahydroterephtalsäuredibromid.** *B.* Aus Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure und Brom (BAEYER, *B.* 19, 1807). — *D.* Man erwärmt Tetrahydroterephtalsäure mit 2 Mol. $POCl_3$ und fügt dann (1 Mol.) Brom hinzu (BAEYER, *A.* 245, 163). — Würfelförmige Körner. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge entsteht Dihydroterephtalsäure. Durch Zinkstaub (und Eisessig) wird Tetrahydroterephtalsäure gebildet. Silberoxyd erzeugt eine Säure $C_8H_{10}O_6$ (?), aus welcher, durch Brom, Tetrabrombrenzkatechin hervorgeht.

Dimethylester $C_{10}H_{14}Br_2O_4 = C_8H_8Br_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydroterephtalsäuredimethylester und Brom (BAEYER, *B.* 19, 1808). — Nadeln und kurze, dicke, trimetrische Krystalle, die bei 87° schmelzen (*A.* 245, 165). Wird von alkoholischem KCN oder von Zinkstaub und Eisessig in Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure zurückverwandelt.

d. **$\Delta^{2\ cis\text{-}trans}$-Tetrahydroterephtalsäuredibromid. Dimethylester** $C_{10}H_{14}Br_2O_4 = CH_3O.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CHBr.CHBr\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2.CH_3$. *B.* Entsteht in 3 Modifikationen aus Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuredimethylester und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (HERB, *A.* 258, 35).

α-Form. Man löst das Rohprodukt in wenig heifsem Holzgeist und lässt langsam erkalten, wobei die α-Form auskrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 171°.

β-Form. Krystallisirt beim Verdunsten der Mutterlauge von der α-Form, in der Kälte. — Monokline (HAUSHOFER, *A.* 258, 37) Tafeln. Schmelzp.: 51°. Viel leichter löslich in Alkohol u. s. w. als die α-Form.

γ-Form. Scheidet sich aus, wenn die Lösung des Rohproduktes in Aceton stark abgekühlt wird (H.). — Schmelzp.: 94°.

Alle 3 Formen liefern mit Zinkstaub (+ Eisessig) Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuredimethylester (Schmelzp.: 3°). Mit alkoholischem Kali entstehen $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure und Terephtalsäure.

e. 1,4-Dibrom-trans-Hexahydroterephtalsäure. *B.* Man erhitzt das Chlorid der trans-Hexahydroterephtalsäure mit (4 At.) Brom 3 Stunden lang auf 150° und zerlegt das Produkt durch Erwärmen mit Wasser. Die gebildeten Säuren behandelt man mit heifsem Wasser, wobei sich die cis-Säure löst, und die trans-Säure ungelöst bleibt (BAEYER, *A.* 245, 175). — Körnig-krystallinisch. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Natriumamalgam beide Hexahydroterephtalsäuren. Mit alkoholischem Kali entsteht $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure. Chamäleonlösung wirkt, auf eine Lösung der Säure in Soda, nicht ein.

Dimethylester $C_{10}H_{14}Br_2O_4 = C_8H_8Br_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (BAEYER). — Monokline (MUTHMANN, *A.* 245, 176) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 150°.

f. 1,4-Dibrom-cis-Hexahydroterephtalsäure. *B.* Siehe die isomere trans-Säure (BAEYER, *A.* 245, 177). Man reinigt die Säure durch Darstellung des Dimethylesters. — Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; wird daraus, durch NaCl, in äufserst feinen Nadeln gefällt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Verhält sich gegen alkoholisches Kali und Zinkstaub wie die trans-Säure. — Das Chlorid der Säure liefert mit Anilin ein Anilid, das bei 200° unter Zersetzung schmilzt.

Dimethylester $C_{10}H_{14}Br_2O_4 = C_8H_8Br_2O_4(CH_3)_2$. Sehr feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68° (BAEYER). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrabromhexahydroterephtalsäure $C_8H_8Br_4O_4 = C_6H_6Br_4(CO_2H)$.

a. $\Delta^{2,5}$ cis-trans-Dihydroterephtalsäuretetrabromid. **Dimethylester** $C_{10}H_{12}Br_4O_4 = CH_3O.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CHBr.CHBr\\CHBr.CHBr\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus 10 g $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester (gelöst in 100 g $CHCl_3$) und 20 g Brom (gelöst in 60 g $CHCl_3$) (HERB, *A.* 258, 13). — Monokline (MUTHMANN, *A.* 258, 14) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Mit alkoholischem Kali entstehen Terephtalsäure und Bromterephtalsäure. Wird von Zinkstaub (+ Eisessig) in den $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäureester (Schmelzp.: 77°) zurückverwandelt. Wird durch Erwärmen mit Vitriolöl (+ Essigsäure) auf 100° nicht verändert.

b. $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuretetrabromid. **Dimethylester** $CH_3O.CO.CBr\left\langle\begin{matrix}CHBr.CH_2\\CH_2.CHBr\end{matrix}\right\rangle CBr.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Dimethylester der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure und Brom (HERB, *A.* 258, 28). — Monokline (MUTHMANN, *A.* 258, 29) Prismen. Schmelzp.: 149°. Wird durch Erhitzen mit Vitriolöl (+ Essigsäure) auf 100° nicht verändert.

Δ^2-Tetrahydroterephtalsäurehydrojodid $C_8H_{11}JO_4$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3,5 g Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure mit 8 ccm HJ (spec. Gew. = 1,96) (HERB, *A.* 258, 42). Man erwärmt schliefslich auf 100°. — Kryställchen.

Subsitutionsprodukte der Terephtalsäure.

Chlorterephtalsäure $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$. *B.* Man mengt innig 1 Thl. Aminoterephtalsäure mit 1,2 Thln. konc. Salzsäure und 3 Thln. Cu_2Cl_2 und lässt, unter Erwärmen und Schütteln, die Lösung von 0,4 Thln. $NaNO_2$ zufliefsen (AHRENS, *B.* 19, 1637). Bei der Oxydation von 3-Chlorcymol (FILETI, CROSA, *G.* 18, 313). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in viel heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_9ClO_4 = C_8H_3ClO_4(CH_3)_2$. Seideglänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 60° (AHRENS). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser.

Amid $C_8H_7ClNO_2 = C_6H_3Cl(CO.NH_2)_2$. Krusten (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (AHRENS, *B.* 19, 1639). Schwer löslich in Wasser.

2,5-Dichlorterephtalsäure $C_8H_4Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Dichlornitroterephtalsäure, bei kurzem Kochen von p-Dichlordihydroterephtalsäure

$C_8H_6Cl_2O_4$ mit Salpetersäure (von 20%) (LEVY, ANDREOCCI, *B.* 21, 1467. 1959). — Lange, haarfeine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 305—306°. Sublimirt bei allmählichem Erhitzen. — $Ba.C_8H_2Cl_2O_4 + 4H_2O$. Feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 110°). Niederschlag. Unlöslich in H_2O.

Dimethylester $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_8H_2Cl_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in die methylalkoholische Lösung von 2,5-Dichlorterephtalsäure (LEVY, ANDREOCCI, *B.* 21, 1960). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 136° (LEVY, CURCHOD, *B.* 21, 2111).

Chlorid $C_8H_2Cl_4O_2 = C_6H_2Cl_2(COCl)_2$. *B.* Aus (20 g) 2,5-Dichlor-$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure mit (36 g) PCl_5 (LEVY, CURCHOD, *B.* 22, 2109). Man erhitzt zuletzt 6 Stunden im Wasserbade, destillirt dann das $POCl_3$ ab und destillirt den Rückstand bei 275 bis 295°. Das Destillat behandelt man mit Ligroïn, welches nur das Chlorid löst. — Monoline (LE ROYER, DUPARC, *B.* 22, 2110) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80,5—81°.

Amid $C_8H_6Cl_2N_2O_2 = C_6H_2Cl_2.(CO.NH_2)_2$. Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 300° (LEVY, CURCHOD). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in CS_2 und Benzol.

Bromterephtalsäure $C_8H_5BrO_4 + H_2O = C_6H_3Br(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Durch Oxydiren von 2-Brom-pToluylsäure mit Chamäleonlösung (FISCHLI, *B.* 12, 619). Beim Kochen von Bromcymol (aus Thymol und PBr_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (FILETI, CROSA, *G.* 16, 297). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 304—305° (FISCHLI); 291 bis 297° (FILETI, *G.* 16, 285). Fast unlöslich in kaltem Aether, leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. 1000 Thle. Wasser lösen bei 24° 1,1—1,8 Thle. (FILETI). Unlöslich in Benzol. Die im Vakuum, über H_2SO_4, getrocknete Säure ist wasserfrei. Zerfällt, beim Schmelzen mit Natron, in Oxyterephtalsäure, CO_2, Phenol und HBr. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_3BrO_4$. Weifse, unlösliche Flocken.

Dimethylester $C_{10}H_9BrO_4 = C_8H_3BrO_4.(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (FISCHLI). — Nädelchen. Schmelzp.: 49° (HERB, *A.* 258, 14). Siedet oberhalb 300°.

Chlorid $C_8H_3BrO_2.Cl_2$. Oel. Siedep.: 304,5—305,5° (kor.) (FISCHLI). Wird von Wasser langsam zersetzt.

Amid $C_8H_3BrO_2(NH_2)_2$. *D.* Aus dem Chlorid und NH_3 (FISCHLI). — Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

2,5-Dibromterephtalsäure $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben der Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_4$ und einer anderen Säure, beim Kochen von Dibromcymol mit verdünnter Salpetersäure (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 904). Bei der Oxydation von Dibrom-p-Toluylsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (SCHULTZ, *B.* 18, 1762). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Dibromcymol mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) 8 Stunden lang auf 180° (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 22). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 316 bis 317° (FILETI, CROSA, *G.* 18, 309). Wenig löslich in heifsem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit CaO, in CO_2 und p-Dibrombenzol. Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (SCH.). Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Undeutliche Krystallhäute. Krystallisirt, aus Alkohol, in kleinen Nadeln, die bei 150° noch $1H_2O$ zurückhalten (CL., W.). Krystallisirt, aus Wasser, mit $5H_2O$ in mikroskopischen Nadeln (SCH.). — $Ag_2.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag.

Der **Dimethylester** schmilzt bei 123—125° (MAZZARA, *G.* 18, 519).

Diäthylester $C_{12}H_{12}Br_2O_4 = C_8H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°; Siedep.: 335° (SCHULTZ, *B.* 18, 1763. Schmelzp.: 124—125° (FILETI, CROSA).

Chlorid $C_8H_2Br_2Cl_2O_2 = C_6H_2Br_2(COCl)_2$. Grofse, glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 80—81° (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 23). Fast unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Amid $C_8H_6Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2(CO.NH_2)_2$. Kleine, feine Nadeln (aus CS_2) (CLAUS). Verkohlt gegen 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Sehr wenig löslich in CS_2.

2,5-Chlorbromterephtalsäure $C_8H_4ClBrO_4 = C_6H_2ClBr(CO_2H)_2$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. 3-Chlor-6-Bromcymol mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (PLANCHER, *G.* 23 [2] 71). — Glänzende Nadeln (aus Essigsäure von 75%). Schmilzt bei 308—310° (kor.) unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Diäthylester $C_{12}H_{12}BrClO_4 = C_8H_2ClBrO_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 115—116,5° (PL.).

Dieselbe (?) *Chlorbromterephtalsäure* entsteht bei 4stündigem Erhitzen auf 200° von (1 g) Chlorbrom-p-Xylol mit (30 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] 39, 410). — Krystallisirt schwer. Nicht schmelzbar. Sublimirt von 200° an. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ba.C_8H_2ClBrO_4 + H_2O$.

Jodterephtalsäure $C_8H_5JO_4 = C_6H_3J(CO_2H)_2$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 100° von 10 g 2-Jod-p-Toluylsäure, gelöst in einem geringen Ueberschuss von Natronlauge, mit einer Lösung von 13 g $KMnO_4$ in 1300 ccm Wasser (ABBES, *B.* 26, 2951). — Feine, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sublimirt unzersetzt. Die rohe Säure schmilzt bei 274—276°. Wird von rauchender HNO_3 zu Jodosoterephtalsäure oxydirt. — $Na_2.C_8H_3JO_4$. Orangefarben. Leicht löslich in Wasser. $Ca.C_8H_3JO_4$. Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_8H_3JO_4$. Kleine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_8H_3JO_4$. Amorpher Niederschlag.

Monomethylester $C_9H_7JO_4 = CO_2H.C_6H_3J.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 186° (ABBES).

Dimethylester $C_{10}H_9JO_4 = C_6H_3J(CO_2.CH_3)_2$. Gelbliche, lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 77—78° (ABBES).

Jodosoterephtalsäure $C_8H_5JO_5 = C_6H_3(JO)(CO_2H)_2$. *B.* Man trägt 10 g Jodterephtalsäure allmählich in 100 ccm rauchende HNO_3 ein (ABBES, *B.* 26, 2953). Beim Aufkochen einer Lösung von 2 g Jodterephtalsäure in 30 ccm Schwefelsäure (von 12%) mit einer Lösung von 1 g $KMnO_4$ in 40 ccm Wasser (ABBES). Man fügt 300 ccm siedenden Wassers hinzu und filtrirt heifs. — Gelblich. Schmilzt bei 260°, unter Zersetzung. — $NH_4.C_8H_4JO_5$. Lange, gelbe Nadeln. — $Na.C_8H_4JO_5 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_8H_4JO_5)_2$. Körniger Niederschlag. — $Ba(C_8H_4JO_5)_2$. Kleine, gelbe Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_8H_4JO_5$. Gelber Niederschlag.

Monomethylester $C_9H_7JO_5 = CO_2H.C_6H_3(JO).CO_2.CH_3$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol) (ABBES). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether.

Cyanterephtalsäure $C_9H_5NO_4 = CN.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Man leitet einen kräftigen Strom salpetriger Säure in ein Gemisch aus 1 Thl. Aminoterephtalsäure und 1 Thl. konc. HCl und trägt die Masse allmählich in eine siedende Cyankalium-Kupfervitriollösung ein (dargestellt durch Eintragen von 10 Thln. KCN in die heifse Lösung von 6 g Kupfervitriol in 50 g H_2O). Man säuert die Lösung mit HCl an und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus (AHRENS, *B.* 19, 1635). — Amorphe, gelbe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Trimellithsäure $C_9H_6O_6$.

Nitroterephtalsäure $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. *D.* Man trägt allmählich je 2 g Terephtalsäure in ein Gemisch von 15 g entrötheter, rauchender Salpetersäure und 22,5 g rauchender Schwefelsäure ein, erwärmt bis zu völliger Lösung und fällt dann mit Wasser (BURKHARDT, *B.* 10, 145). Bei der Oxydation von Nitro-p-Xylol durch rothes Blutlaugensalz und Kali (NOYES, *Am.* 10, 483). — Blumenkohlartige Aggregate. Scheidet sich zuweilen, mit $1H_2O$, in Tafeln aus (N.). Schmelzp.: 270° (B.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und in heifsem Wasser (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* 121, 90). — $Ag_2.\bar{A}$. Pulver (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 148).

Dimethylester $C_{10}H_9NO_6 = C_8H_3NO_6(CH_3)_2$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 70° (AHRENS, *B.* 19, 1636).

Amid $C_8H_7N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(CO.NH_2)_2$. *D.* Beim Behandeln von Terephtalsäureamid mit rauchender Salpetersäure (DE LA RUE, MÜLLER). — Prismen.

Dinitroterephtalsäure $C_8H_4N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2$. a. 2,3-Dinitrosäure. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 170° von 1 Thl. 2,3-Dinitro-1,4-Xylol oder 2,3-Dinitro-p-Toluylsäure mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÄUSSERMANN, MARTZ, *B.* 26, 2982). — Glasglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 290°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

b. 2,5-Dinitrosäure. *B.* Beim Erhitzen von 2,5-Dinitro-1,4-Xylol mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) auf 170° oder besser von 2,5-Dinitro-p-Toluylsäure mit derselben Salpetersäure auf 140° (HÄUSSERMANN, MARTZ, *B.* 26, 2984). — Kleine, glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 280°, unter Zersetzung. — $Ba.C_8H_2N_2O_8$ (bei 100°). Fleischfarbenes Pulver. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{12}N_2O_8 = C_8H_2N_2O_8(C_2H_5)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (HÄUSSERMANN, MARTZ).

c. 3,5-Dinitrosäure. *B.* Aus 3,5-Dinitro-1,4-Xylol oder 3,5-Dinitro-p-Toluylsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) bei 170°; bei 4—5stündigem Erhitzen auf 180—190° von 1 Thl. Nitroterephtalsäure mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5)

und 20 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 40%) (HÄUSSERMANN, MARTZ, *B.* 26, 2983). — Glasglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 255°, unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_8H_2N_2O_8$ (bei 100°). Niederschlag.

Monoäthylester $C_{10}H_8N_2O_8 = C_8H_3N_2O_8.C_2H_5$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 197° (H., M., *B.* 28, 82). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in heifsem Wasser.

2,5-Dichlornitroterephtalsäure $C_8H_3Cl_2NO_6 = C_6H(NO_2)Cl_2(CO_2H)_2$. *B.* Siehe 2,5-Dichlorterephtalsäure (LEVY, ANDREOCCI, *B.* 21, 1961). Die Mutterlaugen von der Darstellung der 2,5-Dichlorterephtalsäure werden mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, wobei geringe Mengen von Dichlorterephtalsäure ungelöst bleiben. — Gelbliche Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Verkohlung, bei 225—226°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(NH_4)_2.C_8HCl_2NO_6$ (bei 100°). Orangerothe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Orangerothe Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_7NCl_2O_6 = C_8HNCl_2O_6(CH_3)_2$. Glänzende Blättchen (aus verd. Methylalkohol). Schmilzt bei 207—208° unter Zersetzung (LEVY, ANDREOCCI).

Dibromnitroterephtalsäure $C_8H_3Br_2NO_6 = C_6HBr_2(NO_2)(CO_2H)_2$. a. 2,3-Dibrom-5-Nitroterephtalsäure. *B.* Beim Erhitzen von 2,3-Dibromcuminsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) auf 180° (FILETI, CROSA, *G.* 21, 40). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 280—281°. Unlöslich in Benzol.

b. 3,6-Dibrom-2-Nitroterephtalsäure. *B.* Aus 2,5-Dibromcuminsäure und HNO_3 (spec. Gew. = 1,12) bei 180° (FILFTI, CROSA, *G.* 21, 36). — Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 257—258°. Unlöslich in Benzol.

Chlorbromnitroterephtalsäure $C_8H_3ClBrNO_6 = NO_2.C_6HClBr(CO_2H)_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen (1 g) Chlorbromterephtalsäure mit (6 g) rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] 39, 412). — Schmilzt gegen 300°. Sublimirbar. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. — $Ba.\bar{A} + H_2O$.

Aminoterephtalsäure $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Nitroterephtalsäure mit Zinn und Salzsäure (DE LA RUE, MÜLLER; BURKHARDT). — Citronengelbe, dünne Prismen. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Die Lösungen in Wasser und Basen zeigen eine starke Fluorescenz.

Dimethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_5NO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus aminoterephtalsaurem Silber und CH_3J oder durch Reduktion von Nitroterephtalsäuredimethylester (AHRENS, *B.* 19. 1636). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 126°. — $C_{10}H_{11}NO_4.HCl$. Nadeln. Giebt an Wasser sofort alle Salzsäure ab. — $(C_{10}H_{11}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

2,5 Diaminoterephtalsäure $C_8H_8N_2O_4 = (NH_2)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Diiminosuccinylbernsteinsäurediäthylester in 20 Thln. Vitriolöl mit (1 Mol.) Brom (BAEYER, *B.* 19, 430). $C_8H_8N_2O_4(C_2H_5)_2 + Br_2 = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2 + 2HBr$. Man entfernt, nach ½ Stunde, das freie Brom durch einen Luftstrom und giefst dann die Lösung auf SO_2 haltiges Eis. Das gefällte Sulfat liefert mit Natriumacetat den freien Diaminoterephtalsäureester. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali (BÖNIGER, *B.* 21, 1765). — Grüngelbe, kurze Prismen. Unschmelzbar. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $C_8H_8N_2O_4.2HCl$. Farblose Tafeln. Verliert leicht die Salzsäure.

Diäthylester $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 2,5-Dinitroterephtalsäurediäthylester mit Zinn und Salzsäure (HÄUSSERMANN, MARTZ, *B.* 26, 2984). Man zersetzt die, bei starker Abkühlung, sich ausscheidenden Flocken durch NH_3. — Dimorph. 1. Chromrothe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). 2. Gelbe Krystalle. Diese gehen, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in die rothe Modifikation über. Schmelzp.: 168° (BAEYER). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren.

Dithiolterephtalsäure $C_8H_6O_2S_2 = C_6H_4(CO.SH)_2$. *B.* Beim Zerlegen von Terephtalsäurediphenylester mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat (SCHREDER, *B.* 7, 708). — Amorph, nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Dithioterephtalamid $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_4(CS.NH_2)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Terephtalsäurenitril in alkoholischem Ammoniak mit H_2S (LUCKENBACH, *B.* 17, 1430). — Gelbes Pulver. Schmilzt bei 263°, zersetzt sich aber theilweise schon vorher in H_2S und Terephtalsäurenitril. Unlöslich in Alkohol.

Sulfoterephtalsäure $C_8H_6SO_7 = C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Terephtalsäure mit stark rauchender Schwefelsäure auf 200° (ASCHER, *B.* 161, 2) oder besser auf 250—260° (SCHOOP, *B.* 14, 223). Bei der Oxydation von Sulfamid-p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$ mit 5procentiger Chamäleonlösung (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1434), von Sulfo-p-Toluylsäure oder Sulfo p-Xylylsäure mit $KMnO_4$ (REMSEN, BURNEY, *Am.* 2, 405, 413). — Hygroskopische Masse. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephtalsäure renegerirt (A.). — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. Sie werden aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gelatinös gefällt.

Salze: SCHOOP; REMSEN, BURNEY. — $K.C_8H_5SO_7 + H_2O$. Tafeln oder Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (REMSEN, HALL). Krystallisirt auch mit $^1/_2 H_2O$ (REMSEN, KEISER, *Am.* 5, 170). — $K_3.C_8H_3SO_7 + H_2O$. Warzige Masse, sehr leicht löslich in Wasser (R., B.). — $Ca.C_8H_4SO_7 + 1^1/_2 H_2O$. Pulver (S.). — $Ba(C_8H_5SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch Auflösen des zweibasischen Salzes in Salzsäure erhalten (R., B.). Krystalle. — $Ba.C_8H_4SO_7 + H_2O$. Wird durch Fällung erhalten (R., B.). Hält $1^1/_2 H_2O$ und ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich; unlöslich in Alkohol (S.). — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem (R., B.). — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Krusten.

Amid. *D.* Aus dem Chlorid mit NH_3 (SCHOOP). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Schwarzfärbung, oberhalb 300°.

Nach REMSEN und BURNEY kommt dem „Amide" die Formel $C_8H_6N_2SO_4$ zu, und ist dasselbe ein Sulfinid $NH_2.CO.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem.

Sulfamidterephtalsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 10 g p-Xylolsulfonsäureamid mit 250 g rothem Blutlaugensalz, 100 g KOH und 1 l Wasser (NOYES, WALKER, *Am.* 9, 94). Man filtrirt, fällt aus dem Filtrate, durch wenig H_2SO_4, unangegriffenes Xylolsulfamid und dampft bis zur Krystallisation ein. Dann säuert man mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether aus und bindet die in den Aether übergegangene Säure an Baryt. Das gebildete Baryumsalz wird mit starkem Alkohol ausgekocht, dann in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei starkem Erhitzen. Leicht löslich in heifsem Wasser. Geht, durch wiederholtes Abdampfen mit HCl, völlig in Sulfoterephtalsäure über. — $K.C_8H_6NSO_6 + ^1/_2 H_2O$. Nadeln. — $Ba.C_8H_5NSO_6 + H_2O$. Warzen.

Terephtalsulfinid $C_8H_5NSO_5 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Bei der Oxydation von sulfamidterephtalsaurem Kalium durch $KMnO_4$ (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433). Man säuert das Kaliumsalz mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus (NOYES, WALKER, *Am.* 9, 97). — Kurze, dünne Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 297—299°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Schwer in Aether. Wird durch $AgNO_3$ gefällt (Unterschied von Sulfamidterephtalsäure). — $K.C_8H_4NSO_5 + H_2O$. Kurze, dicke Prismen (H., R.). Verliert bei 240° $1H_2O$. — $Ba.C_8H_3NSO_5 + 3H_2O$. Wird durch Kochen des Sulfinids mit $BaCO_3$ bereitet (N., W.). Schuppen; sehr schwer löslich in Wasser.

2. Säuren $C_9H_8O_4$.

1. ***Phenäthylsäure-Methylsäure(1¹), Phenylmalonsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Destillation von Phenyloxalessigsäurediäthylester im Vakuum (W. WISLICENUS, *B.* 27, 1093). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 152—153°, unter Zerfall in Phenylessigsäure und CO_2. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. — $Na_2.C_9H_6O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in verd. Alkohol. — $Ca.C_9H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_9H_6O_4 + 5H_2O$. Niederschlag; blaue Nadeln (aus Wasser). — $Ag_2.C_9H_6O_4$. Käsiger Niederschlag, der, unter der Mutterlauge, blättrig-krystallinisch wird.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_6O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (WISLICENUS). — Flüssig. Siedet an der Luft, nicht ganz unzersetzt, gegen 285°. Siedep.: 170—172° bei 14 mm.

2,4-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester $C_{13}H_{14}N_2O_8 = C_6H_3(NO_2)_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und Brom-2,4-Dinitrobenzol (RICHTER, *B.* 21, 2473). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 51°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether. Löst sich in verd. Alkalien mit intensiv rothbrauner Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Brom-2,4-Dinitrobenzol entsteht der Bis-Dinitrophenylessigester $[C_6H_3(NO_2)_2]_2.CH.CO_2.C_2H_5$.

3-Brom-4,6-Dinitrophenylmalonsäure $C_9H_5BrN_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2Br.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{13}H_{13}BrN_2O_8 = C_9H_3BrN_2O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Tartronsäureester, beim Eintragen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediäthylester (16 g Malonsäureester, 100—115 ccm absol. Alkohol, 2,3 g Natrium) in eine Benzollösung von 20 g Tribromdinitrobenzol (JACKSON, ROBINSON, *Am.* 11, 94, 543). Man lässt über Nacht stehen, schüttelt dann mit Wasser, fällt die abgehobene, wässerige Schicht durch verd. H_2SO_4 und krystallisirt den gefällten Ester aus heifsem Alkohol um. — Blassgelbe, flache Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 76°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in $CHCl_3$ u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in CO_2, Alkohol und Bromdinitrophenylessigsäure. — $Na.C_{13}H_{12}BrN_2O_8$. Dunkelblutrothes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch CO_2 zerlegt. — $OH.Cu_2(C_{13}H_{12}BrN_2O_8)_3$. Goldgelber Niederschlag.

Bromdinitrophenylnitromalonsäurediäthylester $C_{13}H_{12}BrN_3O_{10} = C_6H_2Br(NO_2)_2.C(NO_2)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Bromdinitrophenylmalonsäureester mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,38) (JACKSON, BENTLEY, *Am.* 14, 358). — Glänzende, rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol; unlöslich in Ligroïn. Liefert mit Sn + HCl das Oxindolderivat $C_8H_8N_2O_2$.

3-Brom-2,4,6-Trinitrophenylmalonsäure $C_9H_4BrN_3O_{10} = C_6HBr(NO_2)_3.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{13}H_{12}BrN_3O_{10} = C_9H_2BrN_3O_{10}(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Acetyl-α-Tetracarbonsäureester, beim Versetzen einer warmen Lösung von 10 g 2,4,6-Tribromtrinitrobenzol in 100 ccm Benzol mit einem Gemisch aus 10,6 g Malonsäureester und Natriumäthylat (1,7 g Natrium, 75 ccm absol. Alkohol) (JACKSON, MOORE, *Am.* 12, 9). $3CHNa.(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6Br_3(NO_2)_3 = C_{13}H_{11}BrN_3O_{10}.Na + C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_4 + 2NaBr$. Man lässt 40 bis 60 Stunden stehen, giefst dann $^3/_4$ l Wasser hinzu, säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die Benzol- und Aetherlösung wird verdunstet, der Rückstand zum Erstarren gebracht und abgesaugt. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Aceton. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44), in CO_2, 3-Bromtrinitrotoluol und Alkohol. — $Na.C_{13}H_{11}BrN_3O_{10}$. Schwärzlich rothe, amorphe Masse. Löst sich mit rother Farbe in Alkohol.

Bromtrinitrophenylnitromalonsäure $C_9H_3Br_3N_4O_{12} = C_6HBr(NO_2)_3.C(NO_2)(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{13}H_{11}BrN_4O_{12} = C_9HBrN_4O_{12}(C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt 3 g Bromtrinitrophenylmalonsäureester 3 Minuten lang mit 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) auf dem Wasserbade, kühlt ab, giefst die Flüssigkeit ab und erwärmt den festen Antheil nochmals 2 Minuten lang mit 10 g der gleichen Menge Salpetersäure (JACKSON, BENTLEY, *Am.* 14, 336). Das mit Wasser gewaschene Produkt wird in kaltem $CHCl_3$ gelöst und die, mit gleich viel Alkohol versetzte, Lösung an der Luft verdunstet. — Prismen. Zersetzt sich beim Schmelzen, unter Abgabe von Brom und CO_2. Schwer löslich in kaltem Alkohol und CS_2, sehr schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Bromtrinitrophenyltartronsäurrester. Anilin wirkt heftig ein und erzeugt zunächst Anilinonitrophenylnitromalonsäureester und dann Anilinotrinitrophenyltartronsäureester.

Dibromdinitrophenylmalonsäurediäthylester $C_{13}H_{12}Br_2N_2O_8 = C_6HBr_2(NO_2)_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man vermischt 20 g Malonsäureester mit der Lösung von 3 g Natrium in 100—150 ccm absol. Alkohols und fügt 15 g 1,2,3,5-Tetrabromdinitrobenzol, vermischt mit 20—30 ccm Benzol, hinzu (JACKSON, BANCROFT, *Am.* 12, 296). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Sn + HCl zu Bromaminooxindol $C_8H_7BrN_2O$ reducirt (s. u.). Anilin erzeugt Bromdinitroanilinophenylmalonsäureester.

Bromaminooxindol $C_8H_7BrN_2O = NH_2.C_6H_2Br\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Das Hydrochlorid $C_8H_7BrN_2O.HCl + H_2O$ entsteht beim Behandeln von Dibromdinitrophenylmalonsäurediäthylester mit Sn und konc. HCl (in Gegenwart von etwas Alkohol) (JACKSON, BANCROFT, *Am.* 12, 301). — Das Hydrochlorid krystallisirt (aus Wasser) in Nadeln oder Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in CS_2. — Das freie Bromaminooxindol, aus dem Hydrochlorid durch NH_3 abgeschieden, bildet mikroskopische Nadeln, die unlöslich in kaltem Wasser, Aether und $CHCl_3$ sind; löslich in Natronlauge.

Anilinodinitrophenylmalonsäurediäthylester $C_{19}H_{19}N_3O_8 = NH(C_6H_5).C_6H_2(NO_2)_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Bromdinitrophenylmalonsäureester und Anilin (JACKSON, ROBINSON, *Am.* 11, 102). — Flache, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton, sehr leicht in $CHCl_3$. — $Na.C_{19}H_{18}N_3O_8$ (bei 100°). Roth.

Anilinotrinitrophenylmalonsäurediäthylester $C_{19}H_{18}N_4O_{10} = NH(C_6H_5).C_6H(NO_2)_3.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Verreiben von Bromtrinitrophenylmalonsäureester mit Anilin (JACKSON, BENTLEY, *Am.* 14, 354). — Gelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in CS_2, unlöslich in Ligroïn.

Anilinotrinitrophenylnitromalonsäurediäthylester $C_{19}H_{17}N_5O_{12} = NH(C_6H_5).C_6H(NO_2)_3.C(NO_2)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man übergiefst ein Gemisch aus Bromtrinitrophenylnitromalonsäureester und Aether mit Anilin (JACKSON, BENTLEY, *Am.* 14, 342). — Chromrothe Rhomboëder (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmilzt bei 119°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Bromdinitroanilinophenylmalonsäurediäthylester $C_{19}H_{10}BrN_3O_4 = NH(C_6H_5).C_6HBr(NO_2)_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dibromdinitrophenylmalonsäureester und (2 Mol.) Anilin bei 100° (JACKSON, BANCROFT, *Am.* 12, 299). — Grofse, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in kaltem Alkohol.

2. ***Phenäthylsäure(2)-Methylsäure)1[1]), Homophtalsäure, Isuvitinsäure, Phenylessig-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Phloroglucin, Essigsäure und Brenzweinsäure, beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Antheiles vom Gummigutharz mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 68). Beim Kochen von 1¹-Cyan-o-Toluylsäure $CN.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ mit verdünnter Kalilauge (W. WISLICENUS, *A.* 233, 106). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von β-Hydrindon $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CO$ mit verd. $KMnO_4$-Lösung (BENEDIKT, *A.* 275, 354). — Trimetrische, kurze Säulen. Schmilzt bei 175° unter Abgabe von Wasser. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwerer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Toluol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, o-Toluylsäure und, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Phtalsäure (SCHREDER, *M.* 6, 169). — $Ca.C_9H_6O_4 + 2H_2O$. Schwer lösliches Krystallpulver. — Ba.Ā. Leicht löslich. — $Cd(C_9H_7O_4)_2 + 5H_2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $CdCO_3$ erhalten (HLASIWETZ, BARTH). — Kurze Prismen. — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser.

Monäthylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 107—108° (WISLICENUS, *A.* 233, 105). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 291,5—292,5° (GABRIEL, *B.* 20, 2500).

Anhydrid $C_9H_6O_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 233, 108). — Lange, dünne Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 140,5—141°. Sublimirbar. Zersetzt sich beim Destilliren. Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Aether.

Homophtalamidsäure $C_9H_9NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. o-Benzoylcyanidcarbonsäure $CN.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ in 10 Thle. Vitriolöl (GABRIEL, *B.* 20, 1203). Man erwärmt ½ Stunde lang auf 70° und fällt dann mit Wasser. Bei 3tägigem Stehen an der Luft von 2,7 g Homophtalimid, gelöst in 20 ccm Wasser und 20 ccm Normalkalilauge (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2504). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 185—187°. Schwer löslich in Alkohol. Geht, bei stärkerem Erhitzen, in Homophtalimid über. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in NH_3 und Homophtalsäure.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_9H_8NO_3.CH_3$. *B.* Bei einstündigem Kochen der Lösung von 1,8 g Homophtalamidsäure in 50 ccm Alkohol mit der Lösung von 0,56 g KOH in 10 ccm Alkohol und 20 ccm CH_3J (GABRIEL). — Krystalle. Schmelzp.: 110—112°. Liefert, bei der Destillation, Homophtalimid.

Homophtalimid $C_9H_7NO_2 = C_9H_6O_2.NH$. *B.* Beim Erhitzen von homophtalsaurem Ammoniak, so lange noch NH_3 und Wasser entweichen (GABRIEL, *B.* 19, 1654). Man destillirt den Rückstand im luftverdünnten Raume und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um (G., *B.* 19, 2355). — Kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird, durch Glühen mit Zinkstaub, in Isochinolin übergeführt. Liefert, mit $POCl_3$, Dichlorisochinolin $C_9H_5Cl_2N$ und α-Chloroxyisochinolin C_9H_6ClNO. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit grünlicher Fluorescenz. Liefert mit Kali, Holzgeist und CH_3J die Derivate $(CH_3)_2.C_7H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$ und $(CH_3)_2.C_7H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.CH_3$. Verbindet sich mit Diazokörpern. Liefert mit Benzaldehyd die Ver-

bindung $C_{16}H_{11}NO_2$. — $C_9H_6NO_2.Na$ (bei 80°). Gelbes Krystallpulver, erhalten durch Eintragen der Lösung von 0,23 g Natrium in 10 ccm Alkohol in eine heifse Lösung von 1,7 g Homophtalimid in 80—100 ccm Alkohol (G., *B.* 20, 1203).

Methylimid $C_{10}H_9NO_2 = C_9H_6O_2.N.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von homophtalsaurem Methylamin (GABRIEL, *B.* 19, 2365). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123°; Siedep.: 314—318°. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Liefert, mit Kali, CH_3J und Holzgeist, das Derivat $(CH_3)_2.C_9H_4O_2.N(CH_3)$.

Aethylimid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_6O_2.N.C_2H_5$. *B.* Beim Destilliren von homophtalsaurem Aethylamin (PULVERMACHER, *B.* 20, 2493). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich.

Benzylimid $C_{16}H_{13}NO_2 = C_9H_6O_2.N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Destillation von Homophtalsäure mit Benzylamin (PULVERMACHER). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Löslich in Alkalien.

Nitril, o-Cyanbenzylcyanid $C_9H_6N_2 = CN.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Aus 30 g 1¹-Chlor-o-Toluylsäurenitril $CN.C_6H_4.CH_2Cl$, 15 g KCN (von 96—98%), 60 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol (GABRIEL, OTTO, *B.* 20, 2224). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht, bei einstündigem Erhitzen mit rauchender HCl auf 100°, in Homophtalimid über (G., *B.* 20, 2502). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) entsteht Pseudodiacetylcyanbenzylcyanid. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid (und Kalilauge) entstehen das Kaliumsalz des $o\alpha$-Dicyan-α-Oxystilbens $CN.C_6H_4.C(CN):C(OH).C_6H_5$ (s. Säuren $C_{16}H_{12}O_5$) und wenig Tricyanbibenzyl $CN.C_6H_4.CH(CN).CH_2.C_6H_4.CN$. Mit Cyanbenzylchlorid und alkoholischem Kali entsteht Tricyanbibenzyl. Beim Erhitzen mit Natronlauge (von 5%) entsteht eine Base $C_9H_8N_2O$.

Polymeres o-Cyanbenzylcyanid $(C_9H_6N_2)_2$. *B.* Entsteht, neben ψ-Dipropionyl-o-Cyanbenzylcyanid und o-α-Dicyan-α-Aethoxylbutenylbenzol, beim Erhitzen auf 150° von 50 g o-Cyanbenzylcyanid mit 26 g propionsaurem Natrium und 100 g Propionsäureanhydrid, und verbleibt, beim Behandeln des Produktes mit verd. Natronlauge, ungelöst zurück (DAMEROW, *B.* 27, 2232). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig + Essigester). Schmilzt bei 260—261° unter Zersetzung. Unlöslich in $CHCl_3$.

Homophtalenamidimidoxim $C_9H_9N_3O + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(NH_2):N\\ C(NH).\dot{O}\end{matrix}\right. + 2H_2O$. *B.* Bei 4—5tägigem Stehen, im Dunkeln, einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Homophtalsäurenitril und (etwas mehr als 1 Mol.) Hydroxylamin (EICHELBAUM, *B.* 22, 2973). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 95°. Verliert bei 100—110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 158°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ schwarz gefärbt. Löst sich nicht in Alkalien. — $C_9H_9N_3O.HCl$. Kleine, glänzende, gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_9N_3O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Niederschlag, aus röthlichgelben Nadeln bestehend.

Base $C_9H_8N_2O$. *B.* Bei ¼stündigem Erhitzen, auf dem Wasserbade, von 1 Thl. o-Cyanbenzylcyanid mit 10 Thln. Natronlauge (von 5%) (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 836). Man giefst von der Oelschicht ab und fügt, nach dem Erkalten, NH_4Cl hinzu. — Eigelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Löst sich in Natron und verd. Säuren, aber nicht in NH_3. — $C_9H_8N_2O.HCl + H_2O$. Nadeln (aus Aetheralkohol). Zersetzt sich bei 190 bis 200°. — Pikrat $C_9H_8N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Gelber Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 195—205°.

3. ***Phenäthylsäure(3)-Methylsäure(1¹), Homoisophtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Diäthylbenzol (aus Benzol und C_2H_5Cl bereitet) mit Chromsäuregemisch (ALLEN, UNDERWOOD, *Bl.* 40, 100). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 200—210°. — $Ag_2.C_9H_6O_4$.

Nitril (m-Cyanbenzylcyanid) $C_9H_6N_2 = CN.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Bei ¾stündigem Kochen von (6 g) m-Cyanbenzylchlorid mit einer Lösung von (3 g) KCN in (25 ccm) Wasser + (60 ccm) Alkohol (REINGLASS, *B.* 24, 2417). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

4. ***Phenäthylsäure(4)-Methylsäure(1¹), Homoterephtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Erwärmen von 1¹-Chlor-p-Toluylsäurenitril $CH_2Cl.C_6H_4.CN$ mit KCN (MELLINGHOFF, *B.* 22, 3209). Zur Darstellung der Säure kocht man das Amid mit 25 Thln. Salzsäure. Beim Kochen von p-Homocuminsäure mit verd. HNO_3 (FILETI, BASSO, *G.* 21, 61). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 237—238° (FILETI, BALDRACCO, *J. pr.* [2] 47, 533). Löst sich bei 50° in 100 Thln. Wasser und bei

30° in 7 Thln. Alkohol. Kaum löslich in Aether und Benzol. — $Ba.C_9H_6O_4 + H_2O$ (F., B.). — $Ag_2.C_9H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 312—313° (FILETI, BASSO, *G.* 21, 63).

Homoterephtalamidsäure $C_9H_9NO_3$. a. 4²-Amid $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus 1¹-Cyan-p-Toluylsäure und Vitriolöl (MELLINGHOFF, *B.* 22, 3214). — Schmelzp.: 261°. Schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_8NO_3$. Krystalle.

b. 1¹-Amid $NH_2.CO.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 12stündigem Stehen, im Dunkeln, von (1 Thl.) p-Cyanphenylessigsäure mit (8 Thln.) Vitriolöl (MELLINGHOFF, *B.* 22, 3215). — Schmelzp.: 229°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_8NO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Amid $C_9H_{10}N_2O_2 = CO.NH_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Bei 12stündigem Stehen, im Dunkeln, von (1 Thl.) Homoterephtalsäurenitril mit (8 Thln.) Vitriolöl (MELLINGHOFF). — Schmelzp.: 235°. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w.

Nitril (p-Cyanbenzylcyanid) $C_9H_6N_2 = CN.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Siehe die Säure (MELLINGHOFF). — Schmelzp.: 100°.

p-Cyanphenylacetamid $C_9H_8N_2O = CN.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (10 g) p-Cyanphenyläthenylamidoxim $CN.C_6H_4.CH_2.C(N.OH).NH_2$ (s. u.) in verd. Salzsäure mit einer Lösung von (4 g) $NaNO_2$ (ROSENTHAL, *B.* 22, 2983). — Schmelzp.: 196°.

p-Cyanphenyläthenylamidoxim $C_9H_9N_3O = CN.C_6H_4.CH_2.C(N.OH).NH_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Homoterephtalsäurenitril und (1 Mol.) Hydroxylamin (ROSENTHAL, *B.* 22, 2981). — Schmelzp.: 168°. Liefert mit N_2O_3 p-Cyanphenylacetamid $CN.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$.

Benzoyl-p-Cyanphenyläthenylamidoxim $C_{16}H_{13}N_3O_2 = CN.C_6H_4.CH_2.C(N.OC_7H_5O).NH_2$. *B.* Aus p-Cyanphenyläthenylamidoxim, gelöst in Natronlauge, und Benzoylchlorid (ROSENTHAL, *B.* 22, 2983). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171,5—172°. Unlöslich in Aether, löst sich in Säuren.

p Cyanphenyläthenylazoximbenzenyl $C_{16}H_{11}N_3O = CN.C_6H_4.CH_2.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von Benzoyl-p-Cyanphenyläthenylamidoxim mit Wasser (ROSENTHAL, *B.* 22, 2984). — Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Ligroïn, löst sich in Alkohol u. s. w.

Homoterephtalendiamidoxim $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_4.CH_2.C(N.OH).NH_2]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen der alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Homoterephtalsäurenitril und (3 Mol.) Hydroxylamin (ROSENTHAL, *B.* 22, 2977). — Mikroskopische Säulen (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 192°. Leicht löslich in Wasser, in Holzgeist und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Fuselöl. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. — $C_9H_{12}N_4O_2.2HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Diacetylhomoterephtalendiamidoxim $C_{13}H_{16}N_4O_4 = C_6H_4.CH_2[C(N.O.C_2H_3O).NH_2]_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Homoterephtalendiamidoxim und (2 Mol.) Essigsäureanhydrid in Eisessig (ROSENTHAL, *B.* 22, 2979). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161,5—162°. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

Homoterephtalendiazoximdiäthenyl $C_{13}H_{12}N_4O_2 = C_6H_4.CH_2\left(C\langle{N.O \atop N}\rangle C.CH_3\right)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Diacetylhomoterephtalendiamidoxim mit Wasser (ROSENTHAL, *B.* 22, 2979). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 111,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Ligroïn und Mineralsäuren, löslich in Wasser u. s. w.

Dibenzoylhomoterephtalendiamidoxim $C_{23}H_{20}N_4O_4 = C_6H_4.CH_2[C(N.O.C_7H_5O).NH_2]_2$. *B.* Aus Homoterephtalendiamidoxim mit Kalilauge und Benzoylchlorid (ROSENTHAL, *B.* 22, 2980). — Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 184°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn und Benzol.

Homoterephtalendiazoximdibenzenyl $C_{23}H_{16}N_4O_2 = C_6H_4.CH_2\left(C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5\right)_2$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 150°, im Rohr, von Dibenzoylhomoterephtalendiamidoxim (ROSENTHAL, *B.* 22, 2980). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 179,5°. Unlöslich in Ligroïn.

3-Nitrohomoterephtalsäure $C_9H_7NO_6 = CH_{3[1]}.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 4 g Homoterephtalsäure in 10 g auf 60—70° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (FILETI, CAIROLA, *G.* 22 [2] 389). — Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 222—223°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird von $(NH_4)_2S$ in 3-Oxindolcarbonsäure $C_9H_7NO_3$

umgewandelt. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 120° entsteht 2-Nitro-p-Toluylsäure.

Dimethylester $C_{11}H_{11}NO_6 = C_9H_5NO_6(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 75—77° (F., C.).

3-Oxindolcarbonsäure $C_9H_7NO_3 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitrohomoterephtalsäure mit wässerigem $(NH_4)_2S$ (FILETI, CAIROLA, *G.* 22 [2] 392). — Kryställchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 313°. Schwer löslich. Beim Glühen des Baryumsalzes mit Zinkstaub entsteht Indol. — $NH_4.C_9H_6NO_3 + 2H_2O$. Kleine Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$.

5. ***Methylphen-2,3-Dimethylsäure, Methylphtalsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)$. *B.* Bei $1^1/_2$tägigem Kochen von (3 g) o-Methylhydrindon $C_{10}H_{10}O$ mit (12 g) konc. Salpetersäure und (36 g) Wasser (YOUNG, *B.* 25, 2106). — Strahlig-krystallinisch. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 144°.

Anhydrid $C_9H_6O_3 = CH_3.C_6H_3.C_2O_2.O$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen der Säure (YOUNG, *B.* 25, 2106). — Sublimirt in langen Nadlen. Schmelzp.: 109—110°.

Imid $C_9H_7NO_2 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen auf 150° von Methylphtalsäure mit $NH_4.SCN$ (YOUNG, *B.* 25, 2107). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183 bis 184°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, siedendem Benzol und in Kalilauge.

6. ***Methylphen-2,4-Dimethylsäure, Methyl-2,4-Isophtalsäure, β-Xylidinsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Isoxylylsäure mit Chamäleonlösung, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). Beim Schmelzen von α-toluoldisulfonsaurem Alkali (HAKANSSON, *B.* 5, 1088) oder von sulfamid-m-toluylsaurem Kalium (REMSEN, ILES, *Am.* 1, 119) mit Natriumformiat. Beim Kochen der Säure $(CH_3,C_3H_7).C_6H_3.CO.CO_2H$ ($CH_3:CO:C_3H_7$ = 1:2:5) mit verd. HNO_3 (CLAUS, *B.* 19, 233). Bei der Oxydation von Pseudocumenylalkohol $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$ (HJELT, GADD, *B.* 19, 868). Bei der Oxydation von Methylcymylketon $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 42, 509). — Mikroskopische Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 320—330°. Sublimirt in kleinen, derben, glasglänzenden Krystallen. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Acetylchlorid, kein Anhydrid und beim Schmelzen mit Kali keinen fluorescirenden Körper. Liefert mit $H_2S_2O_7$ bei 160° eine Sulfonsäure, die von Salzsäure (bei 220°) in Oxyhomoisophtalsäure $C_9H_8O_5$ übergeführt wird. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL.). — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Mit (nicht überschüssigem) Zinksulfat giebt das Ammoniaksalz, nur beim Kochen, einen Niederschlag. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, flockiger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$ (CL.). In heifsem Wasser reichlich löslich und krystallisirt, beim Erkalten, in kleinen, harten Warzen.

Amid $C_9H_{10}N_2O_2$. Prismen (aus Wasser) (CLAUS).

7. ***Methylphen-2,5-Dimethylsäure, Methylterephtalsäure, (α)-Xylidinsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Pseudocumol, Xylylsäure oder p-Xylylsäure mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 276). — Wird aus den Lösungen ihrer Salze amorph gefällt; beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol scheidet sie sich in körnig-krystallinischen Warzen aus. Schmelzp.: 280—283°. Sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, Trimellithsäure und Isophtalsäure (KRINOS, *B.* 10, 1494). — $Ca.C_9H_6O_4$ (bei 150°). Undeutliche Schuppen, in Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}$ (bei 150°). Strahlig-krystallinische Masse. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Vom Zinksalz lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 36 Thle., bei 100° — 0,735 Thle. und bei 130° — 0,5 Thle. (JACOBSEN, *B.* 10, 859).

4-Sulfamidxylidinsäure $C_9H_9NSO_6 = CH_3.C_6H_2(CO_2H)_2.SO_2.NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von Pseudocumolsulfamid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 190). Man übersättigt die erhaltene Lösung mit HCl, verdunstet zur Trockne, zieht den Rückstand mit Aether aus und bindet die in den Aether übergegangene Säure an Baryt. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, bei 295—300°. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 250°, Xylidinsäure und, beim Schmelzen mit Kali, Oxyxylidinsäure. Wird von $KMnO_4$ allmählich zu Sulfamidtrimellithsäure und Sulotrimellithsäure oxydirt. — $Ba.C_9H_7NSO_6$. Scheidet sich, beim Verdampfen der Lösung, als wasserfreies Krystallpulver aus, das sich in Wasser sehr schwer wieder löst. Krystallisirt, beim freiwilligen Verdampfen, mit $2^1/_2 H_2O$ in kleinen, sternförmig vereinigten Prismen.

8. ***Methylphen-2,6-Dimethylsäure, Toluol-2,6-Dicarbonsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylglyoxyldicarbonsäure $CO_2H.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$ mit HJ (+ Phosphor) (GRAEBE, BOSSEL, *B.* 26, 1798). — Schmelzp.: 235°.

9. ***Methylphen-3,4-Dimethylsäure, α-Methylphtalsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 3 stündigem Erhitzen von je 3 g des Nitrils (s. d.) mit (16 g) HCl (spec. Gew. = 1,19) auf 140° (NIEMENTOWSKI, *M.* 12, 624). Bei der Oxydation von Phenylhydrindon (YOUNG, *B.* 25, 2108). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 152°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther und Aceton, sehr schwer in $CHCl_3$ und siedendem Benzol.

Anhydrid $C_9H_6O_3 = CH_3.C_6H_3\langle{CO \atop CO}\rangle O$. *B.* Bei der Destillation von α-Methylphtalsäure (NIEMENTOWSKI, *M.* 12, 626). Entsteht auch schon beim Eindampfen einer wässerigen Lösung der Säure (N.). — Nadeln. Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

α-Methylphtalimid $C_9H_7NO_2 = CH_3.C_6H_3.C_2O_2.NH$. *B.* Aus α-Methylphtalsäureanhydrid und Harnstoff bei 170° (NIEMENTOWSKI). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 196°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton.

p-Tolyl-α-Methylphtalimid $C_{16}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_3\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges aus gleichen Mol. α-Methylphtalsäure und p-Toluidin (NIEMENTOWSKI). — Krystallmasse. Schmelzp.: 180°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Essigäther und Benzol, schwer in siedendem Alkohol und in Aceton.

α-Methyloxyphtalanil $C_{15}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_6H_4.OH$. *B.* Aus α-Methylphtalsäureanhydrid und o-Aminophenol bei 170° und zuletzt 220° (NIEMENTOWSKI). — Sechsseitige Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Sehr leicht löslich in Essigäther.

α-Methyloxyphtalanilsäure $C_{15}H_{13}NO_4 = CO_2H.C_6H_3(CH_3).CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Lösen von α-Methyloxyphtalanil in siedender Sodalösung (NIEMENTOWSKI). — Feine Nadeln. Schmilzt, unter Zerfall in Methyloxyphtalanil und H_2O, bei 200°. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht löslich in Aceton.

Amid $C_9H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Methylphtalimid mit konc. NH_3 (und etwas Alkohol) auf 40° (NIEMENTOWSKI). — Nadeln. Schmilzt bei 188°, unter Zerfall in das Imid und NH_3. Leicht löslich in Wasser.

Nitril $C_9H_6N_2 = CH_3.C_6H_3(CN)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Amino-p-Toluylsäurenitril durch Austausch von NH_2 gegen CN (GLOCK, *B.* 21, 2663; NIEMENTOWSKI, *M.* 12, 624). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 117° (GL.); 120° (N.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

m-Cyan-p-Toluyliminoäthyläther $C_{11}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3(CN).C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{11}H_{12}N_2O.HCl$ fällt aus bei 10stündigem Stehen einer mit trocknem Salzsäuregas gesättigten Lösung von 5 g Methylphtalsäurenitril in 3 g absol. Alkohol und Benzol (GLOCK, *B.* 21, 2663). — Glänzende Prismen. Schmilzt bei 199°, unter Zersetzung.

10. ***Methylphen-3,5-Dimethylsäure, (s)-Uvitinsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure mit überschüssigem Barytwasser (FINCK, *A.* 122, 184). Beim Kochen vun Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, FURTENBACH, *A.* 147, 295). — *D.* Man kocht anhaltend Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser), löst die ausgeschiedenen Säuren in Soda, fällt die Lösung mit HCl und destillirt den Niederschlag mit Wasser, wobei Mesitylensäure überdestillirt, und Uvitinsäure zurückbleibt (FITTIG, FURTENBACH). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 287—288°. Sublimirbar. Molek.-Verbrennungswärme = 928,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 140). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 397). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Toluol. Erhitzt man aber das Calciumsalz mit 1/2 Thl. $Ca(OH)_2$ bis zur Schmelzhitze des Bleies, so tritt Spaltung in CO_2 und m-Toluylsäure ein (BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 255). Wird von Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure oxydirt.

Salze: FITTIG, FURTENBACH. — $K_2.C_9H_6O_4$. — $Ca.C_9H_6O_4 + H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Blumenkohlartige Massen; in Wasser leicht löslich. — $Cu.\bar{A}$ (bei 150°). Hellblauer Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_6O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG, FURTENBACH). — Krystalle. Schmelzp.: 35°. Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether.

Nitrouvitinsäure $C_9H_7NO_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Nitriren von Uvitinsäure entstehen zwei isomere Nitrouvitinsäuren, und zwar die α-Säure in gröfserer Menge (Böttinger, *A.* 189, 171). — *D.* Man erwärmt 3—4 Tage lang 1 Thl. Uvitinsäure mit 5—6 Thln. eines Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl, unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird in das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen, der Niederschlag erst mit wenig heifsem Wasser digerirt und dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst die weniger lösliche α-Säure aus.

a. α-Säure $C_9H_7NO_6 + 2H_2O$. Drusen (aus koncentrirten, wässerigen Lösungen), Nadeln oder Prismen (aus verdünnten). Schmelzp.: 226—227°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $K_2.C_9H_5NO_6 + H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Lange, feine Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

b. β-Säure $C_9H_7NO_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Spitze Rhomboëder. Schmelzp.: 249—250°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Aminouvitinsäure $C_9H_9NO_4 = CH_3.C_6H_2(NH_2)(CO_2H)_2$. a. α-Säure. *B.* Aus α-Nitrouvitinsäure mit Zinn und Salzsäure (Böttinger). — *D.*: Böttinger, *B.* 13, 1934. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz.

b. β-Säure. *B.* Aus β-Nitrouvitinsäure und Zinnchlorür (Böttinger). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 250° und schmilzt bei 255°.

2-Sulfouvitinsäure $C_9H_8SO_7 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)_2$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von Sulfamiduvitinsäure mit koncentrirter Salzsäure (Jacobsen, *A.* 206, 185). — *D.* Siehe Sulfamiduvitinsäure. — Kleine, derbe, spiefsige Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Giebt, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxyuvitinsäure. — $K.C_9H_7SO_7 + 2H_2O$. Grofse Blätter oder rhombische Tafeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_9H_5SO_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 3,23 Thle. Salz; in der Hitze etwas weniger.

Sulfamiduvitinsäure $C_9H_9NSO_6 = CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Sulfomesitylensäureamid, p-Sulfamidmesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)$ (Hall, Remsen, *Am.* 2, 136) oder p-Sulfamidmesitylensäure (Jacobsen, *A.* 206, 180) mit $KMnO_4$. — *D.* Man versetzt die Lösung von 25 g Sulfamidmesitylensäure in K_2CO_3 und 1 l Wasser allmählich mit der Lösung von 50 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser, lässt 12 Stunden lang bei 50—60° stehen, erhitzt dann auf 100° und dampft die filtrirte Flüssigkeit auf $1\frac{1}{2}$ l ab. Dann säuert man mit HCl schwach an, filtrirt die gefällte Sulfamidmesitylensäure ab, entfernt den Rest dieser Säure durch Ausschütteln mit Aether und verdampft die Lösung bis zum Krystallbrei. Dieser wird mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure vermengt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt Sulfamiduvitinsäure auf, während die saure Flüssigkeit, beim Eindampfen, zunächst saures uvitinsulfonsaures Kalium und dann saures sulfamidtrimesinsaures Kalium liefert (Jacobsen). — Sulfamiduvitinsäure existirt nicht im freien Zustande. Aus den Salzen ausgeschieden, geht sie sofort in das Anhydrid $C_9H_7NSO_5$ über, das (aus Wasser) in kleinen Prismen krystallisirt. Schmelzp.: 270—272° (kor.) (J.). Löslich in 20 Thln. siedenden Wassers, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxyuvitinsäure. Wird von kochender Natronlauge sehr wenig angegriffen, spaltet sich aber, bei wiederholtem Abdampfen mit koncentrirter Salzsäure, in NH_3 und Sulfouvitinsäure. — $K.C_9H_8NSO_6$. Vierseitige, lange Blätter oder feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser (J.). — $Ba.C_9H_7NSO_6$. Krümliche Masse, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J.). Hält $3H_2O$ (H., R.).

11. ***Isoxylidinsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Schmelzen von γ-toluoldisulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (Senhofer, *A.* 164, 134). — Mikroskopische Nadeln. Wird bei 310° weich, ist aber erst bei 315° völlig geschmolzen. Sublimirt in Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.C_9H_6O_4 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. — Das Ammoniaksalz wird durch Zinkvitriol flockig, amorph gefällt (α-Xylidinsäure wird durch $ZnSO_4$ nicht gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger, amorpher Niederschlag, kaum löslich in siedendem Wasser.

12. ***Toluylendicarbonsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril $C_7H_6(CN)_2$ dieser Säure entsteht leicht bei der Destillation von chlortoluolsulfonsaurem Kalium mit KCN (Irelan, *Z.* 1869, 612). — Die Säure wird aus ihren Salzen in Flocken gefällt.

Das **Nitril** krystallisirt in langen Nadeln.

13. ***Salicylglycidsäure (o-Oxyphenylglycidsäure)*** $OH.C_6H_4.\overset{-O-}{CH.CH}.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Benzoyliminocumarin mit stark überschüssiger Natronlauge (von 50%) (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* 18, 1185). $C_6H_4\langle\overset{N.C_7H_5O}{CH.CH}.CO\rangle O + 3H_2O = NH_3 + C_7H_6O_2 + C_9H_8O_4$. Man verdünnt die Lösung durch Wasser und fällt, durch wenig HCl, zunächst die Benzoësäure aus. Dann übersättigt man mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Platte Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Zersetzt sich etwas beim Aufbewahren und beim Kochen mit Wasser. Geht, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in das Anhydrid $C_9H_6O_3$ über. Wird von Natriumamalgam in Salicylmilchsäure $C_9H_{10}O_4$ umgewandelt. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismen.

Anhydrid (Oxycumarin) $C_9H_6O_3 = C_6H_4.\overset{O}{CH}.CH.\underset{O}{CO}$. *B.* Beim Kochen von Salicylglycidsäure mit verdünnter H_2SO_4 (1:3) (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* 18, 1187). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Aether und in warmem Alkohol. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, theilweise in Salicylglycidsäure um. Liefert mit Ammoniakgas, in der Wärme, das Amid $C_9H_7O_3.NH_2$.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***Phenpropylsäure-1¹-Methylsäure, Phenylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 1²-Chlorstyrol mit KCN und Alkohol auf 200—220°. $C_6H_5.CH:CHCl + KCN + HCN = C_6H_5.CH(CN).CH_2.CN + KCl$. Die Säure entsteht beim Kochen von Phenylacetbernsteinsäureester (aus Phenylbromessigester und Natriumacetessigester bereitet) mit sehr koncentrirter Kalilauge (RÜGHEIMER, *B.* 14, 428). $\frac{C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5} + 3KHO = C_{10}H_8O_4.K_2 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$. Phenylcarboxylbernsteinsäure $C_{11}H_{10}O_6$ zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 32). Hydrocornicularsäure zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Toluol und Phenylbernsteinsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 30). $C_{17}H_{16}O_3 + H_2O = C_7H_8 + C_{10}H_{10}O_4$. Beim Erhitzen von Phenyläthoxylmaleïnsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_4$ mit rauch. HJ auf 165° (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 83). Vgl. ferner Phenylfumarsäure $C_{10}H_8O_4$. — Kleine Warzen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 167° (S.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Aceton, sehr schwer in CS_2 und $CHCl_3$; fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen mit PBr_3 und Brom entsteht Phenylmaleïnsäureanhydrid. — $Ca.C_{10}H_8O_4$. Wird durch Kochen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ pulverig gefällt. Bleiben die Lösungen in der Kälte stehen, so scheidet sich das Salz mit $2H_2O$ aus. Es ist fast unlöslich in Wasser. — Das **Bleisalz** ist ein unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Flocken, fast unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_8O_3$. *B.* Beim Erhitzen der Säure für sich oder besser mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 53—54° (ALEXANDER, *A.* 258, 75). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird von Soda in die Säure zurück verwandelt.

2. ***Phenpropylsäure-1²-Methylsäure, Benzylmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester (CONRAD, *A.* 204, 174). Bei der Reduktion von Benzalmalonsäure $C_{10}H_8O_4$ mit Natriumamalgam (CLAISEN, CRISMER, *A.* 218, 139). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 117°. Mol.-Verbrennungswärme = 1085,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 128). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 450. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heißem Benzol. Zerfällt, bei 180°, in CO_2 und Hydrozimmtsäure. Entwickelt, mit höchst koncentrirter Salpetersäure, 2 Mol. CO_2 (Dibenzylmalonsäure liefert unter diesen Umständen ein Nitroderivat, verliert aber keine Kohlensäure) (FRANCHIMONT, *R.* 5, 280). Beim Eintragen von Jod in Natriumbenzylmalonester entsteht öliger **Jodbenzylmalonsäureester** $C_6H_5.CH_2.CJ(CO_2.C_2H_5)_2$, der nicht flüchtig ist und mit alkoholischem Kali das Aethoxylderivat $C_7H_7.C(OC_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ liefert (BISCHOFF, HAUSDÖRFFER, *A.* 239, 115). Der Diäthylester liefert, mit Natriumäthylat und Chloressigester, Benzyläthantricarbonsäure. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Krystallinischer Niederschlag (C.).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 300°; spec. Gew. = 1,077 bei 15° (CONRAD). Siedep.: 169° bei 12 mm (FITTIG, RÖDERS, *A.* 256, 93). Siedepunkt bei verschiedenem Druck: BISCHOFF, *B.* 24, 1060.

Benzylmalonamidsäureäthylester $C_{12}H_{15}NO_3 = NH_2.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Benzylmalonyldiamid, bei 3tägigem Erhitzen, im Rohr auf 160°, von 1 Thl. Benzylmalonsäurediäthylester mit 10 Thln. alkoholischem NH_3 (Bischoff, Siebert, *A.* 239, 96). Hierbei scheidet sich das Diamid allein aus. — Feine Nadeln. Schmelz-p.: 98°.

Benzylmalonyldiamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.CH(CO.NH_2)_2$. *B.* Siehe Benzylmalonamidsäureester (Bischoff, Siebert). — Nadeln. Schmelzp.: 225°.

Benzylbarbitursäure $C_{11}H_{10}N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.CH(C_7H_7)$. *B.* Aus Benzylmalonsäure, Harnstoff und $POCl_3$ (Conrad, Guthzeit, *B.* 15, 2846). — Prismen. Schmelzp.: 206°. Löslich in kochendem Wasser und leichter in kochendem Weingeist.

Benzylchlormalonsäure $C_{10}H_9ClO_4 = C_6H_5.CH_2.CCl(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{14}H_{17}ClO_4 = C_{10}H_7ClO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von Natriumchlormalonsäureester $Na.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Benzylchlorid (Conrad, *A.* 209, 243). — Flüssig. Siedet, unter Entwickelung von HCl und CO_2, bei 305°. Spec. Gew. = 1,150 bei 19°/15°. Zerfällt, beim Behandeln mit Kali, in Alkohol, Benzyltartronsäure $C_{10}H_{10}O_5$ und wenig Zimmtsäure.

Amid $C_{10}H_{11}ClN_2O_2 = C_7H_7.CCl(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Benzylchlormalonsäureester und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (Bischoff, Emmert, *B.* 15, 1113). — Warzenförmig vereinigte Nadeln, die unter vorherigem Entweichen gegen 80° schmelzen.

Phenylbromisobernsteinsäure $C_{10}H_9BrO_4 = C_6H_5.CHBr.CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei 2—3tägigem Stehen von Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$ mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (Stuart, *Soc.* 49, 359). — Amorphes Pulver. Wird von Wasser in HBr, CO_2 und Zimmtsäure zerlegt.

Phenyldibromisobernsteinsäure $C_{10}H_8Br_2O_4 = C_6H_5.CHBr.CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäure und Brom, in Gegenwart von $CHCl_3$ (Stuart, *Soc.* 49, 360). — Schmilzt bei 96° unter Abgabe von HBr. Wird durch Wasser rasch in HBr, CO_2 und 1²-Bromzimmtsäure zerlegt.

Nitrosobenzylmalonsäure $C_{10}H_9NO_5 = C_7H_7(ON).C(CO_2H)_2$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen, wenn man Nitrosomalonsäureester nach einander mit Natriumäthylat und Benzylchlorid versetzt (Conrad, Bischoff, *A.* 209, 215). — Die freie Säure krystallisirt in Blättchen. Sie schmilzt bei 120° unter Entwickelung von CO_2, HCN und Benzylalkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Blausäure und Benzylalkohol. $C_{10}H_9NO_5 = 2CO_2 + CNH + C_7H_7(OH)$. Entwickelt mit rauchender Jodwasserstoffsäure, schon in der Kälte, Benzyljodid (V. Meyer, Ad. Müller, *B.* 16, 610). — $K_2.C_{10}H_7NO_5 + H_2O$ (bei 100°). Prismen. Liefert bei 180° K_2CO_3, KCN, CO_2, HCN und Benzylalkohol. $K_2.C_{10}H_7NO_5 = K_2CO_3 + CNH + C_7H_8O + CO_2$.

Nitrosobenzylbarbitursäure (Nitrosobenzylviolursäure) $C_{11}H_9N_3O_4 = CO(NH.CO)_2.C(NO)(C_7H_7)$. *D.* Man kocht violursaures Silber mit Benzylchlorid und Alkohol (Conrad, Guthzeit, *B.* 15, 2849). — Silberglänzende Schuppen. Schmilzt bei 226° zur rothen Flüssigkeit. Leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist.

p-Nitrobenzylmalonsäure $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, in kleiner Menge, neben Dinitrodibenzylmalonsäureester, aus Malonsäureester, Natriumäthylat und p-Nitrobenzylchlorid (Lellmann, Schleich, *B.* 20, 434). Der erhaltene Niederschlag des Dinitrodibenzylmalonsäureesters wird abgesogen; im Filtrate befindet sich der Mononitrobenzylmalonsäureester. Derselbe wird durch wässerige Kalilauge zerlegt. — Citronengelbes Pulver. Verkohlt bei 240°, ohne zu schmelzen. — Ca.Ā. Citronengelber Niederschlag. — Ba.Ā. Citronengelber Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{17}NO_6 = C_{10}H_7NO_6(C_2H_5)_2$. Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63° (Lellmann, Schleich).

Nitrophenylbromisobernsteinsäure $C_{10}H_8BrNO_6 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CH(CO_2H)_2$.
a. **o-Nitrosäure.** Diese Säure kann nicht, wie die isomere m- oder p-Säure, aus o-Nitrobenzalmalonsäure und HBr dargestellt werden, indem bei dieser Reaktion ein komplicirtes Kondensationsprodukt entsteht (Stuart, *Soc.* 49, 363). Es gelingt aber, den Diäthylester $C_{10}H_6BrNO_4(C_2H_5)_2$ zu bereiten durch Zusammenbringen von o-Nitrobenzalmalonsäurediäthylester mit konz. HBr. — Der Diäthylester bildet Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 68° (St.). Wird durch kaltes Wasser und Alkohol nicht zerlegt.

b. **m-Nitrosäure.** *B.* Aus m-Nitrobenzalmalonsäure und konc. HBr (Stuart, *Soc.* 49, 360). — Amorph. Wird von Wasser in m-Nitrozimmtsäure und von Alkohol in Nitrobenzalmalonsäure zerlegt.

Diäthylester $C_{14}H_{16}BrNO_6 = C_{10}H_6BrNO_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzalmalonsäurediäthylester und HBr (St.). — Krystalle. Schmelzp.: 88°. Wird durch Wasser oder Alkohol nicht zersetzt.

c. p-Säure. *B.* Aus p-Nitrobenzalmalonsäure und HBr (STUART, *Soc.* 49, 362). — Wird von Wasser in p-Nitrozimmtsäure und von Alkohol in p-Nitrobenzalmalonsäure umgewandelt.

Diäthylester $C_{10}H_6BrNO_6(C_2H_5)_2$. Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 89° (ST.). Wird durch kaltes Wasser oder Alkohol nicht verändert.

Nitrophenyldibromisobernsteinsäure $C_{10}H_7Br_2NO_6 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CBr(CO_2H)_2$.
a. m-Nitrosäure. *B.* Aus m-Nitrobenzalmalonsäure und Brom, in Gegenwart von $CHCl_3$ (STUART, *Soc.* 49, 361). — Wird von Wasser in HBr, CO_2 und m-Nitro-1²-Bromzimmtsäure zerlegt.

b. p-Nitrosäure. *B.* Aus p-Nitrobenzalmalonsäure und Brom (STUART, *Soc.* 49, 362). — Wird von Wasser in HBr, CO_2 und p-Nitro-1²-Bromzimmtsäure zerlegt.

1¹-Anilinobenzylmalonsäure $C_{16}H_{15}NO_4 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Diäthylester. Man erwärmt denselben mit der Lösung von (2 Mol.) Kali in absol. Alkohol (GOLDSTEIN, *B.* 28, 1453). — Beim Versetzen der Salze mit Säuren erfolgt sofort Zerlegung in Anilin, Benzaldehyd und Malonsäure. — $K_2.\bar{A}$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Monomethylester $C_{17}H_{17}NO_4 = C_{16}H_{14}NO_4.CH_3$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus (1 Mol.) Benzalmalonsäuremonomethylester, gelöst in Benzol, und (1 Mol.) Anilin (BLANK, *B.* 28, 146). Man lässt 2—3 Stunden stehen und fällt dann durch Anilin. — Anilinsalz $C_{17}H_{17}NO_4.C_6H_5(NH_2)$. Nädelchen. Schmelp.: 97,5° (BL.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Dimethylester $C_{18}H_{19}NO_4 = C_{16}H_{13}NO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäuredimethylester, gelöst in wenig Benzol, und Anilin (BLANK, *B.* 28, 146). Man lässt 3—4 Stunden stehen. — Nädelchen (aus 1 Vol. Benzol + 3 Vol. Ligroïn). Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. — $C_{18}H_{19}NO_4.HCl$. Krystallinisch.

Diäthylester $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{16}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Wie der Diäthylester (GOLDSTEIN, *B.* 28, 1451). — Seideglänzende Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 98 bis 100°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{20}H_{23}NO_4.HCl$. Krystallpulver. Wird durch Wasser sofort zerlegt.

1¹,p-Toluidobenzylmalonsäurediäthylester $C_{21}H_{25}NO_4 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CH_3).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. a. o-Toluidinderivat. *B.* Bei 3stündigem Stehen von Benzalmalonsäurediäthylester, gelöst in wenig Benzol, mit 1 Mol. o-Toluidin (GOLDSTEIN, *B.* 28, 1454). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67,5°.

b. p-Toluidinderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—82° (GOLDSTEIN).

Phenyliminobenzylmalonsäure (Anilbenzenylmalonsäure) $C_{16}H_{13}NO_4 = (CO_2H)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_6H_5$. **Diäthylester** $C_{20}H_{21}NO_4 = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Malonsäureester und Dianilbenzenylmalonsäureester, beim Versetzen von Natriummalonsäurediäthylester mit Benzanilidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (JUST, *B.* 18, 2624). Man erwärmt ¼ Stunde lang auf dem Wasserbade, giebt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst Anilbenzenylmalonsäureester aus und dann der Dianilester. — Große Krystalle. Schmelzp.: 75°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120°, nach der Gleichung: $C_{20}H_{21}NO_4 + H_2O = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.CO.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5$ und $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CO.C_6H_5 + 2H_2O = CH_3.CO.C_6H_5 + 2CO_2 + 2C_2H_5.OH$. Zerfällt bei 150° in Aethylalkohol und Oxyphenylchinolincarbonsäureester $C_{16}H_{10}NO_3.C_2H_5$.

Toluidobenzenylmalonsäure $C_{17}H_{15}NO_4 = (CO_2H)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_6H_4.CH_3$.
a. o-Derivat. **Diäthylester** $C_{21}H_{23}NO_4 = C_{17}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von (2 Mol.) Natriummalonsäureester, in Gegenwart von Aether oder Ligroïn, mit (1 Mol.) o-Benzoyltoluidimidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_7H_7$ (WERNER, *B.* 19, 985). — Große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

b. p-Derivat. **Diäthylester** $C_{17}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und p-Benzoyltoluidimidchlorid (JUST, *B.* 19, 985). — Dickflüssig.

Naphtalinobenzenylmalonsäure $C_{20}H_{15}NO_4 = (CO_2H)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_{10}H_7$.
a. α-Derivat. **Diäthylester** $C_{24}H_{23}NO_4 = C_{20}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Benzoylnaphtalidimidchlorid (JUST, *B.* 19, 987). — Krystalle. Schmelzp.: 145,5°.

b. β-Derivat. **Diäthylester** $C_{20}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und β-Benzoylnaphtalidimidchlorid (JUST, *B.* 19, 986). — Krystalle. Schmelzp.: 140,5°. Sehr schwer löslich in Aether.

3. ***Phenmethoäthylsäure-Methylsäure(1¹), Phenylmethylmalonsäure*** $C_6H_5.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Phenylmalonsäurediäthylester, CH_3J und Natriumäthylat (WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* 28, 815). — Krystalle. Schmilzt bei 157°, dabei in CO_2 und Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ zerfallend. — $Ca.C_{10}H_8O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 165—166° bei 16 mm (WISLICENUS, GOLDSTEIN).

4. ***Phen-2-Propylsäure-Methylsäure(1), o-Hydrozimmtcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von o-Zimmtcarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2204). Beim Erhitzen von Benzylmalon-o-Carbonsäure auf 190° (WISLICENUS, *A.* 242, 39). $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_{10}H_{10}O_4$. Bei der Oxydation von Tetrahydro-β-Naphtylamin $C_{10}H_{11}.NH_2$ oder β-Tetrahydronaphtalin (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 23, 1562) mit $KMnO_4$ (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 1120). Ebenso aus β-Tetrahydronaphtobenzylamin $C_{11}H_{13}.NH_2$ (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1915). Beim Erhitzen des Anhydrids der o-Phenylglycerincarbonsäure $C_{10}H_{10}O_6$ mit HJ (Siedep.: 127°) (und Phosphor) auf 150—160° (ZINCKE, SCHARFENBERG, *B.* 25, 408; BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 25, 895). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Zerfällt, bei der Destillation, in α-Hydrindon C_9H_8O, CO_2 und H_2O. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in Benzol. — Ba.Ā (bei 110°). Blättchen oder Nädelchen (B., M.). Aeufserst löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Flockiger Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser und daraus in mikroskopischen Nadeln krystallisirend.

2¹,2²-**Dibromhydrozimmtcarbonsäure** $C_{10}H_8Br_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Zimmtcarbonsäure und Brom (GABRIEL, MICHAEL). — Flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 212—213°.

5. ***Phen-4-Propylsäure-Methylsäure(1), p-Hydrozimmtcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Cumenylpropionsäure $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit verdünnter Salpetersäure (WIDMAN, *B.* 22, 2272). — Kugeln. Schmelzp.: 277 bis 278°. Sublimirbar. Langsam, aber reichlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

m-Nitro-p-Hydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_9NO_6 = C_{10}H_9(NO_2)O_4$. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) p-Hydrozimmtcarbonsäure in ein warmes Gemisch von (10 Thln.) rauchender Salpetersäure und (20 Thln.) Vitriolöl (WIDMAN). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 191—192°. Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und verd. Essigsäure, sehr leicht in Holzgeist, unlöslich in Benzol. Wird von ammoniakalischem Ferrosulfat zu Hydrocarbostyrilbenzcarbonsäure $C_{10}H_9NO_3$ reducirt.

Hydrocarbostyrilbenzcarbonsäure $C_{10}H_9NO_3 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{CH_2.CH_2}_{NH.CO}$. *B.* Beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von (1 Thl.) m-Nitro-p-Hydrozimmtcarbonsäure mit (7 Thln.) krystallisirtem Eisenvitriol (WIDMAN, *B.* 22, 2273). — Glänzende Blätter. Schmilzt oberhalb 280°. Aeufserst schwer löslich in siedendem Wasser, Holzgeist und Alkohol, unlöslich in Benzol.

Methylester $C_{11}H_{11}NO_3 = C_{10}H_8NO_3.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl-Gas (WIDMAN). — Grofse, gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

4¹,4²-**Dibromhydrozimmt-p-Carbonsäure** $C_{10}H_8Br_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus (5 Thln.) p-Zimmtcarbonsäure, (4,5 Thln.) Brom und etwas Wasser bei 100° (W. LÖW, *A.* 231, 371). — Krystalle (aus Holzgeist). Unschmelzbar. Schwer löslich in Aether, leicht in Holzgeist.

4¹,4²-**Dibrom-m-Nitrohydrozimmt-p-Carbonsäure** $C_{10}H_7Br_2NO_6 = CO_2H.C_6H_3(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus m-Nitrozimmt-p-Carbonsäure und Brom bei 100° (LÖW, *A.* 231, 372). — Zersetzt sich bei 220°. Liefert, mit konc. Natronlauge, p-Nitrophenylpropiolcarbonsäure $C_{10}H_5(NO_2)O_4$.

6. ***Phen-1,2-Diäthylsäure, o-Phenylendiessigsäure*** $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von 1¹,2²-Dibrom-o-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ mit (2 Mol.) KCN, gelöst in wenig Wasser und dem 2—3fachen Volumen Alkohol (BAEYER, PAPE, *B.* 17, 447). Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und presst den Rückstand ab. Er wird aus Aether umkrystallisirt und durch verdünnte H_2SO_4 verseift. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Bei der Destillation des Calciumsalzes entsteht β Hydrindon C_9H_8O. — $Ca.C_{10}H_8O_4 + 2H_2O$ (BENEDIKT, *A.* 275, 352). — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Unlöslicher Niederschlag.

Nitril $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2.CN)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 59—60° (BAEYER, PAPE). Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entstehen die Basen $C_6H_4(CH_2.CN)_2$ und $C_{10}H_{15}N$.

7. ***Phen-1,3-Diäthylsäure, m-Phenylendiessigsäure*** $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei 16stündigem Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (KIPPING, *B.* 21, 42; ODDO, *G.* 23 [2] 338). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Destillirt unter geringer Zersetzung, und ohne ein Anhydrid zu bilden. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; kaum löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. — $K.C_{10}H_9O_4$. Schuppen. Schmelzp.: 231—232° (ODDO). — $K_2.C_{10}H_8O_4 + 7H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Verliert im trockenen Vakuum $6H_2O$ (O.). — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 298—300° (ODDO).

Nitril $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4(CH_2.CN)_2$. *B.* Bei 20stündigem Kochen von 13,4 g 1[1],3[1]-Dibrom-m-Xylol mit 9KCN und ½ l Alkohol (KIPPING, *B.* 20, 42; ODDO, *G.* 23 [2] 337). — Krystallinisch. Schmelzp.: 28—29°. Siedet nicht unzersetzt bei 305—310° bei 300 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Verhalten gegen Vitriolöl: ODDO, *G.* 23 [3] 342.

8. ***Phen-1,4-Diäthylsäure, p-Phenylendiessigsäure, p-Xylendicarbonsäure*** p-$C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Kochen von 1[1],4[1]-Dibrom-p-Xylol (durch Einleiten von Bromdampf in siedendes p-Xylol bereitet) (BIEDERMANN, *B.* 5, 703) oder 1[1],4[1]-Dichlor-p-Xylol (KLIPPERT, *B.* 9, 1766) mit Alkohol und Cyankalium. — Lange, flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 236° (B.), 244° (K.), 240—241° (KIPPING, *B.* 20, 45). Destillirt, ohne ein Anhydrid zu bilden. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn; leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Salze: KLIPPERT. — $Ca.C_{10}H_8O_4 + 2H_2O$. Dünne Blättchen, in heifsem Wasser nicht viel mehr löslich als in kaltem. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in feinen Nadeln mit $3H_2O$ gefällt. — $Ba.\bar{A} + 2½H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}$. Amorpher, unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Grünes Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallpulver.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 56,5—57° (KLIPPERT). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 57,5—58° (K.).

Chlorid $C_{10}H_8O_2.Cl_2$. Nicht unzersetzt siedendes Oel (KLIPPERT).

Amid $C_{10}H_8O_2(NH_2)_2$. Kleine Blättchen und Nadeln. Schmilzt über 290° (KLIPPERT). Schwer löslich in Lösungsmitteln.

Nitril $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2.CN)_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Lange, dreiseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 98° (KLIPPERT); 96° (KIPPING, *B.* 20, 44). Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aether. Wird von konc. HCl in Xylendicarbonsäure übergeführt; mit alkoholischem Kali entsteht zunächst das Amid dieser Säure. Beim Vermischen mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid entsteht das Nitril $C_6H_5[CH(C_7H_7).CN]_2$.

Salzsaurer Phenylen-p-Diacetiminoäthyläther $C_{14}H_{20}N_2O_2.2HCl = C_6H_4[CH_2.C(NH).OC_2H_5]_2.2HCl$. *B.* Aus dem Nitril mit Alkohol und HCl (GLOCK, *B.* 21, 2660). — Glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 240° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

Dithioxylendicarbonamid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4(CH_2.CS.NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Nitrils $C_{10}H_8N_2$ mit einer alkoholischen Lösung von $NH_4(HS)$ auf 100° (KLIPPERT). — Kleine, gelbliche Krystalle (aus Essigsäure). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205 bis 206°. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in NH_3, H_2S und Xylendicarbonsäure.

9. ***Phen-Methoäthylsäure(2)-Methylsäure, α-Methyl-o-Homophtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (S. 1853). Man erhitzt das Nitril mit (4—5 Thln.) rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf 190—200° (GABRIEL, *B.* 20, 2504). — Krystallpulver. Schmelzp.: 146—147°. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch, pulverig wird.

Methylhomophtalimid $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).CO\\CO \quad\quad NH\end{matrix}\right.$. *B.* Man erwärmt 5 g des Nitrils $C_{10}H_8N_2$ mit 15—20 ccm Vitriolöl auf 120—130° und giefst nach 5 Minuten in kaltes Wasser (GABRIEL, *B.* 20, 2503). — Glänzende, kleine Säulen (aus Alkohol).

Schmelzp.: 145°. Destillirt unzersetzt. Löslich in Natronlauge. Liefert, mit $POCl_3$ bei 200°, Methylchloroxyisochinolin $C_{10}H_8ClNO$ und Methyldichlorisochinolin $C_{10}H_7Cl_2N$.

(a-n)-Dimethylhomophtalimid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).CO\\CO\quad\quad N.CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Man dampft eine Lösung von α-Methyl-o-Homophtalsäure mit überschüssigem $CH_3.NH_2$ ein und destillirt den Rückstand (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2496). — Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 64—66°; Siedep.: 310—311°. Leicht löslich in Holzgeist, Benzol, Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser.

Nitril $C_{10}H_8N_2 = CN.C_6H_4.CH(CH_3).CN$. *B.* Man vermischt die lauwarme Lösung von 5,7 g o-Homophtalonitril $CN.C_6H_4.CH_2.CN$ in 30 ccm absolutem Alkohol mit 3 ccm CH_3J und dann mit der Lösung von 2,25 g KOH in 20 ccm Alkohol (GABRIEL, *B.* 20, 2501). — Trikline (FOCK, *B.* 20, 2501) Prismen. Schmelzp.: 36—37°; Siedep.: 284—286°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Ligroïn.

10. ***Phen-4-Methoäthylsäure-Methylsäure(1), α-Methylhomoterephtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Methylhydratropasäure mit alkalischer Chamäleonlösung (ERRERA, *G.* 21, 82). Man reinigt die Säure durch Auflösen in Aether. — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 222—223°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$. Flüssig (ERRERA).

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_8O_2(NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 227—229° (ERRERA). Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, wenig löslich in Alkohol.

11. ***1,3,5-Aethylisophtalsäure*** $C_2H_5.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen, am Kühler, von (50 g) Brenztraubensäure mit (16 g) Propionaldehyd und (120 g) krystallisirtem Aetzbaryt, gelöst in 1 l Wasser, (DÖBNER, *B.* 23, 2379; 24, 1746). Man filtrirt heifs, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und kocht den Niederschlag mit Wasser aus. — Blättchen (aus Aceton + Wasser). Schmelzp.: 263—264°. Sublimirt unter partieller Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Ca.C_{10}H_8O_4 + 3H_2O$. Prismen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln.

12. ***Methylphenäthylsäure-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Diketons $C_{13}H_{14}O_2$ oder der daraus (durch Baryt) entstehenden Säure $C_{13}H_{16}O_3$ mit CrO_3 und verd. Schwefelsäure (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 3, 126). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 178°, dabei in CO_2 und die Säure $C_9H_{10}O_2$ zerfallend. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

13. ***Dimethylisophtalsäure, 1,2-Dimethylphendimethylsäure(3,5) oder 1,4-Dimethylphendimethylsäure(2,6)*** $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben 1,3-Dimethylphendimethylsäure(2,5), beim Erhitzen von 1,2,3,5-Tetramethylbenzol mit verd. HNO_3, im Rohr (JANNASCH, WEILER, *B.* 28, 533). Man trennt beide Säuren durch Behandeln mit Alkohol und HCl, wobei die Dimethylisophtalsäure einen neutralen, die andere Säure einen sauren Ester liefert. — Kleine, glänzende Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser.

14. ***1,3-Dimethylphen-2,5-Dimethylsäure, 2,6-Dimethylterephtalsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2,4,6-Trimethylbenzoësäure mit $KMnO_4$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 507). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w. — $Ba.C_{10}H_8O_4 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.

15. ***1,3-Dimethylphendimethylsäure(2,5), Dimethylterephtalsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethylisophtalsäure (Schmelzp.: 335°) (s. d.), beim Erhitzen von 1,2,3,5-Tetramethylbenzol mit verd. HNO_3 im Rohr (JANNASCH, WEILER, *B.* 28, 534). — Glänzende Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 297—298°. Sublimirt in Prismen. Leicht löslich in Aceton, kaum in Ligroïn. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Ungemein leicht löslich in Wasser.

Müsste mit der vorhergehenden Säure identisch sein.

16. ***1,3-Dimethylphen-4,6-Dimethylsäure, s-Dimethylisophtalsäure, α-Cumidinsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Dibrom-m-Xylol, Chlorameisensäureäthylester, Natriumamalgam und Aether bei 110° (SCHNAPAUFF, *B.* 19, 2509). Entsteht, neben s-Dimethylterephtalsäure, bei der Oxydation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol erst durch verdünnte HNO_3 und dann durch $KMnO_4$ (SCHNAPAUFF). Man trennt die letzteren beiden Säuren durch Krystallisation ihrer Dimethylester aus Holzgeist, in

welchem der Ester der s-Dimethylterephtalsäure weniger löslich ist. — Sehr kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt oberhalb 320° und sublimirt in Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Beim Glühen des Baryumsalzes mit Kalk entweicht m-Xylol. — $Ba.C_{10}H_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$. Lange, verfilzte Nadeln oder dünne Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 76° (SCHNAPAUFF).

17. ***1,4-Dimethylphen-2,3-Dimethylsäure, 3,6-Dimethylphtalsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g Hyposantonin (oder Isohyposantonin), gelöst in 100 ccm Natronlauge (von 5%), mit der allmählich zugesetzten Lösung von 12 g $KMnO_4$ in 300 ccm H_2O (GUCCI, GRASSI, *G.* 22 [2] 44). — Monokline (BUCCA, *G.* 22 [2] 48) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Liefert, in der Wärme, ein Anhydrid. Beim Glühen mit Baryt entsteht p-Xylol. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_8O_3$. Trimetrische (*B.*, *G.* 22 [2] 46) Pyramiden (aus Aether). Schmelzpunkt: 143,5° (GUCCI, GRASSI). Sublimirbar. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in absol. Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser.

18. ***1,4-Dimethylphen-2,5-Dimethylsäure, s-Dimethylterephtalsäure, β-Cumidinsäure*** $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben s-Dimethylisophtalsäure (s. d.), bei der Oxydation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (SCHNAPAUFF, *B.* 19, 2510). Entsteht, neben Durylsäure, bei der Oxydation von Methylpseudocumylketon mit verd. Salpetersäure oder Chamäleonlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 512). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Sublimirt in Blättchen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Beim Glühen des Baryumsalzes mit Kalk entweicht p-Xylol. — $Ba.C_{10}H_8O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$. Lange, glänzende, flache Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 114°; Siedep.: 297° (kor.) (SCHNAPAUFF).

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***Phenbutylsäure-1²-Methylsäure, Benzylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Natriumamalgam in eine (durch verd. H_2SO_4) nur schwach alkalisch gehaltene, erwärmte Lösung von Phenylitakonsäure in Natronlauge (FITTIG, RÖDERS, *A.* 256, 88). Man lässt die Reduktion 1 Tag lang dauern. Zur Reinigung stellt man das Calciumsalz dar. Aus Benzyläthantricarbonsäure $C_6H_5.CH_2.\overset{CH_2.CO_2H}{\dot{C}(CO_2H)_2}$, beim Erhitzen auf 130° oder beim Kochen mit Wasser (F., R.). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Acetylentetracarbonsäureester mit (1 Mol.) Natriumäthylat und Benzylchlorid auf 150° entsteht Benzylacetylentetracarbonsäureester. Dieser Ester liefert, beim Verseifen mit alkoholischem Kali, eine ölige Säure, welche beim Erhitzen in CO_2 und Benzylbernsteinsäure zerfällt (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 449). $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaOC_2H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = (CO_2.C_2H_5)_2.C(CH_2.C_6H_5).CH.(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl + C_2H_5.OH$ und $(CO_2.C_2H_5)_2.C(CH_2.C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2 + 4H_2O = CO_2H.CH(CH_2.C_6H_5).CH_2.CO_2H + 2CO_2 + 4C_2H_5.OH$). — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 161°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 459. Schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Aether, leicht in Alkohol. — $Ca.C_{11}H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Erwärmen des Ammoniumsalzes mit $CaCl_2$. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Krystallkrusten. Ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_3$. *B.* Beim Destilliren von Benzylbernsteinsäure (FITTIG, RÖDERS, *A.* 256, 90, 96). — Dünne Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn und CS_2, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Cyanbenzylbernsteinsäureester $C_{16}H_{19}NO_4 = C_6H_5.CH_2.C(CN,CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Cyanbernsteinsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorid (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 261). — Dickflüssig. Siedep.: 220—228° bei 20 mm.

2. ***Phen-1²-Methopropylsäure-1²-Methylsäure, Methylbenzylmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von Methyljodid auf Benzylnatriummalonsäureester $C_7H_7.CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ oder von Benzylchlorid auf Methylnatriummalonsäureester $CH_3.C.Na(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 177). — Die freie Säure krystallisirt und schmilzt bei 135°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylbenzylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_{11}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 300°; spec. Gew. = 1,064 bei 19°/15° (C., B.).

3. ***Phenpropylsäure-1[1]-Aethylsäure, Phenylglutarsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Säure $CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$ auf 110—120° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 352). — Schräg abgestumpfte Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 137,5—138,5°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Essigäther. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

4. ***Phen-1[2]-Methopropylsäure-1[1]-Methylsäure, s-Methylphenylbernsteinsäure*** $\begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H \\ C_6H_5.CH.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt s-Methylphenylcyanbernsteinsäurediäthylester (s. u.) mit konc. Kalilauge, übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure und extrahirt sie dann mit Aether. Die in den Aether übergegangene Säure erhitzt man mit verd. H_2SO_4 (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* 24, 1878). Die ausgeschiedene Säure ist ein Gemenge zweier Isomeren, die man durch fraktionnirte Krystallisation aus Wasser trennt.

a. α-Säure (maleïnoïde Säure). Schmelzp.: 170—171° (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* 24, 1878). In Wasser leichter löslich als die fumaroïde Säure. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_4$.

b. β-Säure (fumaroïde Säure). Schmilzt bei 192—193°, dabei in das Anhydrid übergehend (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* 24, 1878). In Wasser schwerer löslich, als die maleïnoïde Säure.

Anhydrid $C_{10}H_{10}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-s-Methylphenylbernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* 24, 1879). — Oel. Siedep.: 310—320°. Geht, beim Stehen an der Luft, ausschliefslich in α-Methylphenylbernsteinsäure über; beim Erhitzen mit Wasser entstehen α- und β-Methylphenylbernsteinsäure.

s-Methylphenylcyanbernsteinsäurediäthylester $C_{16}H_{19}NO_4 = \begin{matrix}CH_3.C(CN).CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Natrium-$\alpha$-Cyanpropionsäureäthylester und 1[1]-Chlorphenylessigsäureester (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* 24, 1877). — Oel. Siedep.: 320—330°. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht eine Säure, die, beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4, in s-Methylphenylbernsteinsäure und CO_2 zerfällt.

5. ***Phenbutylsäure-2-Methylsäure, Phenylbutter-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 4—5 stündigem Erhitzen des Anhydrids der β-Benzoylpropion-o-Carbonsäure $C_{11}H_8O_4$ mit 0,5 g Phosphor und 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180—190° (ROSER, *B.* 18, 3118). — Kleine, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 138—139°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt, die beim Erwärmen krystallinisch werden.

6. ***2-Propylphen-1,2[1]-Dimethylsäure, α-Aethylhomo-o-Phtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(C_2H_5).CO_2H$. Imid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_2H_5) \\ CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g des Nitrils $C_{11}H_{10}N_2$ (s. u.) mit 3 ccm Vitriolöl auf dem Wasserbade und Fällen der Lösung mit Wasser (GABRIEL, *B.* 20, 2505). — Kleine Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 97—99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Löslich in verdünnter Natronlauge.

Nitril $C_{11}H_{10}N_2 = CN.C_6H_4.CH(C_2H_5).CN$. *B.* Beim Versetzen einer lauwarmen Lösung von 5 g Homophtalonitril $CN.C_6H_4.CH_2.CN$ in 25 ccm Alkohol mit der Lösung von 0,85 g Natrium in 25 ccm Alkohol und dann mit 3,5 ccm C_2H_5J (GABRIEL, *B.* 20, 2505). — Kurze, derbe Prismen. Schmelzp.: 39—40°; Siedep.: 293—295°.

7. ***Methylphen-3-Propylsäure-3[2]-Methylsäure, m-Xylylmalonsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und 1[1]-Brom-m-Xylol (POPPE, *B.* 23, 109). — Rhomboëder (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 133° unter Zerfall in m-Xylylessigsäure und CO_2. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leichter in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_{11}H_{10}O_4(CH_3)_2$. Oel. Siedet gegen 300° (POPPE).

Aethylester $C_{13}H_{16}O_4 = CO_2H.C_9H_{10}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen von m-Xylylmalonamidsäureäthylester mit Wasser (und etwas Alkohol) (POPPE). — $NH_4.C_{13}H_{15}O_4$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 77°.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_{11}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (POPPE). — Dickes Oel. Siedep.: 320°; 250° bei 150 mm.

m-Xylylmalonamidsäureäthylester $C_{13}H_{17}NO_3 = NH_2.CO.C_9H_{10}.CO_2.C_2H_5$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—186° (POPPE).

m-Xylylmalonmethylamidsäureäthylester $C_{14}H_{19}NO_3 = (CO_2.C_2H_5).C_9H_{10}.CO.NH.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 150° von m-Xylylmalonsäurediäthylester mit wässeriger Methylaminlösung (von 33%) und Alkohol (Poppe). — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—120°.

m-Xylylmalonsäureanilid $C_{23}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CO.NH.C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (Poppe).

m-Xylylchlormalonsäure $C_{11}H_{11}ClO_4 = CH_3.C_6H_4.CH_2.CCl(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{15}H_{19}ClO_4 = C_{11}H_9ClO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumchlormalonsäurediäthylester und 1^1-Brom-m-Xylol oder aus m-Xylylmalonsäurediäthylester und Chlor bei 200° (Poppe, *B.* 23, 112). — Flüssig. Siedep.: 260° bei 150 mm. Alkoholisches Kali erzeugt m-Xylyltartronsäure.

8. ***Phen-2-Dimethoäthylsäure-Methylsäure(1), Dimethylhomophtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid. Man löst das Anhydrid in siedender Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl (Gabriel, *B.* 20, 1200). — Glasglänzende Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, gegen 123°, dabei in das Anhydrid übergehend. Löslich in $CHCl_3$, Aether und in warmem Wasser. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = \overline{CO.C_6H_4.C(CH_3)_2.CO.O}$. *B.* Beim Erhitzen des Imids $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO\\CO—NH\end{matrix}\right.$ oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO\\CO\quad N(CH_3)\end{matrix}\right.$ mit (4 Thln.) rauchender Salzsäure auf 210—220° (Gabriel, *B.* 19, 2366; 20, 1199). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5 bis 83°; Siedep.: 311—312°. Löst sich langsam in Alkalien, dabei in Dimethylhomophtalsäure übergehend. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Isopropylbenzol.

Imid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO\\CO\quad NH\end{matrix}\right.$. *B.* Man erwärmt 48 g Homophtalimid $C_9H_6O_2.NH$ mit 50 ccm H_2O, 35 g KOH und 200 ccm Alkohol, übergiefst die klare, lauwarme Lösung allmählich mit 87 g CH_3J, lässt 1 Stunde lang stehen und kocht dann $^3/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit heifsem Wasser versetzt und der gefällte, getrocknete Niederschlag destillirt. Das Destillat löst man in lauwarmer Natronlauge, fällt die filtrirte Lösung mit NH_4Cl, destillirt den Niederschlag und krystallisirt das Destillat aus einem Gemische aus 1 Vol. Eisessig und 5 Vol. Wasser um (Gabriel, *B.* 19, 2363; 20, 1199). Bei raschem Erhitzen des Silbersalzes der Joniregentricarbonimidsäure $Ag.C_{12}H_{10}NO_4$ im CO_2-Strom (Tiemann, Krüger, *B.* 26, 2687). — Flache Nadeln (aus schwacher Essigsäure). Schmelzp.: 119 bis 120°; Siedep.: 318,5° bei 770 mm. Leicht löslich in Natron. Wird von HCl, bei 240°, in NH_3 und das Anhydrid der Dimethylhomophtalsäure gespalten. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht γ-Methylisochinolin $C_{10}H_9O$. Liefert mit $POCl_3$ bei 200° Dichloräthylisochinolin $C_{11}H_9Cl_2N$.

Methylimid $C_{12}H_{13}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO\\CO\quad N.CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von Homophtalimid oder des Imids $C_{11}H_{11}NO_2$ (s. oben) mit KOH, CH_3J und Holzgeist (Gabriel, *B.* 19, 2364). — Lange, gezahnte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102—103°; Siedep.: 294,5° bei 770 mm (G., *B.* 20, 1199). Sublimirt langsam bei 100°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Alkalien. Wird von rauchender Salzsäure bei 180° nicht angegriffen, bei 230° erfolgt Spaltung in Methylamin und Dimethylhomophtalimid $C_{11}H_{11}NO_2$.

9. ***Phenäthylsäure-2-Propylsäure, Phenylenessigpropionsäure*** $CO_2H.CH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Naphtolmethylsäure(2) mit Fuselöl und Natrium (Einhorn, Lumsden, *A.* 286, 268). Beim Behandeln von 2-Naphtolmethylsäure(1) mit absol. Alkohol und Natrium (E., L.). — Hexagonale Prismen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation des Kalksalzes entsteht β-Ketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_{10}O$. — $Ca.C_{11}H_{10}O_4$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Krystallpulver. — $Cu.\bar{A}$. Hellgrüner, amorpher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_{11}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Dickflüssig. Siedep.: 210—212° bei 40 mm (E., L.).

Nitrophenylessigpropionsäure $C_{11}H_{11}NO_6 = CO_2H.CH_2.C_6H_3(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) KNO_3 in eine stark gekühlte Lösung von Phenylenessigpropionsäure in Vitriolöl (Einhorn, Lumsdem, *A.* 286, 274). — Feine, glänzende Blättchen

(aus Wasser). Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ca.Ā. Amorpher Niederschlag. — Ag_2.Ā. Schuppiger Niederschlag.

10. ***5-Methoäthylphen-1,3-Dimethylsäure, s-Isopropylisophtalsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CO_2H)_2$. Beim Erhitzen von 50 g Brenztraubensäure mit 20 g Isobutyraldehyd und (120 g) Aetzbaryt, gelöst in 1 l Wasser (Döbner, *B.* 23, 2380; 24, 1749). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 285°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroïn. — $Ca.C_{11}H_{10}O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā + $2^1/_2 H_2O$. Prismen. — Ag_2.Ā + H_2O. Pulver.

12. ***1,3,5-Trimethylphendimethylsäure, Mesitylendicarbonsäure*** $(CH_3)_3.C_6H(CO_2H)_2$. **Nitril** $C_{11}H_{10}N_2 = C_9H_{10}(CN)_2$. *B.* Aus dem Nitril der Aminomesitylencarbonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen CN (Küster, Stallberg, *A.* 278, 219). — Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 142°. Liefs sich nicht verseifen.

Nitromesitylendicarbonsäurenitril $C_{11}H_9N_3O_2 = (CH_3)_3.C_6(NO_2).(CN)_2$. *B.* Beim Behandeln von Mesitylendicarbonsäurenitril mit rauch. HNO_3 (Küster, Stallberg, *A.* 278, 220). — Schmelzp.: 118°.

Aminomesitylendicarbonsäurenitril $C_{11}H_{11}N_3 = (CH_3)_3.C_6(NH_2)(CN)_2$. *B.* Aus Nitromesitylendicarbonsäurenitril mit $SnCl_2$ (+ HCl) (Küster, Stallberg, *A.* 278, 222). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 261°.

12. ***Trimethylphendimethylsäure*** $(CH_3)_3C_6H(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Durylbenzoyl $(CH_3)_4.C_6H.CO.C_6H_5$ mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (Ador, Meyer, *J.* 1879, 562). — Nadeln (aus Wasser). — $Ba.C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser fast unlöslich.

5. Säuren $C_{12}H_{14}O_4$.

1. ***Phen-Pentylsäure-1²-Methylsäure, Benzylglutarsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzalglutarsäure und Natriumamalgam (Fittig, Roedel, *A.* 282, 342). — Flüssig. Wenig löslich in Wasser. — $Ca.C_{12}H_{12}O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_{12}O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_4$. Niederschlag.

Monobrombenzylglutarsäure $C_{12}H_{13}BrO_4$. *B.* Bei längerem Erhitzen auf 100° von Benzalglutarsäure mit konc. HBr (Fittig, Roedel, *A.* 282, 344). — Schmilzt bei 158—159° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Dibrombenzylglutarsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_4 = C_6H_5.CHBr.CBr(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen von Benzalglutarsäure, suspendirt in $CHCl_3$, mit Brom, am Licht (Fittig, Roedel, *A.* 282, 343). — Zersetzt sich bei 192—193°, ohne zu schmelzen.

2. ***Butylphen-1²,1²-Dimethylsäure, Aethylbenzylmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. **Nitroäthylbenzylmalonsäure** $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

a. o-Derivat. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Aethylmalonsäureester, Natriumäthylat und o-Nitrobenzylchlorid (Lellmann, Schleich, *B.* 20, 440). — Der Diäthylester wird von Zink und Eisessig in eine Verbindung $C_{14}H_{17}NO_3$ (s. u.) umgewandelt.

Verbindung $C_{14}H_{17}NO_3 = C_6H_4.CH_2.C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (mit NH———CO Brücke zwischen C_6H_4 und C). *B.* Beim Behandeln von o-Nitroäthylbenzylmalonsäureester mit Zink und Eisessig (Lellmann, Schleich, *B.* 20, 440). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°.

b. p-Nitroderivat. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Aethylmalonsäureester, $C_2H_5O.Na$ und p-Nitrobenzylchlorid (Lellmann, Schleich, *B.* 20, 437).

Diäthylester $C_{16}H_{21}NO_6 = C_{12}H_{11}NO_6(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 52° (L., Schl.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge entsteht p-Nitrobenzylessigsäure.

3. ***Phen-1²-Methobutylsäure-1²-Methylsäure, α-Methylbenzylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3,CO_2H).CH_2.CO_2H$. **1¹-Brommethylbenzylbernsteinsäure** $C_{12}H_{13}BrO_4 = C_6H_5.CHBr.C(CH_3,CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure und dem Anhydrid $C_{12}H_{12}O_4$ der β-Methylphenylitamalsäure $C_{12}H_{14}O_5$, in der Kälte (Penfield, *A.* 216, 123; Liebmann, *A.* 255, 268). — Tafeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Wird von heißem Wasser in CO_2, HBr, β-Methylphenylparakonsäure und β-Methylphenylisocrotonsäure $C_{11}H_{12}O_2$ zerlegt.

4. ***Phen-1³-Methopropylsäure-1²-Methylsäure, s-Methylbenzylbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(CH_2.C_6H_5).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 2½stündigem Erhitzen von Benzylpropenyltricarbonsäure auf 250° entstehen die Anhydride von zwei Methylbenzylbernsteinsäuren (Bischoff, Kuhlberg, *B.* 23, 1942).

a. Meso-Methylbenzylbernsteinsäure. *D.* Man erhitzt Benzylpropenyltricarbonsäure 2 Stunden lang auf 250° und kocht das entstandene Anhydrid anhaltend mit Wasser (B., K.). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* 8, 464.

b. Para-Methylbenzylbernsteinsäure. *D.* Man erhitzt (2 g) Benzylpropenyltricarbonsäure mit (2 ccm) konc. Salzsäure und (5 ccm) Wasser 2 Tage lang auf 200 bis 240° (B., K.). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 159—160°. Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* 8, 464.

5. ***Phen-1,2-Dipropylsäure, o-Phenylendipropionsäure*** $C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von o-Xylylendimalonsäureester mit überschüssigem, koncentrirtem, alkoholischem Kali (Perkin, *Soc.* 53, 18). $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 6KOH = C_{12}H_{12}O_4H_2 + 2K_2CO_3 + 4C_2H_5.OH$. Beim Behandeln von o-Phenylendiakrylsäure $C_{12}H_{10}O_4$ mit Natriumamalgam (Perkin). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 160—162°. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_4$. Flockiger Niederschlag.

1¹,1²,2¹,2²-Tetrabrom-o-Phenylendipropionsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4(CHBr.CHBr.CO_2H)_2$. *B.* Aus o-Phenylendiakrylsäure $C_{12}H_{10}O_4$ und Brom (Perkin, *B.* 19, 436). — Pulver. Schwer löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

6. ***Phen-1,3-Dipropylsäure, m-Phenylendipropionsäure*** $C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Xylylendimalonsäure $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$ (Kipping, *B.* 20, 37). — *D.* Man erhitzt 1 Vol. m-Xylylendimalonsäure mit 3 Vol. Wasser 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100—120°, lässt erkalten und öffnet das Rohr, um die Gase auszulassen. Dann erhitzt man 1 Stunde lang auf 150° und ebenso, nach dem Aufblasen, noch auf 180°, so lange CO_2 entweicht. — Glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°. Destillirt nicht unzersetzt, aber ohne ein Anhydrid zu bilden. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{12}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Kipping, *B.* 20, 38). — Blättchen (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{12}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ Flüssig. Siedep.: 247—250° bei 60 mm (Kipping).

7. ***Phen-1,4-Dipropylsäure, p-Phenylendipropionsäure*** $C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Xylylendimalonsäure $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$ mit 3 Thln. Wasser auf 120—180° (Kipping, *B.* 20, 40). — Warzen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 223—224°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Destillirt unter theilweiser Zersetzung, ohne ein Anhydrid zu bilden. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{12}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Kipping). — Glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Holzgeist.

p-Phenylentetrabromdipropionsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4(CHBr.CHBr.CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von p-Phenylendiakrylsäure $C_{12}H_{10}O_4$ mit Brom (W. Löw, *A.* 231, 378). — Krystalle.

8. ***Methyl-4-Methoäthylphen-3,4¹-Dimethylsäure, Jonegendicarbonsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Jonen $C_{13}H_{18}$; siehe Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$ (Tiemann, Krüger, *B.* 26, 2695). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 130—131°, dabei in das Anhydrid übergehend. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und siedendem Benzol. $KMnO_4$ oxydirt zu Joniregentricarbonsäure. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_4$. Niederschlag.

Das Anhydrid schmilzt bei 105° (T., Kr.).

9. ***5²-Methopropylphen-1,3-Dimethylsäure, s-Isobutylisophtalsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 15—20stündigem Kochen von (50 g) Brenztraubensäure mit (25 g) Isovaleraldehyd und (120 g) krystallisirtem Aetzbaryt, gelöst in (1 l) Wasser (Döbner, *B.* 23, 2381; 24, 1749). — Blättchen (aus verd. Aceton). Schmelzp.: 269°. Wird von Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure oxydirt. — $Ca.C_{12}H_{12}O_4 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

10. ***1, 2, 3, 4-Tetramethylphendimethylsäure, Prehnitoldicarbonsäure*** $(CH_3)_4$.$C_6(CO_2H)_2$. *B.* Bei 2—3tägigem Erhitzen, am Kühler, von (20 g) Hexamethylbenzol, gelöst in (60 g) Benzol mit (2000 g) Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,4 und 5 Vol. Wasser) (JACOBSEN, *B.* 22, 1216). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 249°. Destillirbar. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.C_{12}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Leicht löslich.

6. Säuren $C_{13}H_{16}O_4$.

1. ***Pentylphen-1², 1³-Dimethylsäure, Aethylbenzylbernsteinsäure*** $\frac{C_2H_5.}{C_6H_5.CH_2.}$ $\frac{CH.CO_2H}{CH.CO_2H}$. *B.* Beim Kochen von Benzylbutenyltricarbonsäuretriäthylester mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1818). — Schmelzp.: 153—155°. Elektrisches Leitungsvermögen: B., W., *B.* 22, 1821; *Ph. Ch.* 8, 464.

2. ***2¹-Aethopropylphen-1, 2¹-Dimethylsäure, Diäthylhomophtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (PULVERMACHER, *B.* 20, 2495). Man kocht das Anhydrid mit Kalilauge und fällt die Lösung durch HCl. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 148°, dabei in das Anhydrid übergehend. Beim Glühen des Anhydrids mit Natronkalk entsteht Diäthyltoluol $C_6H_4.CH(C_2H_5)_2$. — Ba.$\bar{A}$ (über H_2SO_4). Seideglänzende Blättchen. — Ag_2.$\bar{A}$. Gelber, pulveriger Niederschlag.

Anhydrid $C_{13}H_{14}O_3$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 230° von 5 Thln. Diäthylhomophtalimid (s. u.) mit 20 g rauchender HCl (PULVERMACHER, *B.* 20, 2494). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 53°.

Diäthylhomophtalimid $C_{13}H_{15}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\CO\,.\,NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Man versetzt die Lösung von 5,3 g Natrium in 100 ccm Alkohol mit 19 g Homophtalimid und 150 ccm Wasser, erwärmt, fügt zur Lösung 40 g C_2H_5J und so viel Wasser, dass völlige Lösung erfolgt, und kocht ½ Stunde lang (PULVERMACHER, *B.* 20, 2492). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Löslich in Alkalien.

Triäthylhomophtalimid $C_{15}H_{19}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\CO.N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Aus Diäthylhomophtalimid mit alkoholischem Kali und C_2H_5J; ebenso aus Homoäthylphtalimid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CO\,.\,N.C_2H_5\end{matrix}\right.$ (PULVERMACHER). — Krystallinisch. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 308—309°. Unlöslich in Kalilauge; zerfliefst in Alkohol u. s. w.

3. ***Propylphenpropylsäure-4²-Methylsäure, Cumylmalonsäure*** $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von Cuminalmalonsäure $C_3H_7.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$ mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 22, 2269). Der Diäthylester entsteht beim Kochen von (5 g) Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von (0,7 g) Natrium in (20 g) Alkohol und (5,2 g) Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ (W.). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, unlöslich in siedendem Benzol. Zerfällt bei 170° in Cumenylpropionsäure $C_{12}H_{16}O_2$ und CO_2.

7. Säuren $C_{14}H_{18}O_4$.

1. ***Hexylphen-1², 1⁴-Dimethylsäure, Aethylbenzylglutarsäure*** $CO_2H.CH(CH_2.C_6H_5).CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 200° von Aethylbenzyldicarboxylglutarsäure (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 23, 3185). — Syrup.

2. ***1³-Methobutylphen-1², 1³-Dimethylsäure, Dimethylbenzylbernsteinsäure*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H\\(CH_3)_2.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Destillation der Säure $C_7H_7.C(CO_2H)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$, dargestellt durch Erhitzen von (215 g) Benzylmalonsäurediäthylester mit (215 g) Xylol, (19,7 g) Natrium und (168 g) α-Bromisobuttersäureäthylester auf 190—205° u. s. w. (BISCHOFF, *B.* 24, 1061). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. 1 Thl. löst sich bei 25° in ca. 500 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in kaltem Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 476.

3. ***2-Phenycyclohexan-1, 1-Dimethylsäure, Phenylhexamethylendicarbonsäure*** $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH(C_6H_5)\\CH_2 \text{---} CH_2\end{matrix}\right\rangle C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Malonsäureester, Natriumäthylat und ω-Phenylhexamethylenbromid $C_6H_5.CHBr.(CH_2)_3.CH_2Br$ (KIP-

PING, PERKIN, *Soc.* 57, 315). — Dickes, gelbes Oel. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Phenylhexamethylencarbonsäure.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{14}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. Dickes, gelbbraunes Oel.

8. Dimethyloxytetrahydrooxynaphtylpropionsäure $C_{15}H_{20}O_4$ siehe Santonin.

9. Säuren $C_{22}H_{34}O_4$.

1. ***Gurjunsäure.*** *V.* Im Gurjunbalsam (in England Wood-oil genannt), der in Ostindien und auf den Malaya-Inseln von Dipterocarpus-Arten gewonnen wird (WERNER, *J.* 1862, 461). — *D.* Man entfernt aus dem Balsam, durch Destillation mit Wasser, ein flüchtiges Oel $C_{20}H_{32}$ und zieht den Rückstand mit Kalk aus. — Krystallisirt, aus Alkohol, in krümlichen Massen. Schmelzp.: 220°. Destillirt bei 260° unter Verlust des Krystallisationsvermögens. Löslich in Kali und NH_3. — Das Calcium- und Baryumsalz sind amorph. — $Ag_2.C_{22}H_{32}O_4$. Flockiger Niederschlag.

2. ***Metacopaivasäure*** (identisch mit Gurjunsäure?). *V.* Im Maracaïbo- (Copaiva-) Balsam (von Columbien) (STRAUSS, *A.* 148, 153). — *D.* Man erhitzt den Balsam mit verdünnter Natronlauge zum Kochen, hebt die alkalische Lösung ab, fällt sie mit NH_4Cl, filtrirt und fällt das ammoniakalische Filtrat mit HCl. Der Niederschlag wird getrocknet und in kochendem Weingeist gelöst. — Blätter. Schmelzp.: 205—206°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Natronlauge und NH_3. Zerlegt kohlensaure Salze. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Niederschläge. — $Cu.C_{22}H_{32}O_4 + H_2O$. Bläulichgrüner Niederschlag. — $Ag_2.C_{22}H_{32}O_4 + H_2O$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

10. Säuren $C_{24}H_{38}O_4$.

Chinovasäure $C_{32}H_{48}O_6$ oder $C_{33}H_{52}O_6$ (?). *V.* In der Tormentillwurzel (REMBOLD, *A.* 145, 6). — *B.* Chinovin zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure (HLASIWETZ, *A.* 111, 184) oder leichter durch Behandeln mit Natriumamalgam, in schwach alkoholischer Lösung (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 537), in Chinovasäure und Chinovose $C_6H_{12}O_5$. $C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$. — *D.* Man erhitzt eine alkoholische Lösung von rohem (α- oder β-) Chinovin einige Stunden lang, auf dem Wasserbade, mit viel koncentrirter Salzsäure. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, in NH_3 gelöst und durch HCl, in der Wärme, gefällt (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 932; vgl. OUDEMANS, *R.* 2, 163). — Sandiges, aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Eisessig. Löst sich in NH_3, Alkalien und Erden, ohne diese Basen ganz zu sättigen. Säuren fällen die alkalische Lösung gallertartig; der Niederschlag ist in Alkohol und Aether erheblich löslich und krystallisirt, aus Aether, in Nadeln. Durch Kochen oder längeres Stehen geht die gelatinöse Chinovasäure in die pulverige, unlösliche Modifikation über. Wird von HCl oder HJ bei 180° nicht verändert. Rechtsdrehend; für eine Lösung in Kali ist $[\alpha]_D = 87—88°$ (OUDEMANS). Natriumamalgam wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein. Zerfällt bei 300° in CO_2 und Brenzchinovasäure. Löst sich in reinem Vitriolöl unter Entwickelung von reinem Kohlenoxyd (aus vorher gebildeter Ameisensäure [OUDEMANS]) und Bildung von krystallisirter Novasäure und indifferentem, krystallisirtem Chinochromin $C_{30}H_{46}O_2$. OUDEMANS erhielt hierbei einmal eine kleine Menge eines krystallisirten Kohlenwasserstoffes $C_{32}H_{42}$ (?). Aufserdem erhielt er, statt Novasäure, eine gelatinöse Apochinovasäure $C_{16}H_{26}O_4$, deren Natriumsalz in Nadeln krystallisirte und der Formel $C_{16}H_{25}O_4.Na + 3^1/_2 H_2O$ entsprach. Chinochromin wird von HJ zu Chinoterpen $(C_{10}H_{16})x$ reducirt. — Schwache Säure. — $K_2.C_{24}H_{36}O_4 + 1^1/_2 H_2O$. — $Cu.C_{24}H_{36}O_4.3Cu(OH)_2 + 5H_2O$. Hellblaue Fällung, erhalten aus dem Ammoniaksalz mit $CuSO_4$. — $Ag.C_{24}H_{36}O_4$. Voluminöser Niederschlag; äufserst lichtempfindlich

Diäthylester $C_{36}H_{56}O_6 = C_{32}H_{46}O_6(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Kaliumsalz mit Aethyljodid (LIEBERMANN, *B.* 17, 869). — Krystalle. Schmelzp.: 127—130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Brenzchinovasäure $C_{31}H_{48}O_4$ (?). *B.* Beim Erhitzen der Chinovasäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 936). — *D.* Man erhitzt die Säure, unter einem Druck von 10 bis 20 mm, bis alle Säure geschmolzen ist, löst das Produkt in Aether und fügt Kalilauge (1 Thl. KOH, 3—4 Thle. H_2O) hinzu. Das ausgeschiedene Kalisalz wird durch HCl und Aether zerlegt. — Nadeln. Schmilzt, unter vorhergehendem Erweichen, gegen 216°. Lässt sich, bei vorhergehendem Erhitzen kleiner Mengen, unzersetzt verflüchtigen. Siedet oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in kaltem Alko-

hol, Aether und Benzol. Löst sich leicht in Eisessig; aus der Lösung scheiden sich, nach einiger Zeit, schwer lösliche Blättchen einer Essigsäureverbindung aus. Die alkalische Lösung ist linksdrehend. Wird von HJ zu Chinoterpen $(C_{10}H_{16})x$ reducirt. — Schwache Säure. — $K.C_{31}H_{47}O_4$ (bei 110°). Zersetzt sich beim Waschen mit Wasser. — $Ba(C_{31}H_{47}O_4)_2$ (L., *B.* 17, 869).

Chinoterpen $(C_{10}H_{16})x$. *B.* Beim Erhitzen von (je 2 g) Brenzchinovasäure oder Chinochromin mit (5 g) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (1,3 g) rothem Phosphor zunächst 4 Stunden lang auf 200° und dann, nach dem Aufblasen der Röhren und wieder Zuschmelzen, noch 3 Stunden lang auf 250° (Liebermann, *B.* 17, 870). — Kopalähnliches, blau fluorescirendes Glas. Rechtsdrehend.

F. Säuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

Säuren von der Form $R_2.C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ entstehen beim Behandeln eines Gemenges von Bernsteinsäureester und Ketonen $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumäthylat (Stobbe, *A.* 282, 281). $C_6H_5.CO.CH_3 + C_2H_4(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_5O.Na = (CH_3,C_6H_5)C:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2Na + 2C_2H_5.OH$.

1. Säuren $C_9H_6O_4$.

1. ***Phenpropyldionsäure, Phenylglyoxylameisensäure*** $C_6H_5.CO.CO.CO_2H$. **o-Aminosäure (Chinisatinsäure)** $C_9H_7NO_4 = NH_2.C_6H_4.C_2O_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von $\beta\gamma$-Dioxycarbostyril (s. Chinolin C_9H_7N) mit salzsaurer Eisenchloridlösung (Baeyer, Homolka, *B.* 16, 2219). — Blassstrohgelbe Prismen (aus Wasser). Geht bei 120—125° in das Anhydrid über. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird beim Kochen orangeroth (Bildung von Anhydrid?). Die Färbung verschwindet beim Erkalten. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig resultirt eine Lösung, welche an der Luft einen blauen Farbstoff absetzt.

Anhydrid (Chinisatin) $C_9H_5NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO.CO}_{N:C(OH)}$. *B.* Beim Erhitzen der Chinisatinsäure auf 120—125° (Baeyer, Homolka). — Färbt sich oberhalb 125° dunkel und schmilzt langsam bei 255—260°. Löst sich in absolutem Alkohol mit gelbrother Farbe. Nimmt sehr leicht Wasser auf, schon beim Liegen an der Luft, und geht in Chinisatinsäure über. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe, doch entfärbt sich die Lösung rasch. Liefert, mit freiem Hydroxylamin, einen blauen Farbstoff, während mit salzsaurem Hydroxylamin Chinisatoxim (Nitroso-γ-Oxycarbostyril) $C_9H_6N_2O_4$ entsteht.

2. ***Parellsäure.*** *V.* In der Flechte Lecanora Parella (?). Wird zuweilen bei der Darstellung von Lecanorsäure aus dieser Flechte erhalten (Schunck, *A.* 54, 274). Ist vielleicht ein Zersetzungsprodukt der Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ (S. 1754). — *D.* Um Parellsäure von Lecanorsäure zu trennen, behandelt man das Gemisch beider Säuren mit Baryt, wobei die Parellsäure ein unlösliches Salz bildet. Oder man kocht anhaltend beide Säuren mit Alkohol, verdampft zur Trockne, zieht aus dem Rückstande, durch kochendes, Wasser Lecanorsäureester aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, gallertartig gefällt. Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, bei raschem Verdampfen, in Nadeln mit $1H_2O$. Bei langsamem Verdunsten werden kleine Krystalle mit $2H_2O$ erhalten. Bleibt beim Kochen mit Alkohol unverändert. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure. Zerlegt Carbonate, löst sich aber in NH_3 schwieriger als in Kali.

3. ***Oxycumarilsäure*** $OH.C_6H_3\langle{}^{O\text{—}}_{CH:C.CO_2H}$ (CH:O:OH = 1:2:4). **Methyläthersäure** $C_{10}H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3.\overset{O\text{—}}{CH:C}.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Bromumbelliferonmethyläther $CH_3O.C_6H_3\langle{}^{O-CO}_{CH:CBr}$ in überschüssige, siedende, koncentrirte Kalilauge (Will, Beck, *B.* 19, 1783). Man kocht den Alkohol weg, fällt mit HCl, bindet die freie Säure an Baryt und zerlegt das Baryumsalz durch HCl. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195,5—196,5°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Nimmt direkt zwei Atome Wasserstoff auf. Beim Glühen des Silbersalzes entweicht Methoxylcumaron (s. S. 1862). — $Ba(C_{10}H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Krystallmasse.

p-Methoxylcumaron $C_9H_8O_2 = CH_3O.C_6H_3\langle{O \atop CH}\rangle CH$ $(CH:O:CH_3O = 1:2:4)$. *B.* Beim Destilliren des Silbersalzes der Methylätheroxycumarilsäure im Kohlensäurestrome (Will, Beck, *B.* 19, 1784). — Flüssig. Siedep.: 178—180°. Riecht intensiv nach Blumen. Sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_5O.\overline{C_6H_3.CH}:C.CO_2H$ (O-Brücke). *B.* Wie die Methyläthersäure (Will, Beck, *B.* 19, 1785). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 162—163°.

2. Säuren $C_{10}H_8O_4$.

1. ***Phenbutyldion(1[1],1[3])-Säure, Benzoylbrenztraubensäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H + H_2O$. *B.* Man lässt ein Gemisch aus 1 Mol. Diäthyloxalat und 1 Mol. Acetophenon ziemlich rasch in eine warme Lösung von 2 At. Natrium in absol. Alkohol einfliefsen, erwärmt ½ Stunde lang und verdunstet dann den Alkohol (Beyer, Claisen, *B.* 20, 2184). $C_6H_5.CO.CH_3 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Man löst den Rückstand in Wasser, versetzt die Lösung mit Essigsäure, filtrirt, fällt das Filtrat durch HCl und kocht die gefällte Säure mit $CHCl_3$ aus (Claisen, Brömme, *B.* 21, 1132). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 156—158° unter Verlust von CO_2. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO, CO_2 und Acetophenon (Wislicenus, *B.* 28, 813). Sehr schwer löslich in Wasser, schwerer in Benzol, leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes wird durch Eisenvitriol tief dunkelblau gefällt. Elektrische Leitfähigkeit: Angeli, *G.* 22, [2] 22. Starke Säure.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Man versetzt (in einer Schale) die Lösung von 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol bei 0° mit 48 g Acetophenon, dann mit 58,4 g Oxaläther und schüttelt kräftig um. Die nach 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden mit Aether zerrieben, abgesaugt, auf Thon getrocknet, dann in Eiswasser gelöst und durch Essigsäure gefällt. — Lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43° (B., Cl.). Spec. Gew. = 1,1867 bei 20°; 1,1702 bei 50°; 1,1588 bei 100°; magnet. Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* 61, 864. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blutroth gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen, gröfstentheils in CO und Benzoylessigester. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, nach der Gleichung: $C_{12}H_{12}O_4 + 2NaOH = C_6H_5.CO.CH_3 + Na_2.C_2O_4 + C_2H_5.OH$. Kaltes alkoholisches NH_3 erzeugt Oxamid und Acetophenon. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Diphenylpyrazolcarbonsäureester $N(C_6H_5).C_9H_6N.CO_2.C_2H_5$. Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge des Esters und Benzaldehyd entsteht Ketophenylparakophenon $C_{17}H_{12}O_4$ (s. Säure $C_{17}H_{14}O_5$). Aus Benzaldehyd, zwei Mol. Benzoylbrenztraubensäureester und wenig Piperidin entsteht Benzylidendibenzoylbrenztraubensäureester $C_{27}H_{18}O_8(C_2H_5)_2$. — $Cu(C_{12}H_{11}O_4)_2$. Niederschlag, der (aus heifsem Benzol) in langen, feinen Nadeln krystallisirt.

Benzoylanilbrenztraubensäure $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Anilin (Brömme, Claisen, *B.* 21, 1134). — Citronengelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 168—170°.

Oxim $C_{10}H_9NO_4 + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.C(N.OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Bei 3stündigem Stehen einer Lösung von Benzoylbrenztraubensäure in überschüssiger Soda mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (Salvatori, *G.* 21 [2] 286). Man fällt durch HCl. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 98—100°. Wird von Acetylchlorid in Phenylisoxazolcarbonsäure $C_{10}H_7NO_3$ umgewandelt.

Ester $C_{12}H_{11}NO_3 = C_6H_5.C\langle{CH:C.CO_2.C_2H_5 \atop N.\dot{O}}\rangle = C_6H_5.C\langle{CH.C.CO_2.C_2H_5 \atop O.\ddot{N}}\rangle$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzoylbrenztraubensäureester (1 Thl.) mit (2 Thln.) $NH_3O.HCl$ (Angeli, *B.* 23, 2159). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 52°. — Die daraus, durch Verseifen, dargestellte

Phenylisoxazolcarbonsäure $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_5.\overset{CH—C.CO_2H}{\dot{C}.O.\ddot{N}}$ schmilzt bei 162° und zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und ω-Cyanacetophenon. Elektrische Leitfähigkeit: Angeli, *G.* 22 [2] 23.

2. ***Phenpropenylsäure-1[1]-Methylsäure, Phenylmaleïnsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ \ddot{C}H.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Phenylbrombernsteinsäure, beim Erwärmen von 10 g Phenylbernsteinsäure mit 11 g PBr_3 und 16 g Brom (Alexander, *A.* 258, 76). Beim Erhitzen von α-Oxy-β-Phenylbernsteinsäure (Alexander). — Prismen (aus Aether). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Sehr unbeständig; verliert schon unter 100° Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_6O_3$. Nädelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 119—119,5° (Alexander). Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn, leicht in Aether und $CHCl_3$.

3. ***Phenylfumarsäure*** $C_6H_5.C_2H(CO_2H)_2$ (?). *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 1[1]-Bromzimmtsäureäthylester mit KCN und absolutem Alkohol, im Rohr, auf 150° (BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 186). Ist wahrscheinlich Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ (s. S. 1848). — Pulverige Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 161°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem. — $Ba.C_{10}H_6O_4$. Schuppige Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_6O_4$. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

4. ***Phenpropenylsäure-1[2]-Methylsäure, Benzalmalonsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Benzaldehyd, 1 Thl. Malonsäure und 1 Thl. Eisessig auf dem Wasserbade (CLAISEN, CRISMER, *A.* 218, 135). $C_7H_6O + C_3H_4O_4 = C_{10}H_8O_4 + H_2O$. Die ausgeschiedene Säure wird mit $CHCl_3$ gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Glasglänzende, dicke, kurze Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 195—196°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD: *Ph. Ch.* 3, 369. Mol.-Verbrennungswärme = 1056,8 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 419). Zerfällt bei 195° in CO_2, Zimmtsäure und wenig Allozimmtsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther, etwas schwerer in Aether und Eisessig. Fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Bei einstündigem Kochen mit Wasser werden 96% der Säure (STUART, *Soc.* 49, 358) wesentlich in Bittermandelöl und Malonsäure gespalten, zum kleineren Theile auch in CO_2 und Zimmtsäure. I. $C_{10}H_8O_4 + H_2O = C_7H_6O + C_3H_4O_4$. II. $C_{10}H_8O_4 = CO_2 + C_9H_8O_2$. Brom wirkt, in Gegenwart von CS_2 oder $CHCl_3$, nicht auf die freie Säure ein. Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung des Natriumsalzes wird aber 1[2]-Bromzimmtsäure gebildet. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Benzylmalonsäure $C_{10}H_{12}O_4$. Der Diäthylester verbindet sich direkt mit Natriumäthylat zu Aethoxylbenzylmalonsäureesternatrium $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CNa(CO_2.C_2H_5)_2$. [Dieses direkte Anlagern von R.ONa gelingt überhaupt bei den Malonsäurederivaten von der Formel = $C:C(CO_2.R)_2$.] Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Zimmtsäureanhydrid und wenig Allozimmtsäureanhydrid. Beim Erhitzen mit Anilin auf 130° oder mit Chinolin auf 170° entsteht Zimmtsäure. Die Ester verbinden sich direkt mit Anilin zu Estern der Anilinobenzylmalonsäure. In gleicher Weise verhalten sie sich gegen Phenylhydrazin. Die Salze zersetzen sich nicht so leicht beim Kochen mit Wasser, als die freie Säure. — Ba.Ā. Das Ammoniaksalz wird durch $BaCl_2$, in der Kälte, nicht gefällt. Erwärmt man aber, so fällt das Baryumsalz in kleinen Nadeln aus (charakteristisch) (STUART, *Soc.* 43, 405). — Ag_2.Ā. Niederschlag, kaum löslich in siedendem Wasser.

Dimethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_6O_4(CH_3)_2$. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 210—215° bei 60 mm (LIEBERMANN, *B.* 27, 290).

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_6O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 6—8tägigem Stehen eines bei 0° mit HCl gesättigten Gemenges von Benzaldehyd und Malonsäureester (CLAISEN, CRIMSON, *A.* 218, 131). Das Produkt wird unter vermindertem Druck erwärmt, durch Einleiten von CO_2 möglichst von HCl befreit und dann im Vakuum destillirt. Der Ester entsteht auch beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Benzaldehydmalonsäureester und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (CL., GR.). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 32° (STUART, *Soc.* 49, 306). Schmelzp.: 27—29° (LIEBERMANN, *B.* 27, 290). Siedep.: 196 bis 200° bei 13—14 mm; 215—217° bei 36 mm. Siedet fast unzersetzt bei 308—312°. Spec. Gew. = 1,1105 bei 15° (CL., GR.). Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w. und auch mit rauchender Salzsäure. Absorbirt, in $CHCl_3$ gelöst, nur sehr langsam Brom. Wird, durch Kochen mit Barytwasser, gröfstentheils in Alkohol und Benzalmalonsäure zerlegt; daneben erfolgt aber auch Bildung von Zimmtsäure, Malonsäure u. s. w. Zerfällt, beim Erwärmen mit Phenylhydrazin, in Benzylidenphenylhydrazon und Malonsäureester (WISLICENUS, *A.* 279, 25). Lässt man den Ester mit absolutem Alkohol und (1 Mol.) KOH, in der Kälte, stehen, so scheidet sich äthoxylbenzylmalonsaures Kalium $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CH(CO_2K)_2$ ab. Natriumacetessigester erzeugt einen Ester $C_{12}H_5O_6(C_2H_5)_3$.

Amid $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH:C(CO.NH_2)_2$. *B.* Bei 1—2tägigem Stehen von 2 g Benzaldehyd mit 2 g Malonsäureamid (gelöst in wenig Alkohol von 50%) und 2—3 Tropfen konc. Natronlauge (HEUCK, *B.* 28, 2256). — Schmelzp.: 189—190°.

Nitril $C_{10}H_6N_2 = C_7H_6:C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Cyanzimmtsäureamid mit PCl_5 (HEUCK, *B.* 28, 2253). Aus Benzaldehyd, Malonsäurenitril und wenig Natriumäthylat (H.). Aus dem Amid und PCl_5 (H.). — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

o-Chlorbenzalmalonsäure $C_{10}H_7ClO_4 = C_6H_4Cl.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. o-Chlorbenzaldehyd mit 1 Thl. Malonsäure und

1 Thl. Eisessig (STUART, *Soc.* 53, 141). — Schmilzt bei 192°, dabei in CO_2 und o-Chlorzimmtsäure zerfallend. Bei einstündigem Kochen mit Wasser zerfallen 65 % der Säure in o-Chlorbenzaldehyd und Malonsäure und 9 % in CO_2 und o-Chlorzimmtsäure.

o-Brombenzalmalonsäure $C_{10}H_7BrO_4 = C_6H_4Br.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus o-Brombenzaldehyd, Malonsäure und Eisessig (STUART, *Soc.* 53, 141). — Schmilzt bei 198°, dabei in CO_2 und o-Bromzimmtsäure zerfallend. Verhält sich, beim Kochen mit Wasser, wie o-Chlorbenzalmalonsäure.

o-Jodbenzalmalonsäure $C_{10}H_7JO_4 = C_6H_4J.CH:C(CO_2H)_2$. Aus o-Jodbenzaldehyd, Malonsäure und Eisessig (STUART, *Soc.* 53, 142). — Schmilzt bei 204°, dabei in CO_2 und o-Jodzimmtsäure zerfallend. Verhält sich, beim Kochen mit Wasser, wie o-Chlorbenzalmalonsäure.

Nitrobenzalmalonsäure $C_{10}H_7NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CO_2H)_2$. a. o-Nitrosäure. *B.* Bei 8stündigem Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure und Eisessig auf 60° (STUART, *Soc.* 47, 155). Man fällt mit Wasser und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst, und, durch Zusatz von CS_2, zunächst Beimengungen ausgefällt. Dann fällt man durch mehr CS_2 die Nitrobenzylmalonsäure und krystallisirt diese aus Wasser um. Der Diäthylester entsteht, neben viel mehr p-Nitrobenzalmalonsäureester, beim Eintragen von Benzalmalonsäureester in, im Kältegemisch befindliche, rauchende Salpetersäure (STUART, *Soc.* 47, 158). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 161°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Wasser, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol. Verbindet sich mit Brom und mit HBr zu Kondensationsprodukten, welche, durch Wasser und Alkohol, nicht zersetzt werden, während die isomere m- und p-Nitrobenzalmalonsäure hierbei die höchst unbeständigen Säuren $C_{10}H_8Br(NO_2)O_4$, resp. $C_{10}H_7Br_2(NO_2)O_4$ liefern. Nur der o-Nitrobenzalmalonsäurediäthylester giebt mit HBr einen Ester $C_{10}H_6Br(NO_2)O_4(C_2H_5)_2$ (STUART, *Soc.* 49, 361). Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser; nach einstündigem Kochen sind 30 % der Säure zersetzt in o-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und wenig o-Nitrozimmtsäure (ST., *Soc.* 49, 358). Wird von Eisenvitriol (+ NH_3) zu Carbostyrilcarbonsäure $C_{10}H_7NO_3$ (s. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-11}N$) reducirt. — $Ba.C_{10}H_5NO_6 + 2^1/_2H_2O$. Krystallbüschel, erhalten durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$. Erhitzt man das Salz mit Wasser, so fällt das Salz $Ba.C_{10}H_5NO_6 + H_2O$ in unlöslichen Nadeln aus. — $Ag_2\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{15}NO_6 = C_{10}H_5NO_6(C_2H_5)_2$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 53° (STUART, *Soc.* 47, 158).

b. m-Nitrosäure. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und Eisessig bei 60° (STUART, *Soc.* 47, 157). — Krystalle. Schmilzt bei 205°, dabei in CO_2 und m-Nitrozimmtsäure zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether. Löst sich leicht in heißem Wasser, dabei aber theilweise in m-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure zerfallend. Bei einstündigem Kochen mit Wasser zerfallen 92—94 % der Säure wesentlich in m-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure, neben wenig m-Nitrozimmtsäure (ST., *Soc.* 49, 358).

Diäthylester $C_{10}H_5NO_6(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 73° (STUART, *Soc.* 49, 361).

c. p-Nitrosäure. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und Eisessig bei 60° (STUART, *Soc.* 43, 408). Der Diäthylester entsteht, neben sehr wenig o-Nitrobenzalmalonsäureester, beim Uebergießen von Benzalmalonsäurediäthylester mit rauchender Salpetersäure bei 0° (STUART, *Soc.* 47, 158). — Krystalle. Schmilzt bei 227°, dabei in CO_2 und p-Nitrozimmtsäure zerfallend. Bei einstündigem Kochen mit Wasser zerfallen 95 % der Säure wesentlich in p-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure, neben wenig p-Nitrozimmtsäure (ST., *Soc.* 49, 358).

Diäthylester $C_{10}H_5NO_6(C_2H_5)_2$. Feine, lange Prismen. Schmelzp.: 93° (ST., *Soc.* 47, 158).

5. ***2-Phenpropenylsäure-1-Methylsäure, o-Zimmtcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ der Benzhydrylessigcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_5$ geht, beim Abdampfen mit Kalilauge, in die isomere Zimmtcarbonsäure über; die Salze der Benzhydrylessigcarbonsäure verlieren, bei starkem Trocknen, Wasser und wandeln sich in zimmtcarbonsaure Salze um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2200). Beim Eintröpfeln einer Lösung von 50 g $KMnO_4$ (in 1 l Wasser) in die Lösung von 30 g β-Naphtol in 30 g KOH und 1 l Wasser (EHRLICH, BENEDIKT, *M.* 9, 528). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 173—175° (G., M.), 183—184° (E., B.) und wandelt sich zugleich in das isomere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure um; die erstarrte Säure zeigt daher, bei erneutem Erhitzen, den Schmelzpunkt (150—151°) dieses Anhydrids. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Nimmt direkt Brom und Wasserstoff auf. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu o-Phtalaldehydsäure $C_8H_6O_3$ oxydirt. — $Pb.C_{10}H_6O_4$. Pulverig-krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2\bar{A}$. Schleimige Fällung (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1558).

6. ***4-Phenpropenylsäure-1-Methylsäure, p-Zimmtcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei 10stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. Terephtalaldehydsäureäthylester mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid (W. Löw, *A.* 231, 369). Man erwärmt das Produkt mit Sodalösung und fällt die Lösung mit Schwefelsäure. Der gefällte Aethylester wird, durch Kochen mit Natron, verseift. — Unschmelzbares Pulver. Sublimirt krystallinisch. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich etwas in kochendem Eisessig und scheidet sich daraus in Schuppen aus. Nimmt Brom, erst in der Wärme, auf. — $Ag_2.C_{10}H_6O_4$.

Monoäthylester $C_{12}H_{12}O_4 = (CO_2.C_2H_5).C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Siehe die Säure. — Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 220° (Löw).

m-Nitrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_7NO_6 = CO_2H.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Man trägt allmählich 4,5 Thle. p-Zimmtcarbonsäure in ein Gemisch aus 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Vitriolöl ein und gieſst das Gemisch in Wasser (W. Löw, *A.* 231, 371). — Krystallisirt aus Wasser in linsenförmigen Aggregaten, die sich allmählich zu Tafeln vereinigen. Schmilzt bei 287° unter Zersetzung. Verbindet sich, in der Wärme, mit Brom. Kann in Indigodicarbonsäure übergeführt werden.

7. ***Phenmethylenoäthylsäure(2)-Methylsäure(1)*** $CO_2H.C_6H_4.C(CH_2).CO_2H$.

Phen-2¹,2¹-Chlorbrommethylenoäthylsäure-Methylsäure $C_{10}H_6ClBrO_4 = CO_2H.C_6H_4.C(CClBr).CO_2H$. *B.* Beim Stehen von Chlordibromketohydrindencarbonsäure $C_{10}H_5ClBr_2O_3$ mit verd., kalter Sodalösung (Zincke, Engelhardt, *A.* 283, 357). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 214°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Ba.C_{10}H_4ClBrO_4 + H_2O$. Schuppen. In kaltem Wasser löslicher, als in heiſsem. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{12}H_{10}ClBrO_4 = C_{10}H_4ClBrO_4(CH_3)_2$. Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 95° (Zincke, Engelhardt).

8. ***Indanol(5)-on(7)-Methylsäure(5)*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\ \diagdown \\ CO.CH_2\end{matrix}\right.$. **6,6-β-Dichlor-α-Ketohydrindencarbonsäure** $C_{10}H_6Cl_2O_4 + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\ \diagdown \\ CO.CCl_2\end{matrix}\right. + H_2O$. *B.* Entsteht, neben wenig der Säure $C_{10}H_5Cl_3O_3$, beim Auflösen von Tetrachlordiketo hydronaphtalinhydrat (siehe β-Naphtochinon) in verd. Sodalösung (Zincke, *B.* 21, 497) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO\\ CCl_2.CCl_2\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_{10}H_6Cl_2O_4 + 2HCl$. Man fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Soda und Fällen mit HCl. Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von o-Chloroxy-α-Naphtochinon (Zincke, Gerland, *B.* 21, 2383) oder Chlorketoindensäure $C_{10}H_5ClO_3$ (Zincke, Engelhardt, *A.* 283, 353) in überschüssiger Soda. Beim Auflösen des Triketons $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO\\ CO.CCl_2\end{matrix}\right.$ in Soda oder beim Kochen desselben mit salzsäurehaltigem Wasser (Zincke, Gerland). Beim Kochen von Tetrachlor-α-Oxyhydrindencarbonsäureäthylester mit Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 2 Thle. Wasser) (Zincke, Arnst, *A.* 267, 334). Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Tetrachlor-α-Oxyhydrindencarbonsäuremethylester mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (Z., A.). Beim Stehen des Anhydrids $C_{10}H_5Cl_3O_3$ der Säure $C_{10}H_7Cl_3O_4$ mit Sodalösung (Zincke, Engelhardt, *A.* 283, 359). — Krystallisirt (aus heiſser Salzsäure) in langen Prismen, die bei 127—128° schmelzen. Die bei 120—130° entwässerte Säure nimmt leicht wieder Wasser auf. Krystallisirt (aus Aether + Ligroïn) in groſsen, monoklinen Krystallen, die bei 131—132°, unter Wasserverlust, schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Beim Erwärmen mit CrO_3 wird Dichlordiketohydrinden $C_6H_4(CO)_2CCl_2$ gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkalien, in CO_2, HCl und das Oxyketon $C_9H_5ClO_2$.

Methylester $C_{11}H_8Cl_2O_4 = C_{10}H_5Cl_2O_4.CH_3$. Groſse, glänzende, monokline Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 121—122° (Zincke, Gerland); 124—125° (Zincke, Arnst).

Aethylester $C_{12}H_{10}Cl_2O_4 = C_{10}H_5Cl_2O_4.C_2H_5$. Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzpunkt: 100° (Zincke, Arnst).

Acetylderivat $C_{12}H_8Cl_2O_5 = C_2H_3O.C_{10}H_5Cl_2O_4$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 125° (Z., G.).

Amid $C_{10}H_7Cl_2NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CO.NH_2\\ \diagdown \\ CO.CCl_2\end{matrix}\right.$. *B.* Entsteht, neben Dichlorketoinden, beim Erhitzen von Tetrachlor-α-Oxyhydrindencarbonsäureamid auf 120° (Zincke, Arnst).

— Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 246°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

6,6-β-Dibrom-α-Ketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6Br_2O_4 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(OH).CO_2H}_{CO.CBr_2}\rangle + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von α-Bromoxy-α-Naphtochinon in Sodalösung; beim Auflösen des Triketons $C_6H_4\langle{}^{CO.CO}_{CO.CBr_2}\rangle$ in kalter, verdünnter Sodalösung (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2386). — Krystallisirt (aus heifser Salzsäure) in Nadeln, die bei 126—127° schmelzen; krystallisirt (aus Aether + Ligroïn) in monoklinen Krystallen, die bei 137—138° schmelzen. Wird bei 110—130° wasserfrei und schmilzt dann gegen 170°. Löst sich in verd. Natronlauge, dabei in HBr, CO_2 und das Oxyketon $C_9H_4BrO.OH$ zerfallend. Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht das Diketon $C_9H_4Br_2O_2$.

Methylester $C_{11}H_8Br_2O_4 = C_{10}H_5Br_2O_4.CH_3$. Grofse, monokline Prismen. Schmelzpunkt: 137° (ZINCKE, GERLAND).

Methylesteracetat $C_{13}H_{10}Br_2O_5 = C_2H_3O_2.C_{10}H_4Br_2O_3.CH_3$. Glänzende Blättchen (ZINCKE, GERLAND).

6,6-β-Chlorbrom-α-Ketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6ClBrO_4 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(OH).CO_2H}_{CO.CClBr}\rangle + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von o-Chloroxy-α-Naphtochinon in Soda mit Brom, oder aus o-Bromoxy-α-Naphtochinon mit Sodalösung und Chlor (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2385). Beim Auflösen des Triketons $C_6H_4\langle{}^{CO.CO}_{CO.CClBr}\rangle$ in Soda (ZINCKE, GERLAND). Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine Lösung von Chlorketoindensäure $C_{10}H_5ClO_3$ in Soda (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 354). — Dicke Nadeln (aus heifser Salzsäure). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 126—127°. Wird bei 110—130° wasserfrei und schmilzt dann bei 176—177°. Die aus Aether + Ligroïn umkrystallisirte Säure schmilzt bei 190°; nach dem Umkrystallisiren aus heifser, verd. HCl schmilzt diese Säure aber wieder bei 130—131°. Verdünnte Natronlauge bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in HBr, CO_2 und das Oxyketon $C_9H_4ClO.OH$. Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht das Diketon $C_9H_4ClBrO_2$.

Methylester. Schmelzp.: 134—135° (ZINCKE, GERLAND).

Methylesteracetat $C_{13}H_{10}ClBrO_5 = C_2H_3O_2.C_{10}H_4ClBrO_3.CH_3$. Kleine, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 136—137° (Z., G., *B.* 21, 2386).

3. Säuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. ***Phen-1¹-Butenylsäure-Methylsäure(1²), Phenylitakonsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben der Säure $C_{18}H_{14}O_4$, beim Eintragen von 2 Mol. alkoholfreiem Natriumäthylat in die ätherische Lösung von 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester und 2 Mol. Benzaldehyd (STOBBE, KLÖPPEL, *B.* 27, 2407). Das Natriumsalz des Monoäthylesters entsteht bei 3—4stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Phenylparakonsäureäthylester mit (1 Mol.) Natriumäthylat (1 Thl. Natrium, 10 Thle. absol. Alkohol) (FITTIG, LEONI, *A.* 256, 65). — Blumenkohlartige Krystallmasse oder Prismen (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 171—172°, unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$ und CS_2. Geht bei 181° in das Anhydrid über. Wird durch Schütteln mit konc. HBr nicht verändert. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Phenyl-γ-Oxybuttersäureanhydrid und Poly-Phenylisocrotonsäure $C_{20}H_{20}O_4$. Brom erzeugt Phenylbromparakonsäure und Phenylisobromparakonsäure. Natriumamalgam reducirt zu Benzylbernsteinsäure. — $Ca.C_{11}H_8O_4$. Körniger Niederschlag. In Wasser schwerer löslich als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Niederschlag; Krystallkörner (aus kaltem Wasser). Scheidet sich, aus einer siedenden, wässerigen Lösung, mit $^1/_2H_2O$ ab. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_{11}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Siedep.: 315° (FITTIG, LEONI).

Säure $C_{11}H_9BrO_4$. a. **Phenylbromparakonsäure.** *B.* Entsteht, neben Phenylisobromparakonsäure, bei tropfenweisem Versetzen von (5 g) Phenylitakonsäure, in Wasser suspendirt, mit (4 g) Brom (FITTIG, LEONI, *A.* 256, 76). Man trennt die beiden Säuren durch fraktionnirte Krystallisation aus heifsem $CHCl_3$; zuerst krystallisirt Phenylbromparakonsäure aus. — Lange, trimetrische (LINCK, *A.* 256, 78) Prismen. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in CS_2. Beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Soda entsteht β-Benzoylpropionsäure. Natriumamalgam reducirt zu Phenylparakonsäure.

b. Phenylisobromparakonsäure. *B.* Siehe Phenylbromparakonsäure (FITTIG, LEONI). — Trimetrische (LINCK, *A.* 256, 79) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Schäumen, bei 144°. Verhält sich gegen Natriumamalgam und siedendes Wasser wie Phenylbromparakonsäure.

α-Benzal-β-Cyanpropionsäureamid $C_{11}H_{10}N_2O = CH_2(CN).C(CH.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Man trägt 1,5 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, in eine 50° warme Lösung von 6 g Aethylencyanid und 7 g Benzaldehyd, gelöst in absol. Alkohol, ein und lässt einige Zeit stehen (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 6). — Seideglänzende Nädelchen (aus Eisessig). Verkohlt gegen 260°. Unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn und Benzol, äufserst schwer löslich in heifsem Alkohol. Liefert, beim Erwärmen mit Kalilauge, NH_3, Benzaldehyd und Bernsteinsäure.

Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2$. *B.* Man trägt allmählich eine auf 0° abgekühlte Lösung von (1 Mol.) Natriumäthylat in eine auf 0° abgekühlte, alkoholische Lösung von (1 Mol.) Aethylencyanid und (1 Mol.) Benzaldehyd ein und lässt 2 Tage stehen (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 4). — Seideglänzende, gelbe Nädelchen (aus Alkohol von 70%). Schmelzp.: 214°. Ziemlich leicht löslich in Aether und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. ***1¹,1³-Butyldionphenmethylsäure(1²), Benzoylacetessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).CO.CH_3$. **Aethylester** $C_{13}H_{14}O_4 = C_{11}H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und Benzoylchlorid (BONNÉ, *A.* 187, 1). — *D.* Man löst 1 Thl. Acetessigester in 7—8 Thln. trockenem Aether, giebt (1 Atom) feinen Natriumdraht hinzu und lässt dann die Lösung von (1 Mol.) Benzoylchlorid in dem gleichen Volum Aether hinzufliefsen (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2131). Ist der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden, so giebt man verd. H_2SO_4 hinzu und schüttelt die ätherische Lösung zweimal mit Sodalösung (von 10%). Die wässerige Schicht wird abgehoben, mit reinem Aether gewaschen, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (NEF, *A.* 266, 99). — Dicke Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,14 bei 21,5°/17,5°. Siedep.: 202° bei 50 mm (PECHMANN, *B.* 25, 1046). Zerfällt bei der Destillation in CO, CO_2, Benzoësäure, Benzoësäureäthylester und andere Produkte. Wird, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Wasser, in Benzoësäure, Essigsäure, CO_2, Alkohol, Methylphenylketon und Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ zerlegt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester $C_{17}H_{13}N_2O.C_2H_5$. — $Cu(C_{13}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Wird durch Schütteln des Aethylesters mit Kupferacetat als hellblaues Krystallpulver erhalten (JAMES, *A.* 226, 220). Wird bei 200° wasserfrei und schmilzt dann bei 224° (PECHMANN). Löslich in Benzol, Alkohol und Aether; scheidet sich aus diesen Lösungen in blauen Krystallen aus.

Isomeres Benzoylessigsäureesteracetat $C_6H_5.C(OC_2H_3O):CH.CO_2.C_2H_5$ s. S. 1644.

Nitrobenzoylacetessigsäure $CH_3.CO.CH[C_6H_4(NO_2)].CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{13}NO_6 = CH_3.CO.CH[CO.C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$. a. o-Nitroderivat. *D.* Man versetzt eine gutgekühlte Lösung von 10 Thln. Acetessigester in 50 Thln. reinem Aether mit 1,76 Thln. reinem Natriumdraht und fügt dann 14,27 Thle. o-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in 30 Thln. Aether, hinzu. Nach beendeter Reaktion erhitzt man 1—2 Stunden lang am Kühler und verdunstet die vom Kochsalz abfiltrirte Lösung (GEVEKOHT, *A.* 221, 323). — Dunkelrothes Oel, das bei — 20° nicht erstarrt. Nicht destillirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Kochen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure, o-Nitroacetophenon $CH_3.CO.C_6H_4(NO_2)$ und wenig o-Nitrobenzoylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_4(NO_2)$. — $K.C_{13}H_{12}NO_6$. Wird, durch Zusatz von koncentrirter Kalilauge zu einer Lösung des Esters in wenig Kalilauge, in feinen, gelben Blättchen gefällt. Leicht löslich in Wasser.

b. p-Nitroderivat. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 145° (ROSER, *A.* 247, 136). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethylester $C_{15}H_{17}NO_6 = C_{13}H_{12}NO_6.C_2H_5$. Schmelzp.: 54—55° (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 203).

β Benzoyloxyisocrotonsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3.C(O.C_7H_5O):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man verrührt 50 g Kupferacetessigsäureäthylester mit absol. Aether zu einem Brei, fügt 150 g Benzoylchlorid hinzu und kocht, nach einer Stunde, noch kurze Zeit (NEF, *A.* 276, 202). Man destillirt den Aether ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und nimmt das ausgeschiedene Oel in Aether auf. Das, nach dem Abdestilliren des Aethers, zurückbleibende Oel schüttelt man, unter Kühlung, mit verd. Natronlauge, löst den Rückstand in Aether und fraktionnirt das in den Aether übergegangene Oel wiederholt im Vakuum. Den bei 14 mm bei 171—173° siedenden Antheil kühlt man auf — 12° ab, rührt die erstarrte Masse mit wenig Ligroïn an und streicht sie auf Thonplatten. — Lange, flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 43°. Sublimirt unzersetzt. Alkoholisches Natriumäthylat

spaltet in Natriumacetessigester und Benzoëester. Beim Behandeln der ätherischen Lösung des Esters mit Phenylhydrazin entsteht β-Benzoylphenylhydrazin.

3. ***Phenpropylsäure-1¹-Aethenylsäure, Phenylglutakonsäure*** $C_6H_5.C(:CH.CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Man zersetzt das Baryumsalz der Säure $C_6H_5.C(:CH.CO_2H).CH(CO_2H)_2$ durch verd. HCl (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 22). — Prismatische Platten (aus Essigäther). Schmelzp.: 154—155°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_8O_4$. Niederschlag.

4. ***Phenylcyclopropandimethylsäure(2,3), Γα₁-Phenyltrimethylen-2,3-Dicarbonsäure*** $CO_2H.CH\langle{}^{CH.C_6H_5}_{CH.CO_2H}$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Destillation von 5-Phenylpyrazolin-3,4-Dicarbonsäureester $C_6H_5.C_3H_3N_2(CO_2.C_2H_5)_2$ im Vakuum (BUCHNER, *B.* 21, 2645; BUCHNER, DESSAUER, *B.* 25, 1147; 26, 259). $C_{11}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2 = C_{11}H_8O_4(C_2H_5)_2 + N_2$. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. — $Na.C_{11}H_9O_4$ (bei 110°). Seideglänzende Nadeln. — $Ag_2.C_{11}H_8O_4$ (bei 100°). Niederschlag.

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_{11}H_8O_4(CH_3)_2$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°. Siedep.: 200—214° bei 20 mm (BUCHNER, DESSAUER).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_{11}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Dickes Oel. Siedep.: 256—257° bei 120 mm (BUCHNER).

Anhydrid $C_{11}H_8O_3$. *B.* Bei der Destillation der Säure im Vakuum (BUCHNER, DESSAUER, *B.* 25, 1153). — Schmelzp.: 134°.

5. ***2-Phenol-1¹-Butenylonmethylsäure(1²)*** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CO.CH_3$.

Salicyluramidocrotonsäureäthylester $C_{14}H_{16}N_2O_4 = CO\langle{}^{NH.C(CH_3).C:CO_2.C_2H_5}_{NH\quad\quad\quad\quad CH.C_6H_4.OH}$. *B.* Beim Kochen von 12,2 g Salicylaldehyd mit 13 g Acetessigsäureäthylester, 6 g Harnstoff und 15 g absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 374). — Nadeln (aus verd. Alkohol), die bei 199—200° schmelzen und sich, beim Stehen in der Mutterlauge, in monokline (BARTALINI, *G.* 23 [1] 376) Prismen umwandeln, die bei 203—204° schmelzen. Beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien wird Salicylaldehyd abgespalten. Giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Bleibt die Lösung in verd. Natronlauge stehen, so wird durch HCl ein Körper $C_{11}H_{12}N_2O_2$ gefällt, der (aus Essigsäure) in glänzenden Täfelchen krystallisirt und sich bei 285° zersetzt.

6. ***Butyldion(2¹, 2³)-Phenmethylsäure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Kochen von 1 Mol. Phtalsäurediäthylester mit 1 Mol. Aceton und der Lösung von 1 Atom Natrium in möglichst wenig absol. Alkohol (SCHWERIN, *B.* 27, 104). — Zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in β-Acetyl-αγ-Diketohydrinden $C_{11}H_8O_3$ und H_2O. — $Na_2.C_{11}H_8O_4$. Zerfliefslich. — $Ba.C_{11}H_8O_4$. Niederschlag.

7. ***2¹-Propenylphendimethylsäure(1, 2¹)*** $CH_3.CH:C(CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. **4-Cyan-3-Methylisocarbostyril** $C_{11}H_8N_2O = C_6H_4\langle{}^{C(CN):C.CH_3}_{CO\quad\quad NH}$. *B.* Beim Erwärmen von (10 g) Pseudodiacetyl-o-Cyanbenzylcyanid mit 30 ccm Natronlauge (von 10%) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 3567). $CN.C_6H_4.C(C_2H_3O)_2.CN + NaOH = CH_3.CO_2.Na + C_{11}H_8N_2O$. — Mikroskopische Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 310°. Schwer löslich in siedendem Eisessig. Beim Kochen mit H_2SO_4 entsteht 3-Methylisocarbostyril.

4-Cyan-2, 3-Dimethylisocarbostyril $C_{12}H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{}^{C(CN).C.CH_3}_{CO\quad N.CH_3}$. *B.* Aus 1,8 g 4-Cyan-3-Methylisocarbostyril, gelöst in einem Gemisch aus 20 ccm Alkohol, 6 ccm Wasser und 6 ccm 1,7fach normalem alkoholischem Kali, und 3 g CH_3J (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 3568). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183°.

8. ***Indandimethylsäure(6, 6), Hydrindendicarbonsäure*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus 1¹, 2¹-Dibrom-o-Xylol und Natriummalonsäurediäthylester (PERKIN, *Soc.* 53, 7). — *D.* Eine Lösung von 6,3 g Natrium in 70 g absol. Alkohol wird, noch warm, mit 250 ccm absol. Aether und 21 g Malonsäureester versetzt und dann 35 g 1¹, 2¹-$C_6H_4(CH_2Br)_2$, vermischt mit 250 ccm absol. Aether, zugegeben. Nach 3 Stunden destillirt man den Aether ab, kocht den Rückstand ½ Stunde lang mit 20 g KHO, gelöst in Holzgeist, verjagt den Holzgeist und schüttelt die wässerige Lösung des Rückstandes mit Aether. Dann säuert man die wässerige Lösung an und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure löst man in viel Wasser von 90° und verdunstet

die Lösung (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 232). — Rhombische Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 199° und zerfällt einige Grade höher in CO_2 und die Monocarbonsäure $C_{10}H_{10}O_2$. — $Ag_2.C_{11}H_8O_4$. Die warme Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit $AgNO_3$ einen amorphen Niederschlag, der beim Erkalten krystallinisch wird.

9. ***3,4-Phendiolpentadiënylsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$. **Piperinsäure** $C_{12}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_5H_5O_2$. *B.* Piperin zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Piperidin und Piperinsäure (BABO, KELLER, *J.* 1857, 413). $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$ (STRECKER, *A.* 105, 319). Bei 6stündigem, schwachem Sieden von (1 Thl.) Piperonylalkroleïn $CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CHO$ mit (1 Thl.) geschmolzenem Natriumacetat und (4 Thln.) Essigsäureanhydrid (LADENBURG, SCHOLTZ, *B.* 27, 2959). — *D.* 1 Thl. Piperin wird mit 1 Thl. KOH und 5 Thln. gewöhnlichem Alkohol 24 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Alkohol, krystallisirt ihn einige Male aus Wasser um und zerlegt ihn durch Auflösen in 50 Thln. siedenden Wassers und Erhitzen mit etwas überschüssiger Salzsäure (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 28). — Gelbliche, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217°, die erstarrte Substanz schmilzt, bei abermaligem Erhitzen, konstant bei 212—213° (F., M.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in feinen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in 50 Thln. kochendem Alkohol (FITTIG, MIELCK), in 275 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (BABO, KELLER). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt zu CO_2 und Wasser; beim Erwärmen von piperinsaurem Kalium mit Chamäleonlösung entsteht aber Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in neutraler Lösung unterhalb 4°, entstehen Piperonal, Piperonylsäure, Traubensäure, Oxalsäure und CO_2 (DÖBNER, *B.* 23, 2375). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure, Essigsäure und Oxalsäure (STRECKER, *A.* 118, 280). Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydropiperinsäure $C_{12}H_{12}O_4$ über. Die in CS_2 gelöste Piperinsäure nimmt 4 Atome (trockenes) Brom auf. Versetzt man, in Wasser vertheilte, Piperinsäure mit einer ätherischen Lösung von (4 Mol.) Brom und giebt sofort Sodalösung hinzu, so fällt das Salz der Tetrabromoxypiperhydronsäure $Na.C_{12}H_9Br_4O_5$ aus. — $NH_4.C_{12}H_9O_4$. Schuppen (BABO, KELLER). — Das Natriumsalz ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver. — $K.\bar{A}$. Schuppen (B., K.). Warzig gruppirte Prismen (FITTIG, MIELCK). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag, löslich in 5000 Thln. kaltem Wasser (B., K.), etwas löslicher in siedendem Wasser (FOSTER, *A.* 124, 116). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_{12}H_9O_4.C_2H_5$. *D.* Aus piperinsaurem Kalium mit Aethyljodid und Alkohol (B., K.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78° (FITTIG, MIELCK).

10. ***Dimethylphtalidcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O$ (?). *B.* Beim allmählichen Eintragen eines Gemisches aus 75 g $K_2Cr_2O_7$ und 135 g H_2SO_4 in die heifse Lösung von 5 g Dehydrophotosantonsäure (oder des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{20}$ aus jener Säure) in 200 ccm Essigsäure (von 66%) (CANNIZZARO, GUCCI, *G.* 23 [1] 291). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 205—206°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 200°, in Aceton und Isophtalsäure.

Der **Aethylester** schmilzt bei 105—106°.

4. Säuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. ***1¹,1⁴-Pentyldionphenmethylsäure (1³), Acetophenonacetylessigsäure, Phenacylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester mit (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon $CH_2Br.CO.C_6H_5$ (PAAL, *B.* 16, 2866). Man lässt den Aethylester mit etwas mehr als 1 Mol. Kali, in 2procentiger, wässeriger Lösung, einige Stunden stehen, filtrirt dann in stark verdünnte Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 130—140°. Sehr unbeständig; zerfällt leicht in CO_2 und Acetophenonaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Beim Sieden des Aethylesters mit alkoholischem Kali entsteht Methylphenylfurancarbonsäure $C_{12}H_{10}O_3$. Der Aethylester dieser Säure entsteht, neben etwas Methylphenylfuran beim Kochen von Acetophenonacetylessigsäureäthylester mit Salzsäure (BAAL, *B.* 17, 2764).

Aethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5$. Schweres Oel. Zersetzt sich beim Destilliren im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser (PAAL). Liefert, beim Kochen mit verd. Salzsäure, ein flüchtiges, indifferentes Oel $C_{11}H_{12}O_2$, das von Natriumamalgam in eine Säure $C_{12}H_{10}O_3$ (?) umgewandelt wird (WELTNER). Wässeriges Kali erzeugt Acetophenonaceton und sehr wenig Diphenacylacetessigsäureäthylester. Verhält sich gegen Amino-

körper von stark basischem Charakter wie Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, d. h. verbindet sich mit ihnen leicht, unter Wasseraustritt, zu Pyrrolderivaten. Liefert, mit p-Diazotoluolchlorid + Natriumäthylat, Acetylessigsäure-p-Azotoluoläthylester und 1-p-Tolyl-5-Phenylpyrazol-3-Carbonsäureester $C_{17}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. Mit o-Diazotoluolchlorid entstehen die analogen Körper und aufserdem Toluolazotolylphenylpyrazolcarbonsäureester $C_{24}H_{19}N_4O_2.C_2H_5$.

2. ***Phen-1[1]-Pentenylsäure-Methylsäure(1[2]), Benzalglutarsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H)CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzaldehyd mit Glutarsäureester und Natriumäthylat (Fittig, Roedel, *A.* 282, 338). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Ligroïn. — $Ca.C_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.C_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Sternförmige Krystalle. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_4$. Flockiger Niederschlag.

3. ***Phen-1[3]-Pentenylsäure-Methylsäure(1[2]), Benzylglutakonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Benzyldicarboxylglutakonsäureäthylester mit koncentrirter Natronlauge (Conrad, Guthzeit, *A.* 222, 261). $C_6H_5.CH_2.C(CO_2.C_2H_5)_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2 + 4H_2O = C_{12}H_{12}O_4 + 4C_2H_5.OH + 2CO_2$. — Krystalle. Schmelzp.: 145° (C., G.); 149—150° (Ruhemann, *Soc.* 63, 259). Löslich in Aether, schwer in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* 8, 501. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_4$. Niederschlag, löslich in heifsem Wasser.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_{12}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Dickes, gelbes Oel. Siedep.: 203—204° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,0854 bei 13° (Ruhemann, *Soc.* 63, 259). Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 100° entsteht Dehydroxybenzylpyridin $C_{12}H_9N(OH)_2$.

4. ***Phen-1[1]-Methobutenylsäure-Methylsäure(1[2])*** $C_6H_5.C(CH_3):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. a. γ-Methylphenylitakonsäure. *B.* Das Natriumsalz des Monomethylesters entsteht, neben dem Salz der isomeren Methylphenylatikonsäure, beim Eintragen von 165,5 g Acetophenon und 120 g Bernsteinsäureester, unter Kühlung, in 93,77 g alkoholfreies Natriumäthylat, suspendirt in Aether (Stobbe, *A.* 282, 288). Man lässt einige Stunden im Kältegemisch stehen, dann 1—2 Wochen bei Zimmertemperatur, giebt hierauf Wasser hinzu, versetzt die wässerige Lösung portionenweise mit H_2SO_4 und schüttelt jedesmal mit Aether aus. — Lanzettförmige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 161 bis 163° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2. Löslich in 200 Thln. Benzol. Rauchende HBr bewirkt Umwandlung in die isomere γ-Methylphenylparakonsäure. Mit Brom entsteht γ-Methylphenyl-β-Bromparakonsäure. — $Ba.C_{12}H_{10}O_4$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_4$. Flockiger Niederschlag.

b. Methylphenylatikonsäure. *B.* Siehe Methylphenylitakonsäure (Stobbe, *A.* 282, 299). Krystallisirt aus den Mutterlaugen von dieser Säure. — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Brom eine bei 175° schmelzende Säure $C_{12}H_{11}BrO_4$. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_4$.

5. ***2[1]-Propenylphendimethylsäure(1, 2[1])*** $C_2H_5.CH:C(CO_2H).C_6H_4.CO_2H$.

3,4-Aethylcyanisocarbostyril $C_{12}H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{C(CN):C.C_2H_5 \atop CO \quad NH}$. *B.* Beim Kochen von 11 g ψ-Dipropionyl-o-Cyanbenzylcyanid $CN.C_6H_4.C(CN):C(C_2H_5).O.C_3H_5O$ mit 33 ccm Alkohol (von 96%), 33 ccm Natronlauge (von 10%) und 110 ccm Wasser, bis zur Entfernung des Alkohols und Fällen des Filtrats mit HCl (Damerow, *B.* 27, 2233). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 261—262° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Benzol, sehr wenig in Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in 3-Aethylisocarbostyril über.

2,3,4-Methyläthylcyanisocarbostyril $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_4\langle{C(CN):C.C_2H_5 \atop CO — N.CH_3}$. *B.* Bei ¼stündigem Kochen einer mit 6,6 g CH_3J versetzten Lösung von 4 g Aethylcyanisocarbostyril, 14 ccm Wasser, 44 ccm Alkohol und 11,2 ccm alkoholischer Kalilösung (1,8-normal) (Damerow, *B.* 27, 2234). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136°.

6. ***Tetrahydronaphtalindicarbonsäure*** $C_6H_4\langle{CH_2.CH.CO_2H \atop CH_2.CH.CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure entsteht das Anhydrid der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure (Baeyer, Perkin, *B.* 17, 450). $C_6H_4\langle{CH_2.C(CO_2H)_2 \atop CH_2.C(CO_2H)_2} = 2CO_2 + C_6H_4\langle{CH_2.CH.CO \atop CH_2.CH.CO}\rangle O + H_2O$. Das Anhydrid geht, durch Erhitzen mit Wasser oder

Alkalien, in die Säure über. — Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schmilzt bei 199°, dabei in das Anhydrid übergehend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton. Beim Glühen des Silbersalzes entstehen Naphtalin und das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_3$. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_4$. Amorpher, später körnig krystallinisch werdender Niederschlag.

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_3$. Große, vierseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 184° (BAEYER, PERKIN). Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und $CHCl_3$. Unlöslich in kaltem Wasser. Liefert bei Rothgluth Naphtalin.

7. ***Tetrahydronaphtalsäure*** $C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5stündigem Erwärmen auf 145° von 5 g Dihydronaphtalsäure mit 1 g rothem Phosphor und 6 g HJ (Siedep.: 127°) (ZENGELIS, *B.* 27, 2694). — Geht gegen 185° in das Anhydrid $C_{12}H_{10}O_3$ über. Leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 entsteht Naphtalsäureanhydrid. — $Ba.C_{10}H_{10}(CO_2)_2$. Niederschlag.

Monoäthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 48° (ZENGELIS, *B.* 27, 2695).

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydronaphtalsäure auf 190° (ZENGELIS, *B.* 27, 2695). Beim Erwärmen von Tetrahydronaphtalsäure mit Acetylchlorid (Z.). — Schmelzp.: 119,5°.

8. ***Phendiol(3,4)-1⁴-Methopentadiënylsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:C(CH_3).CO_2H$. **α-Methylpiperinsäure** $C_{13}H_{12}O_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von (1 Thl.) Piperonylakroleïn mit (1 Thl.) propionsaurem Natrium und (4 Thln.) Propionsäureanhydrid (SCHOLTZ, *B.* 28, 1187). — Feine, gelbe Nadeln oder hellgelbes Pulver (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 208—209°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, wenig in Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt.

5. Säuren $C_{13}H_{14}O_4$.

1. ***1¹,1³-Hexadiënyl-3,4-Phendiolmethylsäure(1⁴)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:C(CO_2H).C_2H_5$. **α-Aethylpiperinsäure** $C_{14}H_{14}O_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Piperonylakroleïn, buttersaurem Natron und Buttersäureanhydrid (SCHOLTZ, *B.* 28, 1188). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Sublimirt unzersetzt.

2. ***Methoäthylphen-4-Propenylsäure-Methylsäure(4²), Cuminalmalonsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 100° von (2 Thln.) Cuminol mit (2 Thln.) Malonsäure und (1 Thl.) Eisessig (WIDMAN, *B.* 22, 2267). Man filtrirt von den ausgeschiedenen Krystallen ab, schüttelt das Filtrat mit Natronlauge und extrahirt die Natronlösung mit Aether. Die alkalische Lösung fällt man fraktionnirt mit HCl und zersetzt das gefällte saure cuminalmalonsaure Natrium durch Salzsäure. — Lange Prismen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 89—90°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 137°. Die wasserfreie Säure krystallisirt aus heißem Benzol, mit 1 Mol., Benzol in kleinen Nadeln, die bei 96—97° schmelzen. Aeußerst leicht löslich in warmem Wasser, in Holzgeist, Alkohol und Eisessig. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser oder beim raschen Erhitzen auf 80—90°, in Cuminol und Malonsäure. Spaltet sich, beim Erhitzen auf 160°, in Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ und CO_2. Natriumamalgam reducirt zu Cumylmalonsäure $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2$.

6. Säuren $C_{14}H_{16}O_4$.

1. ***1⁵-Methohexadiënylphendiol(3,4)-Methylsäure(1⁴)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:C(CO_2H).CH(CH_3)_2$. **α-Isopropylpiperinsäure** $C_{15}H_{16}O_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:C(CO_2H).CH.(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperonylakroleïn, isovaleriansaurem Natron und Essigsäureanhydrid (SCHOLTZ, *B.* 28, 1189). — Schwärzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen.

2. ***1¹-Propylonobutylon(1³)-Phenmethylsäure(1²)*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_3 \\ CH_3.CO.CH.CO_2H \end{matrix}$.

Aethylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_{14}H_{15}O_4.C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Acetessigsäureäthylester, gelöst in 100 g absol. Aether, mit 1,8 g Natrium und darauf mit 11,2 g Benzylidenaceton (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 23). Man trägt den entstandenen, mit Aether gewaschenen, Niederschlag in angesäuertes Wasser ein. — Nadeln oder Prismen (aus Aceton). Schmilzt bei 155—157°, unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht ein bei 197—198,5° siedendes Oel $C_{13}H_{14}O$.

7. Phenyloxycamphocarbonsäure $C_{17}H_{22}O_4 = CO_2H.C_8H_{14}.CH(C_6H_5).CO_2H$.

B. Der Diphenylester entsteht beim Erhitzen der Lösung von 0,5 g Natrium in 15 g Phenol mit

10 g Camphocarbonsäureäthylester auf 200° (MINGUIN, *A. ch.* [7] 2, 277). — Seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 148°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylester $C_{29}H_{30}O_4 = C_{17}H_{20}O_4(C_6H_5)_2$. Krystalle (M.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

8. Dehydrocholeïnsäure $C_{24}H_{36}O_4$ (?). *B.* Beim Versetzen einer 10procentigen, essigsauren Lösung von Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4$ mit einer 10procentigen Lösung von CrO_3 in Essigsäure (LATSCHINOW, *B.* 18, 3046). — Fettglänzende, unregelmäfsige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. — Das Calciumsalz ist ein gallertartiger Niederschlag, der in heifsem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. — $Ba(C_{24}H_{35}O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol.

G. Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

I. Säuren $C_{10}H_6O_4$.

1. ***Phtalylessigsäure*** $C_6H_4\langle{}^{C=CH.CO_2H}_{CO>O}$ (?). *B.* Durch Kochen von Phtalylsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 391). Bei $^1/_2$stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. o-Benzoylessigcarbonsäure $C_{10}H_8O_5$ in 15 Thln. Vitriolöl (GABRIEL, *B.* 17, 2526). Beim Erwärmen von Phtalylacetessigester mit Vitriolöl (BÜLOW, *A.* 236, 186). $C_{12}H_7O_5.C_2H_5 + H_2SO_4 + H_2O = C_{10}H_6O_4 + CH_3.CO_2H + (C_2H_5)HSO_4$. — *D.* Man erhitzt (30 g) Phtalsäureanhydrid mit (40 ccm) Essigsäureanhydrid und (20 g) frisch geschmolzenem Kaliumacetat (nicht Natriumacetat) erst auf dem Wasserbade, dann 10 Minuten lang im Oelbade (150—160°), fügt, nach dem Abkühlen, allmählich (100 ccm) heifses Wasser hinzu und filtrirt. Den Filterrückstand wäscht man zuerst mit heifsem Wasser, dann mit Alkohol (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 952). — Breite Nadeln (aus Nitrobenzol), gekrümmte Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 243—246° (GABRIEL); schmilzt oberhalb 260° und zersetzt sich unter Gasentwickelung gegen 276° (ROSER, *B.* 17, 2620). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol oder kaltem Benzol. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in heifser Essigsäure. Löst sich leicht und unzersetzt in nicht zu viel kalter Natronlauge; wendet man aber überschüssiges Alkali an, so entsteht Benzoylessig-o-Carbonsäure $C_{10}H_8O_5$. Zerfällt, mit Wasser auf 200° erhitzt, in CO_2 und o-Acetylbenzoësäure. $C_{10}H_6O_4 + H_2O = CO_2 + C_9H_8O_3$. Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in CO_2 und Acetylbenzoësäureanhydrid. Mit trockenem Brom entsteht Bromphtalylessigsäure, mit feuchtem Brom Tribromacetylbenzoësäure, ebenso mit feuchtem Chlor Trichloracetylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit viel koncentrirter Schwefelsäure auf 100° wird Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$ gebildet. Verbindet sich mit NH_3 zu der Säure $C_{10}H_7NO_3$ (s. u.) und ebenso mit Methylamin zu $C_{10}H_8N(CH_3)O_4$. Mit Aethylamin entsteht die Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$, indem gleichzeitig CO_2 entweicht. Ebenso erhält man mit Propylamin die Verbindung $C_{25}H_{28}N_2O_5$, während mit Anilin das Anilid $C_{15}H_{13}NO_2$ entsteht. Sekundäre und tertiäre Amine wirken auf Phtalylessigsäure nicht ein (MERTENS, *B.* 19, 2373). Mit Natriummethylat (und Holzgeist) entsteht das Dinatriumsalz $Na_2.C_{10}H_4O_4$ der $\alpha\gamma$-Diketohydrinden-β-Carbonsäure. Mit Natriumamalgam entsteht zunächst das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ der Säure $C_{10}H_{10}O_5$. — $Ag.C_{10}H_5O_4$. *D.* Durch Lösen von Phtalylessigsäure in einer unzureichen-Menge NH_3 und Fällen mit $AgNO_3$ (G., M., *B.* 10, 1556). — Schleimiger, bald pulverig werdender Niederschlag.

Phtalimidylessigsäure $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C:CH.CO_2H}_{CO>NH}$ (?). *B.* Wird aus der ammoniakalischen Lösung der Phtalylessigsäure, durch HCl, als Gallerte gefällt (G., M., *B.* 10, 1556). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Salze: ROSER, *B.* 17, 2623. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Methylaminobenzoylessig-o-Carbonsäure $C_{11}H_{11}NO_4 = NH(CH_3).CO.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Phtalylessigsäure in eiskalter Methylaminlösung (von 33%) und Fällen der Lösung, bei 0°, mit HCl (GABRIEL, *B.* 18, 2452). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 145°. Wird durch Vitriolöl in die Säure $C_{11}H_9NO_3$ (siehe S. 1873) übergeführt. Löslich in Alkalien.

Phtalmethimidylessigsäure $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C:CH.CO_2H}_{CO}\rangle N.CH_3$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Methylaminobenzoylessigcarbonsäure in 10 Thln. Vitriolöl (Gabriel, *B.* 18, 2453). Man gießt die Lösung in das 30fache Vol. Wasser. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 200° sich zu zersetzen und schmilzt unter Aufschäumen bei 212°. Zerfällt, beim Erhitzen und auch schon beim Kochen mit Eisessig, glatt in CO_2, H_2O und Methylenphtalmethimidin. Löst sich in Alkalien. — Ag.Ā. Kleisteriger Niederschlag, der beim Reiben sich in mikroskopische Nadeln umwandelt.

Methylenphtalmethimidin $C_{10}H_9NO = C_6H_4\langle{}^{C:CH_2}_{CO}\rangle N.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methylaminobenzoylessig-o-Carbonsäure über den Schmelzpunkt (Gabriel, *B.* 18, 2454). $C_{11}H_{11}NO_4 = C_{10}H_9NO + H_2O + CO_2$. — Leicht schmelzbare Krystallmasse. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwieriger in heißem Wasser. Liefert mit Bromwasser eine bei 125—126° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{10}BrNO_2$, die, aus heißem Wasser, in Täfelchen oder kleinen Säulen krystallisirt.

Verbindung (phtaläthimidylessigsaures Methylenphtaläthimidin) $C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{11}H_{11}NO.C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen von Phtalylessigsäure mit einer wässerigen Lösung von Aethylamin (Mertens, *B.* 19, 2368). Man fällt die erhaltene Lösung, unter Abkühlen, durch HCl. — Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter Aufschäumen bei 129° und zerfällt, höher erhitzt, in CO_2 und Methylenphtaläthimidin. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol und Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verbindet sich mit Brom. Kaltes Vitriolöl spaltet Phtaläthimidylessigsäure ab.

Phtaläthimidylessigsäure $C_{12}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C:CH.CO_2H}_{CO.N.C_2H_5}\rangle$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 1 Thl. der Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$ (s. o.) mit 10 Thln. Vitriolöl (Mertens, *B.* 19, 2370). $C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{12}H_{11}NO_3 + C_{11}H_{11}NO$ (Methylenphtaläthimidin) $+ H_2O$. Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 180° unter Aufschäumen. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn. — $Ag.C_{12}H_{10}NO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylenphtaläthimidin $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C:CH_2}_{CO.N.C_2H_5}\rangle$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$ über den Schmelzpunkt (Mertens, *B.* 19, 2369). $C_{23}H_{24}N_2O_5 = 2C_{11}H_{11}NO + CO_2 + H_2O$. — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

Verbindung $C_{25}H_{28}N_2O_5 = C_6H_4\langle{}^{C:CH_2}_{CO.N.C_3H_7}\rangle + C_6H_4\langle{}^{C:CH.CO_2H}_{CO.N.C_3H_7}\rangle + H_2O$ (?). *B.* Bei 24stündigem Stehen von Phtalylessigsäure mit Propylamin (Mertens, *B.* 19, 2371). Man fällt die Lösung durch HCl. — Große Prismen. Schmilzt unter Aufschäumen bei 103°. Wird von heißem Wasser zersetzt.

Acetophenon-o-Carbonanilid $C_{15}H_{13}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Phtalylessigsäure mit Anilin, auf dem Wasserbade (Mertens, *B.* 19, 2371). $C_{10}H_6O_4 + C_6H_5.NH_2 = C_{15}H_{13}NO_2 + CO_2$. Man lässt 24 Stunden lang stehen und krystallisirt dann das Ausgeschiedene aus Benzol um. — Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 189—192°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol und Ligroïn. Unlöslich in Wasser und NH_3. Zerfällt oberhalb 200° in Methylenphtalphenimidin und Wasser. Vitriolöl erzeugt die Verbindung $C_{15}H_{11}NO$.

Methylenphtalphenimidin $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C:CH_2}_{CO.N.C_6H_5}\rangle$. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon-o-Carbonanilid oberhalb 200° (Mertens, *B.* 19, 2373). — Gelbliche Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Verbindung $C_{15}H_{11}NO$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 1 Thl. Acetophenon-o-Carbonanilid mit 10 Thln. Vitriolöl (Mertens, *B.* 19, 2373). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 265°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Verbindung $C_{17}H_9NO_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C}\rangle{>}O{\wedge}{}^{N.C_7H_5O}_{C.CO}$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Hippursäure, 1 Mol. Natriumacetat und 3 Mol. Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER, *A.* 275, 1). Man fällt durch das 4fache Vol. Wasser. — Canariengelbe, seideglänzende Nadeln (aus heißem Nitrobenzol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w.

Säuren $C_{10}H_5ClO_4$. a. **Phtalylchloressigsäure** $C_8H_4O_2:CCl.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben einer isomeren Säure und Monochloracetophenoncarbonsäure, bei 12stündigem Stehen von Trichlorakrylbenzoësäure mit Vitriolöl (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 378). $CCl_2:CCl.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O = C_{10}H_5ClO_4 + 2HCl$. Man fällt mit Wasser, löst den entstandenen Niederschlag in essigsaurem Natrium und fällt die zum Sieden erhitzte Lösung mit Salzsäure. Den Niederschlag löst man in heißem Eisessig und fügt zur Lösung etwas Benzol. Beim Erkalten scheidet sich zuerst Phtalylchloressigsäure aus. — Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 233—234°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aceton, sehr schwer in heißem Benzol, unlöslich in Ligroïn. Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure. Mit alkoholischem Anilin entsteht Chloracetophenoncarbonsäureanilid $CH_2Cl.CO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Chlor erzeugt Dichlormethylenphtalyl $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(CCl_2)}\rangle O$ und Tetrachlormethylphtalid $C_6H_4\langle{}^{CO.O}_{CCl.CCl_3}$.

b. **Säure** $C_{10}H_5ClO_4$. *B.* Siehe Phtalylchloressigsäure (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 378). Entsteht in größerer Menge bei raschem Arbeiten in der Wärme. — Feine Nadeln (aus heißem Benzol). Schmelzp.: 215—216°. Geht durch Vitriolöl, in der Kälte, in Phtalylchloressigsäure über. Verhält sich gegen Salpetersäure, Chlor und Anilin wie Phtalylchloressigsäure.

Phtalylbromessigsäure $C_{10}H_5BrO_4 = C_6H_4.C_2O_2:CBr.CO_2H$. *D.* Man erhitzt zwei Thle. Phtalylessigsäure mit 1¾ Thln. trockenem Brom und 10 Thln. $CHCl_3$, im Rohr, auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2200). — Lange, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 232—235°. Zersetzt sich beim Behandeln mit Alkalien oder beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, unter Abgabe von HBr.

Cyanphtalylessigsäureäthylester $C_{13}H_9NO_4 = C_8H_4O_2:C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Phtalylchlorid (gelöst in Benzol) in ein kochendes Gemisch aus (1 Mol.) trockenem Natriumcyanessigester (1 Thl.) und (20 Thln.) Benzol (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 480). Man kocht noch 8—10 Min. lang, filtrirt dann heiß, verjagt vom Filtrate das meiste Benzol und verdunstet schließlich im Vakuum. Der Rückstand wird mit wenig Aether gewaschen und in kochendem $CHCl_3$ (oder Benzol) gelöst. Beim Erkalten scheidet sich zunächst das α-Derivat aus.

a. **α-Derivat.** Schmelzp.: 190—192°. In $CHCl_3$ und Benzol weniger löslich als das β-Derivat.

b. **β-Derivat.** Schmelzp.: 140—141°.

Gegen Reagenzien verhalten sich beide Ester gleichartig. Sie zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in Cyanessigester und Phtalsäure. Ammoniak spaltet in Cyanessigester und Phtalimid, resp. Phtalamid. Sodalösung wirkt langsam ein und erzeugt Benzoylcyanessig-o-Carbonsäureester $C_{11}H_6NO_5.C_2H_5$; mit Natriummethylat entsteht das entsprechende Methylderivat $CH_3O.C_{11}H_5.NO_5.C_2H_5$.

2. ***Indandion(5,7)-Methylsäure(6), α-Diketohydrindencarbonsäure***

(Ring 1–4 mit CO (5), 6 CH.CO₂H, CO (7)) $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht bei ½stündigem Stehen eines, mit der Lösung von 0,8 g Natrium in 20 ccm Holzgeist allmählich versetzten, Gemisches aus 2 g Phtalylessigsäure und 50 ccm Holzgeist (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 953). — Unbeständig. Zerfällt sehr leicht in αγ-Diketohydrinden und CO_2. — $Na_2.C_{10}H_4O_4 + H_2O$. Eigelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Holzgeist, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit CH_3J (und Holzgeist) entsteht β-Dimethyl-αγ-Diketohydrinden.

Aethylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_{10}H_5O_4.C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz des Aethylesters entsteht, wenn 1 Mol. Phtalsäureester mit 2 Mol. Natriumäthylat versetzt und dann längere Zeit mit Essigester erwärmt wird (W. WISLICENUS, *A.* 246, 349). I. $C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na = C_2H_5O.CO.C_6H_4.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5.OH$. —

II. $C_2H_5O.CO.C_6H_4.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 = C_{12}H_9NaO_4 + C_2H_5.OH$. Man zerlegt das ausgeschiedene Natriumsalz durch H_2SO_4. — Feine, gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 75—78°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Sehr leicht löslich in Natron und in Soda. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Wird, durch Erwärmen mit Alkalien, leicht zerlegt in Alkohol, CO_2 und Diketohydrinden $C_9H_6O_2$ (s. Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$). — $Na.C_{12}H_9O_4 + H_2O$. Krystallisirt, aus Wasser, mit $1H_2O$ in feinen Nädelchen; scheidet sich aus Alkohol wasserfrei ab. Sehr beständig. — $Cu(C_{12}H_9O_4)_2$. Hellgrüner Niederschlag, der aus absol. Alkohol in grünen Krystallen anschiefst.

2. Säuren $C_{11}H_8O_4$.

1. ***Phtalylpropionsäure*** $C_6H_4.C_2O_2.CH.CH_2.CO_2H = C_6H_4\langle{C \atop CO}\rangle$ $CH.CH_2.CO_2H$ $>O$ (?).
D. Man kocht ¾ Stunden lang 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Propionsäureanhydrid und 0,2 Thln. Natriumpropionat und krystallisirt das Produkt erst aus 10procentiger Essigsäure und dann aus Alkohol um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1013). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245—248°. Geht, durch Lösen in kalter Natronlauge, in Benzoylpropioncarbonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ über; zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Alkali, in CO_2 und Propiophenoncarbonsäure $C_2H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° tritt Reduktion zu o-Propylbenzoësäure $C_3H_7.C_6H_4.CO_2H$ ein; mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ der Säure $C_{11}H_{12}O_5$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht ein Körper $C_{20}H_{14}O_3$ (s. u.). — $Ag.C_{11}H_7O_4$. Feinpulveriger Niederschlag.

Amid $C_{11}H_9NO_3 = C_{11}H_7O_3.NH_2$. *B.* Beim Fällen der Lösung von Phtalylpropionsäure in überschüssigem Ammoniak mit HCl (G., M.). — Blättchen. Schmelzp.: 193—195°.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalylpropionsäure mit Vitriolöl auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1680). $2C_{11}H_8O_4 = C_{20}H_{14}O_3 + 2CO_2 + H_2O$. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—237°. Unlöslich in Säuren und wässerigem Alkohol.

2. ***3,4-Naphtendiolmethylsäure(2), 3,4-Dioxynaphtoësäure(2), 3,4-Naphtohydrochinoncarbonsäure(2)*** $(OH)_2C_{10}H_5.CO_2H$.

Methylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_{11}H_7O_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Amino-β-Oxynaphtoësäuremethylester mit verd. H_2SO_4 (GRADENWITZ, *B.* 27, 2624). — Gelbliche Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 99°.

3. ***3,5-Naphtendiolmethylsäure(2), 3,5-Dioxynaphtoësäure(2)*** $(OH)_2.C_{10}H_5.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. bei 150° getrocknetem 3-oxy-2-naphtoë-5-sulfonsaurem Natrium mit 5 Thln. KOH und etwas Wasser (HOSAEUS, *B.* 26, 672; SCHMID, *B.* 26, 1117). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 265°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_4 = C_{11}H_7O_4.C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 148—150° (HOSAEUS).

Diacetat $C_{15}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_5.CO_2H$. Schmelzp.: 188° (HOSAEUS). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

7-Sulfo-3,5-Dioxynaphtoësäure(2) $C_{11}H_8SO_7 = SO_3H.C_6H_2(OH)\langle{CH:C.CO_2H \atop CH:C.OH}$. *B.* Beim Schmelzen von 5,7-Disulfo-3-Oxy-2-Naphtoësäure mit 2—3 Thln. KOH (SCHMID, *B.* 26, 1119). — Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_7SO_7)_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser.

4. ***3,7-Naphtendiolmethylsäure(2), 3,7-Dioxynaphtoësäure(2)*** $OH.C_6H_3\langle{CH:C.CO_2H \atop CH:C.OH}$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Sulfo-3-Oxy-2-Naphtoësäure mit 2 Thln. KOH auf 280—300° (SCHMID, *B.* 26, 1117). — Nädelchen (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt bei 225—228° unter Zersetzung. Schwer löslich in heifsem Wasser.

5. ***6-Methylindandion(5,7)-Methylsäure(6), Methyldiketohydrindencarbonsäure*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{12}O_4 = C_{11}H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Diketohydrindencarbonsäureesters $C_{10}H_4NaO_4.C_2H_5$ mit CH_3J und

Alkohol bei 120° (WISLICENUS, *A.* 246, 355). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. Säuren $C_{12}H_{10}O_4$.

1. ***Phenpentyldiënsäure-Methylsäure(1⁴), Cinnamylidenmalonsäure, Phenylbutindicarbonsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei 9stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Zimmtaldehyd mit 1 Thl. Malonsäure und 1 Thl. Eisessig (STUART, *Soc.* 49, 365), bei Lichtabschluss (LIEBERMANN, *B.* 28, 1439). Die abgesogene Masse wird mit etwas $CHCl_3$ gewaschen und aus absol. Alkohol umkrystallisirt. — Tief citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 208° unter Entwickelung von CO_2. Zerfällt bei 210° in CO_2 und zwei Cinnamenylakrylsäuren $C_{11}H_{10}O_2$.

Wandelt sich, an der Sonne, allmählich in eine isomere Säure um, die farblos ist, gegen 180°, unter Zersetzung, schmilzt und in Alkohol viel löslicher, als die gelbe Säure, ist. Sie krystallisirt (aus verd. Alkohol) in Prismen.

Nitrophenylbutincarbonsäure $C_{12}H_9NO_6 = C_6H_4(NO_2).C_4H_3(CO_2H)_2$. a. o-Nitroderivat. *B.* Bei 6stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. o-Nitrozimmtaldehyd mit 1 Thl. Malonsäure und 1 Thl. Eisessig (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 374). Erhitzt man das Gemisch $^1/_2$ Stunde lang auf 120—125°, so entsteht daneben eine Säure $C_{12}H_{11}NO_7$. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212—213°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, wenig in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — Cu.A. Gelbgrün. — Ag_2.Ā. Gelbliche Blättchen.

Säure $C_{12}H_{11}NO_7 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH(OH).CH(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben o-Nitrophenylbutindicarbonsäure, bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 120—125° von 15° o-Nitrozimmtaldehyd mit 10 g Malonsäure und etwas Eisessig (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 258, 375). Man trennt beide Säuren durch absoluten Alkohol, in welchem sich die Säure $C_{12}H_{11}NO_7$ schwer löst. — Nadeln (aus Alkohol von 80 %). Schmelzp.: 269°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, sehr schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, leicht in wässerigem Alkohol und in heifsem Wasser. Verliert bei 110° kein Wasser, wandelt sich aber, bei längerem Kochen mit Wasser, in o-Nitrophenylbutindicarbonsäure um.

b. p-Nitroderivat. *B.* Bei 6stündigem Digeriren auf dem Wasserbade von 1 Thl. p-Nitrozimmtaldehyd mit 1 Thl. Malonsäure und 1 Thl. Eisessig (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 361). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, wenig in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit überschüssigem Brom, die Säure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CBr:CH.CO_2H$. Beim Erhitzen mit HBr, im Rohr, entsteht die Säure $C_6H_4(NO_2).C_4H_6Br_2.CO_2H$. — $(NH_4)_2$.Ā. Amorph. — Cu.Ā. Gelbgrüne Krystalle. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{16}H_{17}NO_6 = C_{12}H_7NO_6(C_2H_5)_2$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 104—105° (E., G.).

2. ***Phen-1,2-Dipropenylsäure, o-Phenylendiakrylsäure*** $C_6H_4(CH:CH.CO_2H)_2$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen von o-Xylylendichlordimalonsäureester mit (10 Mol.) alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 53, 15). $C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 8KOH = C_{12}H_8O_4.K_2 + 2KCl + 2K_2CO_3 + 4C_2H_5.OH + 2H_2O$. Man verdunstet den Alkohol und zerlegt den Rückstand durch verdünnte H_2SO_4. — Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, etwas leichter in Wasser und Aceton. Nimmt leicht 4 Atome Brom auf. Wird von Natriumamalgam in o-Phenylendipropionsäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag.

3. ***Phen-1,4-Dipropenylsäure, p-Phenylendiakrylsäure*** $C_6H_4(CH:CH.CO_2H)_2$. *B.* Der Monoäthylester entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. p-Aldehydzimmtsäureester $CHO.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_2H_5$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160° (W. LÖW, *A.* 231, 377). Man zieht das Produkt mit warmer Sodalösung aus, fällt die Lösung mit H_2SO_4 aus und kocht den gefällten Monoäthylester mit Natronlauge. Man fällt die freie Säure durch H_2SO_4 aus und reinigt sie durch Auskochen mit Eisessig. Entsteht auch beim Kochen von p-Xylylendibromdimalonsäureester mit alkoholischem Kali (KIPPING, *Soc.* 53, 41). — Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nimmt in der Wärme 4 Atome Brom auf. — Ag_2.Ā.

Monoäthylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_{12}H_9O_4.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 200° (LÖW, *A.* 231, 377).

4. ***Dihydronaphtalsäure*** $C_{10}H_8(CO_2H)_2$. *B.* Aus Naphtalsäure $C_{12}H_8O_4$ mit Natriumamalgam, bei Siedhitze (ANSELM, *B.* 22, 859). Man behandelt die freie Dihydronaphtalsäure mit Aether und löst den Rückstand in siedendem Eisessig. Das beim Erkalten

herauskrystallirende Gemenge von Dihydronaphtalsäure und Naphtalsäureanhydrid trennt man durch verd. Sodalösung. — Krystallinisch. Schmilzt, unter Schäumen, bei 199°, wird dann wieder fest und schmilzt nicht wieder bei 275°. Leicht löslich in warmem Alkohol, kaum in Wasser, Aether und Benzol. Reduzirt alkalische Chamäleonlösung, schon in der Kälte.

4. Säuren $C_{13}H_{12}O_4$.

1. ***Phen-1¹-Hexenyldion(1³,1⁵)-Methylsäure(1⁴), Cinnamylacetessigsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{15}H_{16}O_4 = C_{13}H_{11}O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Natriumacetessigester mit Cinnamylchlorid (E. Fischer, Kuzel, *B.* 16, 166). — Gelbliche Krystallkörner (aus Ligroïn). Schmelzp.: 40°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Nitrocinnamylacetessigsäureäthylester $C_{15}H_{15}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.) Natriumacetessigester, der in der achtfachen Menge Aether suspendirt ist, mit der konc. ätherischen Lösung von (1 Mol.) o-Nitrozimmtsäurechlorid (E. Fischer, Kuzel, *B.* 16, 35). Man digerirt das Gemisch einige Stunden, destillirt dann den Aether ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Gelbe, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und mit rothgelber Farbe in Alkalien. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Zersetzt sich, beim Kochen mit Natronlauge, unter Abspaltung von o-Nitrozimmtsäure und mit Schwefelsäure (von 30 %) in CO_2, Alkohol, o-Nitrozimmtsäure, o-Nitrocinnamylaceton und Methyl-o-Nitrocinnamylketon. Liefert, beim Kochen mit Zinnchlorürlösung, Methylchinolin. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Esters mit Zink und Essigsäure entsteht ein in Alkalien unlösliches Harz, das beim Schmelzen mit Natron Hydrocarbostyril und, beim Kochen mit HCl Methylchinolin liefert (Fischer, Kuzel, *B.* 16, 166). — Das **Natriumsalz** krystallisirt in feinen, orangegelben Nadeln.

2. ***Phenyldihydroresorcylsäure*** $C_6H_5.CH\langle{}^{CH(CO_2H).CO}_{CH_2.CO.CH_2}\rangle$. *B.* Siehe den Aethylester (Michael, Freer, *J. pr.* [2] 43, 391) und das Nitril. — Schmilzt bei 95°, dabei in CO_2 und das Diketon $C_{12}H_{12}O_2$ zerfallend.

Aethylester $C_{15}H_{16}O_4 = C_{13}H_{11}O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Zimmtsäureäthylester mit Natriumacetessigsäureäthylester (Michael, *Am.* 9, 117). $C_9H_7O_2.C_2H_5 + C_4H_4NaO_3.C_2H_5 = C_{15}H_{16}O_4 + C_2H_5.ONa$. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Natriummalonsäureester mit (1 Mol.) Benzylidenaceton (Vorländer, *B.* 27, 2053; Michael, *B.* 27, 2126). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (Michael); 140° (Knoevenagel, *B.* 27, 2343). Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn und wasserfreiem Aether. Beim Kochen mit Kalilauge erfolgt Spaltung in CO_2, Alkohol und das Diketon $C_{12}H_{12}O_2$. Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 40 %) entsteht 5-Phenylcyclohexandion(1,3) und dann Phenylacetylbuttersäure. — $Na.C_{15}H_{15}O_4$. — $Ag.C_{15}H_{15}O_4$. Kleine Prismen. Unlöslich in Wasser.

Nitril $C_{13}H_{11}NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Cyanessigester auf Benzylidenaceton (Vorländer, *B.* 27, 2058). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung. — $Na.C_{13}H_{10}NO_2$.

5. Guajakharzsäuren $C_{20}H_{26}O_4$.

V. Im Guajakharz. — *D.* Man kocht ½ Stunde lang 1 Thl. Harz mit ½ Thl. zu Milch gelöschtem Kalk, filtrirt und zieht den Niederschlag mit kochendem Alkohol aus. Von der alkoholischen Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in warmer Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) gelöst. Das auskrystallisirte Natriumsalz presst man ab, krystallisirt es aus natronhaltigem Wasser um und zerlegt es durch HCl. Die freie Säure krystallisirt man aus koncentrirter Essigsäure um (Hlasiwetz, *A.* 119, 267; vgl. *A.* 112, 183). — Nadeln (aus Essigsäure); wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser, oder aus der alkalischen Lösung durch HCl, als weiches Harz gefällt. Schmilzt bei 75—80° (H.) und verliert dabei 1 Mol. H_2O (Hadelich, *J.* 1862, 466). Löslich in weniger als 2 Thln. Alkohol oder Aether; löslich in verdünnter Kalilauge, aber unlöslich in NH_3. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend; sie giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, aber auf Zusatz von Chlorwasser weder eine blaue, noch eine grüne Färbung. Die mit Wasser zu einer Milch verdünnte alkoholische Lösung wird, auf Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure,

nicht gebläut. Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechinmethyläther und Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$. Acetylchlorid erzeugt ein Acetylderivat. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ gebildet.

Salze: Hlasiwetz, *A.* 119, 271. — $Na_2.C_{20}H_{24}O_4 + 2H_2O$. Blättchen, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung erhalten. — Aus der Lösung des Salzes in kochendem wässerigen Alkohol krystallisirt das Salz $Na.C_{20}H_{25}O_4 + H_2O$ in Blättchen. — $K_2.C_{20}H_{24}O_4 + 2H_2O$. Feine Schuppen; geht, beim Kochen mit verdünntem Alkohol, in das saure Salz $K.C_{20}H_{25}O_4 + H_2O$ über. — $Ba.C_{20}H_{24}O_4$ (bei 160°). Amorpher, pulveriger Niederschlag. — $Pb_2.C_{20}H_{22}O_4$ (Haedelich). Amorpher Niederschlag.

Tetrabromguajakharzsäure $C_{20}H_{22}Br_4O_4$. *D.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Guajakharzsäure in CS_2 (Hlasiwetz, *A.* 119, 275). — Kurze Nädelchen (aus Alkohol).

Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$. *D.* Man destillirt sehr langsam Guajakharzsäure (Hlasiwetz, *A.* 119, 277; vgl. Pelletier, Deville, *A.* 52, 404; Ebermayer, *J.* 1854, 612). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Lös-sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung grün und zuletzt dunkelblau; dieselbe Blaufärbung tritt auch in der Kälte ein, wenn man zur schwefelt sauren Lösung etwas Braunstein zusetzt (Hlasiwetz, *A.* 119, 279). Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Basen.

Salze: Hlasiwetz, *A.* 119, 278. — $Na.C_{19}H_{21}O_3 + H_2O$. Blättchen. — $K.C_{19}H_{21}O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Pyroguajacin in kochender Kalilauge. Krystallisirt aus Alkohol in Prismen. Färbt sich bei 100° grünlich und dann schmutzigblaugrau.

6. Säure $C_{24}H_{33}ClO_4$ siehe Dehydrocholsäure $C_{24}H_{34}O_5$.

7. Echicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$ s. Bestandtheile der Ditarinde (indifferente Stoffe).

8. Elemisäure $C_{35}H_{56}O_4$.

Bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Amyrins (s. d.) zurück (Buri, *J.* 1878, 983). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Linksdrehend. — $K.C_{35}H_{55}O_4 + 18H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

H. Säuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Naphtochinoncarbonsäure $C_{11}H_6O_4 = O_2.C_{10}H_5.CO_2H$.

Methylester $C_{12}H_8O_4 = C_{11}H_5O_4.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von α-Amino-β-Oxynaphtoësäuremethylester mit $K_2Cr_2O_7$, gelöst in H_2SO_4 (Gradenwitz, *B.* 27, 2623). — Orangerothe, glänzende Flitter. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Dichlornaphtochinon-α-Carbonsäure $C_{11}H_4Cl_2O_4 = C_{10}H_3Cl_2O_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, heifse, eisessigsaure Lösung von 5-Aminonaphtoësäure(1) (Ekstrand, *J. pr.* [2] 38, 247). — Breite, violette Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Aufblähen, bei 255—259°. Liefert, mit alkoholischem Kali, Monochloroxynaphtochinoncarbonsäure $C_{11}H_5ClO_5$. Mit Ammoniak entsteht das Diammoniumsalz der Monochloroxynaphtochinoncarbonsäure.

2. Säuren $C_{12}H_8O_4$.

1. ***Naphtendimethylsäure(1,2), 1,2-Naphtalindicarbonsäure*** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril entsteht beim Erhitzen von 1,2-chlornaphtalinsulfonsaurem Natrium mit entwässertem Blutlaugensalz im CO_2-Strom (Cleve, *B.* 25, 2475). — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 175°, dabei in das Anhydrid übergehend. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Na.C_{12}H_7O_4 + C_{12}H_8O_4 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + C_{12}H_8O_4 + 4H_2O$. Krystallpulver. — $Ca.C_{12}H_6O_4 + H_2O$. Tafeln. — $Ba.C_{12}H_6O_4$. Tafeln. — $Ba(C_{12}H_7O_4)_2 + 8H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $Cu.C_{12}H_6O_4$. Smaragdgrünes Krystallpulver.

Anhydrid $C_{12}H_6O_3 = C_{10}H_6.C_2O_2.O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 165° (Cleve). Leicht löslich in Benzol.

Amid $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_{10}H_6(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Lösen des Nitrils in alkoholischem Natron (CLEVE). — Rhombische Tafeln. Schmilzt bei 265°, dabei in das Imid übergehend. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Natron.

Imid $C_{12}H_7NO_2 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen des Amids (CLEVE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 224°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Nitril $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. *B.* Siehe die Säure (CLEVE). — Asbestähnliche, lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp: 190°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Fuselöl, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Imidodioxim $C_{12}H_9N_3O_2 = C_{10}H_6\langle{}^{C(:N.OH)}_{C(:N.OH)}\rangle NH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. des Nitrils, gelöst in Alkohol, mit 2 Mol. $NH_2O.HCl$ und (1 Mol.) Na_2CO_3, gelöst in Wasser (CLEVE). — Schmelzp.: 260°. Fast unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Diacetylderivat $C_{16}H_{13}N_3O_4 = C_{10}H_6\langle{}^{C(:N.O.C_2H_3O)}_{C(:N.O.C_2H_3O)}\rangle NH$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (CLEVE).

2. ***Naphtendimethylsäure(1,8), Naphtalsäure*** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Acenaphten $C_{12}H_{10}$ mit Chromsäuregemisch (BEHR, DORP, *A.* 172, 266) oder von Pyrenketon $C_{12}H_8.CO$ mit $KMnO_4$ (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 180). Aus 1,8-Aminonaphtoësäure durch Austausch von NH_2 gegen CO_2H (BAMBERGER, PHILIP, *B.* 20, 243). — *D.* Man versetzt eine auf höchstens 85° gehaltene Lösung von (25 g) Acenaphten in 300 ccm Eisessig allmählich mit (175 g) grob gepulvertem $Na_2Cr_2O_7$ und erhitzt dann 2 Stunden lang bis zum beginnenden Sieden. Man gieſst in warmes Wasser und löst das gefällte Anhydrid in (400 ccm) Natronlauge (von 5 %) (GRAEBE, GFELLER, *B.* 25, 653). — Nach JAUBERT (*G.* 25 [1] 246) erhitzt man 25 g Acenaphten mit 150 g $K_2Cr_2O_7$ und 300 ccm Essigsäure (spec. Gew. = 1,058) erst 5 Stunden lang auf 75° und dann 12 bis 15 Stunden lang auf 130°. — Lange, seideglänzende, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in schwach erwärmtem Alkohol. Mol.-Verbrennungswärme = 1245,2 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 227). Geht bei 140 bis 150°, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid $C_{12}H_6O_3$ über; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen mit Alkohol. Wird von Natriumamalgam in Dihydronaphtalsäure $C_{12}H_{10}O_4$ umgewandelt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Naphtalin. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung zu Phenylglyoxyldicarbonsäure $C_{10}H_6O_7$ und Phenylglyoxylcarbonsäure $C_9H_6O_5$ oxydirt. — $(NH_4)_2.C_{12}H_6O_4 + C_2H_6O$. Fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Naphtalsäure mit alkoholischem Ammoniak in Blättchen nieder. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, erst Naphtalsäureanhydrid und einen stickstoffhaltigen, bei 245° schmelzenden, krystallisirten Körper aus und liefert endlich Naphtalimid. — $Na_2.\bar{A}$ (im Vakuum getrocknet). Pulver. — $K_2.\bar{A} + C_2H_6O$. Wird durch Fällen einer kalischen Lösung der Säure mit Alkohol in Blättchen erhalten. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Fällt, beim Vermischen koncentrirter Lösungen des Kaliumsalzes und $BaCl_2$, in Blättchen nieder. — $Al_2(C_{12}H_6O_4)_3 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, wird beim Kochen krystallinisch.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{12}H_6O_4(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Prismen. Schmelzp.: 102—103° (BEHR, DORP).

Anhydrid $C_{12}H_6O_3$. *B.* Durch Erhitzen der Säure auf 180° (B., D.). Man reinigt das Anhydrid durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (JAUBERT, *G.* 25 [1] 247). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 266° (B., D.), 274° (J.). Mol.-Verbrennungswärme = 1257,6 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 228). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt blau. Sehr beständig; verändert sich nicht beim Kochen mit Brom oder mit rauchender Salpetersäure. Wird von Alkalien sofort in Naphtalsäure übergeführt. Liefert, beim Erhitzen mit Phenol (und $AlCl_3$), Phenolnaphtaleïn $C_{24}H_{16}O_4$.

Naphtalimid $C_{12}H_7NO_2 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *D.* Durch Kochen des Anhydrids mit koncentrirtem Ammoniak (BEHR, DORP). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 300° (JAUBERT). Sublimirt und destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heiſsem Alkohol und noch schwerer in Benzol. Löst sich leicht und unzersetzt in warmer, verdünnter Kalilauge. — $Na.C_{12}H_6NO_2$. Nadeln (JAUBERT). — $K.\bar{A}$. Nädelchen. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $Ag_2.C_{24}H_{15}N_3O_4$. *D.* Durch Fällen einer Lösung von Naphtalimid in alkoholischem Ammoniak mit alkoholischer Silberlösung. $2C_{12}H_7NO_2 + Ag_2O + NH_3 = C_{24}H_{15}Ag_2N_3O_4 + H_2O$. — Krystallinischer Niederschlag; leicht zersetzlich.

Methylnaphtalimid $C_{13}H_9NO_2 = C_{12}H_6O_2\,N.CH_3$. *B.* Aus Naphtalimidkalium und CH_3J bei 150° oder aus Naphtalsäureanhydrid und Methylaminlösung (von 10 %) bei 100° (JAUBERT, *G.* 25 [1] 249). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°.

Aethylnaphtalimid $C_{14}H_{11}NO_2 = C_{12}H_6O_2.N.C_2H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 148° (JAUBERT).

Phenylnaphtalimid $C_{18}H_{11}NO_2 = C_{12}H_6O_2.N.C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202° (JAUBERT). Sublimirbar.

Das **o-Tolylnaphtalimid** schmilzt bei 214°, — das **Benzylnaphtalimid** bei 196,6° (JAUBERT).

Naphtaloxim, Naphtalhydroxamsäure $C_{12}H_7NO_3 = C_{10}H_6\langle{CO \atop CO}\rangle N.OH$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 8 g Naphtalsäureanhydrid mit 3,6 g $NH_3O.HCl$, 4 g Na_2CO_3 und 200 ccm Wasser (JAUBERT, *G.* 25 [1] 251). — Flocken (aus Alkohol). Schmelzp.: 284°. Unlöslich in Wasser. — $Na.C_{12}H_6NO_3$. Kleine, zinnoberrothe Krystalle. — K.$\bar{A}$. Zinnoberrothe Blättchen. — Ag.$\bar{A}$. Rothbraunes Krystallpulver.

Methyläther $C_{13}H_9NO_3 = C_{12}H_6O_2.N.OCH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz und CH_3J bei 150° (JAUBERT, *G.* 25 [1] 253). — Nädelchen. Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn u. s. w.

Aethyläther $C_{14}H_{11}NO_3 = C_{12}H_6O_2.N.OC_2H_5$. Nädelchen. Schmelzpunkt: 160° (JAUBERT).

Bromnaphtalsäure $C_{12}H_7BrO_4 = C_{10}H_5Br(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Bromacenaphten $C_{12}H_9Br$ mit Chromsäuregemisch (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1095). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 210°. Geht leicht in das Anhydrid über.

Imid $C_{10}H_5Br(CO)_2.NH$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Ammoniak. — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 265° (BLUMENTHAL).

Nitronaphtalsäure $C_{12}H_7NO_6 = C_{12}H_7(NO_2)O_4$. *B.* Entsteht, neben Nitro-γ-Naphtochinon, bei dreistündigem Kochen von 30 g Acenaphten mit 600 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (QUINCKE, *B.* 21, 1460). Man behandelt das Produkt mit Natronlauge und fällt die alkalische Lösung mit HCl. — Feine, gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 140 bis 150°. — $(NH_4)_2.C_{12}H_5NO_6 + H_2O$. Gelbe Nadeln. — Ca.$\bar{A}$ + H_2O. Gelbe Blättchen.

Anhydrid $C_{12}H_5NO_5$. *B.* Beim Stehen der Säure, im Vakuum, über H_2SO_4; beim Erhitzen derselben für sich oder mit Eisessig (QUINCKE). — Schmelzp.: 220°. Sublimirbar.

3. ***α-Naphtendimethylsäure, α-Naphtalindicarbonsäure*** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril dieser Säure wird erhalten durch Destillation von 1 Thl. α-naphtalindisulfonsaurem Alkali mit $1^1/_2$ Thln. KCN. Das gebildete Nitril zerlegt man durch Kochen mit Kali und Fuselöl (EBERT, MERZ, *B.* 9, 606). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, amorph gefällt; krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmilzt hoch über 300°, unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, etwas mehr in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit $Ca(OH)_2$, in CO_2 und Naphtalin. Die Salze sind meist wenig löslich. — $Ca.C_{12}H_6O_4 + 4H_2O$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser, fällt durch Weingeist gelatinös heraus. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorphes, unlösliches Pulver.

Nitril $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 267—268° (EBERT, MERZ, *B.* 9, 604). Ziemlich löslich in siedendem Alkohol. Sublimirt leicht.

Das Nitril derselben (?) Säure entsteht bei der Destillation von $1,4\text{-}C_{10}H_6Fl.SO_3.K$ mit gelbem Blutlaugensalz (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). — Das Nitril schmilzt bei 263°.

4. ***β-Naphtalindicarbonsäure*** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von β-naphtalindisulfonsaurem Alkali mit KCN (EBERT, MERZ, *B.* 9, 606). — Gleicht sehr der α-Naphtalindicarbonsäure. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in siedendem Benzol oder Eisessig. Die Salze sind weniger löslich als die entsprechenden Salze der α-Säure. — $K_2.C_{10}H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.$\bar{A}$ + $3^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, nahezu unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorphes, unlösliches Pulver.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 296—297° (EBERT, MERZ, *B.* 9, 605). Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol.

5. ***γ-Naphtalindicarbonsäure*** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril entsteht durch Destillation von bromnaphtalinsulfonsaurem Alkali (gebildet durch Lösen von $\alpha\text{-}C_{10}H_7Br$ in H_2SO_4) mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 309). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt nicht bei 240°. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ba.C_{10}H_6O_4 + 2H_2O$. Kleine Krystallkörner; sehr leicht löslich in Wasser.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 204° (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). Schwer löslich in Alkohol und Aether.

6. *δ-Naphtalindicarbonsäure* $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation eines Alkalisalzes der einfach gebromten α-Naphtalinsulfonsäure mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Das **Nitril** $C_{10}H_6(CN)_2$ bildet kleine Nadeln, schmilzt bei 236°; löst sich leicht in Alkohol.

7. *ε-Naphtalindicarbonsäure* $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von brom β-naphtalinsulfonsaurem Alkali (aus β-$C_{10}H_7.SO_3H$ und Brom) mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Das **Nitril** bildet kleine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

8. *Naphtalindicarbonsäure* $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6—7tägigem Erhitzen von Dioxynaphtalindicarbonsäure $C_{12}H_8O_6$ mit konc. HJ und amorphem Phosphor (CLAUS, MEIXNER, *J. pr.* [2] 37, 8). — Wird aus den Salzen, durch HCl, als flockiger Niederschlag erhalten. Schmelzp.: 250—253°. Unlöslich in Aether und kochendem Wasser. Löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Naphtalin. — $Pb.C_{12}H_6O_4$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

3. Biphenyldiol(3,8)-Methylsäure(1), Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4$ =

CO_2H

OH(8)[ring 9, 10, 7, 6]—[ring 1, 2, 5, 4](3)OH. *B.* Beim Schmelzen von Diphenylenketondisulfonsäure $CO(C_6H_3.SO_3H)_2$ mit Aetzkali (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 346). — Krystalle. Schmelzp.: 270°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$. Giebt mit Chlorkalk eine grüne Färbung und mit Eisenchlorid einen chokoladefarbigen Niederschlag.

4. Phenylphenylol(4)-Methanolmethylsäure(2[1]), p-Phenol-α-Mandelsäure

$C_{14}H_{12}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.OH$.

Anhydrid, Oxyphenylphtalid $C_{14}H_{10}O_3$ = $\overset{\text{CO—O}}{\dot{C}_6H_4.\dot{C}H}.C_6H_4.OH$. *B.* Man trägt allmählich ein Gemisch von 5 g Phtalaldehydsäure und 4 g Phenol in 20 g auf —10° abgekühlte Schwefelsäure (von 73 %) ein und lässt 12 Stunden bei 0° stehen (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2632). — Nädelchen (aus verd. Alkohol) Schmelzp.: 148—151°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Wasser. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen.

Methyläthersäureanhydrid $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4\langle{}^{CH-C_6H_4.OCH_3}_{CO>O}$. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Anisolphtaloylsäure $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zink und Salzsäure (NOURRISSON, *Bl.* 46, 206). Man fällt das gebildete Anhydrid schliefslich mit Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich darin beim Erwärmen.

Acetat des Anhydrids $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_3.C_2H_3O$. Schmelzpunkt: 125—126,5° (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2637).

Dibromoxyphenylphtalid $C_{14}H_8Br_2O_3$ = $\overset{\text{CO—O}}{\dot{C}_6H_4.\dot{C}H}.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Beim Bromiren von Oxyphenylphtalid, gelöst in wenig warmem Eisessig (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2636). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 223—224°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Nitrooxyphenylphtalid $C_{14}H_9NO_5$ = $\overset{\text{CO—O}}{\dot{C}_6H_4.\dot{C}H}.C_6H_3(NO_2).OH$. *B.* allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (2 Mol.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,45) in Oxyphenylphtalid, gelöst in Eisessig (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2636). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

5. Säuren $C_{15}H_{14}O_4$.

1. *Diphenylmethoäthylsäure, Diphenopropionsäure* $(OH.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Phenol in ein (im Kältegemisch befindliches) Gemisch von Brenztraubensäure und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 16,

2071). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$. Man giefst die Lösung auf Eis. — Amorphe, körnige Masse. Verkohlt oberhalb 268°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Aceton und Essigäther. Löst sich leicht in Alkalien und wird daraus, durch Säuren, als leimartige Gallerte gefällt, die allmählich pulverig wird. Spaltet, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 220°, CO_2 ab. — $Ca(C_{15}H_{13}O_4)_2$ (bei 130°). Amorpher Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Wie das Calciumsalz.

Diacetat $C_{19}H_{18}O_6 = (C_2H_3O_2.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *D.* Aus der Säure und Essigsäureanhydrid bei 100° (BÖTTINGER). — Amorph. Leicht löslich in Aceton, schwer in $CHCl_3$. Wird, aus der Lösung in Essigäther, durch Benzol gefällt. — $Ba(C_{19}H_{17}O_6)_2$ (bei 120°). Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des Acetates mit $BaCl_2$. Unlöslich in Wasser.

Dibromdiphenopropionsäure $C_{15}H_{12}Br_2O_4$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus Diphenopropionsäure und $CHCl_3$ (BÖTTINGER). — Hellgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Diacetat $C_{19}H_{16}Br_2O_6$. *B.* Durch Bromiren des Diacetates der Phenopropionsäure (*B.*). — Amorph.

2. ***Methophenylolmethanolphenylmethylsäure*** $CH_3.C_6H_3(OH).CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **m-Kresylphtalid** $C_{15}H_{12}O_3 = \overset{CO\quad O}{C_6H_4.CH}.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Aus Phtalaldehyd, m-Kresol und H_2SO_4, analog dem Oxyphenylphtalid (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2637). — Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3. ***Säure*** $C_{15}H_{14}O_4$. **Anhydrid** (**Phenyloxyhydrocumarin, Phenylhydroumbelliferon**) $C_{15}H_{12}O_3$. *B.* Beim Stehen einer vorsichtig mit Vitriolöl + Eisessig versetzten Lösung von Allozimmtsäure (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 24, 2585) oder Zimmtsäure (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 958) und Resorcin in Eisessig. Man lässt eine alkoholische Lösung von α-Phenylumbelliferon 2 Tage lang bei 50—60° mit Natriumamalgam stehen (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 2130). — Intensiv gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 137°. Brom erzeugt Bromphenylhydrocumarin. Löslich in Alkohol.

4. ***Säure*** $C_{15}H_{14}O_4$. **Phenyloxyhydrocumarin** $C_{15}H_{12}O_3$. *B.* Aus Allozimmtsäure mit Brenzkatechin, Eisessig und Vitriolöl (LIEBERMANN, *B.* 25, 958). — Schmelzp.: 135°.

5. ***Säure*** $C_{15}H_{14}O_4$. **Phenyloxyhydrocumarin** $C_{15}H_{12}O_3$. *B.* Bei 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (5 g) Zimmtsäure, (5 g) Hydrochinon, (2 ccm) Eisessig und (7 ccm) Vitriolöl (LIEBEMANN, HARTMANN, *B.* 25, 958). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 133°.

6. ***Diphenyläthandiol(1,1)-Methylsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH)_2.CH_2.C_6H_5$. Das Salz $Na_2.C_{15}H_9NO_5$ (S. 1708) kann als das Anhydrosalz einer Säure $C_{15}H_{14}O_4$ betrachtet werden: $Na_2.C_{15}H_9NO_5 = C_6H_4\langle^{C(ONa).C(NO_2)Na.C_6H_5}_{CO>O}$.

6. Säuren $C_{16}H_{16}O_4$.

1. ***Diphenylpropandiol(1,3)-Methylsäure(2), Dioxydibenzylessigsäure*** $[C_6H_5.CH(OH)]_2.CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben β-Phenylmilchsäure, beim Behandeln von Dibenzoylessigsäure mit Natriumamalgam (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1001). Man krystallisirt die gebildeten freien Säuren aus Benzol um; dann bleibt die β-Phenylmilchsäure in Lösung. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 188—190°. Schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in heifsem Wasser.

2. ***Säure*** $OH.C(C_6H_5,CH_3).C(C_6H_5,OH).CO_2H$ (?). *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Eintragen von 3 g Acetophenon in eine Lösung von 50 g rothem Blutlaugensalz und 5 g KOH in 500 ccm Wasser (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 389). Man filtrirt, nach zwölf Stunden, den erhaltenen Niederschlag ab, krystallisirt ihn aus Benzol um und kocht ihn mit verdünnter, wässeriger Kalilauge. Die alkalische Lösung wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 99—101°. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. — K.A (bei 100°). Feine Nadelchen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nädelchen.

Nitril $C_{16}H_{15}NO_2 = C_{15}H_{15}O_2.CN$. Feine Nädelchen (aus Benzol). Zersetzt sich beim, Erhitzen, ohne zu schmelzen (BUCHKA, IRISH). Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Wird durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in NH_3 und die Säure $C_{16}H_{16}O_4$ gespalten. Bei tagelangem Kochen mit koncentrirter Kalilauge entstehen Acetophenon, NH_3 und Benzoylameisensäure.

I. Säuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Tetracetylendicarbonsäure $C_{10}H_2O_4 = CO_2H.C_8.CO_2H$ (BAEYER, *B.* 18, 2271).

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***Biphenyl-1,8-Dimethylsäure, 1,8-Diphensäure*** CO_2H (Strukturformel: CO_2H in 9, CO_2H in 8; Ringpositionen 9, 10, 8, 7, 6 — 1, 2, 3, 4, 5).

B. Das Nitril entsteht aus Diphenylin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ durch Austausch von NH_2 gegen CN (REULAND, *B.* 22, 3018). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 251—252°. — $Ag_2.C_{14}H_8O_4$. Pulveriger Niederschlag. Schmelz-p.: 235—237°.

Nitril $C_{14}H_8N_2 = CN.C_6H_4.C_6H_4.CN$. *B.* Siehe die Säure (REULAND). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

3-Bromdiphensäure $C_{14}H_9BrO_4$. *B.* Bei der Oxydation von Brom-op-Bitolyl mit (der theoretischen Menge) CrO_3 und Eisessig (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 591). — Schmelzp.: 208°.

2. ***Biphenyl-1,9-Dimethylsäure, 1,9-Isodiphensäure*** $\begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\ C_6H_4.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Schmelzen von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ mit Aetzkali (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 155; FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 9). — Kleine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzpunkt: 216°. Schwer löslich in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit CaO, in CO_2, Diphenylenketon und sehr wenig Biphenyl. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu Isophtalsäure oxydirt. — $Ca.C_{14}H_8O_4 + 2H_2O$. Krusten; das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur äußerst schwer wieder in Wasser (F., G.). — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen leicht löslich in Wasser. Das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur langsam wieder auf (F., G.). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag; wenig löslich in siedendem Wasser (G.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$. *D.* Durch Vermischen einer Lösung der Säure in Holzgeist mit dem gleichen Volumen Vitriolöl (FITTIG, LIEPMANN). — Kleine, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Dicke Flüssigkeit (F., L.).

3,8-Diaminodiphensäure, 1,9-Benzidindicarbonsäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix}NH_2.C_6H_3.CO_2H\\ NH_2.C_6H_3.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von Azobenzoldicarbonsäure mit Sn + HCl (PAAL, FRITZWEILER, *B.* 25, 3598). — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl$. Faserige Kugeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in konc. HCl.

3. ***Biphenyl-1,10-Dimethylsäure, Diphensäure*** $\begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\ C_6H_4.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von Phenanthren $C_{14}H_{10}$, resp. Phenanthrenchinon, mit Chromsäuregemisch (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 367). Bei längerem Kochen von Phenanthrenchinon mit starker, alkoholischer Kalilauge (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 50). Das Imid der Diphensäure entsteht durch Erhitzen von Phenanthrenchinonmonoxim mit Salzsäure auf 140° (WEGERHOFF, *B.* 21, 2356). $C_{12}H_8\langle\begin{matrix}CO\\ C:N.OH\end{matrix} = C_{12}H_8\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\rangle NH$. — *D.* Man trägt 50 g (feuchtes) Phenanthrenchinon in ein Gemisch von 200 g $K_2Cr_2O_7$, 300 g H_2SO_4 und 500 g Wasser ein und erhitzt einige Zeit bis nahe zum Siedepunkte. Die gebildete Säure wird dem Niederschlage durch Soda entzogen und dann aus der Sodalösung durch HCl gefällt (FITTIG, OSTERMAYER; HUMMEL, *A.* 193, 116; GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 263). — Blättchen (aus heißem Wasser); bei langsamer Abkühlung werden monokline Säulen (BODEWIG, HOWE, *J.* 1879, 727) erhalten. Schmelzp.: 228—229° (SCHULTZ, *A.* 203, 97). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 359. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit CaO, in CO_2 und Biphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$; beim Glühen mit gelöschtem Kalk oder mit Natronkalk tritt aber glatte Spaltung in CO_2 und Biphenyl ein (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Auch beim Glühen mit Zinkstaub wird Biphenyl gebildet. Salpetersäure und $KMnO_4$ wirken kaum ein. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird Diphensäure zu CO_2 und Wasser oxydirt (HUMMEL). Wasserentziehende Mittel (Chlorphosphor, Vitriolöl,

Essigsäureanhydrid) erzeugen das Anhydrid. Beim Erhitzen mit (20 Thln.) $SbCl_5$ auf 160—360° entstehen Perchlorbenzol und Perchlorbiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2872). Geht, beim Erwärmen mit Vitriol auf 120°, in Biphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ (Schmelzp.: 227°) über.

Salze: FITTIG, OSTERMAYER. — $Mg.C_{14}H_8O_4 + 4H_2O$. Blätterige Krystalle. — Ca.Ā + $2^1/_2 H_2O$. Undeutliche Krystalle. — Ba.Ā + $4H_2O$. Rhombische (?) Krystalle. In Wasser leicht löslich, aber schwerer als das Calciumsalz. — Ag_2.Ā. Voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser.

Monomethylester $C_{15}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_4.CH_3$. *B.* Durch Aufkochen des Anhydrids mit Holzgeist (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 267). — Tafeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 110°. Destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und in kalten Alkalien.

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$. *D.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (SCHULTZ, *A.* 203, 98). — Große, monokline Tafeln (aus Holzgeist) (CALDERON, *J.* 1881, 842). Schmelzp.: 73,5°. Destillirt unzersetzt.

Monoäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_9O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 88° (GRAEBE, AUBIN). Destillirt unzersetzt.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (HUMMEL). — Würfel. Schmelzp.: 42°.

Anhydrid $C_{14}H_8O_3 = (C_6H_4.CO)_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326) oder Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884) auf Diphensäure. Entsteht auch bei der Einwirkung von PCl_3, PCl_5 oder $SnCl_4$ auf Diphensäure (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 260). — *D.* Man rührt Diphensäure mit Vitriolöl zum dicken Brei an, erhitzt auf 120° und gießt dann die Masse in Wasser (GRAEBE, MENSCHING, *B.* 13, 1302). Man erhitzt gleiche Theile Diphensäure und Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf 140 bis 150° (GRAEBE, AUBIN). — Krystallisirt unzersetzt (aus Alkohol) in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 217° (kor.) (GRAEBE, AUBIN). Unlöslich in Wasser und Soda. Schwer löslich in Aether. Sublimirbar. Löst sich leicht in kochenden Alkalien, unter Bildung von Diphensäuresalz. Destillirt nicht unzersetzt; zerfällt in höherer Temperatur in CO_2 und Biphenylenketon. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, in Biphenylenketoncarbonsäure (Schmelzp.: 227°) über. Wird von Zinkstaub (und Eisessig) nicht verändert (HASSELBACH, *B.* 243, 251).

Chlorid $C_{14}H_8Cl_2O_2$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 93—94° (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 268). Destillirbar. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Wird von Zn + HCl zu Hydrophenanthrenchinon reducirt.

Amidsäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH_2.CO.C_{12}H_8.CO_2H$. *B.* Aus dem Imid (s. u.) (WEGERHOFF, *A.* 252, 24). Bei $^1/_4$—$^1/_2$stündigem Kochen des Anhydrides mit wässerigem NH_3 (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 269). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (GR., A.), 190 bis 191° (WEGERHOFF). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Zerfällt, in der Hitze, in das Imid und Wasser. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Biphenylenketoncarbonsäureamid $C_{13}H_7O.CO.NH_2$. Liefert, mit einer alkalischen Lösung von NaOBr, Phenanthridon $C_{13}H_9NO$.

Imid $C_{14}H_9NO_2 = C_{12}H_8\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen von Phenanthrenchinonmonoxim mit einem mit HCl-Gas gesättigten Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid (WEGERHOFF, *A.* 252, 16). Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 250—260° von diphensaurem Ammoniak (W.) oder besser durch Erhitzen der Amidsäure $C_{12}H_{11}NO_3$ (s. o.) (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 270; W.). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 219—220° (G., A.). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Geht, durch Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, in das isomere Amid $C_{13}H_7O.CO.NH_2$ der Biphenylenketoncarbonsäure über. — $Na.C_{14}H_8NO_2$. Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser und Aether. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Diphenaminsäure.

Das **Methylderivat** ist ein Oel. — Das **Acetylderivat** bildet bei 92° schmelzende Prismen.

Amid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_{12}H_8(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit alkoholischem Ammoniak (WEGERHOFF, *A.* 252, 23). Auch aus dem Imid und konc. NH_3 (WEGERHOFF; GRAEBE, AUBIN). — Hexagonale Tafeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser. Unlöslich in kalter Natronlauge. Zerfällt, beim Sieden, in NH_3 und das Imid (W.).

Bromdiphensäure $C_{14}H_9BrO_4$. *B.* Aus Diphensäure und Brom bei 200° (CLAUS, ERLER, *B.* 19, 3149). Man wäscht das Produkt mit $CHCl_3$ und kocht es dann mit $BaCO_3$ und Wasser. Das Baryumsalz der Bromdiphensäure ist viel schwerer löslich als jenes

der Dibromdiphensäure. — Kleine, nadelförmige Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 235 bis 236°. Fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt, beim Glühen mit Kalkhydrat, in CO_2 und Brombiphenylenketon $C_{13}H_7BrO$. — $Na_2.\bar{A}$. Amorph. Ungemein löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{17}BrO_4 = C_{14}H_7BrO_4(C_2H_5)_2$. Erstarrt sehr langsam krystallinisch. Schmelzp.: 65° (CL., ERL.).

Dibromid $C_{14}H_9Br_3O_4$. *B.* Bei 8tägigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Diphensäure mit 2 Mol. Brom (CLAUS, ERLER, *B.* 19, 3152). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 256°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen zersetzen sich rasch, beim Erwärmen, unter Bildung von Dibromdiphensäure. Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen des Dibromids, für sich, im Rohr, auf 200°. — $Na_2.C_{14}H_7Br_3O_4$. Seideglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromdiphensäure $C_{14}H_8Br_2O_4$. a. α-Säure. *B.* Aus Diphensäure und Brom bei 200° (s. Bromdiphensäure) (CLAUS, ERLER, *B.* 19, 3153). Lässt sich am leichtesten darstellen durch mehrstündiges Erhitzen auf 200°, im Rohr, von Bromdiphensäurebromid. — Glänzende, kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Aceton, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Kalkhydrat, in CO_2 und Dibrombiphenylenketon $C_{13}H_6Br_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{16}Br_2O_4 = C_{14}H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 105—106° (CL., E).

b. β-Säure. *B.* Durch Oxydation von Dibromphenanthrenchinon mit Chromsäuregemisch (OSTERMAYER, *B.* 7, 1091). — Kleine, drusenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 295—296°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether. Schmeckt stark und anhaltend bitter. — Das Calcium- und Baryumsalz krystallisiren in feinen Blättchen und lösen sich schwer in Wasser und Alkohol.

Dijoddiphensäure $C_{14}H_8J_2O_4 = (C_6H_3J.CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln von α-Diaminodiphensäure mit salpetriger Säure und dann mit HJ (SCHULTZ, *A.* 196, 21). — Flocken. Schmelzp.: 262°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Aether. — Die Salze sind amorph. Das unlösliche Silbersalz bläht sich, beim Erhitzen, sehr stark auf.

3-Nitrodiphensäure $C_{14}H_9NO_6 = CO_2H.C_6H_3(NO_2).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Nitrophenanthrenchinon mit Chromsäuregemisch (STRASBURGER, *B.* 16, 2347). — Prismatische, scharf zugespitzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 217°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dinitrodiphensäure $C_{14}H_8N_2O_8 = C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$. a. 3-Nitroderivat $[CO_2H.C_6H_3(NO_2)-]_2 + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Dinitrophenanthrenchinon (STRUVE, *B.* 10, 75). Entsteht, neben der β-Säure, beim Erwärmen von 1 Thl. Diphensäure mit 4 Thln. rauchender Salpetersäure (HUMMEL, *A.* 193, 131). Zur Reinigung wird die Säure an Baryt gebunden und das Baryumsalz durch HCl zerlegt. — Gelbliche Nadeln (aus siedendem Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 150—160° und schmilzt dann bei 248—249° (H.), 253° (SCHULTZ, *A.* 196, 26). Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. — $Ba.C_{14}H_6(NO_2)_2O_4 + 6H_2O$. Lange, feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

Dimethylester $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4(CH_3)_2$. Kleine, gelbe, monokline (SHADWELL, *J.* 1881, 842) Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 177—178° (SCHULTZ). Schwer löslich in Alkohol.

b. β-Säure. *B.* Entsteht beim Oxydiren von rohem Dinitrophenanthrenchinon und beim Nitriren von Diphensäure (SCHULTZ, *A.* 203, 105). — *D.* Man kocht rohes Dinitrophenanthrenchinon mit Alkohol und schliefslich mit Eisessig aus, um β-Dinitrophenanthrenchinon auszuziehen. Die alkoholischen und essigsauren Filtrate werden mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Cromsäuregemisch gekocht. Die erhaltene Säure bindet man an Baryt und scheidet dadurch zunächst schwer lösliches 3,8-dinitrodiphensaures Baryum ab. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 297°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Die Salze sind in Wasser viel leichter löslich als jene der 3-Säure. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, blassgelbe, trikline (SHADWELL, *J.* 1881, 842) Prismen.

Dimethylester $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4(CH_3)_2$. Blassgelbe, monokline (Beckenkamp, *J.* 1881, 842) Tafeln. Schmelzp.: 131—132° (Schultz). Leicht löslich in Alkohol.

3-Aminodiphensäure $C_{14}H_{11}NO_4 = CO_2H.C_6H_3(NH_2).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3,8-Nitrodiphensäure mit Sn + HCl (Strasburger, *B.* 16, 2347). — Liefert, beim Glühen mit Kalk, Aminofluoren $C_{13}H_9.NH_2$ (?). — $C_{14}H_{11}NO_4.HCl$. Silberglänzende Blättchen.

Diaminodiphensäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \frac{NH_2.C_6H_3.CO_2H}{NH_2.C_6H_3.CO_2H}$. a. 3,8-Diaminoderivat $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von 3,8-Dinitrodiphensäure mit Zinn und Salzsäure (Struve, *B.* 10, 76; Schultz, *A.* 196, 26). Beim Kochen von m-Hydrazobenzoësäure mit Salzsäure oder von m-Azobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (Griess, *B.* 7, 1609; Schultz). — Pulver oder kurze Nadeln. Kaum löslich in Aether, schwer in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit CaO oder BaO, in CO_2, Benzidin und Diaminofluoren, während beim Glühen des Baryumsalzes mit BaO fast nur Benzidin entsteht. Beim Glühen der Säure mit Natronkalk wird nur Diaminofluoren erhalten. Zersetzt sich bei 170° unter theilweiser Schmelzung und Bildung einer amorphen, unlöslichen Aminosäure, die, beim Glühen mit Kalk, nur Diaminofluoren liefert (Schultz). Erwärmt man eine Lösung der 3,8-Diaminodiphensäure in Vitriolöl mit einer Spur rauchender Salpetersäure, so färbt sich die Lösung braun, hierauf intensiv grün, dann wieder braun und schliefslich gelb (empfindliche Reaktion) (Schultz). Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $Ag_2.C_{14}H_{10}N_2O_4 + H_2O$. Amorpher Niederschlag; wandelt sich bald in kleine Blättchen um (Griess). — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl$. Säulen. — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Warzen oder rhombische Tafeln und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (Griess).

b. *β*-Diaminodiphensäure. *B.* Man reducirt völlig reine *β*-Dinitrodiphensäure mit $SnCl_2$ und HCl (Schad, *B.* 26, 219). — Krystallpulver (aus Essigsäure). Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Wird von konc. HCl oder HJ bei 250° nicht verändert. Reagirt nicht mit Acetylchlorid u. s. w. — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl$. Prismen. Spaltet bei 150° glatt 2 Mol. HCl ab.

4. ***Biphenyl-2,4-Dimethylsäure, s-Phenylisophtalsäure*** $C_6H_5.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von (30 g) Benzaldehyd mit (50 g) Brenztraubensäure und 120 g Aetzbaryt, gelöst in 1 l Wasser (Döbner, *B.* 22, 2381; 24, 1750). — Krystalle (aus heifsem Eisessig). Schmilzt oberhalb 310°. Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. — $Ca.C_{14}H_8O_4$ (bei 140°). Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$ (bei 130°). Blaugrüner, pulveriger Niederschlag.

5. ***2,9-Diphensäure*** $CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus der zugehörigen Diaminodiphensäure (s. u.) durch Austausch von NH_2 gegen H (Griess, *B.* 21, 983). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 340°. Destillirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2 H_2O$. Warzen. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. Scheidet sich, aus kochenden Lösungen, mit $1^1/_2 H_2O$ in Nädelchen ab.

3,8-Diaminodiphensäure, Benzidin-o-Dicarbonsäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \frac{NH_2.C_6H_3.CO_2H}{NH_2.C_6H_3.CO_2H}$. *B.* Beim Kochen der isomeren o-Hydrazobenzoësäure mit Salzsäure (Griess, *B.* 7, 1612; Löwenherz, *B.* 25, 2797). — Wird aus der ammoniakalischen Lösung, durch Essigsäure, als zeisiggrüner, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt. Verkohlt, rasch erhitzt, gegen 250°. Wenig löslich in Alkohol und Aether bei Siedehitze. Bei der Destillation des Baryumsalzes entsteht Benzidin (Griess, *B.* 21, 983). — Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Nadeln.

6. ***Biphenyldicarbonsäure*** $C_{12}H_8(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von p-Bitolyl $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ mit CrO_3 und Essigsäure (Döbner, *B.* 9, 272). Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation von biphenyldisulfonsaurem Alkali (durch Auflösen von Biphenyl in Schwefelsäure bereitet) mit Cyankalium (Döbner, *A.* 172, 116). Das gebildete Nitril wird mit koncentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt. — Amorphes Pulver. Schmilzt und sublimirt nicht, zersetzt sich erst in sehr hoher Temperatur. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Biphenyl. — Die Salze sind fast sämmtlich unlöslich. — $Ca.C_{14}H_8O_4$. Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Ag_2.\bar{A}$. Körniger Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Wird durch Behandeln des Silbersalzes mit Aethyljodid erhalten (D., *A.* 172, 121). — Platte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Nitril $C_{14}H_8N_2 = C_{12}H_8(CN)_2$. Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 234° (D., *A.* 172, 116). Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem. Wird von alkoholischem Kali nur sehr langsam verseift; dabei scheidet sich zunächst unlösliches **Amid** $C_{12}H_8(CO.NH_2)_2$ ab.

4-Dichlorbiphenyl-3-Dicarbonsäure $C_{14}H_8Cl_2O_4 = CO_2H.C_6H_3Cl.C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlor-m-Bitolyl mit verd. HNO_3 (STOLLE, *B.* 21, 1098). — Schmelzp.: 267—268°. Leicht löslich in heifsem, schwer in kaltem Wasser.

7. ***4-Phenylolmethanonphenylmethylsäure (1²), p-Phenolphtaloylsäure, 4¹-Oxy-2-Benzoylbenzoësäure*** $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben 4-Aminophenol, beim Kochen von Phenolphtaleïnoxim mit verd. H_2SO_4 (FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 176). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $Ag.C_{14}H_9O_4$. Nädelchen.

Methyläthersäure (p-Anisolphtaloylsäure) $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man trägt 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch von 50 g Phtalsäureanhydrid und 150 g Anisol ein, giebt, sobald die Reaktion nachlässt, noch 30—40 g $AlCl_3$ hinzu und erhitzt dann $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade. Man giefst das Ganze in viel Wasser, erwärmt, bis der Niederschlag gelb geworden ist, lässt erkalten, wäscht den gebildeten Niederschlag mit etwas warmem Wasser und behandelt ihn mehrmals mit Ammoniumcarbonat. Die ammoniakalische Lösung wird verdunstet, filtrirt und mit HCl gefällt. Die freie Säure krystallisirt man wiederholt aus Toluol um (NOURRISSON, *Bl.* 46, 204; *B.* 19, 2103). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Toluol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure. Wird von Zink und Salzsäure in die Säure $CH_3O.C_{14}H_{11}O_3$ umgewandelt. Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht die Säure $CH_3O.C_{14}H_{11}O_2$. Beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl auf 150° entsteht Oxyanthrachinon. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Anthracen gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, in Phenol, CH_3Cl, Phtalsäure und Phenolphtaloylsäure (?). — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 150°. — $Na.\bar{A}$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.C_{15}H_{11}O_4 + C_{15}H_{12}O_4$. Warzen (aus Alkohol). Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grünes Harz (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Sehr kleine Krystalle (aus Alkohol). Etwas löslich in Wasser.

Bromanisolphtaloylsäure $C_{15}H_{11}BrO_4$. *B.* Beim Erhitzen von Anisolphtaloylsäure mit (1 Mol.) Brom und etwas Eisessig, im Rohr, auf 100° (NOURRISSON, *Bl.* 46, 205). — Kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 194—196°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol oder $CHCl_3$.

Aethyläthersäure $C_{16}H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Wie die Methyläthersäure (GRANDE, *G.* 20, 124). — Schmelzp.: 135—136°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. — $K.\bar{A}$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle.

Dibrom-p-Oxy-o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_8Br_2O_4 = OH.C_6H_2Br_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dibrom-p-Aminophenol, beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Tetrabromphenolphtaleïnoxim mit verd. H_2SO_4 (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* 26, 2261). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 246—248°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. ***α-Naphtenolbutenylonsäure*** $OH.C_{10}H_6.CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben dem Anhydride $C_{24}H_{16}O_4$ der Säure $C_{24}H_{18}O_5$, beim Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid mit α-Naphtol und $ZnCl_2$ auf 160° (BURCKHARDT, *B.* 18, 2868). — *D.* Siehe die Säure $C_{24}H_{18}O_5$. Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Anhydrides $C_{24}H_{16}O_4$ wird verdunstet, der Rückstand angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 90°. Löslich in Wasser, NH_3, HCl, Alkohol und Aether, unlöslich in CS_2 und Benzol. — $Pb.C_{14}H_8O_4$.

3. Säuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***Diphenylmethan-2,2¹-Dimethylsäure*** $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen auf 170—180° von 11 g des Anhydrids der o-Benzhydrolcarbonsäure OH.

$CH(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit 5—6 ccm Jodwasserstoffsäure (von 50 %) und 0,9 g rothem Phosphor (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 253). Entsteht, in kleiner Menge, auch ebenso aus dem Anhydride der o-Benzophenondicarbonsäure $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$ und HJ (GR., J.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 254,5°. Kaum löslich in Wasser, wenig in $CHCl_3$, sehr reichlich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf 280° erhält man ein Sublimat, das aus unveränderter Säure und Anthrachinon besteht. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu o-Benzophenondicarbonsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Anthranolcarbonsäure $C_{15}H_{10}O_3$, bei 200° aber eine Anthrachinonsulfonsäure, die, beim Schmelzen mit NaOH, Alizarin liefert. — $Ba.C_{15}H_{10}O_4 + 6H_2O$. Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 4,7 Thle. wasserhaltigen Salzes.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{10}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 254). — Schmelzp.: 43—44°. Sehr löslich in Alkohol.

2. ***Diphenylmethan-3,3¹-Dimethylsäure*** $CH_2(C_6H_4.CO_2H)$. Bei 3tägigem Stehen bei 25° von 25 g Benzoësäure, gelöst in 140 g Vitriolöl, mit 10 ccm Formaldehydlösung (von 40 %) (SCHÖPFF, *B.* 27, 2324; WEIL, *B.* 27, 3315). — Feine Nädelchen. Schmilzt bei 220—225° (SCH.); 254° (W.). 1 Thl. der Säure löst sich in etwa 1000 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol.

3. ***Diphenylmethan-4,4¹-Dimethylsäure*** $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Siehe das Nitril (SCHÖPFF, *B.* 27, 2325). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 290°.

Nitril $C_{15}H_{10}N_2 = CH_2(C_6H_4.CN)_2$. *B.* Aus p-Diaminodiphenylmethan durch Austausch von NH_2 gegen CN (SCHÖPFF, *B.* 27, 2325). — Grofse Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 165°. Siedep.: 407—410° bei 757 mm.

4. ***3-Methophenylol(4)-Methanonphenylmethylsäure(1²), Methyl-p-Oxybenzoylbenzoësäure*** $CH_3.C_6H_3(OH).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Kresolphtaleïnoxim mit verd. H_2SO_4 (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* 26, 2263). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 230°, unter Zersetzung.

Einfachgebromte Säure $C_{15}H_{11}BrO_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2Br(CH_3).OH$. *D.* Durch allmähliches Eintragen einer Lösung von 6 Thln. Brom (in 6 Thln. Eisessig) in die Lösung von 1 Thl. o-Kresolphtaleïn (s. Säure $C_{22}H_{20}O_5$) in 10 Thln. Alkohol und mehrtägiges Stehen der Lösung. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Aether gewaschen, dann in heifsem Alkohol gelöst und zur Lösung heifses Wasser gesetzt (FRAUDE, *A.* 202, 159). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 228°. Löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 150°, ein Anthrachinonderivat. — $Ba.C_{15}H_9BrO_4$ (bei 115°). Kleine, gelbe Krystalle.

Chlorid $C_{15}H_{10}BrO_3Cl = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2BrCl(CH_3)$. Beim Erhitzen der Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$ mit PCl_5 entsteht das ölige, nicht flüchtige Chlorid $C_{15}H_9BrO_2Cl_2$, das, mit Wasser, in HCl und das Chlorid (Säure) $C_{15}H_{10}BrO_3Cl$ zerfällt (FRAUDE). Dieses krystallisirt (aus Eisessig) in kleinen Krystallen, schmilzt bei 208—210° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig.

5. ***Diphenylmethandimethylsäure(2,4)(?), Benzylisophtalsäure*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oder von Benzhydrylisophtalsäure $C_{15}H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (ZINCKE, *B.* 9, 1765). — Krystallpulver. Schmelzp.: 242—243°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$ und Toluol, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}$. Krystallpulver, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_4 = C_{15}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Dickes Oel (Z.).

6. ***Diphenylmethandimethylsäure(2,5), Benzylterephtalsäure*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln von Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure (WEBER, *J.* 1878, 403). — Ba.A. Pulver, löslich in Wasser und Alkohol.

7. ***Phenyldiol(2,4)-Phenylmethanäthenylsäure(1), β-Phenylumbellsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.C(C_6H_5):CH.CO_2H$. **Anhydrid** (β-Phenylumbelliferon) $C_{15}H_{10}O_3 = OH.C_6H_3\langle{}^{O\qquad CO}_{C(C_6H_5):\dot{C}H}$ (OH = 4). *B.* Durch Zusatz von Vitriolöl zu einem Gemisch aus Resorcin und Benzoylessigester (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2126). $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{15}H_{10}O_3 + H_2O + C_2H_5(OH)$. — Das Anhydrid krystallisirt in Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 244°. Natriumamalgam reduzirt zu Oxyphenylhydrocumarin $C_{15}H_{12}O_3$. Die alkalische Lösung fluorescirt nicht; die Lösung in Vitriolöl fluorescirt bläulich.

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = C_{15}H_9O_3.C_2H_3O$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von Benzoresorcin mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (KOMAROWSKI, KOSTANECKI, *B.* 27, 1999). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 123°.

4. Säuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***Diphenyläthandimethylsäure(1², 2²), Bibenzyldi-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Biphtalyl $C_{16}H_8O_4$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Beim Erhitzen des Anhydrides der Hydroxydiphtalylsäure $C_{16}H_{14}O_5$ (WISLICENUS, *B.* 17, 2181; HASSELBACH, *A.* 243, 254), von Diphtalylsäure $C_{16}H_{14}O_6$ (DOBREW, *A.* 239, 66), von Stilbendicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$ (HASSELBACH, *A.* 243, 361) oder von Desoxybenzoïn-o-Dicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (EPHRAIM, *B.* 24, 2821) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Wird von $KMnO_4$ zu Diphtalylsäure oxydirt. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Stilben.

Salze: DOBREW. — $(NH_4)_2.\bar{A}$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in kleinen Nadeln gefällt. — $Ba.\bar{A}$. — $Zn.\bar{A} + ZnO$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + PbO$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A} + CuO$. Grüne Flocken. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure, Holzgeist und HCl (DOBREW, *A.* 239, 67). — Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und CS_2.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Prismen oder Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 69—71° (DOBREW).

Amidsäureester $C_{18}H_{19}NO_3 = NH_2.CO.C_{14}H_{12}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung des Diäthylesters (DOBREW). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 65—68°.

Dinitrobibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_2H_4[C_6H_3(NO_2).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erwärmen von o-Bibenzyldicarbonsäure mit einem grofsen Ueberschuss an rauchender Salpetersäure (DOBREW, *A.* 239, 70). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird von $KMnO_4$ zu Nitrophtalsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}$ (bei 100°). Pulver.

Aethylester $C_{18}H_{16}N_2O_8 = C_{16}H_{11}N_2O_8.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (DOBREW). — Schmelzp.: 60°.

2. ***Diphenyläthandimethylsäure(1⁴, 2⁴)*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **Dimethylaminobibenzyl-p-Dicarbonsäure** $C_{18}H_{19}NO_4 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH.[N(CH_3)_2].C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von (1 Thl.) 1¹-Chlor-p-Toluylsäure mit (1 Thl.) 1¹-Dimethylamino-p-Toluylsäure und Natronlauge (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, *B.* 28, 1143). Man neutralisirt nahezu mit HCl und säuert mit Essigsäure an. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 268—270°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 227°. — $(C_{18}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Pikrat schmilzt bei 212°.

3. ***Diphenyläthandimethylsäure(1, 1²), Benzylhomophtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Siehe das Nitril (EICHELBAUM, *B.* 21, 2682). Man erhitzt 5 g des Nitrils mit 20 ccm rauchender Salzsäure 4—5 Stunden lang auf 200—220°. — Kleine Säulen. Schmelzp.: 154°. Siedet oberhalb 300°. Unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, löslich in Alkohol und Benzol.

Imid $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_7H_7)\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Nan erhitzt das Nitril mit HCl (spec. Gew. = 1,19) 6 Stunden lang auf 100° (EICHELBAUM, *B.* 21, 2681). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 170°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Säuren, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und in Alkalien. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 200° entstehen 2 isomere Benzylchloroxyisochinoline $C_{16}H_{12}ClNO$. Geht, beim Stehen mit Kalilauge an der Luft, in α-Oxydibenzyl-(α-o)-Dicarbonsäure über.

Amid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_{12}(CO.NH_2)_2$. *B.* Man lässt die Lösung von 2 g des Nitrils in 4—5 ccm Vitriolöl an einem mäfsig warmen Orte stehen und fällt dann mit Wasser (EICHELBAUM, *B.* 21, 2680). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Ammoniakentwickelung, bei 224°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitril $C_{16}H_{12}N_2 = CN.C_6H_4.CH(CH_2.C_6H_5).CN$. *B.* Man fügt allmählich 4 g Benzylchlorid in ein Gemisch von 5 g o-Cyanbenzylcyanid $CN.C_6H_4.CH_2.CN$ und 2 g (alkoholischem) Kali (EICHELBAUM, *B.* 21, 2680). Man kocht schliefslich, bis die alkalische Reaktion

verschwindet, destillirt dann den Alkohol ab und verjagt das freie Benzylchlorid durch Wasserdampf. Der Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, sehr leicht löslich in Benzol.

4. ***Diphenyläthandimethylsäure(1,1), Phenylbenzylmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C.(C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus (1 Mol.) Phenylmalonsäurediäthylester, (1 Mol.) Benzylchlorid und (1 Mol.) Natriumäthylat (WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* 28, 816). — Krystallinisch. Schmilzt gegen 144°, dabei in CO_2 und Phenylbenzylessigsäure zerfallend.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Erstarrt in der Kälte, und schmilzt dann bei 48—49°. Siedep.: 224° bei 19 mm (WISLICENUS, GOLDSTEIN). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge entsteht Phenylbenzylessigsäure, neben wenig Phenylbenzylmalonsäure.

5. ***α-Diphenyläthandimethylsäure(1,2), α-Bibenzyldicarbonsäure, s-Diphenylbernsteinsäure*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\C_6H_5.CH.CO_2H\end{matrix} + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Cyankalium (FRANCHIMONT, *B.* 5, 1048), in der Kälte (TILLMANNS, *A.* 258, 88). Entsteht, neben der β-Säure, beim Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam, in stark verdünnter, alkalischer Lösung (REIMER, *B.* 14, 1802). Der Diäthylester entsteht beim Kochen von Cyandiphenylbernsteinsäurediäthylester mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln desselben mit Natrium und Alkohol (POPPE, *B.* 23, 117). — Dicke Prismen (aus Wasser), feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), grofse, rautenförmige Tafeln (aus Benzol oder Aether). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 183°, wird dann sogleich fest und schmilzt wieder bei 220° (Anhydridbildung). Mol.-Verbrennungswärme = 1848,3 Cal. (OSSIPOW, *Ph. Ch.* 4, 484). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 465. 1 Thl. löst sich in 128 Thln. kalten Benzols (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 90). 1 Thl. löst sich bei 21° in 2,265 Thln. absol. Alkohol (TILLMANNS). Wandelt sich, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, völlig in β-Bibenzyldicarbonsäure um. Auch beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes entsteht β-Säure; diese liefert aber, mit steigender Temperatur, wieder das Anhydrid der α-Säure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2, Bibenzyl und Stilben. Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Benzoësäure und eine in Wasser unlösliche Säure, die aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. — Die Alkalisalze der α-Dibenzyldicarbonsäure sind wenig löslich in kaltem Wasser. Das Ca- und Zn-Salz sind in Wasser wenig lösliche, krystallinische Niederschläge, die sich ziemlich leicht und unzersetzt in kochender, verdünnter Essigsäure lösen. — $Ba.C_{16}H_{12}O_4 + 2H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich bei 17—18° in 312 g H_2O (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 70). Krystallisirt auch mit $4H_2O$ (A., B.). — $Ag_2.\bar{A}$.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{16}H_{13}O_4(C_2H_5)$. *D.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (FRANCHIMONT). — Krystalle. Schmelzp.: 140°.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 84 bis 85° (REIMER). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_3$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 220°, oder mit Acetylchlorid auf 120° (TILLMANNS, *A.* 258, 90; vgl. dagegen ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 73). — Täfelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 111—112°. Löst sich leicht in $CHCl_3$. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Verbindet sich mit Wasser langsam zu Bibenzyldicarbonsäure.

Diphenylsuccinanil $C_{22}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{12}O_2.N.C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol).: Schmelzpunkt: 230—231° (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 93). Beim Kochen mit Baryt entsteht Diphenylsuccinanilsäure $C_{22}H_{19}NO_3$, die bei 220° schmilzt.

Dinitrobibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4 + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Bibenzyldicarbonsäure in kalter, rauchender Salpetersäure (REIMER). — Amorphe, spröde Masse. Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält $1H_2O$. Sie schmilzt allmählich über 100°, wird bei 150° fest und schmilzt zum zweiten Male bei 226°. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten ölig aus. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Liefert, mit CrO_3 und Eisessig, p-Nitrobenzoësäure und eine zweite Säure.

Cyanbiphenylbernsteinsäure $C_{17}H_{13}NO_4 = \begin{matrix}C_6H_5.C(CN).CO_2H\\C_6H_5.CH.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Kochen von Phenylchloressigsäureäthylester mit (2 Mol.) KCN, gelöst in wässerigem Alkohol (POPPE, *B.* 23, 114).

Dimethylester $C_{19}H_{17}NO_4 = C_{17}H_{11}NO_4(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 101° (kor.) (POPPE).

Diäthylester $C_{21}H_{21}NO_4 = C_{17}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (POPPE). — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (kor.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Mit Vitriolöl entsteht bei 50° der Ester $\begin{array}{l}C_6H_5.C(CO.NH_2).CO_2.C_2H_5\\ C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5\end{array}$. Alkoholisches Kali erzeugt Diphenylbernsteinsäure. Auch mit Natrium entsteht Diphenylbernsteinsäureester.

Diisoamylester $C_{27}H_{33}NO_4 = C_{17}H_{11}NO_4(C_5H_{11})_2$. Flüssig (POPPE).

6. ***β-Diphenyläthandimethylsäure(1,2), β-Bibenzyldicarbonsäure*** = $\begin{array}{l}C_6H_5.CH.CO_2H\\ C_6H_5.CH.CO_2H\end{array} = \begin{array}{l}C_6H_5.C(CO_2H)_2\\ C_6H_5.CH_2\end{array}$ (?). *B.* Entsteht, neben der α-Säure, durch Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam. Lässt sich von der α-Säure trennen durch Darstellung der Baryumsalze (REIMER, *B.* 14, 1803; ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 71). Die α-Säure wandelt sich, bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, völlig in die β-Säure um. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229° (R.); 229—230° (CHALANAY, KNÖVENAGEL, *B.* 25, 296). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 252° unter Gasentwickelung (ROSER, *A.* 247, 152). Mol.-Verbrennungswärme = 1822,9 Cal. (OSSIPOW. *Ph. Ch.* 4, 484). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 465. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Eisessig. Fast unlöslich in Benzol. 1 Thl. löst sich bei 21° in 88,976 Thln. absol. Alkohol (TILLMANNS, *A.* 258, 89). Wandelt sich, beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf 200°, in die α-Säure um. Beim Schmelzen der β-Säure entsteht das Anhydrid der α-Säure. Verhält sich gegen Oxydationsmittel wie die α-Säure; liefert mit CrO_3 und Essigsäure nur Benzoësäure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2, Bibenzyl und Stilben. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen CO_2 und das Diketon $C_{16}H_{10}O_2$. — Das Ammonium-, K-, Ca- und Ba-Salz sind in Wasser leicht löslich. — $Ba.C_{16}H_{12}O_4 + 7H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich bei 17—18° in 4,742 g H_2O (A., B.). — $Ag_2.\bar{A}$.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Kleine, glanzlose Nadeln. Schmelzp.: 136° (REIMER); 140—141° (A., B.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Die Darstellung eines Monoäthylesters $C_{16}H_{13}O_4(C_2H_5)$, durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl, gelingt nicht.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_3$. *B.* Aus der Säure mit Acetylchlorid (TILLMANNS, *A.* 258, 90; vgl. dagegen: ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 73). — Täfelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 112°. Giebt mit Wasser wieder β-Bibenzyldicarbonsäure.

Nitril (**der** β-**Säure?**) (**Dicyanbibenzyl**) $C_{16}H_{12}N_2$. *B.* Entsteht, in 2 Modifikationen, beim Erhitzen von (1 Mol.) Benzylcyanid mit (1 Mol.) Benzalchlorid und (2 Mol.) KCN und wässerigem Alkohol (CHALANAY, KNÖVENAGEL, *B.* 25, 289). $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_5.CHCl_2 + 3KCN = C_{16}H_{12}N_2 + 3KCl + HCN$. Bei 12—18stündigem Erhitzen auf 50 bis 60° von (1 Mol.) Benzylcyanid mit (1 Mol.) Mandelsäurenitril, KCN und Alkohol (CHALANAY, KNÖVENAGEL, *B.* 25, 293). Man krystallisirt das Rohprodukt aus Eisessig um und kocht es dann 18 Stunden lang mit Alkohol. Es bleibt dann das β-Derivat ungelöst.

a. α-Derivat $\begin{array}{c}H\\ C_6H_5.\dot{C}.CN\\ CN.\dot{C}.C_6H_5\\ H\end{array}$. Krystalle (aus Alkohol) Schmelzp.: 160° (CH., KN.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, durch 3stündiges Kochen mit Eisessig oder Mineralsäuren, in das β-Derivat über.

b. β-Derivat $\begin{array}{c}H\\ CN.\dot{C}.C_6H_5\\ CN\dot{C}.C_6H_5\\ H\end{array}$. *B.* Aus dem α-Derivat (s. d.) (CH., KN.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 239—240°. Leicht löslich in heifsem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, mit Alkohol bei 180°, in HCN und α-Phenylzimmtsäurenitril. Mit Natriumäthylat und Jod entsteht Dicyanstilben $\begin{array}{l}C_6H_5.C.CN\\ C_6H_5.\ddot{C}.CN\end{array}$.

Dinitrobibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *D.* Wie die entsprechende α-Säure (REIMER). — Schmelzp.: 242°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Giebt mit CrO_3 und Eisessig nur p-Nitrobenzoësäure.

Diaminobibenzyldicarbonsäure (?) $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$. *B.* Beim Kochen von Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid mit Zinnchlorür (REIMER, *B.* 14, 1802). — Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Wird aus der alkalischen Lösung, durch Essigsäure, als ein sehr feines, gelbes Krystallpulver gefällt. Schmelzp.: 280°.

7. ***Diphenyläthanol(2)-Aethylonsäure(1)*** $C_6H_5.CH\langle^{CO.CO_2H}_{CH(OH).C_6H_5}$. Anhydrid $C_{16}H_{12}O_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 10 g Phenylbrenztraubensäure mit 6,5 g Benzaldehyd und 50 ccm rauch. HCl (ERLENMEYER, KNIGHT, *B.* 27, 2224). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronlauge, in Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure.

8. ***2,9-Dimethylbiphenyl-3,8-Dimethylsäure, 3,3¹-Ditolyl-4,4¹-Dicarbonsäure*** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_3.CO_2H \\ CH_3.C_6H_3.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Siehe das Nitril (LÖWENHERZ, *B.* 25, 1036). — Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt, unter partieller Zersetzung. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Nitril $C_{16}H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_3.CN \\ CH_3.C_6H_3.CN \end{matrix}$. *B.* Aus o-Tolidin, durch Austausch von NH_2 gegen CN (LÖWENHERZ, *B.* 25, 1036). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, ziemlich leicht in Aether, Eisessig und Benzol.

9. ***Diphenylmethanäthylsäure(1)-Methylsäure(1¹), Diphenylisobernsteinsäure*** $(C_6H_5)_2CH.CH(CO_2H)_2$. *B.* Man löst 4,6 g Natrium in einem Gemisch aus 32 g Diäthylmalonat und 320 g Benzol und fügt 49,4 g Diphenylbrommethan hinzu (HENDERSON, *Soc.* 59, 731). Der gebildete Ester wird durch alkoholisches Kali verseift. — Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $K_2.C_{16}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54° (HENDERSON). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

10. ***Biphenyläthandicarbonsäure*** $C_{14}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenyläthantricarbonsäure auf 280° (HAISS, *B.* 15, 1481). $C_{17}H_{14}O_6 = C_{16}H_{14}O_4 + CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 275°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und α-Diphenyläthan $C_{14}H_{14}$. — Das Kalksalz ist schwer löslich in Wasser.

11. ***Säure*** $C_{16}H_{14}O_4$.

Dihydroisaphensäure $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_4\langle^{CH.CH(CO_2H).C_6H_5}_{N:C.OH}$ (?). *B.* Man lässt eine Lösung von 1 g Isaphensäure in sehr verd. Natron mit 30 g Natriumamalgam (von 4%) stehen (GYSAE, *B.* 26, 2485). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. Wird von konc. HCl bei 180° nicht verändert. — $Ag.C_{16}H_{12}NO_3$. Niederschlag.

5. Säuren $C_{17}H_{16}O_4$.

1. ***p-Diphenylol-1-Pentenmethylsäure(3)*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OH$. p-Dianisylpentylensäure $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei 2—3stündigem Behandeln einer Lösung von Dianisolpentolsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OCH_3$ in Soda mit Natriumamalgam (POLITIS, *A.* 255, 302). — Nadeln (aus CS_2). Krystallisirt aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6, in kleinen Prismen. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in CS_2 und noch schwerer in Ligroïn. Liefert, beim Verdunsten mit Brom, das Säureanhydrid $C_{19}H_{19}BrO_4$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

2. ***Diphenylpropandimethylsäure(2,2), Dibenzylmalonsäure*** $(C_6H_5.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Aethylenmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat und Benzylchlorid (PERKIN, *Soc.* 47, 821). Der Diäthylester entsteht, neben Malonsäureester und Benzylmalonsäureester, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäurediäthylester (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 97). Man trägt allmählich 20 g festes KOH in die Lösung von 30 g des Diäthylesters in 20—30 ccm Alkohol ein, lässt über Nacht stehen, verdünnt dann mit Wasser und ver-

dampft den Alkohol. Den Rückstand erhitzt man 6 Stunden lang mit koncentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade und fällt hierauf mit HCl. Der Niederschlag wird mit Ligroïn gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (THOMAS, *R.* 6, 88; BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 100). Bei 12stündigem Erhitzen, im Rohr, von (274 g) Isobutenyltricarbonsäuretriäthylester, (127 g) Benzylchlorid, (23 g) Natrium und (265 g) Xylol, und Kochen der bei 228 bis 234° siedenden Fraktion des Produktes mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, *B.* 24, 1062). — Feine Nadeln oder dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 170—172° (P.); schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 162° (B., S.). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 452.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_{17}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Dickes Oel. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 13 bis 14°. Siedep.: 250° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,0930 bei 20°/4° (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 439); Siedep.: 256—257° bei 30 mm (THOMAS, *R.* 6, 88). Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verseift. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (oder Erhitzen mit konc. HJ auf 140°) erfolgt aber Zerlegung, unter Bildung von Dibenzylmalonsäure und Dibenzylessigsäure $C_{16}H_{16}O_2$. Bei der Einwirkung von alkoholischem NH_3 entstehen die Derivate $NH_2.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ und $C_7H_7.CH.CH(CO_2.NH_2)_2$ der Benzylmalonsäure.

Di-o-Cyanbenzylmalonsäurediäthylester $C_{23}H_{22}N_2O_4 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben o-Cyanbenzylessigsäureäthylester, beim Erwärmen einer mit (16 g) Malonsäurediäthylester und dann mit (15 g) o-Cyanbenzylchlorid versetzten Lösung von (2,3 g) Natrium in (50 ccm) absol. Alkohol (HAUSMANN, *B.* 22, 2019). Man verjagt den Alkohol, gieſst in Wasser, saugt das ausgeschiedene, bald erstarrende Oel ab und behandelt die feste Masse mit kalter, konc. Salzsäure, wobei nur Cyanbenzylessigsäureäthylester in Lösung geht. — Glänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitrodibenzylmalonsäure $C_{17}H_{14}N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.C(CO_2H)_2$. a. o-Derivat. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Malonsäureester, Natriumäthylat und o Nitrobenzylchlorid (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 436). Er entsteht auch aus Aethylmalonsäureester, C_2H_5ONa und o-Nitrobenzylchlorid (L., SCH.). o- und p-Dinitrodibenzylmalonsäure (?) entstehen beim Auflösen von Dibenzylmalonsäure in HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (THOMAS, *R.* 6, 89).

Diäthylester $C_{21}H_{22}N_2O_8 = C_{17}H_{12}N_2O_8(C_2H_5)_2$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 97° (L., SCHL.). Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verseift. Wird durch Sn und alkoholische Salzsäure in das Anhydroderivat $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (s. u.) umgewandelt.

b. p-Derivat. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintröpfeln einer warmen, alkoholischen Lösung von 17,15 g o-Nitrobenzylchlorid in ein erwärmtes Gemisch aus 16 g Diäthylmalonat und der Lösung von 2.3 g Natrium in absolutem Alkohol (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 434).

Diäthylester $C_{21}H_{22}N_2O_8 = C_{17}H_{12}N_2O_8(C_2H_5)_2$. Groſse, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170° (L., SCHL.). Sehr schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Wird, durch Kochen mit wässeriger Kalilauge oder mit konz. HCl, nicht verseift. Mit salzsaurem $SnCl_2$ entsteht Diaminodibenzylmalonsäureester.

Diaminodibenzylmalonsäure $C_{17}H_{18}N_2O_4 = [C_6H_4(NH_2).CH_2]_2.C(CO_2H)_2$.

a. o-Derivat. **Anhydroderivat** $C_{17}H_{14}N_2O_2 = \left(C_6H_4\left\langle{}^{NH.CO}_{CH_2}\right\rangle\right)_2C$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem o-Dinitrodibenzylmalonsäureester mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 441). — Kleine Schuppen (aus Eisessig). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 350—360°. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

b. p-Derivat. **Diäthylester** $C_{21}H_{26}N_2O_4 = [C_6H_4(NH_2).CH_2]_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Dinitrodibenzylmalonsäureester mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 436). — Harzig. Schmelzp.: 60°. — $C_{21}H_{26}N_2O_4.2HCl$. — $C_{21}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Rothbraune Blättchen. — $C_{21}H_{26}N_2O_4.H_2SO_4$. Schuppen. — Oxalat $C_{21}H_{26}N_2O_4.C_2H_2O_4$. Glänzende Schuppen.

Dianilbenzenylmalonsäure $C_{29}H_{22}N_2O_4 = (CO_2H)_2.C[C(C_6H_5):N.C_6H_5]_2$. **Diäthylester** $C_{33}H_{30}N_2O_4 = C_{29}H_{20}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und Benzanilidchlorid (JUST, *B.* 18, 2625). $Na_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_6H_5.CCl:N.C_6H_5 = C_{33}H_{30}N_2O_4 + 2NaCl$. — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Zerfällt, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 150°, nach der Gleichung: $C_{33}H_{30}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + (CO.C_6H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$ und $(CO.C_6H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + 4H_2O = 2C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H + 2C_2H_5.OH + CO_2$.

3. ***Diphenylpropandimethylsäure(1,3), Diphenylglutarsäure*** $CO_2H.CH.(C_6H_5).CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Einwirkung von (8 g) gepulvertem Natron und (26,8 g) CH_2J_2 auf (23,4 g) Benzylcyanid (ZELINSKY, FELDMANN, *B.* 22, 3290). Man giefst das erhaltene Oel ab, leitet Wasserdämpfe hindurch und krystallisirt das nicht flüchtige Nitril aus Alkohol um. Es wird durch Natronlauge verseift. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 164°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitril (α-α-**Diphenyltrimethylencyanid**) $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH(CN).CH_2.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Siehe die Säure (ZELINSKY, FELDMANN). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°.

4. ***Diphenylpropanol(2)-Aethylonsäure(1)*** $C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}CO.CO_2H\\CH(OH).CH_2.C_6H_5\end{matrix}\right.$.

Anhydrid $C_{17}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Benzoyliminozimmtsäure mit verd. HCl auf 120° (PLÖCHL, *B.* 16, 2818). Bei mehrtägigem Kochen von 40 g Phenylcyanbrenztraubensäureester mit 350 ccm Schwefelsäure (2 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O) (ERLENMEYER, KNIGHT, *B.* 27, 2222). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Natronlauge, in Phenylacetaldehyd und Phenylbrenztraubensäure. — $Na.C_{17}H_{13}O_3$. Blättchen. Leicht löslich in absol. Alkohol, schwer in Wasser.

Methylderivat $C_{18}H_{16}O_3 = C_{17}H_{13}O_3.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz und Jodmethyl (ERLENMEYER, KNIGHT, *B.* 27, 2226). — Schmelzp.: 102°. Unlöslich in Wasser.

5. ***Phenylcarboxytolylpropionsäure*** $CO_2H.C_6H_3(CH_3).CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyl-m-Xylylpropionsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (KARSTEN, *B.* 26, 1582). — Krystallpulver. Schmelzp.: 252°. Unlöslich in kaltem Benzol, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_{17}H_{14}O_4$. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

6. Säuren $C_{18}H_{18}O_4$.

1. ***Diphenylbutandimethylsäure(1², 4³), o-Aethylenbenzylcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. o-Aethylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (60%) und 4 Thln. amorphem Phosphor auf 160° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2208). — Kleine Krystallwarzen. Schmelzpunkt: 196—198°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. — $Ag_2.C_{18}H_{16}O_4$. Unlöslicher Niederschlag.

2. ***Diphenyldimethyl(1,2)-Aethandimethylsäure(1,2), s-Dimethyldiphenylbernsteinsäure*** $C_6H_5.C(CH_3.CO_2H).C(CH_3,CO_2H).C_6H_5$. **Nitril** $C_{18}H_{16}N_2 = \begin{matrix}C_6H_5.C(CH_3).CN\\C_6H_5.\dot{C}(CH_3).CN\end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von (1 Atom) Natrium (gelöst in der 10fachen Menge Holzgeist) und (1 Atom) Jod, gelöst in Aether, auf Methylbenzylcyanid (CHALANAY, KNÖVENAGEL, *B.* 25, 289). — Krystalle (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 227°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

3. ***3,4-Diphenylcyclopentandiol(3,4)-Methylsäure(1), 3,4-Diphenyldioxypentamethen-1-Carbonsäure*** $\left.\begin{matrix}C_6H_5.C(OH).CH_2\\C_6H_5.\dot{C}(OH).CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben der isomeren Allosäure, bei allmählichem Eintragen von (2 At.) Natriumamalgam (von 4%) in (1 Mol.) Diphenacylessigsäure, gelöst in (40 Thln.) warmem Wassser und Natronlauge (PUSCH, *B.* 28, 2101). Die Lösung wird mit HCl neutralisirt, filtrirt, angesäuert und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit kaltem Benzol behandelt, wobei nur die Allosäure in Lösung geht. — Nadeln (aus warmem Aceton). Schmilzt gegen 200°, unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und kaltem Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol und warmem Aceton. Beim Kochen entstehen zwei isomere 3,4-Diphenylpentamethen-1-Carbonsäuren.

4. ***Retendiphensäure*** $C_{16}H_{16}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$ mit Natriumamalgam (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 129). — Harz. Sehr unbeständig. — $Ag_2.C_{18}H_{16}O_4$. Niederschlag.

5. ***Hydropolyporsäure*** s. Polyporsäure $C_{18}H_{14}O_4$.

7. Bis-m-Methophenylpropandimethylsäure(2,2), m-Dixylylmalonsäure $C_{19}H_{20}O_4$

$= (CH_3.C_6H_4.CH_2)_2C(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{21}H_{24}O_4 = C_{19}H_{18}O_4(CH_3)_2$. *B.* Der

Aethylester entsteht, neben m-Xylylmalonsäurediäthylester, aus Natriummalonsäureester und ω-Brom-m-Xylol (POPPE, *B.* 23, 109). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 122°.

8. Diphenylhexandimethylsäure(2,5), Dibenzyladipinsäure $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).C_2H_4.CH(CO_2H).CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht in 2 Modifikationen beim Erhitzen von Diphenylhexantetramethylsäure(2,2,5,5) auf 200° (LEAN, *Soc.* 65, 1021). Man trennt die beiden Säuren durch heifses Toluol.

a. α-Säure. Oktaëdrische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 211—213°. Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig und in kochendem Toluol. — $Ag_2.C_{22}H_{18}O_4$. Niederschlag.

b. β-Säure. Sechsseitige Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in kaltem Eisessig und heifsem Toluol. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

9. Diphenylheptandimethylsäure, 2,6-Dibenzylpimelinsäure $C_{21}H_{24}O_4 = CH_2[CH_2.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1,5-Dibenzylpentantetracarbonsäure auf 200—220° (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 846). — Glänzende Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 702. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Tafeln. In kaltem Wasser löslicher als in heifsem.

K. Säuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Säure $C_{14}H_8O_4$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_8O_3$ (s. u.) mit alkoholischem Kali (A. PERKIN, *Soc.* 43, 188). — Wird aus den Salzen als voluminöser Niederschlag gefällt, der (aus Alkohol) in kleinen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 275°. Sublimirt in glänzenden Nadeln. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. — $Ag.C_{14}H_7O_4$. Gelatinöser Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. Wenig löslich in kaltem Wasser; scheidet sich aus heifsem Wasser in durchsichtigen Nädelchen aus.

Verbindung $C_{14}H_8O_3$. *B.* Entsteht, neben o-Benzophenonoxyd, bei sehr raschem Destilliren eines Gemenges von Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (PERKIN). — Lange, dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Siedet unter theilweiser Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in die Säure $C_{14}H_8O_4$ um.

2. Säuren $C_{15}H_{10}O_4$.

1. ***Fluorendimethylsäure(1,4), Fluorendicarbonsäure***

```
    CH   C—CH₂—C      C.CO₂H
    /8      \C ⁹ C/      1\
CH<7         >———<         2>CH.
    \6     5/     \4     3/
    CH   CH        C     CH
                   ĊO₂H
```

B. Beim Behandeln einer schwach alkalischen Lösung von Diphenylenketondicarbonsäure mit Natriumamalgam (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 161). $CO\langle^{C_6H_4}_{C_6H_2(CO_2H)_2} + H_4 = C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. — Krystallpulver (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Fluoren $C_{13}H_{10}$. — $Ag_2.C_{15}H_8O_4$. Niederschlag.

2. ***Diphenyläthandionmethylsäure(2), Benzil-o-Carbonsäure*** $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-Desoxybenzoïn-o-Carbonsäure $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (GRAEBE, JUILLARD, *B.* 21, 2003). Man fällt durch HCl und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Wasser oder verd. Alkohol um. — Tritt in 2 Modifikationen auf: a. Weifse Krystalle, die bei 115—125° in die zweite Modifikation übergehen; — b. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 141,5°. Aus der Lösung der gelben Krystalle in Soda werden, durch Salzsäure, wieder die weifsen Krystalle gefällt. Die gelbe Modifikation ist in Alkohol und $CHCl_3$ zweimal leichter löslich als die weifse; beide Modifikationen liefern einerlei Derivate. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht Benzhydroldicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_5$.

3. ***m-Säure*** $\overset{O-CO}{C_6H_5.\dot{C}H.\dot{C}_6H_3.CO_2H}$ (?). *B.* Durch Behandeln von Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure. — Ist als das Anhydrid der Säure $C_{15}H_{12}O_5$ (s. d.) beschrieben.

4. ***p-Säure.*** *B.* Durch Behandeln von Benzoylterephtalsäure mit Zink und Salzsäure — s. Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{12}O_5$.

3. Säuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***Diphenylpropandion(1,3)-8-Methylsäure(2)*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phtalsäurediäthylester mit Benzophenon und Natriumäthylat (SCHWERIN, *B.* 27, 106). — Zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in β-Benzoyl-$\alpha\gamma$-Diketohydrinden $C_{16}H_{10}O_3$ und H_2O. — $Na_2.C_{16}H_{10}O_4$ (bei 100°). — $Ba.C_{16}H_{10}O_4$. Niederschlag.

2. ***Diphenyläthylendimethylsäure(1², 2²), Stilben-Di-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen von 1 Thl. Hydrodiphtallaktonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2.\overset{O}{CH}.C_6H_4.CO$ mit 2—3 Thln. KCN auf 215° (HASSELBACH, *A.* 243, 258). Man löst den Rückstand in Wasser und fällt durch HCl. — Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure von 80%). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 263—264°. Bei langsamem Erhitzen erfolgt bereits bei 250° theilweise Verflüssigung, wobei die Stilbendicarbonsäure sich in die isomere Hydrodiphtallaktonsäure umwandelt. Reichlich löslich in kalter Essigsäure von 80%. Wird von konc. HJ bei 160° in Bibenzyl-Di-o-Carbonsäure umgewandelt. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (HASSELBACH). — Nädelchen. Schmelzp.: 79—80°. Aufserordentlich löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

3. ***Diphenylpropandionmethylsäure(2), Dibenzoylessigsäure*** $(C_6H_5.CO)_2.CH.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintröpfeln von 19 g Benzoylchlorid in 25 g Benzoylessigsäureäthylester, der mit 250 g absol. Aether vermischt ist, und in dem 3 g Natriumdraht aufgelöst sind (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2133; PERKIN, *Soc.* 47, 426; PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1000). Um die freie Säure zu erhalten, erwärmt man den Aethylester 10 Minuten lang mit alkoholischem Kali und fällt dann mit H_2SO_4. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2, Benzoësäure und Acetophenon. $C_{16}H_{12}O_4 + H_2O = CO_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_5.CO.CH_3$. Zerfällt, bei der trockenen Destillation und beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Dibenzoylmethan $(C_6H_5.CO)_2.CH_2$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzigroth gefärbt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen Dioxydibenzoylessigsäure und β-Phenylmilchsäure. Hydroxylamin erzeugt Phenylisoxazolon $C_9H_7NO_2$. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (PERKIN).

Aethylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_{16}H_{11}O_4.C_2H_5$. Krystallpulver. Schmelzp.: 112° (PERKIN, STENHOUSE). Schwer löslich in Aether. Phenylhydrazin erzeugt Benzoylphenylhydrazin. — $Cu(C_{18}H_{15}O_4)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221° (BERNHARD, *A.* 282, 158). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in kaltem Alkohol.

Acetat $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5.CO.C(CO_2.C_2H_5):C(C_6H_5).O.C_2H_3O$. *B.* Aus Kupferdibenzoylessigsäureester, vertheilt in absol. Aether, und Acetylchlorid (BERNHARD, *A.* 282, 184). — Nichtflüchtiges Oel. Natriumäthylat spaltet in Essigäther und Natriumdibenzoylessigester. Brom erzeugt bei — 18° Acetylbromid und Bromdibenzoylessigester.

Nitril (Dibenzoylacetonitril) $C_{16}H_{11}N = (C_6H_5.CO)_2.CH.CN$. *B.* Man giefst eine ätherische Lösung von 15 g Acetonitril und 25 g Benzonitril zu unter absol. Aether befindlichem Natrium (4 g), setzt dann noch 2 g Na hinzu und digerirt 8 Stunden lang (E. MEYER, *J. pr.* [2] 42, 267). Der gebildete Niederschlag wird in H_2O eingetragen, mit Aether ausgeschüttelt und die wässerige Lösung durch verd. H_2SO_4 gefällt. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156,5°. Beständig gegen Alkalien. Wird durch verd. H_2SO_4 in NH_3, Benzoësäure und Acetophenon zerlegt. — $Ag.C_{16}H_{10}N$. Niederschlag.

1-Bromdibenzoylessigsäureäthylester $C_{18}H_{15}BrO_4 = (C_6H_5.CO)_2CBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Dibenzoylessigsäureester oder Tribenzoylessigsäureester, gelöst in CCl_4, und Brom bei 15° (BERNHARD, *A.* 282, 160). — Tafeln (aus benzolhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 109 bis 110°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

4. ***Diphenyläthylendimethylsäure(1,1²), Benzalhomophtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_5$. Imid $C_{16}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:CH.C_6H_5)}_{CO}\rangle$ $\langle{}_{NH}\rangle CO$ (?). *B.* Bei 10 Min. langem Sieden von 1 Thl. Homophtalimid mit 2 Thln. Benzaldehyd (GABRIEL, *B.* 20, 1204). — Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Mäfsig löslich in Benzol, leichter in $CHCl_3$.

3-Phenyl-4-Cyanisocarbostyril $C_{16}H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{}^{C(CN):C.C_6H_5}_{CO\text{—}NH}$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 180° von 3-Phenyl-4-Cyanisocumarin $C_6H_4\langle{}^{C(CN):C.C_6H_5}_{CO\text{—}O}$ mit 20 Thln. alkoholischem NH_3 (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 3573). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 285° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 832). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

5. ***Diphenyläthylendimethylsäure(1,2), Diphenylmaleïnsäure, Stilbendicarbonsäure*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.CO_2H\\ C_6H_5.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$ (REIMER, *B.* 13, 742). — Die freie Säure existirt nicht: aus ihren Salze abgeschieden, zerfällt sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid (s. d.). Der Aethylester entsteht, neben Diphenylfumarsäureester, beim Behandeln von Phenylbromessigester mit Natrium (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1626). $2C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5 = 2HBr + (C_6H_5)_2C_2.(CO_2.C_2H_5)_2$. Diphenylfumarsäure zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Diphenylmaleïnsäureanhydrid (RÜGHEIMER). — Das Kalksalz liefert, beim Glühen mit CaO, Stilben $C_{14}H_{12}$. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_{16}H_{11}O_4$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen, in Ag_2O, H_2O und Anhydrid. — $Ag_2.C_{16}H_{10}O_4$. Amorph, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4.(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (REIMER). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). Nicht destillirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Aethylenester $C_{18}H_{14}O_4 = C_{16}H_{10}O_4.C_2H_4$. *B.* Aus dem Silbersalz und $C_2H_4.Br_2$ (VORLÄNDER, *A.* 280, 194). — Schmelzp.: 112°.

Anhydrid $C_{16}H_{10}O_3$. Entsteht in kleiner Menge, neben viel Benzoësäure, bei der Einwirkung von Brom auf, bis zu 230—240° erhitzte, Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$ (REIMER, 13, 743). Bei langsamem Erhitzen bis auf 190° und bei 500 mm Druck von Mandelsäure (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 120). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Trimetrische (HINTZE, *A.* 259, 64) Krystalle (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 155°. Siedep.: 236° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 64). Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Unlöslich in kalten Alkalicarbonaten, schwer löslich in NH_3. Verbindet sich nicht mit Brom. Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht ein Körper $C_{16}H_{10}O_3$ (s. u.). Liefert, mit α-Toluylsäure und Natriumacetat bei 225°, Benzaldiphenylmaleïd $C_{23}H_{16}O_2$. Beim Erhitzen mit m-Tolylessigsäure und Natriumacetat entsteht m-Xylaldiphenylmaleïd $C_{24}H_{18}O_2$. Mit Piperidin entsteht bei 100° piperidodiphenylmaleïnsaures Piperidin $C_{21}H_{21}NO_3.C_5H_{11}N$. Eine alkalische Lösung des Anhydrids reducirt, beim Kochen, Silber- und Kupferlösungen und wird durch $KMnO_4$, schon in der Kälte, zu Benzoësäure oxydirt. Liefert, mit Natriumamalgam, α- und β-Bibenzyldicarbonsäure.

Imid $C_{16}H_{11}NO_2 = C_{16}H_{10}O_2.NH$. *B.* Durch Erhitzen des Anhydrids mit wässerigem Ammoniak auf 180°. Aus dem Nitril und alkoholischem Kali, in der Kälte (REIMER). — Grofse, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in Diphenylmaleïnsäure über.

Methylimid $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_{10}O_2:N.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit einer Lösung von $CH_3.NH_2$ in verd. Alkohol (GYSAE, *B.* 26, 2478). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 158°.

Aethylimid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{10}O_2:N.C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 108° (GYSAE).

Aethylenimid $C_{34}H_{24}N_2O_4 = (C_{16}H_{10}O_2:N)_2.C_2H_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 270° (GYSAE). Schwer löslich.

Phenylimid (Diphenylmaleïnanil) $C_{22}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{10}O_2.N.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid und Anilin bei 120° (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 65). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 174—175°; Siedep.: 293° bei 14 mm.

4¹-Bromphenylimid $C_{22}H_{14}BrNO_2 = C_{16}H_{10}O_2:N.C_6H_4Br$. Braungelbe Krystalle. Schmelzp.: 133° (GYSAE, *B.* 26, 2478).

p-Tolylimid $C_{23}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{10}O_2:N.C_6H_4.CH_3$. Braune Krystalle. Schmelzp.: 192° (GYSAE).

β-**Naphtylimid** $C_{26}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{10}O_2:N.C_{10}H_7$. Krystallinisch. Schmelzp.: 192° (GYSAE).

Nitril (Dicyanstilben) $C_{16}H_{10}N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5.C.CN\\C_6H_5.\ddot{C}.CN\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ (Einwirkungsprodukt von Brom und Benzylcyanid) auf 160—180° oder besser durch Erhitzen mit ($^1/_3$ Thl.) KCN und Alkohol (REIMER, *B.* 14, 1798; vgl. *B.* 13, 742). Beim Stehen von Phenylchloracetonitril $C_6H_5.CHCl.CN$ mit alkoholischem Natriumäthylat (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1680). Aus Benzylcyanid, vermischt mit (2 At.) Natrium (gelöst in der 10fachen Menge absol Alkohol) und (2 A.) Jod (in ätherischer Lösung) (CHALANAY, KNÖVENAGEL, *B.* 25, 288). Ebenso aus s-Diphenylbernsteinsäurenitril mit Natriumäthylat und Jod (CH., KN.). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether, Benzol, CS_2 und besonders in $CHCl_3$. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, NH_3, Diphenylmaleïnsäure und daneben kleine Mengen von Blausäure und Benzoësäure. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure, in Dicyandibenzyl $C_{14}H_{12}(CN)_2$ über.

Isonitril $C_{16}H_{10}N_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Dicyanstilben, beim Erhitzen des Reaktionsproduktes von (1 Mol.) Brom auf Benzylcyanid auf 160—180° (REIMER, *B.* 14, 1800). Durch kaltes Benzol werden Dicyanstilben u. s. w. entfernt. — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 242°. Zerfällt, bei mehrtägigem Kochen mit sehr koncentrirtem, alkoholischem Kali, in NH_3 und eine Säure $CN.C_{14}H_{10}.CO_2H$ (?), die bei 222° schmilzt, sich in Wasser nicht löst, aber ziemlich leicht in Alkohol.

Körper $C_{16}H_{10}O_3$. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 100° von (5,6 g) Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit 100 ccm Natronlauge (von 15,5%) (DELISLE, *A.* 269, 92). Man fällt die Lösung durch verd. H_2SO_4. — Krystallpulver (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 250°. Löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkohol u. s. w.

Dinitrostilbendicarbonsäure $C_{16}H_{10}N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).C.CO_2H]_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintragen von Stilbendicarbonsäureanhydrid in kalte, rauchende Salpetersäure (REIMER, *B.* 14, 1801). — Das **Anhydrid** ist ein durchsichtiger Firniss (aus $CHCl_3$). Wird bei 73° weich. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Alkalien. Liefert, mit alkalischer Chamäleonlösung, nur p-Nitrobenzoësäure. Giebt mit Baryt ein in Wasser fast unlösliches Baryumsalz. Beim Behandeln mit Zinnchlorür entsteht Diaminodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$ (?).

Isaphensäure $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}C\ \ C(C_6H_5).CO_2H\\ \ \ \diagdown\\N:C.OH\end{array}$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 200—220° von 5 g Isatin mit 10 g Phenylessigsäure und 0,5 g entwässertem Natriumacetat (GYSAE, *B.* 26, 2484). Man giefst in 30 ccm siedenden Eisessig; beim Erkalten scheidet sich Isaphensäure aus. — Blättchen. Schmelzp.: 294—296°. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Mit $PCl_5 + PCl_3$ entsteht Chlorisaphensäure. Wird von Natriumamalgam zu Dihydroisaphensäure reducirt. — $Ag.C_{16}H_{10}NO_3$. Niederschlag.

Chlorisaphensäure $C_{16}H_{10}ClNO_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1 g Isaphensäure mit 1,5 g PCl_5 und 5 ccm PCl_3 (GYSAE, *B.* 26, 2485). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 220°.

Bromisaphensäure $C_{16}H_{10}BrNO_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Isaphensäure in 20 ccm warmem Eisessig mit 1 g Brom (GYSAE, *B.* 26, 2484). — Schmilzt oberhalb 310°.

6. ***Diphenylfumarsäure*** $(C_6H_5)_2.C_2.(CO_2H)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht, neben Diphenylmaleïnsäureester, beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Phenylbromessigsäureester (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1626). Man verseift die gebildeten Ester durch Kali, fällt mit HCl und krystallisirt die freien Säuren aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst Diphenylmaleïnsäureanhydrid aus. Die Mutterlauge wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag mit Benzol ausgekocht (welcher Diphenylmaleïnsäureanhydrid aufnimmt) und dann aus Eisessig umkrystallisirt. — Kompakte Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 260°, dabei in H_2O und Diphenylmaleïnsäureanhydrid zerfallend.

7. ***Säure*** $C_{14}H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Anhydro-o-Oxyvinylbenzoësäure $C_{18}H_{14}O_5$ (s. S. 1641) mit 10 Thln. KOH, gelöst in möglichst wenig Wasser, auf 180 bis 200° (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 211). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol).

Schmelzpunkt: 189°. Leicht löslich in Alkohol. — $Ag_2.C_{16}H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Dickes Oel (Bamberger, Frew).

4. Säuren $C_{17}H_{14}O_4$.

1. ***Diphenylbutandion(1,4)-Methylsäure(2), Phenoxylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H).CO.C_6H_5$. **Aethylester** $C_{19}H_{18}O_4 = C_{17}H_{13}O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1²-Bromacetophenon in eine alkoholische Lösung von Natriumbenzoylessigester (Kapf, Paal, *B.* 21, 1487). $C_6H_5.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CO.CH_2Br = C_{19}H_{18}O_4 + NaBr$. — Grofse, durchsichtige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 55—58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von verdünnter, kalter Kalilauge in Benzoë- und Benzoylpropionsäure zerlegt. Kaltes, alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in CO_2, Diphenacyl $C_2H_4(CO.C_6H_5)_2$ und Alkohol. Konzentrirtes alkoholisches Kali erzeugt, in der Wärme, Phenylacetylenbenzoylessigsäure $C_{17}H_{12}O_3$. Diese Säure entsteht auch beim Destilliren des Esters im Vakuum. Kaltes, alkoholisches NH_3 liefert Diphenylpyrrolcarbonsäureamid $C_{17}H_{12}NO.NH_2$. Bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol und HCl entsteht Diphenylfurancarbonsäureester $C_{17}H_{11}O_3.C_2H_5$. Bei mehrstündigem Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig werden Diphenylpyrrolcarbonsäureester und *αα*-Diphenylpyrrol gebildet. Ebenso entsteht, mit Anilin und Eisessig, Triphenylpyrrolcarbonsäureester. In gleicher Weise verhalten sich andere Basen der aromatischen Reihe; mit Basen der Fettreihe entstehen aber keine Pyrrolderivate.

2. ***Diphenylbutandion(2,3)-Methylsäure(1), Dibenzyloxalylcarbonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Pulvinsäure, beim Kochen von Oxalylbisbenzylcyanid (s. Vulpinsäure) mit 3 Thln. Schwefelsäure (von 60%) (Volhard, *A.* 282, 20). — Nädelchen. Schmelzp.: 231—233°.

Anhydrid (Pulvinon) $C_{17}H_{12}O_3 = \begin{array}{c}CO \text{---} O\\ C_6H_5.\dot{C}:C(OH).\dot{C}:CH.C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Eintauchen von je 5 g (im Probeglas befindlichem) Oxalyldibenzylketon $C_{17}H_{12}O_3$ in ein auf 225—230° erhitztes Metallbad (Claisen, Ewan, *A.* 284, 277). Sowie das Produkt fest geworden ist, wird es zerrieben und wiederholt mit Alkohol zum Kochen erhitzt und, nach dem Erkalten, abfiltrirt. Dann erhitzt man je 20 g des Produktes mit 7 g K_2CO_3 und 50 g H_2O, filtrirt heifs und zerlegt das ausgeschiedene und abfiltrirte Salz durch H_2SO_4. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 248—249°. Sehr wenig löslich, am leichtesten noch in siedendem Aceton. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Kalilauge, in Dibenzylglykolsäure und CO_2. Beim Kochen mit Barytwasser erfolgt Spaltung in Dibenzylglykolsäure, Dibenzylketon, Phenylessigsäure, Phenylbrenztraubensäure und eine Säure $C_{17}H_{16}O_5$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Benzaldehyd, Oxalsäure, Benzoylameisensäure und Benzoësäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht eine Säure $C_{17}H_{14}O_3$. Kräftige Säure. Liefert ein Acetylderivat. — $Na.C_{17}H_{11}O_3 + 4H_2O$. Gelbe Nädelchen. — $K.C_{17}H_{11}O_3 + 4H_2O$. Eigelbe Nädelchen. Unlöslich in K_2CO_3. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Gelber Niederschlag; gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). — $Ag.\bar{A}$. Eigelber Niederschlag.

Acetat $C_{19}H_{14}O_4 = C_{17}H_{11}O_2.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Pulvinon mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ (Cl., E.). — Blassgelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 137—139°.

3. ***Di-p-Phenylolbutadiënmethylsäure(2)*** $OH.C_6H_4.CH:CH.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OH$. **p-Dianisylpentolsäure** $C_{19}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Entsteht, neben Anisylisocrotonsäure $CH_3O.C_9H_8.CO_2H$ (s. d.), beim Erhitzen von Anisaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (Politis, *A.* 255, 299). — Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in CS_2. Wird von Natriumamalgam in Dianisylpentylensäure $C_{19}H_{20}O_4$ umgewandelt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Dianisyltetrylen $C_{16}H_{12}(OCH_3)_2$. Liefert, mit (2 Mol.) Brom, das Säureanhydrid $C_{19}H_{17}Br_3O_4$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Hellgelber Niederschlag.

4. ***1³,1⁴-Phenyldiolbutadiënphenylmethylsäure(4)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:C(CO_2H).C_6H_5$. *α*-**Phenylpiperinsäure** $C_{18}H_{14}O_4 = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von (4 Thln.) Piperonylakroleïn mit (5 Thln.) phenylessigsaurem Natron und (12 Thln.) Essigsäureanhydrid (Scholtz, *B.* 28, 1189). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp: 208—209°.

5. ***Diphenylmethylpropandionmethylsäure(2), Methyldibenzoylessigsäure*** $(C_6H_5.CO)_2.C(CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{18}H_{18}O_4 = C_{16}H_{13}O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Natriummethylbenzoylessigsäureäthylester und Benzoylchlorid (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1005). — Dickes Oel. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Benzoësäure abgespalten. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 180° entsteht Benzoylphenylhydrazin.

6. ***Diphenylmethanpropenylsäure(1)-Methylsäure(1[1]), Diphenylitakonsäure*** $(C_6H_5)_2C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Monoäthylester(1[1])** $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 100 g Benzophenon, gelöst in Aether, und 55,06 g Bernsteinsäureäthylester in 43,02 g alkoholfreies Natriumäthylat, suspendirt in absol. Aether (STOBBE, *A.* 282, 318). Man lässt 1—2 Wochen stehen, giebt dann Wasser hinzu und fällt die wässerige Lösung durch verd. H_2SO_4. — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 124,5—125,5°. Löslich in etwa 1500 Thln. kaltem und etwa 500 Thln. warmem Wasser. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Ba(C_{19}H_{17}O_4)_2$. Nadeln. — $Ag.C_{19}H_{17}O_4$. Niederschlag.

7. ***4-Methoäthylolfluorenonmethylsäure(1), Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure*** $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(CO_2H).C(OH)(CH_3)_2}$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Behandeln von Retenchinon $CO.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)$ mit alkalischer Chamäleonlösung (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 146). — *D.* Die Lösung von 10 g Retenchinon in 35 ccm Vitriolöl wird in das 8—10fache Vol. Wassers gegossen, der Niederschlag abgesogen, mit Wasser und dann mit Soda gewaschen und hierauf in ein Gemenge von 400 ccm Kalilauge (von 25%) und 25 g $KMnO_4$ gebracht. Man kocht 1 Stunde lang, indem man durch gleichzeitiges Einleiten von Wasserdampf das ursprüngliche Volumen der Lösung möglichst einhält. Man entfärbt die vielleicht noch grüne Lösung durch etwas Alkohol, neutralisirt sie zum gröfsten Theil durch HCl und dampft etwas ein. Die vom KCl abfiltrirte Lösung fällt man durch HCl, löst den abfiltrirten Niederschlag in NaOH und erwärmt, unter Zusatz von $KMnO_4$, bis die Lösung, durch HCl, hellgelb und harzfrei gefällt wird. Nun säuert man mit HCl an, löst die freie Säure in Baryt und fällt die Lösung mit CO_2. Das beim Eindampfen auskrystallisirende Baryumsalz zerlegt man durch HCl. — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter vorhergehender Rothfärbung, gegen 190°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in Alkohol, am leichtesten in Eisessig. Wird von $KMnO_4$ zu Oxalsäure und von Chromsäuregemisch zu Diphenylenketondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oxydirt. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, Diphenyltricarbonsäure $C_{15}H_{10}O_6$. — $Ba(C_{17}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe, seideglänzende Nadeln. — Ag.Ā. Gelber, flockiger Niederschlag.

Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure $C_{17}H_{15}NO_4 = OH.N:C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(C_3H_7O).CO_2H}$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer Lösung von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Baryum mit salzsaurem Hydroxylamin (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 150). — Strohgelbe Nadeln. Verändert sich nicht bei 270°. Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in $CHCl_3$ und Aether.

5. Säuren $C_{18}H_{16}O_4$.

1. ***Diphenylpentadion(2,5)-Methylsäure(3), Diphenacylessigsäure*** $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.CH.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Diphenacylmalonsäure (KUES, PAAL, *B.* 19, 3147). $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.C(CO_2H)_2 = C_{18}H_{16}O_4 + CO_2$. Beim Behandeln von Diphenacylacetessigsäureäthylester mit konc. alkoholischen Kali, in der Kälte (PAAL, HÖRMANN, *B.* 22, 3228). Entsteht, neben Ameisensäure und Benzoësäure, beim Kochen von (1 Mol.) Chloralacetophenon $CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5$ mit einer wässerigen Lösung von (etwas mehr als 2 Mol.) Soda (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 912; PUSCH, *B.* 28, 2102). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. Löst sich in etwa 800 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Liefert, mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, αα-Diphenyldihydropyridin-γ-Carbonsäure $C_{17}H_{14}N.CO_2H$. Beim Erhitzen mit NH_3, im Rohr, entsteht αα-Diphenylpyridin-γ-Carbonsäure. Bei der Reduktion durch Natriumamalgam, in alkalischer Lösung, entstehen zwei isomere 3,4-Diphenyldioxypentamethylen-1-Carbonsäuren. — Na.Ā. Nadeln oder Spiefse. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{18}H_{15}O_4)_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ba.Ā_2 + 6H_2O$. — Ag.Ā. Nadeln.

Aethylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{15}O_4.C_2H_5$. Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64° (WISLICENUS, SATTLER).

αα-**Diphenyldihydropyridin-*γ*-Carbonsäure** $C_{18}H_{15}NO_2 = NH\langle{}^{C(C_6H_5):CH}_{C(C_6H_5):CH}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Das Ammoniaksalz dieser Säure scheidet sich aus bei 1—2tägigem Stehen von Diphenacylessigsäure mit alkoholischem NH_3 (PAAL, STRASSER, *B.* 20, 2760). $C_{18}H_{16}O_4 + 2NH_3 = NH_4.C_{18}H_{14}NO_2 + 2H_2O$. — Die freie Säure wird aus dem Ammoniaksalz, durch verdünnte H_2SO_4, in krytallinischen Flocken gefällt, die sich leicht in konc. HCl lösen. Die freie Säure wandelt sich aber bald in Diphenacylessigsäure um. — $NH_4.C_{18}H_{14}NO_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in konc. HCl. Schmilzt bei 270°, dabei in NH_3 und Diphenylpyridincarbonsäure $C_{18}H_{13}NO_2$ zerfallend.

2. ***2,4-Diphenylcyclobutandimethylsäure(1,3), γ-Isatropasäure, α-Truxillsäure*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH.CO_2H\\CO_2H.CH.CH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben der *δ*-Säure, Holzgeist und Ecgonin, bei einstündigem Kochen von Isatropylcocaïn mit verd. Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) (LIEBERMANN, *B.* 21, 2346). Man behandelt die gefällten Säuren mit Baryt; hierbei geht blos die *γ*-Säure in Lösung. Dieselbe entsteht in doppelt so grofser Menge als die *δ*-Säure. Aus *γ*-Truxillsäure, beim Erhitzen für sich auf 280° oder mit Salzsäure auf 175° (LIEBERMANN, *B.* 22, 2246). — Kleine Nadeln (aus 50procentigem Alkohol). Schmelzp.: 274°. Elektrisches Leitungsvermögen: BADER, *Ph. Ch.* 6, 318. Sehr schwer löslich in Aether, Benzol und CS_2. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Liefert bei der Destillation Zimmtsäure. Mit Vitriolöl entstehen zwei isomere *γ*-Isatropasulfonsäuren. Löslich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Truxon C_9H_6O (s. Ketone $C_nH_{2n-12}O$). Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 150° *α*-Truxillsäureanhydrid und bei 210° *γ*-Truxillsäureanhydrid. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure, Essigsäure und CO_2. $KMnO_4$ oxydirt, bei längerer Einwirkung in alkalischer Lösung, zu Benzoësäure und CO_2.

Salze: DRORY, *B.* 22, 2256. — $Na_2.C_{18}H_{14}O_4 + 10H_2O$. Lange Prismen. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (aus heifsem Alkohol). In heifsem Alkohol und Wasser etwas schwerer löslich, als in kaltem. — $Ba.A + 8^1/_2H_2O$. Grofse Säulen (aus warmem Wasser und Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln (HESSE, *B.* 22, 668; *A.* 271, 188). — $Ag.C_{18}H_{15}O_4$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Säure und $AgNO_3$ (LANGE, *B.* 27, 1414). — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Monomethylester $C_{19}H_{18}O_4 = C_{18}H_{15}O_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 195° (LANGE, *B.* 27, 1414). Löslich in kalter Sodalösung und in Benzol. — $Ag.C_{18}H_{17}O_4$. Flockiger Niederschlag.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 174° (LIEBERMANN). Siedet gegen 330°. Sehr schwer löslich in kaltem Methylalkohol und Eisessig (L., *B.* 22, 127).

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 146° (L.). Schwer löslich in Alkohol.

Diisoamylester $C_{28}H_{36}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus *α*-Truxillsäure mit Fuselöl und HCl (LIEBERMANN, *B.* 22, 2242). — Säulen (aus Aceton).

Chlorid $C_{18}H_{14}Cl_2O_2 = C_{16}H_{14}(COCl)_2$. Schmelzp.: 125° (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 681). Krystallisirt aus (Benzol + Ligroïn) mit $^1/_2$ Mol. Benzol in durchsichtigen Prismen. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Alkalien, nur *α*-Truxillsäure.

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_3$. Beim Kochen von *α*-truxillsaurem Natrium mit einer Lösung von *α*-Truxillsäurechlorid in Benzol (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 682; DRORY, *B.* 22, 2261). Beim Erhitzen von *α*-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *B.* 22, 2145). — Kreideähnliches Pulver.

Amid $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_{16}H_{14}(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von *α*-Truxillsäurechlorid in Benzol mit NH_3 (DRORY, *B.* 22, 2261). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 265°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

Dinitro-*α*-Truxillsäure $C_{18}H_{14}N_2O_8 = C_{18}H_{14}(NO_2)_2O_4$. a. *α*-Dinitroderivat. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Nitroderivat, beim Uebergiefsen von *α*-Truxillsäure mit wenig Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (HOMANS, STELTZNER, SUKOW, *B.* 24, 2589). Man erwärmt; beim Erkalten scheidet sich die *β*-Säure aus. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 228—229°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol.

Diäthylester $C_{22}H_{22}N_2O_8 = C_{18}H_{12}N_2O_8(C_2H_5)_2$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138° (HOMANS, STELTZNER, SUKOW).

b. β-Dinitroderivat. *B.* Siehe das α-Nitroderivat (HOMANS, STELTZNER, SUKOW). — Körniger Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 290°. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w. — $Ba.C_{18}H_{12}N_2O_8$. Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Feinkörniger Niederschlag.

Diamino-α-Truxillsäure $C_{18}H_{18}N_2O_4 = (NH_2)_2.C_{18}H_{14}O_4$. a. α-Diaminoderivat. *B.* Aus α-Dinitro-α-Truxillsäure mit Sn + HCl (HOMANS, STELTZNER, SUKOW, *B.* 24, 2591). — Silberglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{18}N_2O_4.2HCl$. Nadeln. Aeufserst löslich.

b. β-Diaminoderivat. *B.* Aus β-Dinitro-α-Truxillsäure mit Sn + HCl (HOMANS, STELTZNER, SUKOW). — Nadeln (aus Wasser). — $C_{18}H_{18}N_2O_4.2HCl$. Nadeln.

α-Sulfotruxillsäure, γ-Isatropasulfonsäure $C_{18}H_{16}S_2O_{10} = (CO_2H)_2.C_{16}H_{12}.(SO_3H)_2$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 80° von (1 Thl.) γ-Isatropasäure mit (8—10 Thln.) Vitriolöl entstehen zwei isomere Sulfonsäuren, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze in siedendem Wasser getrennt werden (LIEBERMANN, *B.* 22, 128).

a. Die freie Säure reducirt nicht Chamäleonlösung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht erst Oxytruxillsäure und zuletzt p-Oxybenzoësäure. — $Ba_2.C_{18}H_{12}S_2O_{10} + 4H_2O$ (bei 120°). Krystallinisches Pulver. In kaltem Wasser sehr leicht löslich, schwer in siedendem Wasser.

b. $Ba_2.C_{18}H_{12}S_2O_{10} + 4H_2O$ (bei 120°). Leicht löslich in kaltem und in siedendem Wasser. Reducirt $KMnO_4$-Lösung, schon in der Kälte.

3. ***δ-Isatropasäure, β-Truxillsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH.CO_2H \\ C_6H_5.CH.CH.CO_2H \end{matrix}$ (?). Siehe die γ-Säure (LIEBERMANN, *B.* 21, 2347). — Schmelzp.: 206°. In kochendem Wasser löslicher als die γ-Säure. Liefert bei der trockenen Destillation Zimmtsäure und Distyrol $C_{16}H_{16}$. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in δ-Truxillsäure über. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, langsam zu Benzoësäure, Benzil und CO_2.

Salze: DRORY, *B.* 22, 2257. — $(NH_4)_2.C_{18}H_{14}O_4 + H_2O$ (HESSE, *A.* 271, 193). — $Na_2.C_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Niederschlag, aus Blättchen bestehend. Unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag, aus Prismen bestehend. Unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$ (H.). — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus β-truxillsaurem Silber mit CH_3J und Aether (LIEBERMANN, *B.* 22, 2247). Aus dem entsprechenden Chlorid mit Natriummethylat (L.). — Grofse, monokline (FOCK, *B.* 22, 2248) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 76° (L.) (*B.* 21, 2348). Mol.-Verbrennungswärme = 2422,9 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. (Unterschied und Trennung von der α-Truxillsäure). Wandelt sich, bei andauerndem Erhitzen, glatt in Zimmtsäuremethylester um.

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzpunkt: 47—48° (L., *B.* 25, 91; 26, 837).

Chlorid $C_{18}H_{14}Cl_2O_2 = C_{16}H_{14}(COCl)_2$. *B.* Aus β-Truxillsäure und PCl_5 (DRORY, *B.* 22, 2260). — Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn.

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 220° von (1 Thl.) β-Truxillsäure mit etwas über 1 Thl. Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *B.* 22, 128, 680). Aus β-Truxillsäurechlorid mit β-truxillsaurem Natrium (DRORY, *B.* 22, 2260). — Rhombische Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 116°). Geht, durch Alkalien, in δ-Isatropasäure über. Liefert mit H_2SO_4 eine Sulfonsäure. Bei längerem Erhitzen auf 260° erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Zimmtsäure.

β-Truxillanilsäure $C_{24}H_{21}NO_3 = CO_2H.C_{16}H_{14}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Stehen einer kalten alkoholischen Lösung von β-Truxillanil (s. u.) mit alkoholischem Kali (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 26, 837). — Krystalle (aus wässerigem Aceton). Schmelzp.: 197°. — $Ba(C_{24}H_{20}NO_3)_2$ (bei 100°).

β-Truxillanil $C_{24}H_{19}NO_2 = C_{16}H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von 1 Thl. β-Truxillsäureanhydrid mit 2 Thln. Anilin (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 26, 836). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol.

Dinitro-β-Truxillsäure $C_{18}H_{14}N_2O_8 = C_{18}H_{14}(NO_2)_2.O_4$. *B.* Aus β-Truxillsäure und rauchender Salpetersäure (HOMANS, STELTZNER, SUKOW, *B.* 24, 2590). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in heifsem Benzol.

β-**Disulfotruxillsäure** $C_{18}H_{16}S_2O_{10} = (CO_2H)_2.C_{16}H_{12}(SO_3H)_2$. Wird von $KMnO_4$ nicht oxydirt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure. — $Ba_2.C_{18}H_{12}S_2O_{10} + 4H_2O$ (LIEBERMANN, *B.* 22, 129).

4. *ε-Isatropasäure, γ-Truxillsäure.* *B.* Beim Erwärmen des α-Truxillsäureanhydrides mit Alkalien oder Erhitzen mit Salzsäure auf 160° (LIEBERMANN, *B.* 22, 127). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, BADER, *Ph. Ch.* 6, 318. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether. Geht, beim Erhitzen für sich auf 280° oder mit Salzsäure auf 175°, in α-Truxillsäure über. Liefert, bei der Destillation, Zimmtsäure. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, zu Benzoësäure und CO_2 oxydirt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Distyroldisulfonsäure (LANGE, *B.* 27, 1412). Liefert, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, das Anhydrid.

Salze: DRORY, *B.* 22, 2258. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 3^1/_2H_2O$. Beim Fällen einer wässerigen Lösung des Salzes durch Alkohol (D.). Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt, beim Verdunsten der wässerigen Lösung, mit $6^1/_2H_2O$ in grofsen, glänzenden, monoklinen (FOCK, *B.* 22, 2259) Prismen. — $Ba.\bar{A} + 11H_2O$. Grofse, monokline (FOCK, *B.* 22, 2258) Prismen. — $Ag.C_{18}H_{15}O_4$. Niederschlag, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Säure und $AgNO_3$ (LANGE, *B.* 27, 1414). — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Wird beim Kochen mit Wasser krystallinisch.

Monomethylester $C_{19}H_{18}O_4 = C_{18}H_{15}O_4.CH_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180° (LANGE, *B.* 27, 1415). Löslich in Sodalösung und Benzol. — $Ag.C_{19}H_{17}O_4$.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 126° (LIEBERMANN, *B.* 22, 127). Ziemlich löslich in kaltem Holzgeist und Eisessig.

Monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{15}O_4(C_2H_5)$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthylester, beim Einleiten von Salzsäuregas, bis zur Sättigung, in eine Lösung von γ-Truxillsäure in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 22, 2243). — Feine, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Löslich in Soda (Trennung vom Diäthylester). Spaltet sich, beim Erhitzen auf 320°, in α-Truxillsäure und α-Truxillsäurediäthylester. — $Ag.C_{20}H_{19}O_4$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_{16}H_{14}(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Siehe den Monoäthylester (DRORY, *B.* 22, 2260). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 98°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn.

Chlorid $C_{18}H_{14}Cl_2O_2 = C_{16}H_{14}(COCl)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 140° (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 682).

Anhydrid. *B.* Aus γ-Truxillsäurechlorid und γ-truxillsaurem Natrium (DRORY, LIEBERMANN, *B.* 22, 2261). Beim Erhitzen von α-Truxillsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid auf 200° (DRORY, LIEBERMANN, *B.* 22, 126, 2245). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 191°.

γ-**Truxillanilsäure** $C_{24}H_{21}NO_3 = CO_2H.C_{16}H_{14}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von γ-Truxillsäureanhydrid mit Anilin (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 26, 838). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 220°.

γ-**Truxillsäureanilid** $C_{30}H_{26}N_2O_2 = C_{16}H_{14}(CO.NH.C_6H_5)_2$. Entsteht bisweilen bei der Darstellung von γ-Truxillanilsäure und wird von dieser durch Soda getrennt (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 26, 838). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 255°.

γ-**Truxill-p-Toluididsäure** $C_{25}H_{23}NO_3 = CO_2H.C_{16}H_{14}.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 268° (LANGE, *B.* 27, 1411).

γ-**Truxillsäuredi-p-Toluidid** $C_{32}H_{30}N_2O_2 = C_{16}H_{14}(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 289° (LANGE, *B.* 27, 1411).

Dinitro-γ-Truxillsäure $C_{18}H_{14}N_2O_8 = C_{18}H_{14}(NO_2)_2O_4$. *B.* Aus γ-Truxillsäure und rauchender Salpetersäure (HOMANS, STELTZNER, SUKOW, *B.* 24, 2590). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 293°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

5. *δ-Truxillsäure.* *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Schmelzen von β-Truxillsäure mit (4—5 Thln.) Kali LIEBERMANN, *B.* 22, 2250; HESSE, *A.* 271, 205). — Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in siedendem Wasser und in Benzol, sehr leicht in Alkohol. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4$ (bei 160°). Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Prismen (H.). — $Cu.\bar{A} + 2H_2O$. Blaugrüner, flockiger Niederschlag, der sich bald in dunkelgrüne Krystalle umwandelt (H.). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus δ-Truxillsäure mit Holzgeist und HCl-Gas (LIEBERMANN, *B.* 22, 2250). Glasglänzende Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn und Benzol.

Nitro-δ-Truxillsäure $C_{18}H_{14}(NO_2)_2O_4$. *B.* Aus δ-Truyillsäure und HNO_3 (spez. Gew. = 1,52) (HESSE, *A.* 271, 207). — Kleine Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 226°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, kaum in Benzol.

6. Säure $C_{20}H_{20}O_4$.

Diphenylheptandion(1,7)-Methylsäure, αω-Dibenzoylcapronsäure $C_6H_5.CO[CH_2]_4.CH(CO.C_6H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{22}H_{24}O_4 = C_{20}H_{19}O_4.C_2H_5$. *B.* Man tröpfelt allmählich 24 g Benzoylessigsäureäthylester in die Lösung von 2,8 g Natrium in absol. Alkohol, gießt dann die alkoholische Lösung von 28,8 g Phenyl-1[5]-Brombutylketon $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$ hinzu und kocht (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 348). — Flüssig. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, αω-Dibenzoylpentan $C_{19}H_{20}O_2$ und Alkohol.

L. Säure $C_nH_{2n-22}O_4$.

I. Säuren $C_{15}H_8O_4$.

1. *β-**Anthrachinonmethylsäure**, β-**Anthrachinoncarbonsäure*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Methylanthracen $C_{15}H_{12}$ (WEILER, *B.* 7, 1186; O. FISCHER, *B.* 7, 1196) oder von β-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ (LIEBERMANN, RATH, *B.* 8, 248) mit CrO_3 und Essigsäure. Die Säure aus Methylanthracen liefert ein lösliches Baryumsalz, die Säure aus Anthracencarbonsäure ein unlösliches. Vielleicht sind daher die auf beide Arten dargestellten Säuren $C_{15}H_8O_4$ nicht identisch (LIEBERMANN, *A.* 183, 168). — *D.* Man löst 1 Thl. Methylanthrachinon in 6 Thln. H_2SO_4, fügt 1 Thl. H_2O hinzu und trägt allmählich $2^1/_2$ Thle. $K_2Cr_2O_7$ ein. Die Masse wird einige Zeit auf 110—120° erwärmt, dann abfiltrirt, gewaschen und mit verdünntem NH_3 ausgekocht. Man filtrirt die Lösung erst, wenn alles freie NH_3 weggekocht ist, und fällt hierauf mit HCl (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2609). In eine bei 100° gesättigte, eisessigsaure Lösung von 1 Thl. Methylanthrachinon (vorher aus Alkohol umkrystallisirt) werden allmählich $1^1/_2$ Thle. CrO_3 (in Wasser zerflossen und dann mit etwas Eisessig versetzt) eingetragen und das Gemisch noch 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit verdünnter H_2SO_4 aus und löst ihn dann in Ammoniak (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 888). — Gelbliche Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 282—284°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Sehr schwer löslich in Eisessig und absolutem Alkohol, leicht in Aceton, fast unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und in überschüssigem Natron. Liefert, mit Zinkstaub und Kalilauge gekocht, die für Anthrachinon charakteristische Färbung. Mit Zinkstaub und NH_3 entsteht γ-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$. Zerfällt, beim Ueberleiten über glühenden Asbest, glatt in CO_2 und Anthrachinon. Löst sich in Natriumacetat und Ammoniumoxalat und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. Geht, beim Erhitzen mit Natron, in Oxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5$ über. — $Ca(C_{15}H_7O_4)_2$ (bei 130°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Krystallinisch (LIEBERMANN, RATH).

Aethylester $C_{17}H_{12}O_4 = C_{15}H_7O_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Alkohol (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 890). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{15}H_7O_3.Cl$. *D.* Man erwärmt 1 Thl. Anthrachinoncarbonsäure mit etwas mehr als ein Thl. PCl_5, destillirt das Phosphoroxychlorid ab und behandelt den zerriebenen Rückstand mit Wasser. Nach einigen Stunden wird das Chlorid abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 889). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 147°. Schwerer löslich in Ligroïn als in Benzol. Wird durch kaltes Wasser nicht verändert. Auch Natrium, $HgCl_2$ und AgCN sind ohne Wirkung.

Amid $C_{15}H_9NO_3 = C_{14}H_7O_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Benzollösung des Chlorids (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 890). — Nadeln (aus Eisessig + Benzol). Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Anilid $C_{21}H_{13}NO_3 = C_{14}H_7O_2.CO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus dem Chlorid und Anilin (L., G., *B.* 17, 890). — Kleine Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 258—260°. Schwer löslich.

Nitroanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_7NO_6 = C_{14}H_6(NO_2)O_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Anthrachinoncarbonsäure in Vitriolöl mit Salpetersäure (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 891). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°.

Sulfoanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8SO_7$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. β-Anthrachinoncarbonsäure mit 1 Thl. rauch. Schwefelsäure (mit 40 % SO_3) (PERKIN, COPE, *Soc.* 65, 844). Man stellt das Anilinsalz dar. — $Na_2.C_{15}H_{16}SO_7$ (bei 140°).

Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — Ba.Ā (bei 140°). Krystallinischer Niederschlag. — **Anilinsalz** $C_6H_7N.C_{15}H_{18}SO_7$. Nädelchen. Unlöslich in kaltem Wasser.

2. *γ-Anthrachinoncarbonsäure* $C_{14}H_7O_2.CO_2H$. *D.* Durch allmähliches Eingiefsen einer wässerigen Lösung von CrO_3 in eine kochende, eisessigsaure Lösung von γ-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ (LIEBERMANN, BISCHOFF, *B.* 13, 49). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 285°. Zeigt, mit Natronlauge und Zinkstaub, eine Rothfärbung. Die alkalischen Lösungen fluoresciren nicht. — Das **Baryumsalz** ist sehr schwer löslich (Unterschied von der β-Säure).

3. *Phenanthrenchinoncarbonsäure* $\begin{matrix}CO.C_6H_4\\ \vert \\ CO.C_6H_3.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Phenanthrencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (SCHULTZ, *A.* 196, 14). — Besitzt die Farbe des Phenanthrenchinons. Schmilzt oberhalb 315°. Löst sich in Natriumdisulfitlösung (Unterschied von Phenanthrencarbonsäure).

2. Säuren $C_{16}H_{10}O_4$.

1. *1,3-Anthracendicarbonsäure* $C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CH.C:C(CO_2H).CH\\ CH.C:CH \quad C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Anthrachinondicarbonsäure $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 25). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt nicht bei 330°. Kaum löslich in Wasser, leicht in anderen Lösungsmitteln. — Ag_2.Ā. Hellbrauner Niederschlag.

Chlorid $C_{16}H_8O_2.Cl_2$ (ELBS).

2. *1,4-Anthracendicarbonsäure* $C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CH.C:C(CO_2H).CH\\ CH.C:C(CO_2H).CH\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Anthrachinondicarbonsäure mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 30). — Hellbraunes Krystallpulver. Schmilzt gegen 320°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Pb.Ā. Gelbgrüner Niederschlag. — Ag.Ā. Gelbbrauner Niederschlag.

3. *2,3-Anthracendicarbonsäure* $C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CH.C:CH.C.CO_2H\\ CH.C:CH.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Anthrachinondicarbonsäure $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, EURICH, *J. pr.* [2] 41, 11). — Grüngelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 345°. Unlöslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Ca.Ā. Braungrüner Niederschlag. — Pb.Ā. Gelber Niederschlag. — Ag_2.Ā. Gelblichbrauner Niederschlag.

Anhydrid $C_{16}H_8O_3$. *B.* Beim Sublimiren der Säure (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 11). — Gelbrothe Nadeln.

4. *Methylanthrachinoncarbonsäure* $CH_3.C_{14}H_6O_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dimethylanthrachinon und Anthrachinondicarbonsäure, bei längerem Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1483). Man löst das gebildete Säuregemenge in wenig Soda und fällt, durch festes Natron, das methylanthrachinoncarbonsaure Salz aus. — Flocken. Schmelzp.: 244—246°. Sublimirt zum Theil unzersetzt in kleinen Nadeln. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

5. *Anthracenol(1)-on(10)-Methylsäure(9), Anthracumarsäure* $C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}C(CH.CO_2H)\\ CO\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3.OH$. **Anhydrid, Anthracumarin** $C_{16}H_8O_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, von 1 Mol. m-Oxybenzoësäure mit 1 Mol. Zimmtsäure und überschüssigem Vitriolöl, unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Schwefelsäure (KOSTANECKI, *B.* 20, 3141). Man fällt mit verdünntem NH_3 und krystallisirt den Niederschlag erst aus Benzol und dann aus Eisessig um. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 260°. Sublimirt in grofsen, glänzenden, gelben Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol (die Lösung fluorescirt wie Eosinlösung), leicht in heifsem Eisessig und in Benzol. Löst sich in Alkalien, erst beim Kochen, mit goldgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Auch die Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün.

3. Säuren $C_{17}H_{12}O_3$.

1. *Dimethylanthrachinoncarbonsäure* $(CH_3)_2.C_{14}H_5O_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit rauchender Schwefelsäure (GRESLY, *A.* 234, 241). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 239—240°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in warmem Alkohol und Benzol.

2. ***6-Phenylindandionäthylsäure(6), β-Phenyl-αγ-Diketohydrindenessigsäure*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{19}H_{16}O_4 = C_{17}H_{11}O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 2,2 g Natriumphenyl-αγ-Diketohydrinden mit 2,5 g Chloressigsäureäthylester (NATHANSON, *B.* 26, 2579). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°.

4. Säuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***Butadiënylbiphenyldimethylsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CH:C(CH:CH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Phenanthroxylencrotonsäureester $C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$ mit Kalilauge (JAPP, STREATFEILD, *B.* 16, 279). — Feine Nadeln (aus Phenol). Schmelzp.: 295°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in siedendem Phenol. Liefert mit Chromsäuregemisch kein Phenanthrenchinon. Beim Erhitzen der Säure sublimirt die Verbindung $C_{14}H_{10}O$ (s. u.). — $Ba.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Ag_2.C_{18}H_{12}O_4$. Krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

Verbindung $C_{14}H_{10}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.CH_2}{C_6H_4.CO} = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.CH}{C_6H_4.CH}>O$ (?). *B.* Sublimirt beim Erhitzen von Butadiënylbiphenyldimethylsäure oder von Phenanthroxylencrotonsäureester $C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$ (JAPP, STREATFEILD). Beim Erhitzen von Isophenanthroxylenacetessigsäureester mit rauch. HJ auf 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 59, 10). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in heifsem Alkohol. Isomer mit Phenanthron.

2. ***Diphenylbutadiën-2,3-Dimethylsäure*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH:C.CO_2H}{C_6H_5.CH:C.CO_2H}$. *B.* Durch Eintragen von 2 Mol. alkoholfreiem Natriumäthylat in eine stark gekühlte ätherische Lösung von 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester und 2 Mol. Benzaldehyd (STOBBE, KLÖPPEL, *B.* 27, 2405). Man zersetzt das ausgefällte Natriumsalz durch allmählichen Zusatz von Schwefelsäure. — Prismen (aus Benzol); Schüppchen (aus Wasser). Schmilzt bei 201° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Wasser und Benzol.

3. ***m-Methophenyl(6)-Indandionäthylsäure(6), m-Tolyldiketohydrindenessigsäure*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(C_6H_4.CH_3).CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{20}H_{18}O_4 = C_{18}H_{13}O_4.C_2H_5$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100°, des Natriumsalzes des m-Tolyldiketohydrindens mit Chloressigsäureester und Alkohol (BRAUN, *B.* 28, 1391). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 116—118°.

4. *Säure* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C \quad O \quad C.C_6H_5}{CH.CH(OH).C.CO_2H}$ (?). *B.* Entsteht, neben der Säure $C_{18}H_{12}O_3$, beim Behandeln von Dehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{12}O_4$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 47, 289). — *D.* Die Mutterlaugen von der Darstellung der Säure $C_{18}H_{12}O_3$ (S. 1721) werden zur Trockene verdunstet, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Ligroïn, bis zur Trübung, versetzt. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol + Ligroïn). Schmilzt, unter Abgabe von CO_2, bei 145—150°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in CS_2 und Ligroïn. Nimmt direkt kein Brom auf. Liefert mit Essigsäureanhydrid das Derivat $C_{20}H_{14}O_4$ (s. u.).

Acetylderivat $C_{20}H_{14}O_4$. *B.* Beim Kochen der Säure $C_{18}H_{14}O_4$ mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 47, 290). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure von 80%). Schmelzpunkt: 145—150°. Entwickelt bei der Destillation CO_2 und Essigsäure. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol, wenig in Aether und CS_2, fast unlöslich in Ligroïn.

5. ***Polyporsäure.*** *V.* Im freien Zustande in Pilzen oder Schwämmen (von der Familie Polyporus), die auf der Rinde kranker oder abgestorbener Eichen wachsen. Diese Pilze sind gelb gefärbt und färben sich, auf Zusatz von verdünntem Ammoniak, durch die ganze Masse tief violett (STAHLSCHMIDT, *A.* 187, 177). — *D.* Die mit Wasser gewaschenen Pilze werden mit verdünntem Ammoniak übergossen und die Lösung, nach 24 Stunden, durch HCl gefällt. Den Niederschlag löst man in verdünnter Kalilauge und versetzt die Lösung mit überschüssiger, koncentrirter Kalilauge. Das nach mehreren Stunden ausgeschiedene polyporsaure Kalium wäscht man erst mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,06—1,10), dann mit Alkohol (von 70%), krystallisirt es wiederholt aus Wasser um und zerlegt es endlich durch HCl. — Ausbeute: 43,5% vom Gewicht der bei 100° getrockneten Pilze. — Kleine, schellackfarbige, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas über 300°. Vollkommen unlöslich in Wasser, Aether, CS_2, Benzol, sehr wenig

löslich in $CHCl_3$ und kochendem Alkohol (von 95%). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in Blättchen. Löst sich in Alkalien mit derselben tief purpurvioletten Farbe wie $KMnO_4$. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Hydropolyporsäure $C_{18}H_{18}O_4$ und eine Säure $C_{20}H_{18}O_2$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Benzol. — $(NH_4)_2.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Tief dunkelviolette, monokline Krystalle. Verliert bei längerem Liegen an der Luft, rasch bei 100°, alles Ammoniak. — $Na_2.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Violette Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in koncentrirter Natronlauge. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Tief purpurviolette, monokline Krystalle. — $Mg.\bar{A} + 3H_2O$. Hellviolette Nadeln, ganz unlöslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Feine, hellviolette Nadeln, die beim Kochen, ohne Aenderung der Zusammensetzung, in hellrothe, monokline Krystalle übergehen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $Sr.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, pfirsichblüthfarbene Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in dunkelviolette, monokline Oktaëder $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ um. — $Ag.\bar{A}$.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_{18}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Morgenrothe, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (St.).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_{18}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Lange, gelbe Nadeln oder orangerothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (St.).

Diacetylpolyporsäure $C_{22}H_{18}O_6 = C_{18}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Polyporsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150—170° (St.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von verdünnten Alkalien, in der Hitze, in Essigsäure und Polyporsäure zerlegt.

Dinitropolyporsäure $C_{18}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *D.* Durch Eintragen von Polyporsäure in konc. HNO_3; daneben entstehen Benzoësäure und etwas Pikrinsäure (Stahlschmidt, *A.* 195, 369). — Krystalle. Schmelzp.: 230°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol.

Hydropolyporsäure $C_{18}H_{18}O_4$. *B.* Entsteht, neben einer Säure $C_{20}H_{18}O_2$, bei längerem Kochen von Polyporsäure mit mäßig koncentrirter Kalilauge, bis die Lösung nahezu farblos wird. Man fällt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und kocht den Niederschlag mit Wasser, wobei sich nur Hydropolyporsäure löst (Stahlschmidt, *A.* 195, 365). — Pulver, aus feinen Nadeln bestehend (aus heißem Wasser). Schmelzp: 162—163°. Sublimirbar. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — $Na_2.C_{18}H_{16}O_4 + 4H_2O$. Lange Prismen. — $Ba.\bar{A}$. Quadratische Tafeln; schwer löslich in Wasser. — $Mn.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Der **Methylester** (aus dem Silbersalz und CH_3J bereitet) krystallisirt, der **Aethylester** ist flüssig.

Säure $C_{20}H_{18}O_2$. *B.* Siehe Hydropolyporsäure (St.). — Unregelmäßige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $Ag_2.C_{20}H_{16}O_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Chlorderivate der Polyporsäure (Stahlschmidt, *A.* 195, 370). a. **Tetrachlorhydropolyporsäure** $C_{18}H_{14}Cl_4O_4$. *B.* Entsteht, neben dem Körper $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ und einer öligen Substanz, beim Eintragen von $KClO_3$ in ein kochendes Gemisch von Polyporsäure und mäßig verdünnter Salzsäure (Stahlschmidt, *A.* 195, 370). Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gekocht und dadurch die gechlorte Säure in Lösung gebracht. Den ungelösten Antheil behandelt man mit Alkohol und erhält dadurch den Körper $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ rein. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 108°. Sublimirbar. Wird beim Kochen mit Wasser verändert (?).

b. **Verbindung** $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$. Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (Stahlschmidt). Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kochendem, starkem Alkohol. Verliert, beim Erwärmen mit Kalilauge, 1/3 des Chlors.

5. Diphenylheptadiën(1,6)-Dimethylsäure(2,6), 2,6-Dibenzalpimelinsäure

$C_{21}H_{20}O_4 = CH_2[CH_2.C(CH.C_6H_5).CO_2H]_2$. *B.* Man erhitzt 9 g 1,1,5,5-Pentatetracarbonsäureester mit 1,2 g Natrium (gelöst in 30 g absol. Alkohol) und 4,2 g $1^1,1^1$-Dichlortoluol, verseift den gebildeten Ester (durch 8 Mol. alkoholischen Kalis) und erhitzt die gebildete Tetracarbonsäure auf 200—220° (Perkin, Prentice, *Soc.* 59, 850). — Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 192—193°. Sehr schwer löslich in Benzol und Ligroïn, schwer in $CHCl_3$ und CS_2, leicht in heißem Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

6. Säure $C_{23}H_{24}O_4$ s. S. 1725 (Amarsäure).

M. Säuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

I. Säuren $C_{18}H_{12}O_4$.

1. ***Phenanthranon(9)-Propenon(9)-Methylsäure(10¹), Phenanthroxylen-acetessigsäure*** $\begin{matrix} C_6H_4.C:C(CO.CH_3).CO_2H \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}O \end{matrix}$. **Aethylester** $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. *B.* Entsteht beim Vermischen von 100 g möglichst fein geriebenem Phenanthrenchinon mit 90 g Acetessigester und 150 ccm Kalilösung (1 Thl. KOH, 6 Thle. Wasser) (Japp, Streatfeild, *Soc.* 43. 28). $C_{14}H_8O_2 + C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5 + H_2O$. Man erwärmt das Gemisch, kocht dann mit Wasser aus, wäscht das Ungelöste mit Alkohol und krystallisirt es aus heifsem Benzol um. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 184,5—185,5°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Phenanthrenchinon. Nimmt direkt Brom auf. Wird von HJ leicht reducirt und in den Ester $C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$ übergeführt. Wandelt sich, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 und beim Erhitzen mit koncentrirter Ameisensäure auf 130°, in einen isomeren Ester um. Beim Kochen mit Eisessig entstehen die Verbindungen $C_{20}H_{14}O_3$, $C_{20}H_{15}(C_2H_3O)O_4$ und $C_{44}H_{34}O_9$. Beim Kochen mit absol. Alkohol und einigen Tropfen Vitriolöl bildet sich das Aethylderivat $C_{22}H_{20}O_4$. Erhitzt man aber 1 Thl. des Esters mit 2,5 Thln. Vitriolöl + 3 Thln. absol. Alkohol auf 100°, so bildet sich, neben dem Aethylderivat $C_{22}H_{20}O_4$ ein bei 276—277° unter Zersetzung schmelzender Körper $C_{17}H_{12}O_2$, der (aus Phenol + Alkohol) in gelben, mikroskopischen Tafeln krystallisirt. Derselbe (?) Körper entsteht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° wird ein bei 168° unter Zersetzung schmelzender Körper $C_{40}H_{38}N_4O_5$ (?) gebildet. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht der Körper $C_{20}H_{15}ClO_3$.

Verbindung $C_{20}H_{15}ClO_3$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von Phenanthroxylenacetessigsäureester mit alkoholischer Salzsäure (Japp, Klingemann, *Soc.* 59, 22). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in heifsem Benzol. Verdünntes alkoholisches Ammoniak zerlegt den Körper, schon in der Kälte, unter Bildung einer krystallinischen Verbindung $C_{40}H_{31}NO_6$, die bei 267°, unter Zersetzung, schmilzt.

Aethylderivat $C_{22}H_{20}O_4$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 5 g Phenanthroxylenacetessigester, gelöst in absol. Alkohol, mit 5 Tropfen Vitriolöl (Japp, Klingemann, *Soc.* 59, 18). Man lässt über Nacht stehen und fällt dann die filtrirte Lösung durch Wasser. — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht eine Säure $C_2H_5O.C_{18}H_{13}O_4$. Liefert mit Phenylhydrazin einen Körper $C_{28}H_{26}N_2O_3 = C_2H_5O.C_{17}H_{10}(CO_2.C_2H_5):N_2H(C_6H_5)$, der gegen 220° unter Zersetzung schmilzt und sich nicht in Benzol löst.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht, neben den Körpern $C_{20}H_{15}(C_2H_3O)O_4$ (s. oben) und $C_{44}H_{34}O_9$, beim Erhitzen von Phenanthroxylenacetessigsäureester mit Eisessig, im Rohr, auf 130° (Japp, Klingemann, *Soc.* 59, 14). Beim Erkalten scheidet sich nur die Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ aus. Dieselbe entsteht auch, in kleiner Menge, beim Kochen jenes Esters mit verd. H_2SO_4. — Krystallinisch. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 285°.

Verbindung $C_{44}H_{34}O_9 = C_{40}H_{28}O_7(C_2H_3O)_2$. *B.* Siehe die Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ (Japp, Klingemann). Man fällt das essigsaure Filtrat von der Darstellung der Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Benzol, wobei der Körper $C_{44}H_{34}O_9$ ungelöst bleibt. — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227°.

2. ***Isophenanthroxylenacetessigsäure*** $\begin{matrix} C_6H_4.C \quad C-CO_2H \\ C_6H_4.C(OH).CH_2.CO \end{matrix}$. *B.* Siehe den Aethylester (s. u.) (Japp, Klingemann, *Soc.* 59, 11). Man verseift den Ester durch Natronlauge. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 267—269°. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Kalilauge auf 150°, in CO_2 und den Körper $C_{17}H_{10}O$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht derselbe Körper neben einer bei 224—226° schmelzenden Verbindung $C_{19}H_{14}O_4$ (?), die (aus Essigäther) in Tafeln krystallisirt. — $Cu(C_{18}H_{11}O_4)_2 + 9H_2O$. Hellgrüner, pulveriger Niederschlag. — Ag.Ā. Niederschlag.

Aethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenanthroxylenacetessigsäureester mit verd. H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. H_2O) (Japp, Klingemann, *Soc.* 59, 3). Man krystallisirt den Niederschlag aus Acetessigester um. — Trikline (Tutton, *Soc.* 59, 4) Prismen. Schmelzp.: 177°. Wird von Zink (+ alkoholischer Salz-

säure) in den Ester $C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$ übergeführt. Mit rauch. Jodwasserstoffsäure entsteht bei 100° die Verbindung $C_{14}H_{10}O$ (S. 1906). Brom wirkt substituirend. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu $C_{20}H_{16}O_3:N_2H(C_6H_5)$.

Acetylderivat $C_{22}H_{18}O_5 = C_2H_3O.C_{18}H_{10}O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Aethylesters; mit Essigsäureanhydrid entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Phenanthroxylenacetessigsäureester mit Eisessig auf 150° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 59, 7). — Dicke Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 165—170°. Schwer löslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Alkohol auf 100° entsteht derselbe Körper $C_{20}H_{16}O_3:N_2H(C_6H_5)$, wie aus Isophenanthroxylenacetessigester.

Propionylderivat $C_{23}H_{20}O_5 = C_3H_5O.C_{18}H_{10}O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Phenanthroxylenacetessigester und Propionsäure bei 140°; aus Isophenanthroxylenacetessigester und Propionsäureanhydrid bei 150° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 59, 17). — Schmelzp.: 134°.

Keton (?) $C_{17}H_{10}O$. *B.* Bei ½ stündigem Erhitzen von Isophenanthroxylenacetessigsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 59, 13). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 300—310°. Unlöslich in Alkohol.

3. ***β-Naphtylolmethanphenylmethylsäure(2), β-o-Oxynaphtoylbenzoësäure*** $OH.C_{10}H_6.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von *β*-Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$, in verdünnter Natronlauge, mit (der theoretischen Menge) $KMnO_4$ (in 3 procentiger Lösung) (WALDER, *B.* 16, 299). Man erwärmt nach jedem Zusatz von $KMnO_4$ und fällt die filtrirte Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird wiederholt aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende, prismatische Krystalle. Schmilzt, unter Bräunung, bei 256°. Aeufserst wenig löslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig. Leicht löslich in Soda und Natron, aber nicht in Barytwasser. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in *β*-Naphtol und Phtalsäure. Wird von HJ zu Oxynaphtoyltoluylsäure $C_{18}H_{14}O_3$ reducirt. Mit $ZnCl_2$ entsteht die Säure $C_{36}H_{22}O_7$. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 270—300°, eine in Blättchen krystallisirende, bei 114° schmelzende Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$, während beim Glühen mit Natronkalk ein in Blättchen krystallisirender und bei 108° schmelzender Körper $C_{16}H_{12}O$ entsteht. — $Na.C_{18}H_{11}O_4$ (bei 120°). Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelatinöser Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag.

Methylester $C_{19}H_{14}O_4 = C_{18}H_{11}O_4.CH_3$. Glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 199° (WALDER). Leicht löslich in warmem Benzol und Weingeist.

Aethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. Atlasglänzende Spiefse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 206° (WALDER). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol, wenig löslich in Holzgeist und Aether.

Acetylderivat $C_{20}H_{14}O_5 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_3O$. *D.* Aus Oxynaphtoylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WALDER). — Kleine, glänzende, prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 170°. Leicht löslich in Ammoniumcarbonat.

4. ***Diphenyl(1,5)-Penten(4)-dion(1,3)-Methyloïd(2,5), Dehydrobenzoylessigsäure, 6-Phenyl-3-Benzoylpyronon*** $\begin{matrix} C_6H_5.C & O-CO \\ \ddot{C}H.CO.\dot{C}H.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 7—8 Minuten langem Kochen von Benzoylessigester (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 64; PERKIN, *Soc.* 47, 278). $2C_9H_7O_3.C_2H_5 = C_{18}H_{12}O_4 + 2C_2H_6O$. Man destillirt das Produkt, wobei bis 210° Alkohol, Essigsäure und Acetophenon übergehen. Den Rückstand krystallisirt man aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Aether. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit konc. Salzsäure auf 260° entsteht *αα*-Diphenylpyron $C_{17}H_{12}O_2$. Konc. alkoholisches NH_3 erzeugt bei 160° *αα*-Diphenylpyridon $C_{17}H_{13}NO$. Hydrazinhydrat erzeugt bei 120° 3-Phenylpyrazolon. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert. Beim Glühen mit Natronkalk entweicht Acetophenon. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Kochendes alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in Acetophenon, Essigsäure, Benzoësäure und Alkohol; operirt man in der Kälte, so entsteht zunächst Benzoylessigsäure $C_9H_8O_3$. Mit Natriumamalgam entstehen die Säuren $C_{18}H_{12}O_3$ und $C_{18}H_{14}O_4$. Mit PCl_5 entsteht die Säure $C_{18}H_{11}ClO_3$. Löst sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe, die beim Erwärmen violett wird. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen tief scharlachrothen und mit Eisenvitriol einen schwarzvioletten Niederschlag. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid tief orangeroth gefärbt. Nimmt direkt kein Brom auf. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (PERKIN, *Soc.* 47, 283). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 159°. Siedet un-

zersetzt(?). Mäfsig löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, wenig in Aether und Ligroïn. Liefert ein Natriumsalz.

5. ***Diphenyl(1,5)-Oxy(1,5)-Pentadiën(1,4)-on(3)-Methylsäure(2), Diphenylpyroncarbonsäure*** $\begin{matrix} C(C_6H_5).O.C.C_6H_5 \\ \ddot{C}H-CO-\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Diphenylpyron $C_{17}H_{12}O_2$, beim Erhitzen von Chlordehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{11}ClO_3$ mit Schwefelsäure (von 80%) auf 130—150° (FEIST, *B.* 23, 3731). Man giefst in Eiswasser und löst den Niederschlag in möglichst wenig alkoholischem NH_3. Auf Zusatz von Wasser fällt Diphenylpyron heraus. Das Filtrat von demselben giefst man auf ein Gemisch aus Eis und verd. Salzsäure. — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 201° unter stürmischem Zerfall in Diphenylpyron und CO_2. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether und Benzol. Beim Stehen mit konc. wässerigen NH_3 entsteht Diphenylpyridoncarbonsäure (?) $C_{18}H_{13}NO_3$. — Das Ammoniumsalz schmilzt bei 125° unter Schäumen. — $Ba(C_{18}H_{11}O_4)_2 + 6H_2O$. Voluminöser Niederschlag. Löslich in heifsem Wasser. — $2Ag.\bar{A} + AgNO_3$. Käsiger Niederschlag. Löslich in heifsem Wasser.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. ***Diphenylheptadiëndionmethylsäure*** $(C_6H_5.CH:CH.CO)_2.CH.CO_2H$. Dicinnamylcyanessigsäureäthylester $C_{23}H_{19}NO_4 = (C_6H_5.CH:CH.CO)_2.C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Ester $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$, aus Natriumcyanessigester und Zimmtsäurechlorid (HALLER, *B.* 21 [2] 645). — Nadeln. Unlöslich in Alkalien.

2. ***Phenyloldiphenylmethanolmethylsäure(2)*** $\begin{matrix} HO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$. Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid entsteht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Phenol und $SnCl_4$ (PECHMANN, *B.* 13, 1613). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$.

Anhydrid, Monoxydiphenylphtalid $C_{20}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ O \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Phenol mit 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure und 3 Thln. $SnCl_4$ 1—1½ Stunde lang auf 115—120°, wäscht dann die Schmelze mit heifsem Wasser und löst sie in Natron. Die alkalische Lösung fällt man mit NH_4Cl, löst den Niederschlag in Alkohol, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und fällt dann mit Wasser. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als amorphes, bei 61—66° schmelzendes Pulver gefällt. Löst man Monoxydiphenylphtalid in alkoholfreiem Aether und setzt Ligroïn bis zur Trübung hinzu, so scheiden sich allmählich Krystallgruppen ab, die bei 155° schmelzen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aber fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löst sich in Kali- oder Natronlauge mit rothvioletter Farbe; die Färbung verschwindet beim Erwärmen, indem Salze der Säure $C_{20}H_{16}O_4$ entstehen. Aus der rothen, ammoniakalischen Lösung scheidet sich, beim Eindampfen, unverändertes Anhydrid ab. Von Vitriolöl wird das Anhydrid bei 100° leicht gespalten in Phenol und o-Benzoylbenzoësäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit (4 Thln.) Kali, in Benzoësäure und Oxybenzophenon. Geht, beim Kochen mit Zinkstaub und Alkali, in die Säure $C_{20}H_{16}O_3$ über. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{13}O_2Cl$.

Acetat $C_{22}H_{16}O_4 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{13}O_2$. *D.* Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PECHMANN). — Kugelförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136°.

Dibrommonoxydiphenylphtalid $C_{20}H_{12}Br_2O_3$. *D.* Man lässt eine Lösung von 3 Thln. Brom in 3 Thln. Eisessig in eine Lösung des Anhydrids in 5 Thln. Alkohol tropfen, lässt einige Zeit stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (PECHMANN). — Spiefse. Schmelzp.: 196°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 120 bis 130°, in Dibromphenol und Benzoylbenzoësäure, resp. Anthrachinon. Löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe, die aber sofort verschwindet (Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{14}Br_2O_4$).

Acetat $C_{22}H_{14}Br_2O_4 = C_2H_3O.C_{20}H_{11}Br_2O_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170 bis 172° (PECHMANN).

3. ***Diphenylolphenylmethanmethylsäure(2), Dioxytriphenylmethancarbonsäure, Phenolphtalin*** $(C_6H_4.OH)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) mit Zinkstaub und Natronlauge (BAEYER, *A.* 202, 80). — Scheidet sich aus der heifsen, wässerigen Lösung, bei schnellem Erkalten,

in amorphen Häuten, bei langsamem in kleinen Nadeln aus. Schmelzp.: 225°. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Phenolphtaleïn übergeführt. Natriumamalgam wirkt nur in saurer Lösung ein und erzeugt Phenolphtalol $C_{20}H_{18}O_3$. Löst sich in Vitriolöl mit röthlichgelber Farbe unter Bildung von Phenolphtalidin $C_{20}H_{14}O_3$; bringt man in die Schwefelsäurelösung ein Körnchen Braunstein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und, nach dem Zusatz von Wasser, kann, durch Aether, Phenolphtalideïn $C_{20}H_{14}O_4$ ausgezogen werden (charakteristisch). — Starke Säure.

Aethylester $C_{22}H_{20}O_4 = C_{20}H_{15}O_4.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 150—152° (Herzig, *M.* 13, 424).

Diacetylderivat $C_{24}H_{20}O_6 = (C_6H_4O.C_2H_3O)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *D.* Durch Erhitzen von Phenolphtalin mit Essigsäureanhydrid auf 170—175° (Baeyer). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Sublimirbar. Leicht löslich in Eisessig und in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

Anhydrid, Hydrofluoransäure $C_{20}H_{14}O_3 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenolphtaleïnanhydrid $O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$ mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub (Baeyer, *A.* 212, 350). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—217° (B.). Rhombische Prismen oder Tafeln (aus Alkohol); Schmelzp.: 226—228° (R. Meyer, Hoffmeyer, *B.* 25, 1388). Sehr schwer löslich in kaltem Xylol, leichter in Alkohol. Leicht löslich in Aether, verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien. Löst sich in mäfsig warmem Vitriolöl mit gelber Farbe, die sehr rasch grün und bei weiterem Erhitzen kirschroth wird. Wasser fällt jetzt, aus der Lösung, rothbraune Flocken, die sich in Aether mit intensiver, der ammoniakalischen Fluoresceïnlösung gleichen Fluorescenz lösen. Das Anhydrid wird von PCl_5 bei 100° nicht angegriffen. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Xanthon, bei der Destillation mit Natronkalk oder Baryt entsteht Diphenylenphenylmethan $C_{19}H_{14}$. — $Ag.C_{20}H_{13}O_3$. Amorpher Niederschlag (R. Meyer, *B.* 28, 431).

Methylester $C_{21}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}O_3.CH_3$. Lange Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 123—125° (R. Meyer, *B.* 28, 432).

Aethylester $C_{22}H_{18}O_3 = C_{20}H_{13}O_3.C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99 bis 101° (M.).

Dichloranhydrid $C_{20}H_{12}Cl_2O_3 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_3Cl\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Fluoresceïnchlorid $O\left\langle\begin{matrix}C_6H_3Cl\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$ (s. Säuren $C_nH_{2n-26}O_6$) mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (Baeyer, *A.* 183, 21). Beim Kochen von Fluoresceïnchlorid mit alkoholischem Natron und Zinkstaub, unter allmählichem Zusatz von Wasser (Baeyer, *A.* 212, 352) — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol); kleine rhomboëderähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 226—230°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heifser Essigsäure. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Aether, Benzol, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Natriumamalgam oder kochendem Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 ein in Alkalien unlösliches Chlorid.

Tetrabromphenolphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4 = (OH.C_6H_2Br_2)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Tetrabromphenolphtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge oder besser durch Eintragen einer Lösung von 10 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig in eine heifse Lösung von 5 Thln. Phenolphtalin in 50 Thln. Eisessig (Baeyer). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 205°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Eisessig, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$. Löst sich langsam in Vitriolöl unter Bildung von Tetrabromphenolphtalidin.

Diacetylderivat $C_{24}H_{16}Br_4O_6 = C_{20}H_{10}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtalin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 140° (Baeyer). — Spiefse. Schmelzp.: 165—166°.

4. ***Phendioldiphenylmethanmethylsäure*** $C_6H_3(OH)_2.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzolresorcinphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) mit Zinkstaub und Ammoniak (Pechmann, *B.* 14, 1862). — Glänzende, zusammengewachsene Krystallkörner (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 184°.

3. Bis-Methophenylolphenylmethanmethylsäuren $C_{22}H_{20}O_4 = (OH.C_6H_3.CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$.

1. ***o-Kresophtalinsäure.*** *D.* Durch Erhitzen von o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{18}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{22}H_{20}O_5$) mit Zinkstaub und Natronlauge (Fraude, *A.* 202, 168). —

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 217—218°. Oxydirt sich schon bei längerem Liegen an der Luft zu Kresolphtaleïn. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Kresolphtalidin; fügt man zu der schwefelsauren Lösung einen Tropfen koncentrirter Salpetersäure, so wird die Lösung tief dunkelgrün.

Diacetylderivat $C_{26}H_{24}O_6 = C_{22}H_{18}(C_2H_3O)_2O_4$. Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 138—140° (FRAUDE).

Dibrom-o-Kresolphtalin $C_{22}H_{18}Br_2O_4$. *D.* Durch Behandeln von Dibrom-o-Kresolphtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge oder durch Eintragen von 1 Thl. Brom in die Lösung von 1 Thl. Kresolphtalin in 10 Thln. Alkohol (FRAUDE). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 236°. Löst sich farblos in Alkalien.

2. ***p-Kresolphtalinsäure.*** Das Anhydrid $C_{22}H_{18}O_3 = O\langle{C_6H_3(CH_3) \atop C_6H_3(CH_3)}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$ entsteht beim Kochen von p-Kresolphtaleïn $O\langle{C_6H_3(CH_3) \atop C_6H_3(CH_3)}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ (siehe Säure $C_{22}H_{20}O_5$) mit Zinkstaub und Eisessig und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt (DREWSEN, *A.* 212, 342). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 210°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Sehr beständig; wird in alkalischer Lösung nicht oxydirt.

N. Säuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Pyrendicarbonsäure $C_{18}H_{10}O_4 = C_{16}H_8(CO_2H)_2$.

B. Das Nitril $C_{16}H_8(CN)_2$ dieser Säure entsteht in kleiner Menge beim Destilliren von pyrendisulfonsaurem Kalium mit gelbem Blutlaugensalz (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 255). — *D.* Siehe Nitril der Pyrencarbonsäure $C_{17}H_{10}O_2$ (S. 1480).

Nitril (**Dicyanpyren**) $C_{18}H_8N_2 = C_{16}H_8(CN)_2$. Gelbes, körniges Pulver. Schmilzt oberhalb 300° (G., W.). Ziemlich schwer löslich in Lösungsmitteln; die Lösungen fluoresciren sehr stark grün. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali äufserst langsam angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali und etwas Wasser entsteht Pyrendicarbonsäure, welche oberhalb 300° schmilzt. Das Ca- und Ba-Salz dieser Säure sind in Wasser ziemlich leicht löslich.

2. Säuren $C_{20}H_{14}O_4$.

1. Das ***Fluoresceïnchlorid*** $C_{20}H_{10}Cl_2O_3 = O(C_6H_3Cl)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ (siehe Säure $C_{20}H_{14}O_6$) kann als das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{12}Cl_2O_4$ betrachtet werden.

Eosinchlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3 = O(C_6HClBr_2)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ ist das Anhydrid der Säure $C_{20}H_8Cl_2Br_4O_4$ (s. Eosin).

2. ***Säure aus Naphtalin.*** *B.* Entsteht, neben Binaphtyl, beim Oxydiren von Naphtalin und Braunstein und Schwefelsäure (F. LOSSEN, *A.* 144, 85). Wird dem Rohprodukt durch Kali entzogen. — Hellbraunes, durchscheinendes Harz. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit intensiv brauner Farbe. Wird von Natriumamalgam in eine farblose Säure übergeführt, die aber in alkalischer Lösung, an der Luft, sich rasch wieder oxydirt. — Die Alkalisalze bilden glänzende, amorphe Krusten; sie sind in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Die übrigen Salze bilden meist braune, flockige, amorphe Niederschläge. — $Pb_3(C_{20}H_{11}O_4)_2$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Bleizuckerlösung. — Fügt man der Lösung Essigsäure hinzu, so fällt das Salz $Pb.C_{20}H_{12}O_4$ nieder. — $Ag_2.C_{20}H_{12}O_4$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$.

3. ***Säure*** $C_{20}H_{14}O_4$. *B.* Durch Reduktion der Säure $C_{20}H_{12}O_4$ mit Natriumamalgam (EHRLICH, *M.* 10, 120). — Dicke Tafeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 223—224°. Reichlich löslich in $CHCl_3$, etwas weniger in Alkohol, schwer in Benzol. Entwickelt bei 265° Kohlensäure. — $Ba.C_{20}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O. Unlöslich in Wasser.

3. Triphenylmethandimethylsäuren $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CO_2H)_2$.

1. ***Triphenylmethandicarbonsäure (2,4).*** *B.* Beim Kochen des Anhydrids $C_{21}H_{14}O_4$ der Triphenylcarbinoldicarbonsäure(2,4) mit Natronlauge und Zinkstaub (HEMI-

LIAN, *B.* 19, 3008). — Feine, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 278°. Sublimirt theilweise. Zerfällt, beim Glühen mit Barythydrat, in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von $KMnO_4$ in das Anhydrid der 1,3,4-Triphenylcarbinoldicarbonsäure umgewandelt. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

2. ***Triphenylmethandicarbonsäure.*** *B.* Bei anhaltendem Kochen einer Lösung des Anhydrids der Oxytriphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_5$ mit Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* 16, 2375). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 278—280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit grüngelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung smaragdgrün, indigoblau, violett und schliefslich intensiv purpurroth. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Oxytriphenylmethandicarbonsäure oxydirt. — $Ba.C_{21}H_{14}O_4 + 5H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. — $Ag_2.C_{21}H_{14}O_4$. Amorpher Niederschlag.

4. Säuren $C_{22}H_{18}O_4$.

1. ***Triphenylmethanäthylsäure(1)-Methylsäure(1), Triphenylmethylmalonsäure*** $C(C_6H_5)_3.CH(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{26}H_{26}O_4 = C_{22}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3.CBr$ und Natriummalonsäurediäthylester, in Gegenwart von absolutem Aether (HENDERSON, *Soc.* 51, 225). — Kleine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Alkohol, CO_2 und Triphenylpropionsäure $C_{21}H_{18}O_2$.

2. ***Phen-Bis-Phenoäthylsäure*** $C_6H_4\left(CH\langle{}^{C_6H_5}_{CO_2H}\right)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2$, beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit Zinkstaub und Benzol (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 124). Man bindet die Säuren an Baryt und kocht die Baryumsalze mit Alkohol, dann bleibt das Salz der Säure $C_{22}H_{18}O_4$ ungelöst. — Die freie Säure bildet gelbe, harzige Tropfen, die allmählich erstarren und dann bei 110° schmelzen.

3. ***Orcinphtalin.*** *B.* Beim Erwärmen von Orcinphtaleïn $O[C_6H_2(CH_3).OH]_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ mit Zinkstaub und Natronlauge (E. FISCHER, *A.* 183, 72). — Weifse Flocken. Schwer löslich in Wasser, äufsert leicht in Alkohol, Aceton und Essigsäure. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Orcinphtaleïn zurückverwandelt.

Diacetat $C_{26}H_{22}O_6 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)_2O_4$. *D.* Durch Kochen von Orcinphtalin mit Essigsäureanhydrid (FISCHER). — Würfelförmige, kleine Krystalle (aus Benzol. Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure; leicht in Benzol. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, leicht zerlegt in Essigsäure und Orcinphtalin.

5. Säuren $C_{23}H_{20}O_4$.

1. ***1,2,3-Triphenylpropandimethylsäure(2,2²), Dibenzyl-o-Homophtalsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2H$.

Dibenzylhomophtalimid $C_{23}H_{19}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_7H_7)_2}_{CO.NH}\rangle CO$. *B.* Man vermischt die Lösung von 1,8 g Natrium in 50 ccm Alkohol mit 6 g Homophtalimid, giebt 9,5 g Benzylchlorid, 60 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol hinzu und kocht ½ Stunde lang (PULVERMACHER, *B.* 20, 2496). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Unlöslich in Natronlauge. Wird von rauchender HCl erst oberhalb 240° zerlegt, unter Bildung des bei 191° schmelzenden Anhydrides $C_{23}H_{18}O_3$.

Tribenzylhomophtalimid $C_{30}H_{25}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_7H_7)_2}_{CO.N(C_7H_7)}\rangle CO$. *B.* Durch Kochen von Homophtalbenzylimid $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.\dot{N}.C_7H_7}$ mit Benzylchlorid und alkoholischem Kali (PULVERMACHER). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

2. ***Diphenyl(1,2)-o-Phenylol(4)-Butanon(4)-Methylsäure(1)*** $C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2.CO.C_6H_4.OH}_{CH(C_6H_5).CO_2H}$. Methyläthersäure $C_{24}H_{22}O_4 = C_7H_6\langle{}^{C_2H_2O.C_6H_4.OCH_3}_{C_7H_6.CO_2H}$. *B.* Man erwärmt 2,4 g Cinnamylanisol mit 1,2 g Benzylcyanid und 0,4 g Natrium, gelöst in Alkohol, und erhitzt des Produkt zwei Stunden lang mit konc. HCl auf 120° (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 62). — Schmelzp.: 201°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und CS_2.

6. Säuren $C_{24}H_{22}O_4$.

1. ***Phen-Bis-Phenopropylsäure. Phenylendiphenyldipropionsäure*** $C_6H_4[CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H]_2$. *B.* Entsteht, neben β-Diphenylpropionsäure (s. d.), beim Erwärmen auf 50° von Zimmtsäure mit Benzol und Vitriolöl (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 2124). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Aether. — $Ba.C_{24}H_{20}O_4 + 7H_2O$. Nädelchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

2. ***Bis-1², 4²-Phenoäthylphendimethylsäure(1¹, 4¹), p-Phenylendibenzyldiessigsäure*** $C_6H_4[CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H]_2$. *B.* Siehe das Nitril (RATTNER, *B.* 21, 1319). — Krystallpulver. Schmelzp.: 251°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Das Natronsalz wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. — $Ba.\bar{A}$ (getrocknet). Blättrig. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Nitril $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_4[CH(C_7H_7).CN]_2$. *B.* Die Lösung von 1 Thl. Natrium in 10 Thln. absol. Alkohol wird mit p-Xylylencyanid $C_6H_4(CH_2.CN)_2$ und dann mit Benzylchlorid versetzt und erhitzt (RATTNER, *B.* 21, 1318). — Oel. Wird beim Stehen, über H_2SO_4 im Vakuum, harzig.

O. Säuren $C_nH_{2n-28}O_4$.

1. Säure $C_{20}H_{12}O_4$.

B. Entsteht in geringer Menge, neben o-Zimmtcarbonsäure, bei der Oxydation einer Lösung von (100 g) β-Naphtol und (100 g) KOH in (3 l) Wasser durch (200 g) $KMnO_4$, gelöst in (4 l) Wasser (EHRLICH, *M.* 10, 116). Man lässt die $KMnO_4$-Lösung, unter Abkühlen, in dünnem Strahl einfliefsen. Das Filtrat von MnO_2 wird mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert und sofort filtrirt. Man versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur milchigen Trübung und lässt 36 Stunden stehen. Der erhaltene Niederschlag wird gewaschen, an der Luft getrocknet mit ätherhaltigem Alkohol ausgekocht und das Extrakt auf ein kleines Vol. eingedampft. Die beim Erkalten sich ausscheidende Masse kocht man mit wenig verd. Alkohol aus und reinigt das Ungelöste durch wierderholtes Lösen in siedendem Alkohol und Fällen mit dem doppelten Volumen heifsen Wassers. — Täfelchen. Schmelzp.: 281°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, Eisessig und Benzol. Liefert, mit Natriumamalgam, die Säure $C_{20}H_{14}O_4$. — $Ba(C_{20}H_{11}O_4)_2 + 7H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{22}H_{16}O_4 = C_{20}H_{11}O_4.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit alkoholischem Kali und C_2H_5J (EHRLICH, *M.* 10, 119). — Krystalle. Schmelzp.: 123—134°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol.

2. Säuren $C_{21}H_{14}O_4$.

1. ***Bis-Phenomethylonphenmethylsäure, Dibenzoylbenzoësäuren*** $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Dibenzyltoluol $C_{21}H_{20}$ mit Chromsäuregemisch entstehen zwei isomere Säuren $C_{21}H_{14}O_4$, neben einer Säure $C_{15}H_{10}O_5$ u. a. Körpern (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1154).

a. α-Säure. Harzartig. Schmelzp.: 80—82°. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure und eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$. — Die Salze sind amorph.

b. β-Säure. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 210—212°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Die Salze sind schwer löslich.

Der **Aethylester** krystallisirt in Nadeln, die bei 106,5—107° schmelzen.

2. ***Benzoylo-p-Benzoylbenzoësäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. **Nitrobenzoylobenzoylbenzoësäure** $C_{21}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. a. m-Nitroderivat. *B.* Beim Eintragen von CrO_3 in eine heifse, eisessigsaure Lösung von m-Nitrophenylphenylen-p-Tolyldiketon $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$ (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 320). — Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 276°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen.

b. p-Nitroderivat. *B.* Analog dem m-Nitroderivat (SAMIETZ, *A.* 286, 332). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 306—308°. Schwer löslich in Weingeist.

3. Hydrophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{16}O_4$.

B. Beim Kochen von Phtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{12}O_4$ mit Natronlauge und Zinkstaub (GABRIEL, *B.* 17, 1395). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Aethylester $C_{24}H_{20}O_4 = C_{22}H_{15}O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Digeriren einer Lösung von 1 Thl. Phtalaconcarbonsäureester mit 20 Thln. Eisessig und Zinkstaub (GABRIEL, *B.* 17,

1393). — Krystalle. Schmelzp.: 211—213°. Verwandelt sich, beim Kochen mit Natronlauge, in ein dunkles Harz, welches sich in heifsem Wasser mit indigblauer Farbe löst.

4. Säure $C_{23}H_{18}O_4$.

Oxybenzaldiphenylmaleïd $C_{23}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C.C(:C[OH].C_6H_5) \\ C_6H_5.C \end{matrix} \rangle O$ (CO). *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von Dibrombenzyldiphenylmaleïd $\begin{matrix} C_6H_5.C \quad CBr.CHBr.C_6H_5 \\ C_6H_5.C.CO.O \end{matrix}$ mit 2 Mol. alkoholischem Kali (COHN, *B.* 24, 3856). Man giefst in Wasser, verjagt den Alkohol und säuert, in der Kälte, mit HCl an. — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar.

5. 1,2,3-Triphenylpropanon(3)-Propylon(1²)-Methylsäure(1¹), Desoxybenzoïnbenzylidenacetessigsäure $C_{25}H_{22}O_4 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(CO.CH_3).CO_2H$.

Aethylester $C_{27}H_{26}O_4 = C_{25}H_{21}O_4.C_2H_5$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von (1 Mol.) Benzylidenacetessigester und (1 Mol.) Desoxybenzoin, gelöst in warmem Alkohol, mit (nicht ganz 1 Mol.) Natriumäthylat (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 63). — Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol und Eisessig. Mit NH_3O entsteht die Verbindung $C_{27}H_{25}NO_3$. Beim Einleiten von Salzsäuregas, in den mit Alkohol übergossenen Ester, entsteht die Verbindung $C_{25}H_{19}O_3.C_2H_5$.

Oxim $C_{27}H_{25}NO_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C:CH.C(N.OH) \\ C_6H_5.CH.CH(C_6H_5) \end{matrix} \rangle CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von (1 Mol.) Desoxybenzoïnbenzylidenacetessigester, gelöst in Alkohol, mit (2,5 Mol.) $NH_3O.HCl$, gelöst in wenig Wasser (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 67). — Schmilzt bei 150—155° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

6. Bis-Dihydrosantinsäure $C_{30}H_{32}O_4$ s. Santononsäure $C_{30}H_{38}O_6$.

P. Säuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

1. Phtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{12}O_4 = C_{21}H_{11}O_2.CO_2H$.

B. Der Aethylester dieser Säure entsteht, neben o-Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$, bei 2—3stündigem Erhitzen von 200 g Phtalsäureanhydrid mit 200 g Acetessigester und 20 g Natriumacetat auf 130 bis 150° (GABRIEL, *B.* 17, 1389). $2C_8H_4O_3 + 2C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5 + C_2H_5.OH + 3H_2O + 2CO_2$. Das Produkt wird mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol aufgekocht und erkalten gelassen. Das Ungelöste filtrirt man ab und trägt es in siedenden Eisessig ein. Hierbei löst sich der Phtalaconcarbonsäureester, während das Tribenzoylenbenzol ungelöst bleibt. Den beim Erkalten auskrystallisirenden Aethylester verseift man durch ½stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit 40 Thln. Vitriolöl, fällt die saure Lösung mit Wasser und krystallisirt die freie Säure nacheinander aus Alkohol, Eisessig und wieder aus Alkohol um. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 280—281,5°. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol und noch weniger in heifsem Eisessig. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor zerfällt er in C_2H_5J, CO_2 und Phtalacen $C_{21}H_{16}$. Die Phtalaconcarbonsäure verbindet sich mit Hydroxylamin zu Dioximinophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{14}N_2O_4$. Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Hydrophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{16}O_4$ reducirt. — Na.Ā + H_2O. Feine, goldgelbe Nadeln. — K.Ā + H_2O. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Aethylester $C_{24}H_{16}O_4 = C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 209 bis 211° (GABRIEL, *B.* 17, 1389).

Dinitrophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{10}N_2O_8$. **Aethylester** $C_{24}H_{14}N_2O_8 = C_{22}H_9(NO_2)_2O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Phtalaconcarbonsäureester in 20 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GABRIEL, *B.* 17, 1389). Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Eisessig aus und löst ihn in siedendem Nitrobenzol. — Feine, bräunlichgelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Wenig löslich in siedendem Eisessig.

Dioximinophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{14}N_2O_4$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalaconcarbonsäure mit ½ Thl. Hydroxylaminhydrochlorid, in alkoholischer Lösung, auf 180° (GABRIEL, *B.* 17, 1395). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Aufschäumen, bei 272—273°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Eisessig. Wird aus der Lösung in Natron, durch überschüssige Lauge, nicht gefällt.

Aethylester $C_{24}H_{18}N_2O_4 = C_{22}H_{13}N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. Phtalaconcarbonsäureester mit $^1/_2$ Thl. $NH_3O.HCl$, 20 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure 3 Stunden lang auf 180°, verdampft das Produkt auf dem Wasserbade und versetzt den, mit Wasser gewaschenen, Rückstand mit Natronlauge. Man engt auf freiem Feuer stark ein, fügt dann Wasser hinzu, filtrirt und fällt das Filtrat mit HCl. Der erhaltene Niederschlag wird wiederholt aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (GABRIEL, *B.* 17, 1393). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 263—264°. Scwer löslich in siedendem Alkohol. Wandelt sich, beim Einkochen mit Natronlauge, in ein braunrothes Oel um, das sich auf Wasserzusatz löst; Säuren fällen aus der Lösung den unveränderten Ester.

Q. Säuren $C_nH_{2n-34}O_4$.

1. Picenchinoncarbonsäure $C_{23}H_{12}O_4 = \frac{CO_2H.C_{10}H_5.CO}{C_{10}H_6.CO}$. *B.* Man giefst ein Gemisch aus 10 Thln. Picen und 200 g Vitriolöl in die Lösung von 25 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 200 Thln. Wasser und kocht 10—12 Stunden lang, unter allmählichem Zusatz von 25 g $K_2Cr_2O_7$ (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* 284, 77). Der erhaltene Niederschlag wird wiederholt mit verd. Sodalösung ausgezogen. — Rothes Krystallpulver (aus Eisessig). Bräunt sich gegen 250° und zersetzt sich gegen 360°. Sehr schwer löslich. Die Lösung in Vitriolöl ist schmutzig dunkelviolett, die Lösung in Alkalien tiefroth. Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht Picenchinon. Bei der Destillation über $Ca(OH)_2$ im Vakuum entsteht Picen. Bei der Destillation über Glätte werden Picen, Hydropicen und Picylenketon gebildet. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht Phtalsäure. Beim Erhitzen mit HJ auf 170° entsteht eine Säure $C_{23}H_{14}O_2$ (?). — Ag.Ā. Dunkelrother, amorpher Niederchlag.

2. Diphenylolfluoranmethylsäure $C_{26}H_{18}O_4 = (OH.C_6H_4)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3.CO_2H}$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 115—120° von 15 g Diphenylenketoncarbonsäure $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3.CO_2H}$ (Schmelzp.: 227°) mit 20 g Phenol und 25 g $SnCl_4$ (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 286). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 165°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Fluoren, Phenol und Benzol. — Ag.Ā. Rothbrauner Niederschlag.

Diacetylderivat $C_{30}H_{22}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_{25}H_{15}.CO_2H$. *B.* Aus der Säure und Essigsäureanhydrid bei 150—160° (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 287). — Bräunliche Krystalle (aus Holzgeist). Fängt gegen 130° an zu schmelzen, unter Zersetzung.

3. Tetraphenyläthandimethylsäure(1,2), Tetraphenylbernsteinsäure $C_{28}H_{22}O_4 = \frac{(C_6H_5)_2.C.CO_2H}{(C_6H_5)_2.C.CO_2H}$. *B.* Siehe das Nitril. Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von Diphenylchloressigsäureester $(C_6H_5)_2.CCl.CO_2.C_2H_5$ mit Silberpulver auf 120—130° (BICKEL, *B.* 22, 1538). — Schmilzt bei 260—262° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{32}H_{30}O_4 = C_{28}H_{20}O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 88—89° (BICKEL).

Nitril $C_{28}H_{20}N_2 = \frac{(C_6H_5)_2C.CN}{(C_6H_5)_2C.CN}$. *B.* Man fügt (2 Mol.) Diphenylacetonitril $(C_6H_5)_2$ CH.CN zu einer Lösung von (1 Mol.) Natrium in absolutem Alkohol und giebt dann die ätherische Lösung von (1 Mol.) Jod hinzu (AUWERS, MEYER, *B.* 22, 1227). Aus Diphenylacetonitril mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat (NEURE, *A.* 250, 148). Bei der Reduktion des Dinitrites $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (s. S. 232) (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 349). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Schmelzen. Aeufserst schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer in Eisessig, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

4. 1,2,3,4-Tetraphenylbutandimethylsäure(2,3), Diphenyldibenzylbernsteinsäure $C_{30}H_{26}O_4 = [C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5,CO_2H)-]_2$. **Nitril** $C_{30}H_{24}N_2 = \frac{C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5).CN}{C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5).CN}$. *B.* Bei der Einwirkung von (1 Atom) Natrium, gelöst in 10 Thln. Holzgeist, und (ein Atom) Jod gelöst in Aether, auf Benzylbenzylcyanid (CHALANAY, KNÖVENAGEL, *B.* 25, 290). — Krystallpulver. Schmelzp.: 235°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

XXVI. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5-C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Cyclohexanol(1)-Dimethylsäure(1,3), Hexahydrooxyisophtalsäure $C_8H_{12}O_5$

$= CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2 & CH_2\\C(OH,CO_2H) & CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Versetzen eines gekühlten Gemisches von m-Ketohexahydrobenzoësäure $CH_2\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H$ (erhalten aus 1 g Tetrahydrooxyterephtalsäure) und (1,5 g) KCN mit 3—4 ccm) rauchender Salzsäure (BAEYER, TUTEIN, *B.* 22, 2186). — Krystallwarzen (aus Alkohol). — $Ag_2.C_8H_{10}O_5$.

Nitril (**m-Ketohexahydrobenzoësäurecyanhydrin**) $C_8H_{11}NO_3 = C_7H_{11}O_3.CN$. *B.* Siehe die Säure (BAEYER, TUTEIN). — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmilzt bei 130 bis 140°.

2. Cyclo-1-Hexenol(2)-Dimethylsäure(1,4), Tetrahydrooxyterephtalsäure

$C_8H_{10}O_5 = CO_2H.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(OH)\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$. *D.* Man löst (2 g) Oxyterephtalsäure in wenig Natronlauge, verdünnt mit (60—80 Thln.) Wasser und lässt die Lösung im Kältegemisch erstarren. Die erstarrte Masse schüttelt man mit (40 g) Natriumamalgam (mit 3 % Na), bis eine herausgenommene Probe, durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, nicht mehr getrübt wird. Man filtrirt, säuert das Filtrat mit gekühlter, verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus (BAEYER, TUTEIN, *B.* 22, 2180). — Gelbliche Krystallwarzen (aus Aether). Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in kaltem Wasser. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt und durch $KMnO_4$ oxydirt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, oder beim Erhitzen auf 115—120°, in CO_2 und m-Ketohexahydrobenzoësäure $C_7H_{10}O_3$. Auch beim Erwärmen mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin entstehen Derivate der Ketohexahydrobenzoësäure.

Methylester $C_9H_{12}O_5 = C_8H_9O_5.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas (BAEYER, TUTEIN). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 75—77°. Unverändert löslich in Sodalösung.

B. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Diese Säuren sind isomer mit den Säuren der Fettreihe Bd. I, S. 778.

1. Säuren $C_7H_6O_5$.

1. ***2,3,4-Phentriolmethylsäure, Pyrogallocarbonsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H + \frac{1}{3}H_2O$. *B.* Entsteht, neben Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7$, beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ mit Ammoniumcarbonat auf 130° (BRUNNER, SENHOFER, *M.* 1, 474). — *D.* Siehe Gallocarbonsäure. Die heifse, wässerige Lösung des pyrogallocarbonsauren Baryums versetzt man mit Bleiacetat, bis ein deutlicher Niederschlag entsteht, filtrirt rasch und übersättigt das Filtrat mit HCl. Man kocht Pyrogallol mit $KHCO_3$ (oder $NaHCO_3$) und Wasser (KOSTANECKI, *B.* 18, 3205). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (LIPPMANN, *M.* 10, 622). 1 Thl. Säure löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°. Löst sich sehr leicht in Aether, weniger in Alkohol. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 253. Mol.-Verbrennungswärme = 633,7 Cal. (SSOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 133). Färbt sich mit sehr verdünntem Eisenchlorid violett, mit koncentrirtem grünbraun. Verliert bei 110° das Krystallwasser. Bei längerem Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 195—200° tritt allmählich Entwickelung von CO_2 und Schmelzung ein. Sublimirt im Kohlensäurestrome unzersetzt. Verändert sich nur spurenweise beim Erhitzen mit 5 Thln. Vitriolöl auf 140° (Unterschied von Gallussäure). Liefert mit $POCl_3$ Dipyrogallocarbonsäure. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Giebt mit Kalk- und Barytwasser blaue Fällungen. — $Na.C_7H_5O_5 + 2H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Leicht löslich in Wasser; giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallkörner; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser. — $Pb_2.C_7H_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *D.* Durch Fällen der freien Säure mit überschüssigem Bleiacetat.

Methylester $C_8H_8O_5 + 2^1/_2 H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.CH_3 + 2^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp.. 151—152° (WILL, *B.* 21, 2023).

Aethylester $C_9H_{10}O_5 + H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2100). Man sättigt in einer Druckflasche eine kalte alkoholische Lösung von Pyrogallocarbonsäure mit Salzsäuregas, erwärmt zwei bis drei Tage lang auf 60—70°, koncentrirt auf dem Wasserbade, neutralisirt mit $BaCO_3$ und zieht mit Aether aus (SCHIFF, *A.* 245, 40). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 86°, verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 102°. Fängt bei 100° an zu sublimiren. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grünbraun gefärbt.

Trimethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_3C_6H_2.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus Pyrogallocarbonsäuremethylester mit KOH und CH_3J (WILL, *B.* 21, 2024). — Krystalle. Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2.CH_3$. Bleibt bei 0° flüssig. Siedepunkt: 281° (WILL).

Triäthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Triäthylätherdaphnetinsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (W. WILL, JUNG, *B.* 17, 1088). Der Aethylester dieser Säure entsteht aus Pyrogallocarbonsäureäthylester, C_2H_5J, KOH und Weingeist (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2101). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 100,5°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, und Benzol. Das Silbersalz entwickelt schon bei 130° CO_2 und Pyrogallotriäthyläther.
Salze: WILL, ALBRECHT. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Krystallhaut. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch. Ziemlich löslich in Wasser.

Aethylester $C_{15}H_{22}O_5 = C_{13}H_{17}O_5.C_2H_5$. Leicht flüchtiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2101).

Dipyrogallocarbonsäure $C_{14}H_{10}O_9 = C_6H_2(OH)_3.CO_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. *B.* Bei 6—7stündigem Erwärmen auf 80—90° eines sehr dünnen Breies aus Pyrogallocarbonsäure und $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 245, 37). Man wäscht das Produkt mit absol. Aether, vertheilt es dann in der 10fachen Menge H_2O und fügt $^1/_3$ des Volumens an konc. Salzsäure hinzu. Man trocknet den erhaltenen Niederschlag auf Thon, löst ihn hierauf in wenig Alkohol, giebt etwas H_2O hinzu und fällt mit konz. HCl. — Amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser, nach vorherigem Aufquellen in Alkohol aber leicht löslich. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Pyrogallol. Verhält sich wie Tannin. — $Ba(C_{14}H_9O_9)_2$. Pulveriger Niederschlag.

Acetylderivat $C_{20}H_{25}O_{14} = C_{10}H_5(C_2H_4O)_5O_9$. *B.* Aus Essigsäureanhydrid und Dipyrogallocarbonsäure (SCHIFF, *A.* 245, 39). — Pulver.

Dithiopyrogallolcarbonsäure $C_7H_6S_2O_3 + H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CS_2H + H_2O$. *B.* Aus pyrogallolxanthogensaurem Kalium und etwas Alkohol bei 100° (LIPPMANN, *M.* 10, 620). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Wird bei 70° wasserfrei und schmilzt dann bei 154° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, durch Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge, in Pyrogallolcarbonsäure über.

2. ***2,4,6-Phentriolmethylsäure, Phloroglucincarbonsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei einige Minuten langem Kochen von Phloroglucin mit einer mäfsig koncentrirten Potaschelösung (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2103; 18, 1323). Die Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in 1 Thl. kochendem Wasser wird auf 60—70° gehalten und allmählich mit 2 Thln. $KHCO_3$ versetzt. Wird das Gemisch nicht konsistenter, so giebt man 6—8 Thle. warmen Alkohol hinzu, schüttelt gut um und läfst in einer Leuchtgasatmosphäre erkalten. Man saugt ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, dann mit Aetheralkohol und verreibt ihn mit einem abgekühlten Gemisch aus 2 Thln. konc. HCl und 2 Thln. Wasser. Die abgeschiedene freie Säure wird abgesogen (SKRAUP, *M.* 10, 724). — Gleicht der Gallussäure. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 253. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, völlig in CO_2 und Phloroglucin. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die bald schmutzigbraun wird. Bräunt sich an der Luft, in Gegenwart von Kali. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure, in CO_2 und Phloroglucindiäthyläther. Liefert, mit $POCl_3$, das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_9$ (Phloroglucingerbsäure, s. u.).

Diphloroglucincarbonsäure, Phloroglucingerbsäure $C_{14}H_{10}O_9 = C_6H_2(OH)_3.CO_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen eines sehr dünnen Breies von Phloroglucincarbonsäure und $POCl_3$ auf 80—90° (SCHIFF, *A.* 245, 40). — Amorph, roth-

braun. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Liefert, beim Erhitzen auf 170°, Phlorotanninroth (s. u.).

Phlorotanninroth $C_{14}H_8O_6$. *B.* Beim Erhitzen von, im Vakuum getrockneter, Diphloroglucincarbonsäure auf 160—175° (SCHIFF, *B.* 252, 88). Man behandelt das Produkt mit Wasser, nimmt das Ungelöste in Ammoniak auf und fällt die filtrirte Lösung durch Salzsäure. Den Niederschlag löst man noch einmal in Ammoniak und fällt die Lösung fraktionnirt mit Salzsäure. — Rothes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, etwas mehr in Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und in kaltem Vitriolöl. Die alkalischen Lösungen fluoresciren.

Tetraacetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_6(C_2H_3O)_4$. Gelbe Blätter oder Schuppen (aus Alkohol) (SCHIFF). Die alkalische Lösung fluorescirt gelbgrün.

Trimethylätherphloroglucincarbonsäure, Asaronsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben dem zugehörigen Aldehyd $(CH_3O)_3.C_6H_2.CHO$, beim Eintröpfeln einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 750 ccm Wasser in eine fast kochende Lösung von 10 g Asaron $(CH_3O)_3.C_6H_2.CH:CH.CH_3$ in 450 ccm Wasser (BUTLEROW, RIZZA, *Ж.* 19, 3). Die filtrirte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann verdunstet und der Rückstand mit Alkohol von 95% ausgekocht. Das beim Erkalten auskrystallisirende Salz zerlegt man durch HCl. — Nadeln. Schmelzp.: 144°; Siedep.: 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf 150° entstehen CO_2, CH_3Cl und ein Körper $C_{12}H_8O_4$ (?), der in Nadeln krystallisirt, sich in Vitriolöl mit blauer Farbe löst und in wässeriger Lösung, von Eisenchlorid schwarz gefärbt wird. Beim Glühen von Asaronsäure mit Kalkhydrat tritt Spaltung in CO_2 und den Trimethyläther $C_6H_3(OCH_3)_3$ ein, der bei 245—247° siedet.

3. ***3,4,5-Phentriolmethylsäure, Gallussäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H + H_2O$. *V.* Im Sumach (STENHOUSE, *A.* 45, 9), Dividivi (STENHOUSE), in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi (KAWALIER, *J.* 1852, 683), im chinesischen Thee (HLASIWETZ, MALIN, *Z.* 1867, 271) und vielen anderen Pflanzen. Im (bündener) Rothwein (SIMMLER, *J.* 1861, 923). — *B.* Beim Kochen von Tannin mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Schimmeln seiner wässerigen Lösung. Beim Erhitzen von Kino mit koncentrirter Salzsäure auf 120° (ETTI, *B.* 11, 1882). Beim Schmelzen mit Kali von Dijodsalicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 137) [dies fand DEMOLE (*B.* 7, 1441) nicht bestätigt], Dijodp-Oxybenzoësäure (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1484), Bromprotokatechusäure (BARTH, *A.* 142, 247; *B.* 8, 1484), Brom-3,5-Dioxybenzoësäure (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 218), Bromveratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 140). — *D.* Man extrahirt feingestoſsene Galläpfel durch mehrtägige Maceration mit kaltem Wasser, lässt die decantirten, wässerigen Auszüge schimmeln und krystallisirt die abgeschiedene Gallussäure aus siedendem Wasser um (SCHEELE; STEER, *J.* 1856, 482). Zum Eintritt der Gährung sind Pilzsporen (namentlich Penicillium glaucum, Aspergillus niger) nöthig (TIEGHEM, *Z.* 1868, 222), es ist daher häufig gerathen, der gährenden Masse Bierhefe zuzusetzen (WITTSTEIN, *J.* 1853, 435). — Seideglänzende Nadeln oder trikline Säulen. Spec. Gew. = 1,694 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612; 13, 1074). Verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 222—240° (ETTI, *B.* 11, 1882). Löslich in 3 Thln. siedendem Wasser (BRACONNOT); in 130 Thln. Wasser von 12,5° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 480). Es lösen bei 15° 100 Thle. Aether — 2,50 Thle; 100 Thle. Alkohol (von 90%) — 18,90 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol — 27,95 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 245). Spec. Gew. der wässerigen Lösung: HAGER, *Fr.* 27, 319. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 252. Mol.-Verbrennungswärme = 634,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 132). Ausdehnung der wässerigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345. Lösungswärme in Wasser von $C_7H_6O_5$ = —5,190 Cal. von $C_7H_6O_5 + H_2O$ = —8,350 Cal. Neutralisationswärme (durch NaOH) für das erste Molekül NaOH = 13,124 Cal.; für das zweite = 6,371 Cal.; für das dritte = 6,117 Cal.; für das vierte = 1,937 Cal. und für das fünfte Molekül NaOH = 0,322 Cal.; total = 27,871 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 26). Nach BERTHELOT (*A. ch.* [6] 7, 176) ist die Lösungswärme in H_2O = — 7,15 Cal. und die Neutralisationswärme durch NaOH oder KOH) = 13,12 + 7,25 + 6,04 + 2,65 + 1,01 Cal., total = 30,07 Cal.

Gallussäure zerfällt bei der trockenen Destillation, und auch schon beim Kochen mit 2 Thln. Anilin (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 7, 549), in CO_2 und Pyrogallol. Sie oxydirt sich sehr leicht und reducirt daher die Lösungen der edlen Metalle und FEHLING'sche Lösung. In Gegenwart von Alkali absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft, unter Bildung von Galloflavin (s. S. 1921). Sie reducirt Eisenoxydsalze und erzeugt dann mit dem gebildeten Eisenoxyduloxyd eine schwarzblaue Verbindung (CHEVREUL, *P.* 17, 176). Auf Zusatz von wenig Eisenchlorid zu Gallussäure entsteht ein blauschwarzer Niederschlag, der sich in

überschüssigem Eisenchlorid mit grüner Farbe löst (WACKENRODER, *A.* 31, 78; ETTI, *B.* 11, 1882). Eine oxydfreie Eisenvitriollösung giebt mit Gallussäure keine Färbung; beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung lasurblau (WACKENRODER). Aus einem Gemisch von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz fällt Gallussäure sofort Berlinerblau. Freies Chlor zerstört die Gallussäure; beim Behandeln derselben mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Trichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$. Brom, vorsichtig angewandt, erzeugt Substitutionsprodukte; mit überschüssigem Brom, und in der Wärme, wird Tribrompyrogallol erhalten. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Eine angesäuerte Chamäleonlösung erzeugt, in der Kälte, Hydrorufigallussäure $C_{14}H_{10}O_8$. Beim Kochen mit Kupfervitriol (+ Natronlauge) entstehen Galsäure $C_{14}H_{12}O_{13}$, Lagsäure $C_4H_4O_3$ (vgl. *B.* 26, 2327), Oxalsäure und kleine Mengen von Essigsäure und Brenztraubensäure (BÖTTINGER, *A.* 260, 337). Wird durch Zinkstaub (+ NH_3) zu Salicylsäure und dann zu Benzoësäure reducirt (GUIGNET, *Bl.* [3] 7, 153). Beim Schmelzen mit Aetznatron entstehen Pyrogallol und Hexaoxybiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$ (?) (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259). Wendet man große Mengen (10 Thle.) Natron an, so erhält man Pyrogallol und etwas Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 649). Beim Erhitzen mit Vitriolöl geht Gallussäure in Rufigallussäure (Hexaoxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_8$ über. Mit $POCl_3$ entsteht Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$. Mit Ameisenaldehyd verbindet sich Gallussäure zu $C_{16}H_{12}O_{10}$ und $C_{16}H_{14}O_{11}$. Beim Erhitzen von Gallussäure mit Benzoësäure und Schwefelsäure wird Anthragallol (Trioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_5$ gebildet. Mit Zimmtsäure und Vitriolöl entsteht das Anhydrid der o Dioxyanthracumarinsäure $C_{16}H_{10}O_6$. An Gallussäureäthylester kann (durch Behandeln mit Natriumäthylat und Chlorameisenester) der Carbonsäurerest $CO_2.C_2H_5$ angelagert werden, so dass ein Ester $C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$ entsteht. Beim Erhitzen von Gallussäure mit Ammoniumcarbonat, im Rohr, entsteht Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7$. Durch Säurechloride werden die Hydroxyle im Kerne der Gallussäure gegen Säurereste ausgetauscht. — Gallussäure wird nicht von Leimlösung gefällt (Unterschied und Trennung der Gallussäure von Gerbstoffen); sie giebt mit Kalk- und Barytwasser schmutziggrüne Niederschläge (SENHOFER, BRUNNER). Eine wässerige Gallussäurelösung wird durch KCN roth gefärbt (Unterschied von Tannin). Die Färbung verschwindet beim Stehen, entsteht aber wieder beim Schütteln (YOUNG, *Fr.* 23, 227). Die wässerige oder alkoholische Lösung wird, in Gegenwart von Salzen (Na_2SO_4 . .), durch Jod vorübergehend purpurroth gefärbt (NASSE, *B.* 17, 1166).

Salze: BÜCHNER, *A.* 53, 187. — $NH_4.C_7H_5O_5 + H_2O$. *D.* Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut-alkoholische Lösung von Gallussäure und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser. — Kleine Nadeln. — $Na.C_7H_5O_5 + 3H_2O$. — $K.C_7H_5O_5 + C_7H_6O_5 + H_2O$. Wird durch Fällen alkoholischer Lösungen von Gallussäure und Kali bereitet. — Krystallpulver. — $Mg.C_7H_4O_5 + 2H_2O$. — $Mg_3(C_7H_3O_5)_2 + 6H_2O$. — $Ca(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 100°. — $Sr(C_7H_5O_5)_2 + 4H_2O$. — $Ba(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$. Durch Neutralisiren einer siedenden, wässerigen Gallussäurelösung mit $BaCO_3$. — Kleine Blättchen, die sich, einmal ausgeschieden, nur schwer wieder in Wasser lösen. Unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.C_7H_2O_5 + 5H_2O$. Durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser (HLASIWETZ, *A.* 142, 239). — $Zn_2.C_7H_2O_5 + H_2O$. Voluminöser Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Al_4(C_7H_2O_5)_3 + 4H_2O$ (?). Flockiger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° — 2,02 Thle., bei 40° — 1,43 Thle., bei 80° — 0,87 Thle. und bei 100° 0,84 Thle. (LIDOW, *Ж.* 14, 196). — $Sn_2.C_7H_2O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_7H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Durch Fällen von überschüssiger Gallussäure mit Bleizucker (LIEBIG, *A.* 26, 128). — $Pb_2.C_7H_2O_5$. *D.* Durch Fällen von Gallussäure mit überschüssigem Bleizucker. — Flockiger Niederschlag; wird beim Kochen gelb und krystallinisch (LIEBIG). — $Sb.C_7H_3O_5$ (?). Unlöslicher Niederschlag. — $Bi.C_7H_3O_5 + 2H_2O$ (DERMATOL). *D.* Eine salpetersaure Lösung von 200 g Magist. bism. wird mit 500 ccm einer gesättigten Salpeterlösung versetzt und dann mit Mag. bism. neutralisirt. Man gießt 125 ccm Essigsäure hinzu und dann eine gesättigte, mit Essigsäure versetzte, wässerige Gallussäurelösung. Man fällt durch das 15—20fache Vol. Wasser (CAUSSE, *Bl.* [3] 9, 704). — Citronengelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Bi.Mg.C_7H_2O_5$ (?). Gelber, krystallinischer Niederschlag (CAUSSE). — $Mn.C_7H_4O_5 + H_2O$ (?). Körnig-krystallinischer Niederschlag. — $Co.C_7H_4O_5 + 3H_2O$. — $Co_2.C_7H_2O_5 + 2H_2O$ (?). — $Ni_2.C_7H_2O_5 + 3H_2O$ (?).

Gallussaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_7H_6O_5$. Monokline Säulen (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699; LOSCHMIDT, *J.* 1865, 658). — Gallussaures Anilin $C_6H_7N.C_7H_6O_5$. Große Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 168° (H. SCHIFF, *A.* 272, 237).

Methylester $C_8H_8O_5 = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.CH_3 + 3H_2O$. Schmilzt bei 192° unter Zersetzung (WILL, *B.* 21, 2022). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Mol.-Verbrennungswärme = 801,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN *J. pr.* [2] 40, 346).

Nach Biétrix (*Bl.* [3] 7, 624) schmilzt der Methylester bei 112° und ist unlöslich in kaltem Wasser und $CHCl_3$. — $C_8H_5O_3(OH)_2.O.Bi(OH)_2$. Citronengelber Niederschlag (B., *Bl.* [3] 9, 692).

Aethylester $C_9H_{10}O_5 + 2^1/_2 H_2O = C_7H_5O_5.C_2H_5 + 2^1/_2 H_2O$. *D.* Man sättigt die Lösung von 1 Thl. Gallussäure in 4 Thln. Alkohol (von 86 %) mit Salzsäuregas (Grimaux, *Bl.* 2, 94), verdampft die Lösung bei 70° bis zur beginnenden Dickflüssigkeit und giebt dann kalkfreies Baryumcarbonat hinzu. Die festgewordene Masse zieht man mit absolutem Aether aus (Schiff, *A.* 163, 217). — Schiefrhombische Prismen. Hält $2^1/_2 H_2O$, die bei 100° entweichen; krystallisirt aus Chloroform wasserfrei (Ernst, Zwenger, *A.* 159, 28). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 90°; der wasserfreie Ester schmilzt bei 141° (Etti, *B.* 11, 1882); bei 150° (E., Z.), bei 158° (G.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether; sehr wenig in kochendem Chloroform. Verhält sich gegen Eisenchlorid, Gold- und Silberlösung wie die freie Gallussäure. Entwickelt, bei der trockenen Destillation, Alkohol und Pyrogallol (S.).

Natriumgallussäureester $C_7H_4NaO_5.C_2H_5 + C_7H_5O_5.C_2H_5$. *D.* Man übersättigt eine wässerige Lösung von Gallussäureester mit einer koncentrirten Natriumdicarbonatlösung (Ernst, Zwenger). — Kleine Krystalle. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Scheidet, beim Erhitzen mit Wasser, ellagsaures Natrium $C_{14}H_5O_8.Na$ aus. — $Pb_3(C_9H_7O_5)_2$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag; entsteht durch Eingiefsen einer wässerigen Lösung von Gallussäureäthylester in überschüssige Bleizuckerlösung (Schiff).

Isoamylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_7H_5O_5.C_5H_{11}$. Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 139° (Ernst, Zwenger, *A.* 159, 35). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und in warmem Chloroform.

Gallacetol $C_{10}H_{10}O_6 + 3H_2O = C_6H_2(OH)_3.CO_2.CH_2.CO.CH_3 + 3H_2O$ (Fritsch, *B.* 26, 420). Vitriolöl erzeugt Bz-2,3,4-Trioxy-4-Methylisocumarin $C_{10}H_8O_5$.

3,5-Dimethyläthersäure, Syringasäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Glykosyringasäure mit Emulsin oder mit verd. H_2SO_4 (Körner, *G.* 18, 215). — Schmelzp.: 202°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, mäfsig in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Vierseitige Tafeln. Beim Erhitzen des Baryumsalzes entweicht Pyrogalloldimethyläther.

Methylester $C_{10}H_{12}O_5 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3O.CO_2.CH_3 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 83,5° (Körner). Leicht löslich in heifsem Wasser.

Trimethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Gallussäuremethylester mit Kali und CH_3J (Will, *B.* 21, 2022). Bei der Oxydation von Propylpyrogalloltrimethyläther durch $KMnO_4$ (W.). Bei der Oxydation von Methyliridinsäure oder von Methyl-3,4,5-Phentrioltrimethyläther mit verd. $KMnO_4$-Lösung (Laire, Tiemann, *B.* 26, 2019). Aus der Dimethyläthersäure mit KOH und CH_3J (Körner, *G.* 18, 216). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes entsteht Trimethyläthergallussäuremethylester, neben wenig Pyrogalloltrimethyläther (Arnstein, *M.* 15, 297). — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (A.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_5 = C_{10}H_{11}O_5.CH_3$. Schmelzp.: 81°; Siedep.: 274—275° (Will). Unlöslich in kalter, verd. Kalilauge.

Triäthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht durch Kochen von 10 g entwässertem Gallussäureäthylester mit 8,5 g KOH, 23,6 g Aethyljodid und Alkohol (Will, Albrecht, *B.* 17, 2099). — Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Das Silbersalz zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von CO_2 und Pyrogalloltriäthyläther. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Lässt sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°.

Aethylester $C_{15}H_{22}O_5 = C_{13}H_{17}O_5.C_2H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 51° (Will, Albrecht, *B.* 17, 2099). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Methylenmethyläthergallussäure, Myristicinsäure $C_9H_8O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2(OCH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Cotarnsäure $CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H(OCH_3)(CO_2H)_2$ mit konc. HCl auf 100° (Roser, *A.* 254, 348). Entsteht, neben Myristicinaldehyd, wenn man ein gepulvertes Gemenge aus (4 g) Myristicin und (3 g) $KMnO_4$ allmählich in siedendes Wasser einträgt (Semmler, *B.* 24, 3820). Man filtrirt vom Braunstein ab; beim Erkalten scheidet sich nur Myristicinaldehyd aus; das Filtrat davon versetzt man mit H_3PO_4. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208—210°. Siedet oberhalb 300°, unter

Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Brom (+ Eisessig) erzeugt Tribrompyrogallolmethylenmethyläther. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. — Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$.

Diacetylgallussäure $C_{11}H_{10}O_7 + \frac{1}{2}H_2O = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_2(OH).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei längerem Kochen von Triacetylgallussäure mit Wasser (SISLEY, *Bl.* [3] 11, 566). — Sehr glänzende, prismatische Nadeln. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 162°.

Triacetylgallussäure $C_{13}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Gallussäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 163, 210; SISLEY, *Bl.* [3] 11, 565; vgl. NACHBAUR, *J.* 1857, 312). — Prismatische Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 151° (SISLEY). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löslich in kalter, verd. Sodalösung. — $C_{13}H_9O_8.BiO$. Krystalle (CAUSSE, *Bl.* [3] 9, 706).

Nach BÖTTINGER (*B.* 17, 1503; *A.* 246, 125) entsteht beim Digeriren von krystallwasserhaltiger Gallussäure mit Essigsäureanhydrid Triacetylgallussäure, die aus Wasser in langen Prismen krystallisirt und bei 165—166° schmilzt. Ihre alkoholische Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt. Lässt man Essigsäureanhydrid auf entwässerte Gallussäure einwirken, so erhällt man Triacetylgallussäure und einen krystallinischen, bei 151° schmelzenden Körper, der sich wie Pentacetyltannin verhält und sich nicht in kalter, verd. Sodalösung löst.

Triacetylgallussäureäthylester $C_{15}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO_2.C_2H_5$. *D.* Durch Kochen von Gallussäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Dickes, gelbes Oel, das sehr langsam Krystalle absetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt keine Bleifällung. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Rufigallussäure gebildet.

Bromacetylgallussäure $C_9H_7BrO_6 = (OH)_2.C_6H_2(C_2H_2BrO_2).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Gallussäure mit Bromacetylbromid $C_2H_2BrO.Br$ (PRIWOZNIK, *B.* 3, 644). — Amorph, harzig. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Tribenzoylgallussäure $C_{28}H_{18}O_8 = (C_7H_5O_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Gallussäure mit Benzoylchlorid (SCHIFF). — Harz. Erweicht gegen 85°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol.

Gallamid (**Gallamidsäure**) $C_7H_7NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO.NH_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Durch Verdampfen einer mit NH_3 und Ammoniumsulfit versetzten Gerbsäurelösung (KNOP, *J.* 1852, 479; SCHIFF, *B.* 15, 2591; SCHIFF, PONS, *B.* 18, 487). — *D.* Ein Gemisch von 2 Thln. Tannin (gelöst in Wasser), 1—2 Thln. koncentrirtem Ammoniumdisulfit und 4—6 Thln. koncentrirtem Ammoniak wird rasch eingekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, und dann abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus Wasser um (KNOP, *J.* 1854, 431). — Grofse Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser. Wird bei 100° wasserfrei, schmilzt dann bei 243° und zersetzt sich völlig bei 245° (SCH., P.). Krystallisirt unverändert aus verdünnter Salzsäure, zerfällt aber, bei längerem Kochen damit, völlig in Gallussäure und NH_3. Die gleiche Zerlegung erfolgt beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, das durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. — $Cu.C_7H_5NO_4$. Hellblauer, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Gallamid mit alkoholischem Kupferacetat (SCHIFF, PONS).

Trimethyläther $C_{10}H_{13}NO_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.NH_2$. *B.* Man erhitzt (1 Thl.) Gallussäureamid mit (6 Thln.) acetonfreiem Holzgeist und (3 Mol.) CH_3J zum gelinden Sieden und fügt allmählich eine Lösung von (3 Mol.) KOH in der $2\frac{1}{2}$fachen Menge reinen Holzgeists hinzu (MARX, *A.* 263, 250). — Seideglänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen Gallusalkoholtrimethyläther $(CH_3O)_3C_6H_2.CH_2.OH$ und Hexamethoxylbenzil $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.CO.C_6H_2(OCH_3)_3$.

Triacetylderivat $C_{13}H_{13}NO_7 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Gallamid mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, PONS, *B.* 18, 488). Man verdunstet das Produkt im Wasserbade, löst den Rückstand in wenig Alkohol, fällt mit etwas Bleiacetat, entbleit das Filtrat, koncentrirt im Vakuum und fällt mit Aether. Entsteht, neben Tetraacetylgallussäureamid, bei kurzem Kochen von (10 g) Gallussäureamid mit (50 g) Essigsäureanhydrid (MARX, *A.* 263, 257). Man reibt die erkaltete Lösung mit einem Glasstab, saugt vom ausgeschiedenen Tetraacetylderivat ab und dampft das Filtrat wiederholt mit Alkohol ab. — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 163° (M.). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, wenig in kochendem Benzol, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Aether. Wird nicht gefärbt durch Eisenchlorid.

Tetraacetylderivat $C_{15}H_{15}NO_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO.NH(C_2H_3O)$. *B.* Siehe das Triacetylderivat (MARX, *A.* 263, 257). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:

210°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Ligroïn und Benzol.

Gallanilid $C_{13}H_{11}NO_4 + 2H_2O = C_6H_2(OH)_3.CO.NH.C_6H_5 + 2H_2O$. *B.* Man leitet SO_2 drei Stunden lang in ein Gemisch aus 20 g Anilin und 150 ccm Wasser, fügt darauf 25 g Gerbsäure hinzu und erhitzt 12 Stunden lang auf 90—120° (SCHIFF, *A.* 272, 234; CAZENEUVE, *Bl.* [3] 9, 847). — Glänzende Blätter oder Nadeln (aus SO_2-haltigem Wasser). Schmelzp.: 207°. Löslich bei 15° in etwa 500 Thln. kalten Wassers. — $Zn(C_{13}H_{10}NO_4)_2$. Blättchen (CA.). — $Zn_3(C_{13}H_8NO_4)_2$. Niederschlag (CAZENEUVE). — $Zn.C_{13}H_9NO_4$. Niederschlag. — $Pb.C_{13}H_9NO_4$. Niederschlag. — $Bi.C_{13}H_8NO_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag (C., *Bl.* [3] 9, 852). — Anilinsalz $C_{13}H_{11}NO_4 + 2C_6H_5.NH_2$. Prismen (aus Alkohol).

Triacetat $C_{19}H_{17}NO_7 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol von 20%). Schmelzp.: 161—162° (SCHIFF, *A.* 277, 206; CAZENEUVE).

Tribenzoat $C_{34}H_{23}NO_7 = (C_7H_5O_2)_3.C_6H_2.CO.NH.C_6H_5$. Nädelchen (aus Toluol). Schmelzp.: 181° (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 9, 849).

p-Galltoluid $C_{14}H_{13}NO_4 + 2H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3 + 2H_2O$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 211° (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 11, 83). — $Zn.C_{14}H_{11}NO_4$. Niederschlag.

Triacetylderivat $C_{20}H_{19}NO_7 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO.NH.C_7H_7$. Nädelchen (aus Alkohol) (C.).

Bromgallussäure $C_7H_5BrO_5 + 3H_2O = (OH)_3.C_6HBr.CO_2H + 3H_2O$. *D.* Durch Zusammenreiben von Gallussäure mit (1 Mol.) Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 250; GRIMAUX, *Z.* 1867, 431), gelöst in der 3—4fachen Menge $CHCl_3$ (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 9, 241). — Monokline Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 200°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 257. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau (H.), schwarz (G.). — $NH_4.C_7H_4BrO_5$. Niederschlag, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Säure und Ammoniumacetat (BIÉTRIX). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag (B.).

Triacetylbromgallussäure $C_{13}H_{11}BrO_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6HBr.CO_2H$. Schmelzp.: 95 bis 96° (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 9, 243).

Dibromgallussäure $C_7H_4Br_2O_5 + H_2O = (OH)_3.C_6Br_2.CO_2H + H_2O$. *D.* Aus Gallussäure, gelost in $CHCl_3$, und Brom (GRIMAUX, *Z.* 1867, 431; ETTI, *B.* 11, 1882; BIÉTRIX, *Bl.* [3] 7, 412). — Lange Nadeln oder prismatische Blätter (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 120°. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 139°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 12,4 Thle. bei 100° 200 Thle. (B.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 257. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Zerfällt, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd, in Pyrogallol, CO_2 und HBr. Bei der Einwirkung von Anilin oder Silbercyankalium wird Gallussäure regenerirt (PRIWOZNIK, *B.* 3, 644).

Salze: BIÉTRIX. — $NH_4.\bar{A}$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $Na.\bar{A}$. Schmilzt bei 185° unter Zersetzung. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallinisch. Schmelzp.: 195—200°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. — $Zn.\bar{A}_2$. Krystalle. Löslich in Wasser. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 189°. — $Pb.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_8H_6Br_2O_5 + H_2O = C_7H_3Br_2O_5.CH_3 + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 139° (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 7, 625). — $OH.C_6Br_2(CO_2.CH_3).O_2.Pb$. Grünlichblauer Niederschlag (B., *Bl.* [3] 9, 695).

Aethylester $C_9H_8Br_2O_5 = C_7H_3Br_2O_5.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 137° (BIÉTRIX). Löslich in $CHCl_3$.

Anilid $C_{13}H_9Br_2NO_4 + 3H_2O = (OH)_3.C_6Br_2.CO.NH.C_6H_5 + 3H_2O$. *B.* Beim allmählichen Uebergiefsen von 24,5 g Gallussäureanilid mit einem Gemisch aus 32,5 g Brom und 100 g $CHCl_3$ (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 11, 323). Man lässt 1 Tag an der Luft stehen. — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Schmelzen. Verbindet sich mit HBr. Beim Versetzen einer Lösung des Anilids in wässrigem Alkohol mit Zinkacetat entsteht ein blauer Niederschlag, der an der Luft rasch indigblau wird und dann der Formel $C_{13}H_7Br_2NO_6.Zn$ entspricht (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 11, 497).

Trimethyläterdibromgallussäure $C_{10}H_{10}Br_2O_5 = (CH_3O)_3.C_6Br_2.CO_2H$. *B.* Beim Eingiefsen einer Lösung von Trimethyläthergallussäure in verd. Essigsäure in überschüssiges Bromwasser (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2023). Bei der Oxydation von Dibrommethyliridinsäure $(CH_3O)_3.C_6Br_2.CH_2.CO_2H$ mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,2) (LAIRE, TIEMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 143°.

Triäthylätherdibromgallussäure $C_{13}H_{16}Br_2O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6Br_2.CO_2H$. *B.* Aus Triäthyläthergallussäure und (2 Mol.) Brom, gelöst in siedendem CS_2 (SCHIFFER, *B.* 25, 722). — Schmelzp.: 107°. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in Prismen. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol. Wird von konc. Kali nicht verändert. Konc. HNO_3 erzeugt 5-Nitropyrogalloltriäthyläther.

Triacetyldibromgallussäure $C_{13}H_{10}Br_2O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6Br_2.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Dibromgallussäure mit Acetylchlorid (PRIWOZNIK, *B.* 3, 643; BIÉTRIX, *Bl.* [3] 9, 116). — Prismatische Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 168° (SISLEY, *Bl.* [3] 11, 567). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette, schnell grün werdende Lösung.

Methylester $C_{14}H_{12}Br_2O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6Br_2.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 150° (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 9, 696).

Anilid $C_{19}H_{15}Br_2NO_7 = (C_2H_3O_2)_3.C_6Br_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Aufkochen von Dibromgallussäureanilid mit Essigsäureanhydrid (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 11, 324). — Kleine Krystalle (aus essigsäurehaltigem Alkohol). Unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Tribenzoyldibromgallussäure $C_{28}H_{16}Br_2O_8 = (C_7H_5O_2)_3.C_6Br_2.CO_2H$. Amorph. Schmelzp.: 95—96° (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 9, 117). Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Triäthyläther-2-Nitrogallussäure $C_{13}H_{17}NO_7 = (C_2H_5O)_3.C_6H(NO_2).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Triäthyläthergallussäureäthylester und HNO_3, gelöst in Eisessig (SCHIFFER, *B.* 25, 726). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. HNO_3 erzeugt, in der Kälte, Dinitropyrogalloltriäthyläther.

Triäthyläther-2-Aminogallussäure $C_{13}H_{19}NO_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H(NH_2).CO_2H$. *B.* Durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Triäthyläthernitrogallussäure in verd. Alkohol mit Sn + HCl (SCHIFFER, *B.* 25, 727). — Schmelzp.: 111°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Gallusschwefelsäure $C_7H_6SO_8 = (OH)_2.C_6H_2(HSO_4).CO_2H$. *D.* Man erhält das Kaliumsalz $K_2.C_7H_4SO_8$ durch Versetzen einer koncentrirten, alkalischen Lösung von Gallussäure mit $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 11, 1916). — $K_2.C_7H_4SO_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Formaldehyd und Gallussäure. Säure $C_{16}H_{12}O_{10}$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Gallussäure und Methylenacetat mit konc. Salzsäure (BAEYER, *B.* 5, 1096). $2C_7H_6O_5 + 2CH_2(C_2H_3O_2)_2 = C_{16}H_{12}O_{10} + 4C_2H_4O_2$. Man versetzt eine Lösung von (20 g) Gallussäure in heifsem Wasser mit (40 ccm) einer käuflichen Lösung von Formaldehyd und darauf mit konc. Salzsäure bis zur beginnenden Trübung (KLEEBERG, *A.* 263, 285). Zur Reinigung stellt man das Phenylhydrazinsalz dar und zersetzt dieses durch Salzsäure. — Amorpher Niederschlag, der, beim Kochen mit Alkohol, krystallinisch wird. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. — $NH_3.C_{16}H_{12}O_{10}$. Krystallinischer Niederschlag. — Phenylhydrazinsalz $(C_6H_5.N_2H_3)_2.C_{16}H_{12}O_{10}$. Nadeln.

Wendet man bei obiger Reaktion statt der koncentrirten, verdünnte Salzsäure an, so erhält man die in langen Nadeln krystallisirende **Verbindung** $C_{16}H_{14}O_{11}$ (BAEYER). Dieselbe wird, beim Erwärmen mit Alkohol, amorph, wandelt sich aber, durch darauf folgendes Eintragen in siedendes Wasser, in Nadeln um.

α-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen eines sehr dünnen Breies von Gallussäure und $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 170, 49); beim Abdampfen einer mit Arsensäure versetzten wässerigen Gallussäurelösung (SCHIFF, l. c.; *B.* 12, 33; 13, 455; vgl. dagegen FREDA, *B.* 11, 2033; *B.* 12, 1576). — Amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Liefert bei der trockenen Destillation Pyrogallol. Erweicht bei 110—115°. Geht, beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, völlig in Gallussäure über. Wird von NH_3 in Gallamid und gallussaures Ammoniak zerlegt (SCHIFF, *B.* 15, 2591). Verhält sich ganz wie Tannin; schmeckt stark abstringirend; wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren und Salze (NaCl u. a.) in Flocken gefällt. Giebt mit Alkaloïden, Albuminaten und Leimlösung Niederschläge; die Fällungen durch Metallsalze sind gelatinös.

Phosphorderivate. Verbindung $C_{14}H_8O_9.POCl$. *B.* Durch Erwärmen von α-Digallussäure mit $POCl_3$; entsteht auch beim Erwärmen von Gallussäure mit überschüssigem Phosphoroxychlorid (SCHIFF, *A.* 170, 56). — Gelbes Pulver, unlöslich in absolutem Aether. Wird durch Wasser in HCl, Phosphorsäure und Digallussäure zerlegt.

Die Verbindungen $C_{14}H_8O_9.PCl$ und $C_{14}H_9O_9.PCl_2$ entstehen bei der Einwirkung von PCl_3 auf Gallussäure (SCHIFF). — Es sind sehr leicht zersetzbare Pulver.

Pantacetyldigallussäure $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. *D.* Durch einstündiges Kochen von α-Digallussäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 170, 65). — Kugelige Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Kaum löslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol; die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, wird aber durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

β-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O = C_{14}H_5O_4(OH)_5 + 2H_2O$. *B.* Bei halbstündigem Erhitzen von 5 g Gallussäureäthylester mit 4 g Brenztraubensäure (oder Glyoxylsäure) und 20 g Vitriolöl im Wasserbade (BÖTTINGER, *B.* 17, 1476). Man giefst das Produkt in kaltes Wasser und schüttelt mit Essigäther aus. — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$. Schmilzt unter 100°, dabei das Krystallwasser verlierend. In der wässerigen Lösung entsteht durch wenig $FeCl_3$ eine blaue Färbung, dann ein blauschwarzer Niederschlag; überschüssiges Eisenchlorid bewirkt eine grüne Färbung. Verhält sich vielfach wie Tannin, geht aber beim Kochen mit verd. H_2SO_4 nicht in Gallussäure über.

Pentacetylderivat $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5O_4(C_2H_3O_2)_5$. *B.* Aus β-Digallussäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (BÖTTINGER, *B.* 17, 1478). — Krystallinisch. Löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther und Natronlauge.

Galläpfelgerbsäure, Tannin $C_{14}H_{10}O_9$ (identisch mit Digallussäure?). *V.* In den Galläpfeln (besonders den türkischen). Im Sumach (LÖWE, *Fr.* 12, 128). — *D.* Gepulverte, türkische Galläpfel werden mit einem Gemisch aus 30 Vol. Aether (spec. Gew. = 0,740), 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (90%) ausgezogen. Die syrupdicke, wässerige Lösung wird von einer etwaigen Aetherschicht abgegossen und mit dem doppelten Volumen Aether (spec. Gew. = 0,728) versetzt. Nach eintägigem Stehen hebt man die Beimengungen enthaltende Aetherschicht ab und trocknet die wässerige Lösung im Wasserbade aus. Ausbeute: 60—65% der Galläpfel. — Der sicilianische Sumach ist reich an Gerbsäure. Zur Reinigung der Gerbsäure löst man dieselbe wiederholt in Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigte Kochsalzlösung und 1 Vol. H_2O) und fällt die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz. Hierbei bleibt die der Gerbsäure beigemengte Gallussäure in Lösung (LÖWE, *Fr.* 11, 373). — Auch durch Essigäther kann die Gerbsäure einer wässerigen Lösung entzogen werden (LÖWE, *Fr.* 12, 128). — Amorphes Pulver. Schmeckt stark zusammenziehend. Optisch-inaktiv. Löslich in Wasser, weniger in absolutem Alkohol, fast gar nicht in absolutem, wasserfreiem Aether. Mischt man die Lösung von 100 g Tannin in 100 ccm Wasser mit 150 ccm Aether, so entstehen drei Schichten, von denen die unterste die meiste Gerbsäure enthält, die mittlere etwas Gerbsäure und viel Wasser, die oberste den meisten Aether und wenig Gerbsäure (LUBOLDT, *J.* 1859, 296). Tannin ist unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwarzgraue Fällung und Färbung. Hierbei tritt eine Reduktion des Eisenoxyds ein. In koncentrirten Gerbsäurelösungen bewirkt Eisenvitriol einen weifsen, gallertartigen Niederschlag, der sich an der Luft bläut. Gerbsäure zerfällt bei 210° in CO_2, Pyrogallol und Melangallussäure $C_6H_4O_2$. Bei raschem Erhitzen wird nur Melangallussäure gebildet (PELOUZE, *A.* 10, 159). Gerbsäure ist leicht oxydirbar. Bei Gegenwart von festen Alkalien absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft; sie reducirt Kupferoxydsalze zu Kupferoxydul und Silbersalze zu metallischem Silber. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder auch mit Kalilauge geht Gerbsäure in Gallussäure über. $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5$. Bei längerem Kochen mit Kalilauge wird aber Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (siehe Oxychinon) gebildet. Bleibt die Kalilösung der Gerbsäure an der Luft stehen, so resultirt Tannoxylsäure $C_7H_6O_5$. Beim Kochen mit Ammoniumsulfit entsteht Gallamidsäure (S. 1922). Beim Erhitzen mit fester Arsensäure geht Gerbsäure in Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ über. Wird von Jod ebenso purpurroth gefärbt wie Gallussäure. Charakteristisches Verhalten gegen Phenylhydrazin: BÖTTINGER, *A.* 256, 341.

Die Gerbsäure wird aus der wässerigen Lösung durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, durch NaCl, KCl, $K.C_2H_3O_2$ . . . gefällt, aber nicht durch KNO_3 oder Na_2SO_4 (STRECKER, *A.* 90, 361). Sie wird durch Leimlösung oder durch frische, thierische Haut niedergeschlagen. Tannin bildet auch mit Alkaloïden, Albuminaten und anderen organischen Körpern unlösliche Verbindungen. Tannin ist eine schwache Säure, die kohlensaure Salze zerlegt, es ist aber schwer, Verbindungen von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Alle Salze sind amorph. Wird durch ammoniakalische Lösungen von $CuSO_4$ oder $NiSO_4$ gefällt (SPENCE, *Fr.* 31, 88). (Unterschied und Trennung des Tannins von der Gallussäure.) — Die Gerbsäure findet eine ausgedehnte Anwendung in der Medicin; sie wird in der Färberei verwendet, dient zur Darstellung von Gallussäure, Pyrogallol und

ist das Rohmaterial für die Fabrikation von Tinte. Als Gerbemittel, d. h. zur Darstellung von Leder, ist sie nicht geeignet.

Quantitative Bestimmung von Tannin neben Gallussäure: FLECK, *Fr.* 5, 6 und 234; DREAPER, *Fr.* 34, 106.

Salze: SCHIFF, *A.* 175, 168: BÜCHNER, *A.* 53, 361; MULDER, *J.* 1847/48, 523. — $NH_4.C_{14}H_9O_9$. *D.* Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Tanninlösung (B.). — Harzartig. — Trockene Gerbsäure absorbirt 4 Mol. Ammoniakgas (M.). — $Na.C_{14}H_9O_9$ (B.). — $K.C_{14}H_9O_9$ (bei 100°). *D.* Durch Eingiefsen von alkoholischem Kali in eine alkoholische Tanninlösung (B.). — Krystallinischer Niederschlag, der zu einem erdigen Pulver austrocknet. — $Ba(C_{14}H_9O_9)_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$. — $C_{14}H_9O_9.Ba(OH)$ (bei 100°). *D.* Durch Eintragen von $BaCO_3$ in eine kochende, wässerige Lösung von Tannin (B.). — Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt. — $3Cd.C_{14}H_8O_9 + Cd(C_{14}H_9O_9)_2$ (bei 100°). Niederschlag (SCHIFF, *A.* 104, 327). — $Hg.C_{14}H_8O_9 + Hg(C_{14}H_9O_9)_2$. Hellgelber Niederschlag, der beim Trocknen braun wird. Geht, beim Behandeln mit Ammoniak, in das Salz $(N_2H_6Hg)_3.C_{14}H_4O_9$ über (HARFF, *Pharmac. Centralbl.* 1836, 350). — $Hg_2.C_{14}H_8O_9 + Hg_2(C_{14}H_9O_9)_2$. Niederschlag; wird von Ammoniak in $(N_2H_6Hg_2)_3.C_{14}H_4O_9$ übergeführt (HARFF). — $3Pb.C_{14}H_8O_9 + Pb(C_{14}H_9O_9)_2 + 2H_2O$. Durch Fällen von überschüssiger Gerbsäure mit Bleizucker (STRECKER, *A.* 90, 347; PELOUZE, *A.* 10, 152). — $2Pb.C_{14}H_8O_9 + Pb(OH)_2$. Durch Fällen von Tannin mit überschüssigem Bleizucker (STRECKER). — $Pb_3(C_{14}H_7O_9)_2 + 2Pb(OH)_2$. Niederschlag, erhalten durch Kochen von überschüssiger Bleizuckerlösung mit einer verdünnten Tanninlösung (STRECKER; LIEBIG, *A.* 126, 128 und 162). — $(C_{14}H_9O_9)_2Sb(OH)$. Durch Fällen von Tannin mit Brechweinstein (GERLAND, *Fr.* 2, 419). — $Sb_2(C_{14}H_8O_9)(OH)_4 + H_2O$. Durch Fällen von Antimonchlorür mit überschüssiger Tanninlösung (TAMM, *J.* 1871, 939). Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{14}H_8(BiO)_2O_9 + C_{14}H_8O_9.Bi(OH)$ (CAP). — $Fe(C_{14}H_8O_9)(C_{14}H_9O_9)$ (PELOUZE). — $Fe(C_{14}H_9O_9)_3 + FeO(C_{14}H_9O_9)$ u. a.: WITTSTEIN, *Berz. Jahresb.* 28, 221. — $Cu_3.C_{14}H_4O_9$ (FLECK; WOLFF, *Fr.* 1, 103; 5, 234). Wird durch Fällen von Tannin mit Kupferacetat erhalten. — Wendet man eine mit Ammoniumcarbonat versetzte Lösung an, so ist der Niederschlag $Cu_2(NH_4)_2.C_{14}H_4O_9 + H_2O$ (PAVESI, ROTONDI, *J.* 1874, 1036).

Pentacetyltannin $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. *D.* und Eigenschaften wie bei Pentacetyldigallussäure (SCHIFF, *A.* 170, 72; vgl. BÖTTINGER, *B.* 17, 1504).

Glykotannin $C_{34}H_{28}O_{22}$ (?). In den Galläpfeln kommt zuweilen ein Glykosid des Tannins vor. STRECKER (*A.* 90, 340) drückt die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ aus. Bei der Zersetzung desselben durch verdünnte Schwefelsäure müssen nach der Gleichung: $C_{27}H_{22}O_{17} + 4H_2O = 3C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$ — 29,1 % Zucker und 82,5 % Gallussäure gebildet werden. STRECKER erhielt aber nur 15—22 % Glykose, entsprechend der Gleichung $C_{34}H_{28}O_{22} + 4H_2O = 4C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$ (SCHIFF, *A.* 170, 74), wonach sich 23 % Glykose und 86 % Gallussäure berechnen. Der Zuckergehalt des Glykotannins ist übrigens ein sehr schwankender. KAWALIER (*J.* 1858, 256) erhielt, bei der Zerlegung, nur 7 % Zucker und häufig blos ganz geringe Mengen davon. Das gegenwärtig im Handel vorkommende Tannin enthält selten oder gar kein Glykotannin.

Galloflavin $C_{13}H_6O_9$ (?). *B.* Eine Lösung von 50 g Gallussäure in 1 l Wasser und 875 ccm Alkohol (von 95 %) wird auf —5° bis +5° gehalten, 135 ccm Kalilauge (von 28 %) zugegeben und 5 Stunden lang Luft eingeleitet (BOHN, GRAEBE, *B.* 20, 2328). Man zerlegt das ausgefällte Salz, bei Luftabschluss, durch HCl. — Grünlichgelbe Blättchen. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, leicht in Anilin. Färbt, mit Thonerde oder Chromoxyd gebeizte Zeuge, gelb. — $K_2.C_{13}H_4O_9$ (bei 100°). Krystallinisch. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Kochendes Wasser scheidet freies Galloflavin ab.

Tetracetylderivat $C_{21}H_{14}O_{13} = C_{13}H_2O_9(C_2H_3O)_4$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 230° (BOHN, GRAEBE). Sehr löslich in Eisessig und $CHCl_3$, reichlich in heifsem Benzol, weniger in Alkohol und Aether.

Tetrachlortetracetderivat $C_{21}H_{10}Cl_4O_{13} = C_{13}H_2O_9(C_2H_2ClO)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 210—212° (B., Gr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Eisessig.

4. ***Oxyhydrochinoncarbonsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H$. Trimethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Trimethylätheräskuletinsäure $(CH_3O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (W. WILL, *B.* 16, 2113). — Schmelzp.: 108—109°.

Triäthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von (je 1 g) α- oder Triäthyläther-β-Aeskuletinsäure in verdünnter Natronlauge mit

(je 7,48 g) $KMnO_4$ auf 60° (W. WILL). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134°. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Oxyhydrochinontriäthyläther.

2. Säuren $C_8H_8O_5$.

1. ***3,4,5-Phentrioläthylsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CH_2.CO_2H$. **Iridinsäure, 4,5-Dimethoxyl-3-Phenoläthylsäure** $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CH_2.CO_2H$. Entsteht, neben Iretol und Ameisensäure, bei 5—6stündigem Erhitzen auf 100°, in einer mit Wasserstoff angefüllten, verschlossenen Flasche, von 15 g Irigenin mit 30 g Wasser und 90 g Kalilauge (spec. Gew. = 1,33) (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2015). Man säuert, nach dem Erkalten, sofort mit einem Gemisch aus 30 g H_2SO_4 und 60 g Wasser an und schüttelt die saure Lösung 10—12 mal mit Aether aus. Die vereinigten Aetherauszüge werden verdunstet und der Rückstand im Dampfstrom destillirt. Man verdrängt darauf die Luft in der Retorte durch Wasserstoff, fügt eine siedende Barytlösung bis zur alkalischen Reaktion hinzu und fällt überschüssigen Baryt durch CO_2. Das Filtrat vom $BaCO_3$ schüttelt man mit Aether, wodurch Iretol entfernt wird. Die wässerige Lösung zersetzt man durch H_2SO_4 und dampft das Filtrat vom $BaSO_4$ ein. — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Ligroïn. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Iridol $CH_3.C_6H_2(OCH_3)_2.OH$. — $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 5H_2O$.

Methylester $C_{11}H_{14}O_5 = C_{10}H_{11}O_5.CH_3$. Zähes Oel. Siedet oberhalb 360° (LAIRE, TIEMANN).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_{10}H_{11}O_5.C_2H_5$. Oel. Nicht unzersetzt flüchtig (LAIRE, TIEMANN).

3,4,5-Phentrioläthylsäuretrimethyläther, Methyliridinsäure $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3O)_3C_6H_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Iridinsäure mit CH_3J und $CH_3.ONa$ (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2018). — Blättchen. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Trimethyläthergallussäure. — $Ag.C_{11}H_{13}O_5$. Niederschlag. Nadeln (aus Alkohol).

Acetyliridinsäure $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(O.C_2H_3O).CH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 125° (LAIRE, TIEMANN). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Benzoyliridinsäure $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(O.C_7H_5O).CH_2.CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2017).

Dibrommethyliridinsäure $C_{11}H_{12}Br_2O_5 = (CH_3O)_3.C_6Br_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eingiefsen einer Lösung von Methyliridinsäure in verd. Essigsäure in überschüssiges Bromwasser (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2023). — Krystalle. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. HNO_3 (spec. Gew. = 1,2) erzeugt zunächst Trimethylätherdibromgallussäure.

2. ***3,4-Phendioläthylolsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH(OH).CO_2H$. **Methylenätherdioxymandelsäure, Dioxymethylenphenylglykolsäure** $C_9H_8O_5 = CH_2\left\langle{O \atop O}\right\rangle C_6H_3.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Piperonalcyanhydrin $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO.CNH$ mit Alkohol und Salzsäure (LORENZ, *B.* 14, 793). Bei der Oxydation von Isosafrol durch $KMnO_4$ (GARELLI, *G.* 21 [2] 176). — Körnige Krystalle. Schmelzp.: 152—153° (L.); 156° (G.). Löslich in Wasser und Aether. Unlöslich in Benzol. Sehr leicht zersetzbar. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe.

3. ***Methylolphendiol(3,4)-Methylsäure(2), Normekoninsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CH_2.OH).CO_2H$. Es sind nur Alkylderivate dieser Säure bekannt.

Mekoninsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2.(CH_2.OH).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Mekonin (s. u.) in Barytwasser (HESSERT, *B.* 11, 240). — Die freie Säure existirt nicht, sondern zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Anhydrid. — $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2$ (bei 100°). Gummiartig, leicht löslich in Wasser. Wird nicht durch CO_2 zersetzt (H.). — Feine, seideglänzende Nädelchen (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 373). — Das Kupfer- und Silbersalz werden durch Fällung erhalten. Sie geben beim Erhitzen Mekonin ab.

Anhydrid (Mekonin) $(CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O$. *V.* Im Opium (COUERBE, *A.* 5, 180). In der Wurzel von Hydrastis canadensis (FREUND, *B.* 22, 459). — *B.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Salpetersäure, neben anderen Körpern (ANDERSON, *A.* 86, 191). Bei der Reduktion von Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$ mit Natriumamalgam (oder mit Zn und H_2SO_4) (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1863, 446). Bei der Reduktion einer ätherischen

Lösung des Chlorides der Opiansäure mit Zink und Salzsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 371). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Opiumalkaloïde, aus welcher das Narceïn auskrystallisirt ist, wird mit Aether geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt (ANDERSON, *A.* 98, 44). — Glänzende Nadeln; sublimirbar. Schmelzp.: 102—102,5° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 351). Löslich in 700 Thln. Wasser von 15,5° und in 22 Thln. bei Siedehitze. Inaktiv. Verliert, beim Behandeln mit HCl oder HJ, eine Methylgruppe. Geht, mit Alkalien in Berührung, in Mekoninsäure über. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Normekoninmethyläther und dann Protokatechusäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). Geht, durch Erwärmen mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure, glatt in Opiansäure über. Beim Erhitzen mit KCN auf 180° entsteht Normekoninmethyläther. — **Stearinsaures Mekonin** $C_{46}H_{78}O_6$ (?). *B.* Aus Mekonin und Stearinsäure bei 200°. $C_{10}H_{10}O_4 + 2C_{18}H_{36}O_2 = C_{46}H_{78}O_6 + 2H_2O$. — Fest, leicht schmelzbar.

Chlormekonin $C_{10}H_9ClO_4$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine kalte, wässerige Lösung von Mekonin (ANDERSON, *A.* 98, 47). — Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 175°. Sublimirt unzersetzt.

Brommekonin $C_{10}H_9BrO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 167° (ANDERSON, *A.* 98, 48); 176 bis 177° (SALOMON, *B.* 20, 888).

Jodmekonin $C_{10}H_9JO_4$. *D.* Durch Versetzen einer wässerigen Mekoninlösung mit Chlorjod. — Nadeln. Schmelzp.: 112° (ANDERSON).

Nitromekonin $C_{10}H_9(NO_2)O_4$. *D.* Durch Erwärmen von Mekonin mit koncentrirter Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 98, 46). — Nadeln. Schmelzp.: 160° (A.). Wenig löslich, in kochendem Wasser, viel leichter in siedendem Alkohol. Löst sich in kochenden Alkalien, wahrscheinlich unter Bildung von Nitromekoninsäure.

Aminomekonin $C_{10}H_9(NH_2)O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Nitromekonin mit Eisenfeile und Essigsäure (von 50 %) (SALOMON, *B.* 20, 887). — Schmelzp.: 171°. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol.

Normekoninmethyläther $C_9H_8O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Mekonin mit koncentrirter Salz- oder Jodwasserstoffsäure auf 100° (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 519). $C_{10}H_{10}O_4 + HCl = CH_3Cl + C_9H_8O_4$. Beim Schmelzen von Mekonin oder Narkotin mit Aetzkali (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). Beim Erhitzen von Mekonin mit KCN auf 180° (BOWMAN, *B.* 20, 890). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 125° (B., W.). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Leicht löslich in heifsem Benzol und in Kalilauge; in NH_3 und in Soda nicht mehr als in Wasser. Reducirt Silbersalze in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über. — $Ca(C_9H_7O_4)_2$. Niederschlag (BOWMAN). — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag (B.).

Mekonoiosin $C_8H_{10}O_2$. *V.* Im Opium (T. und H. SMITH, *J.* 1878, 957). Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Mekonins. — Krystalle. Schmelzp.: 88°. Löslich in 27 Thln. kaltem Wasser, äufserst leicht in heifsem.

4. ***Methylolphendiol(5,6)-Methylsäure(2)*** $(OH)_2.C_6H_2(CH_2.OH).CO_2H$. **Pseudomekoninsäure** $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CH_2.OH).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Pseudomekonin (s. u.) in Alkalien (PERKIN, *Soc.* 57, 1073). — Lange, feine Nadeln. Geht, schon durch Kochen mit Wasser, in das Anhydrid über. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in langen Nadeln.

Pseudomekonin, Dioxymethylphtalid $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Beim Erwärmen von Nitrosohemipinimidin mit verdünnter Natronlauge (SALOMON, *B.* 20, 884). $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle N(NO) = C_{10}H_{10}O_4 + N_2$. Beim Kochen von Hemipinsäureanhydrid $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ mit Zinkstaub und Eisessig (SALOMON). Beim Behandeln von Pseudoopiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 57, 1072). — *D.* Man kocht 1 Thl. Hemipinimid mit 1¾ Thln. Sn und konc. HCl bis zur Lösung, entfernt das gelöste Zinn durch Zink und giebt zur filtrirten Lösung 0,36 Thle. $NaNO_2$. Man säuert dann mit HCl an, filtrirt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und erwärmt ihn schwach mit Wasser und etwas Natronlauge. Die alkalische Lösung wird durch HCl gefällt. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123 bis 124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in heifser, verdünnter Natronlauge. Wird durch Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150° ent-

stehen Nitropseudomekonin und Nitrohemipinsäure. Wird durch Schmelzen mit KCN nicht verändert.

Brompseudomekonin $C_{10}H_9BrO_4$. *B.* Aus Pseudomekonin und Brom, in der Kälte (SALOMON, *B.* 20, 887). — Flockige Masse. Schmelzp.: 141—142°.

Nitropseudomekonin $C_{10}H_9(NO_2)O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Mekonin mit rauchender Salpetersäure (SALOMON, *B.* 20, 886). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, verdünntem Alkohol.

Aminopseudomekonin $C_{10}H_9(NH_2)O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Nitropseudomekonin mit Eisenfeile und Essigsäure (von 50 %) (SALOMON, *B.* 20, 887). — Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in kaltem Benzol, in HCl.

5. ***Oxydehydracetsäure.*** *B.* Aus Bromdehydracetsäure mit alkoholischem Kali bei 35—40° (PERKIN, *Soc.* 51, 491). Man übergiefst (4 g) fein gepulvertes KOH mit etwas absol. Alkohol, fügt (2 g) Bromdehydracetsäure hinzu und lässt das Ganze eine Woche lang bei 30—50° stehen (FEIST, *B.* 25, 322). Man fällt die gebildete Säure durch (7 g) H_2SO_4 und entfernt aus dem Niederschlage, durch $CHCl_3$, beigemengte Bromdehydracetsäure. — Mikroskopische Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung bei 253—255°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Elektrische Leitfähigkeit: BARTH, *B.* 25, 323. Fast unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol und kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Aether und heifsem Alkohol. Beim Erwärmen mit konc. HCl auf 50—60° entstehen Acetdiketohexamethylendicarbonsäure $C_{10}H_{10}O_7$, Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure $C_{12}H_{12}O_8$ und ein Körper $C_{10}H_8O_6$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. — Das NH_3-Salz schmilzt bei 138°, unter Zersetzung (F.). — $Na.C_8H_7O_5 + H_2O$. Krystallpulver (F.). — $Ba.C_8H_6O_5 + 5H_2O$. Krystallpulver (F.). — $Ag_2.C_8H_6O_5$. Hellgelber, amorpher Niederschlag.

Acetat $C_{10}H_{10}O_6 = C_8H_7O_5(C_2H_3O)$. *B.* Durch Kochen von Oxydehydracetsäure mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 51, 492). — Krystallinisch. Schmelzp.: 165—167°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Aether.

3. Säuren $C_9H_{10}O_5$.

1. ***Phentriolpropylsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.C_2H_4.CO_2H$. **Triäthyläther-Trioxyphenylpropionsäure** $C_{15}H_{22}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Triäthylätheräskuletinsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam, in alkalischer Lösung (W. WILL, *B.* 16, 2111). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. ***2²-Aethylol-5,6-Phendiolmethylsäure(1), Oxyäthylcatecholcarbonsäure, Trioxyäthylbenzoësäure*** $OH.CH_2.CH_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. **Anhydrid** $C_9H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_2\langle{CO.O \atop CH_2.CH_2}\rangle$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 170° von 1 g ω-Oxyäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid (s.u.) mit 40 ccm H_2O und 10 ccm HCl (spec. Gew. = 1,168) (PERKIN, *Soc.* 57, 1028). Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. — Warzen (aus Wasser). Erweicht bei 210° und schmilzt bei 220—225°. Leicht löslich in Wasser, mäfsig in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv grün gefärbt; Soda wandelt diese Färbung in violett und dann in roth um.

ω-Oxyäthylpiperonylcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2(C_2H_4.OH).CO_2H$. *B.* Man erhitzt das Nitrosoderivat des Anhydrids der Aminoäthylpiperonylcarbonsäure (3 g) mit 100 g H_2O und etwas Natron, auf dem Wasserbade (PERKIN, *Soc.* 57, 1020). $CH_2.O_2.C_6H_2\langle{CO.N.NO \atop CH_2.CH_2}\rangle + NaOH = N_2 + C_{10}H_9O_5.Na$. Beim Behandeln von ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäure mit salpetriger Säure (P., *Soc.* 57, 1060). — Krystallinisch. Schmilzt bei 146°, dabei in das Anhydrid übergehend; diese Umwandlung erfolgt auch schon beim Kochen der Säure mit Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Ag.C_{10}H_9O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_8O_4$. *B.* Beim Erhitzen der Säure, für sich, oder mit Wasser (PERKIN). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 126—127°. Kleine Mengen destilliren unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, äufserst leicht in $CHCl_3$. Löst sich in Kalilauge, dabei in die Säure übergehend. PCl_5 erzeugt das Chlorid der ω-Chloräthylpiperonylcarbonsäure.

ω-**Oxyäthylbrompiperonylcarbonsäure** $C_{10}H_9BrO_5 = CHBr.O_2.C_8H_7O.CO_2H$ (?). *B.* Man erhitzt das entsprechende Anhydrid $C_{10}H_7BrO_4$ (s. u.) mit alkoholischem Kali und fällt die Lösung durch HCl (PERKIN, *Soc.* 57, 1026). — Nadeln (aus Holzgeist von 80 %). Schmilzt bei 146—147°, dabei in das Anhydrid übergehend. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn und in kaltem Alkohol.

Anhydrid $C_{10}H_7BrO_4$. *B.* Beim Aussetzen des Anhydrids $C_{10}H_8O_4$ Bromdämpfen, an der Sonne (PERKIN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—147°. Mäfsig löslich in CS_2, äufserst leicht in $CHCl_3$. Wird von wässeriger Kalilauge sehr langsam angegriffen, rasch von alkoholischer.

ω-**Oxyäthylnitropiperonylcarbonsäureanhydrid** $C_{10}H_7NO_6 = CH_2.O_2.C_6H(NO_2)(C_2H_4.O).CO$. *B.* Beim Auflösen des Anhydrides $C_{10}H_8O_4$ in rauch. HNO_3 (PERKIN, *Soc.* 57, 1027). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 197°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Ligroïn.

3. ***1-Methyl-1-Cyclohexenon(3)-Dimethylsäure(4,6)*** $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2H).C(CH_3)\\CH(CO_2H).CO\end{matrix}\right\rangle CH$. **Diäthylester, 3-Methyl-4,6-Dicarboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexen** $C_{13}H_{18}O_5 = C_9H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Bei Destilliren von Methylendiacetessigester mit Wasserdampf (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 96). Beim Einleiten von HCl-Gas in Methylendiacetessigester, gelöst in Aether (K., K.). — Oel. Siedep.: 190—205° bei 21 mm. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht erst 3-Methyl-4-Carboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexen und dann Methylcyclohexenon(3).

4. ***2-Aethylphentriol(4,5,6)-Methylsäure(1)*** $C_2H_5.C_6H(OH)_3.CO_2H$. **Bromid** $C_{11}H_9Br_2NO_3$ s. Cotarnin.

5. Die ***Salicylglycidsäure*** $OH.C_6H_4.\overset{-O-}{CH.CH}.CO_2H$ (S. 1848) kann als das Anhydrid einer Säure $OH.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ betrachtet werden.

6. Die ***Oxyhydrocumarilsäure*** $OH.\overset{\ulcorner\!-\!-O-\!-\!\urcorner}{C_6H_3.CH_2.CH}.CO_2H$ (S. 1779) ist als das Anhydrid einer Säure $C_9H_{10}O_5$ zu betrachten.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_5$.

1. ***Phenbutyltriol(1¹,1²,1³)-Säure, Phenyltrioxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenylbromdioxybuttersäureanhydrid mit Barytwasser (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2557). — Geht, beim Eindampfen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über. — $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln (KOPISCH, *B.* 27, 3109). — $Ag.C_{10}H_{11}O_5$. Niederschlag; glänzende Prismen oder Tafeln (aus heifsem Wasser).

Anhydrid $C_{10}H_{10}O_4$. *B.* Beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Säure (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2558). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—117°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser. Wird von Natriumamalgam zu Phenyltetrose $C_{10}H_2O_4$ reducirt.

Nitrophenyltrioxybuttersäureanhydrid $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_4(NO_2).\overset{\quad\quad O}{CH.CH(OH).CH(OH).CO}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Thl.) Phenyltrioxybuttersäureanhydrid in (4 Thle.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) (KOPISCH, *B.* 27, 3110). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unzersetzt gegen 185°.

2. ***1,5-Dimethyl-1-Cyclohexenon(3)-Dimethylsäure(4,6)*** $CH\left\langle\begin{matrix}CO.CH(CO_2H)\\C(CH_3).CH(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. **Diäthylester, 3,5-Dimethyl-4,6-Dicarboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexen** $C_{14}H_{20}O_5 = C_{10}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man leitet HCl-Gas in ein Gemisch aus 1 Thl. Aethylidendiacetessigester und 1 Thl. Aether und lässt 24 Stunden stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 106). — Zähflüssig. Siedet bei 225—230° und 35 mm unter Zersetzung. Spaltet, bei längerem Kochen mit Wasser (oder verdünnten Säuren), CO_2 ab.

Oxim $C_{14}H_{21}NO_5 = \begin{matrix}(CO_2.C_2H_5).CH.C(CH_3).CH\\CH_3.CH.CH(CO_2.C_2H_5)\end{matrix}\rangle CN.OH$. Schmelzp.: 175° (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 107). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibromid $C_{14}H_{20}Br_2O_5$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von 2,8 g Brom, gelöst in 10 g CS_2, in 5 g 3,5-Dimethyl-4,6-Dicarboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexen, gelöst in 15 g

CS_2 (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 108). — Dickflüssiges Oel. Aeufserst unbeständig. Zerfällt bei 120° in HBr und Oxydimethylisophtalsäure.

3. ***Hydroplumeriasäure.*** *B.* Bei anhaltendem Behandeln von Plumeriasäure $C_{10}H_{10}O_5$ mit Natriumamalgam bei 100° (OUDEMANS, *A.* 181, 171). — Syrupartig; trocknet zum Firniss ein, der langsam krystallinisch wird. Wird oberhalb 100° zähe und ist bei 120° ganz flüssig. Löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in kaltem Wasser.

5. 3,4-Phendiolpentylol(I²)-Säure $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$.

Oxypiperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH_2.CH(OH).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Piperoketonsäure $CH_2.O.C_6H_3.CH_2.CO.C_2H_4.CO_2H$ mit (dem Zehnfachen der theoretischen Menge) Natriumamalgam auf dem Wasserbade (WEINSTEIN, *A.* 227, 38). Man säuert die auf 0° abgekühlte Lösung mit HCl schwach an, löst die gefällte Säure in Aether und fällt mit dem gleichen Vol. Ligroïn. — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 95°. Beträchtlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Stehen im Exsiccator allmählich, in das Anhydrid über; leicht und vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit 20 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorphe, glasige Masse. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid, Piperhydrolakton $C_{12}H_{12}O_4$. Bleibt bei —15° flüssig (WEINSTEIN, *A.* 227, 38). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in CS_2 und Ligroïn.

Tetrabromoxypiperhydronsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2Br.CHBr.CH(OH).CHBr.CHBr.CO_2H$ oder $CH_2.O_2.C_6H_2Br.CHBr.CHBr.CH(OH).CHBr.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim aufeinander folgenden Behandeln von Piperinsäure mit Brom und Soda (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 52; 172, 152): $C_{12}H_{10}O_4 + 6Br + H_2O = C_{12}H_{10}Br_4O_5 + 2HBr$. — *D.* Man vertheilt 8 g Piperinsäure in 150 ccm Wasser, setzt 25 g Brom, gelöst in 50 g Aether, hinzu, schüttelt um und giebt 350 ccm einer bei 10° gesättigten Sodalösung hinzu. Das ausgefällte Natriumsalz wird mit Aether gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es wird durch Salzsäure, in der Kälte, erzeugt. — Kleine Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, bei 155°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Sodalösung in der Kälte langsam, beim Kochen rasch zersetzt unter Bildung von Dibromoxypiperinid und zuletzt von Monobrompiperonal $C_8H_5BrO_3$. — $Na.C_{12}H_9Br_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus heifsem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heifsem Alkohol. Schmelzp.: 127°. — $Ca(C_{12}H_9Br_4O_5)_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus kleinen Blättchen bestehend. — $Ba(C_{12}H_9Br_4O_5)_2 + 3H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz; in Wasser nur noch schwerer löslich.

Dibromoxypiperinid $C_{12}H_8Br_2O_5 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.C_4H_3(OH)Br\langle{O \atop CO}\rangle$. *D.* In eine siedende Lösung von 30 g krystallisirter Soda in 600 g Wasser werden 12 g tetrabromoxypiperhydronsaures Natrium geschüttet, die Lösung stark geschüttelt und in ein stark abgekühltes Gefäfs gegossen. Man filtrirt vom Brompiperonal ab, säuert das Filtrat mit H_2SO_4 an und filtrirt rasch. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Indifferent. Zerfällt, beim Erwärmen mit Soda oder mit verdünnter Natronlauge, unter Bildung von Brompiperonal.

6. Säuren $C_{15}H_{22}O_5$.

1. ***Photosantonsäure***

```
                      CH2
(CH3)2.C:C/    \CH2
CH3.C:C\        /CH.CH(CH3).CO2H
       CO2H  CH.OH
```

B. Der Aethylester entsteht, wenn eine alkoholische Santoninlösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Die freie Photosantonsäure wird erhalten durch 30—40 tägiges Aussetzen einer Santoninlösung in 70—80 procentiger Essigsäure an die Sonne (SESTINI, *J.* 1876, 622). — *D.* Man setzt eine Lösung von 10 g Santonin in 1 l Essigsäure (spec. Gew. = 1,067) und 100 ccm Wasser einen Monat lang der Wirkung des Lichtes aus, verdampft dann bei 100°, im Vakuum, zum Syrup und wäscht den Rückstand erst mit Wasser und dann mit lauwarmer Sodalösung. Hierbei bleibt Isophotosantonsäureacetat ungelöst. Die

Sodalösung fällt man mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2859). — Prismen (aus Alkohol). Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O und schmilzt dann bei 154—155°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$ = —119,3 bis —113,1°; für die Lösung in Alkohol (spec. Gew. = 0,7919 bei 20°) ist $[\alpha]_D$ = —119 bis —125° (NASINI, *G.* 13, 378). Zerfällt, bei der trockenen Destillation oder beim Erhitzen mit HJ, in CO_2 und Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_2$. Liefert, mit Alkohol und HCl, Dehydrophotosantonsäurediäthylester; mit Alkohol und H_2SO_4 entsteht Photosantonin. Auch aus photosantonsaurem Silber und C_2H_5J entsteht Photosantonin.

Salze: SESTINI. — Die Alkalisalze sind unkrystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich. — $(NH_4)_2.C_{15}H_{20}O_5 + 6H_2O$. Krystallinische Krusten (SESTINI, *J.* 1879, 664). — $Ca(C_{15}H_{21}O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Wird durch Eintragen von Marmor in eine essigsaure Lösung von Photosantonsäure erhalten. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_{15}H_{20}O_5 + xH_2O$. Wird durch Erwärmen des sauren Salzes mit Kalkmilch und Fällen der Lösung mit CO_2 erhalten. In Wasser sehr löslich, nicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. — $Ba.C_{15}H_{20}O_5 + H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. Ist bei 100° wasserfrei (VILLAVECCHIA). — $Ag_2.C_{15}H_{20}O_5 + 3H_2O$. Käsiger Niederschlag.

Aethylester (Photosantonid) $C_{17}H_{24}O_4 = (CO_2.C_2H_5).C_{13}H_{19}\langle{}^{O}_{CO}$ (?). a. α-Derivat. *B.* Aus photosantonsaurem Silbersalz und Aethyljodid oder durch 30—40tägiges Aussetzen einer Lösung von Santonin in Alkohol an die Sonne (SESTINI). Entsteht auch beim Behandeln von Photosantonsäure mit Alkohol und H_2SO_4 (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2861). — *D.* Man setzt die Lösung von 20 g Santonin in 1 l Alkohol (von 90%) dem Lichte aus. Dann wird die Lösung im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit lauwarmer Sodalösung geschüttelt. Hierbei geht Photosantonsäure in Lösung. Das Ungelöste nimmt man in Aether auf und erhält, beim Verdunsten, zunächst Krystalle des β-Derivates (V.). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 68—69°. Linksdrehend; für die Lösung von 1,1 g in 50 ccm Alkohol ist bei 14° $[\alpha]_D$ = —118,4° (V.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Natron entsteht photosantonsaures Natrium.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat. Entsteht in gröfserer Menge bei Anwendung von absolutem Alkohol (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2861). — Tafeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 154—155°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 0,4 g Substanz in 50 ccm Alkohol ist bei 14° $[\alpha]_D$ = =76,8°.

Dehydrophotosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$ =

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ (CH_3)_2.C:C & & CH_2 \\ CH_3.C:\dot{C} & & \dot{C}.CH(CH_3).CO_2H \\ \dot{C}O_2H & CH & \end{array}$$

a. Inaktive Säure. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Durchleiten von Salzsäuregas durch eine alkoholische Lösung von Photosantonsäure (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2862). — Schmelzpunkt: 132—133°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 0,7 g Säure in 50 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D$ = 31,9°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Glühen mit Baryt entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$. Chromsäuregemisch erzeugt eine Säure $C_{11}H_{10}O_4$. — $Ba.C_{15}H_{18}O_4$. Amorph. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{18}O_4(C_2H_5)_2$. Bleibt bei —10° flüssig. Destillirt im Vakuum. Für die Lösung von 0,7 g Substanz in 25 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D$ = 20,4° (VILLAVECCHIA).

b. Aktive Säure. *B.* Der Aethylester entsteht, neben dem Aethylester der inaktiven Säure, beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Photosantonsäure (CANNIZZARO, GUCCI, *G.* 23 [1] 289). Je länger die Einwirkung der Salzsäure dauerte und je höher die Temperatur dabei war, um so mehr bildet sich von der inaktiven Säure. Man verseift die Ester durch alkoholisches Kali und krystallisirt die freien Säuren fraktionnirt aus Aether um. Erst krystallisirt die aktive Säure. — Grofse Prismen. Schmelzp.: 138,5—139°. $[\alpha]_D$ = 48,31°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig in kochendem Wasser. Geht, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, in eine isomere Säure über.

2. ***Isophotosantonsäure*** $C_6H_6\langle{}^{CH(CH_3).C(OH)_2}_{CH(CH_3).\dot{C}H.CH(OH).CH_2.CO_2H}$ (?). *B.* Entsteht, neben Photosantonsäure, beim Stehen einer essigsauren Santoninlösung an der Sonne (CANNIZZARO, FABRIS, *B.* 19, 2260). — *D.* Die Lösung von 1 kg Santonin in 52 g Essigsäure (spec. Gew. = 1,054) bleibt einige Monate am Lichte stehen, dann destillirt man,

unter vermindertem Druck, $^1/_9$ der Essigsäure ab, lässt erkalten, filtrirt und fällt das Filtrat mit Wasser. Das Auskrystallisirte und Ausgefällte besteht aus Photosantonsäure, Isophotosantonsäureacetat und Isophotosantonsäurediacetat. Das saure Filtrat übersättigt man, in der Kälte, mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Hierdurch wird nur Isophotosantonsäure ausgezogen, während Photosantonsäure in der Soda gelöst bleibt. — Dicke, trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Geht, bei 100°, in das Anhydrid $C_{15}H_{20}O_4$ über. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Alkohol. Rechtsdrehend; für die Lösung von 2,4126 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = +124,17°$. Löslich in Alkalien, in Soda aber nur beim Erwärmen; die Lösungen sind orangeroth. — Einbasische Säure. Liefert keinen Ester. — $Ba(C_{15}H_{21}O_5)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Acetat $C_{17}H_{24}O_5$. *B.* Siehe Isophotosantonsäure (Villavecchia, *B.* 18, 2859). Entsteht auch beim Erhitzen von Isophotosantonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Cannizzaro, Fabris, *B.* 19, 2262). Wird von der Photosantonsäure durch Soda getrennt, welche das Acetat ungelöst lässt. Von der Isophotosantonsäure unterscheidet sich das Acetat durch viel geringere Löslichkeit in Alkohol und Aether. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Für die Lösung von 0,9312 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = +58-59°$.

Diacetat *B.* Entsteht, neben dem Monoacetat u. s. w., aus Santonin und Essigsäure an der Sonne (Cannizzaro, Fabris, *B.* 19, 2263). Beim Umkrystallisiren des rohen Acetates aus Alkohol scheidet sich zunächst das unbeständige, bei 163—166° schmelzende Diacetat aus. Es entsteht aus dem Monoacetat durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Es löst sich sehr wenig in Alkohol und noch weniger in Aether, schwer in heifsem Wasser. Geht durch Umkrystallisiren theilweise, beim Erhitzen mit Alkohol auf 120° völlig, in das Monoacetat über.

Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Photosantonsäure in einem Strome von CO_2 oder Wasserstoff (Sestini, Danesi, *G.* 12, 83). $C_{15}H_{20}O_4 = CO_2 + C_{14}H_{20}O_2$. Beim Erwärmen von Photosantonsäure mit HJ (Cannizzaro, Fabris, *B.* 19, 2262). — Krystalle. Schmelzp.: 94,5°. Löslich in Alkohol und Aether. Das Baryumsalz liefert, bei der trockenen Destillation mit Barythydrat, einen bei 222° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$. — $Ba(C_{14}H_{19}O_2)_2$. Krystallisirt.

C. Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

Diese Säuren können eine oder zwei Carboxylgruppen enthalten und sind demnach einbasisch- oder zweibasisch-mehratomige Säuren u. s. w.

Die einbasisch-dreiatomigen Säuren können als Keton- oder Aldehydsäuren unterschieden werden, je nachdem in ihnen die Gruppe CO oder COH enthalten ist.

$(OH)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$	$(OH)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$
Ketonsäure.	Aldehydsäure.

Die zweibasisch-dreiatomigen Säuren zerfallen in Phenol- und Alkoholsäuren, je nach der Vertheilung der Hydroxylgruppen im aromatischen Kerne oder in der Seitenkette.

Die Phenolsäuren entstehen aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$, wie die Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$. Man erhält sie also durch Behandeln der Aminosäuren $C_nH_{2n-11}(NH_2)O_4$ mit salpetriger Säure:

$$NH_2.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + NH_3.$$

Ferner durch Schmelzen der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-11}(SO_3H)O_4$ mit Kali:

$$SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2 + 5KOH = KO.C_6H_3(CO_2K)_2 + K_2SO_3 + 4H_2O.$$

Dieselben Säuren entstehen auch durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Phenolsäuren $(C_nH_{2n-8}O_3$ mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten:

$$OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H + O_3 = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Ferner durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit 2 Seitenketten:

$$OH.C_6H_3(CH_3)_2 + O_6 = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O.$$

Das Dinatriumsalz der Salicylsäure nimmt bei 380° CO_2 auf und liefert das Salz einer Phenolsäure $C_nH_{2n-10}O_5$:

$$NaO.C_6H_4.CO_2.Na + CO_2 = OH.C_6H_3(CO_2Na)_2.$$

Sehr bemerkenswerth ist die Bildung der m-Oxyuvitinsäure durch Behandeln von Natriumacetessigester mit Chloroform u. s. w. Es liegt hier einer der seltenen Fälle vor, wo aus einer Verbindung der Fettreihe, durch eine glatte Reaktion, ein Körper aus der aromatischen Reihe entsteht.

Die Phenolsäuren sind fest, meist wenig löslich in Wasser und zerfallen bei der trocknen Destillation in CO_2 und ein Phenol oder seltener in CO_2 und eine Phenolsäure $C_nH_{2n-8}O_3$. Beim Glühen mit Kalk ist natürlich die Spaltung in CO_2 und ein Phenol vollkommen. Auch durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 220° können die Phenolsäuren in CO_2 und ein Phenol gespalten werden. Doch ist dazu erforderlich, dass sich die Hydroxylgruppe zu einem der Carboxyle in der o- oder p-Stellung befindet. Phenolsäuren, in denen das Hydroxyl zu einem der Carboxyle in der m-Stellung sich befindet, sind viel beständiger und geben, unter diesen Verhältnissen, kein CO_2 ab (Jacobsen, *B.* 14, 2114).

Die 4-Oxyphtalsäure bleibt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, unverändert. Während die meisten Oxysäuren nicht unzersetzt flüchtig sind, lässt sich die 5-Oxyisophtalsäure fast unzersetzt sublimiren. In diesen beiden Säuren ist das Hydroxyl zu der einen Carboxylgruppe in der m-Stellung. — Dagegen zerfällt die 4-Oxyisophtalsäure, durch Salzsäure bei 200°, in CO_2 und Phenol. Die homologen Oxyuvitinsäuren ($CO_2H:OH:CO_2H:CH_3$ = 1:2:3:5 und $CO_2H:CO_2H:OH:CH_3$ = 1:3:4:5) zerfallen, bei gleicher Behandlung, in CO_2 und p-, resp. o-Kresol. In der Oxyterephtalsäure ist die eine Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der o-Stellung, während die andere Carboxylgruppe eine m-Stellung einnimmt. Demgemäfs wird durch Salzsäure nur das eine Carboxyl abgespalten, und die Zersetzung bleibt bei der Bildung von CO_2 und m-Oxybenzoësäure stehen.

Diejenigen Phenolsäuren, welche das Hydroxyl neben einer Carboxylgruppe enthalten, demnach als o-Oxysäuren aufzufassen sind, geben mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung.

Die zweibasischen Alkoholsäuren entstehen beim Behandeln der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$ mit Natriumamalgam:

$$C_{10}H_6O_4 \text{ (Phtalylessigsäure)} + H_2 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5.$$

Eine andere Bildungsweise (der Anhydride) dieser Säuren beruht auf der Einwirkung der Natriumsalze der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ auf Bittermandelöl, in Gegenwart von Essigsäureanhydrid:

$$Na_2.C_4H_4O_4 + C_7H_6O + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2.$$

Beide Reihen von Säuren existiren nicht im freien Zustande. Die Säuren, welche sich nach der ersten Reaktion bilden, sind Derivate der Phtalsäure, einer o-Verbindung, und daher ist ihr leichtes Zerfallen in Wasser und Anhydrid leicht erklärlich. Aber auch die Alkoholsäuren, welche aus den zweibasischen Fettsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ gebildet werden, wandeln sich, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Anhydride um, die sich übrigens wie einbasische Säuren verhalten.

Die Natriumsalze von Estern der Malonsäurereihe $C_6H_5.CH(OR).CNa(CO_2R)_2$ entstehen durch direkte Addition von Natriumalkoholaten an Ester von der Form $C_6H_5.CH:C(CO_2.R)_2$ und Analoge.

I. Säuren $C_8H_6O_5$.

1. ***3-Phenoldimethylsäure(1,2), 3-Oxyphtalsäure*** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Schmelzen der zugehörigen Methylläthersäure mit Kali (Jacobsen, *B.* 16, 1965). Man neutralisirt die Schmelze mit HCl, dampft stark ein, übersättigt mit HCl und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Schmelzen von 3-Sulfophtalsäure mit Kali (Stokes, *Am.* 6, 282). Durch Behandeln von 3-Aminophtalsäure mit salpetriger Säure (Bernthsen, Semper, *B.* 18, 167; 20, 937). — Kurze, derbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Anhydridbildung. Löst sich bei 17° in 5 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt. Zerfällt in der Hitze sehr leicht in CO_2 und Phenol. Verhält sich gegen Resorcin ähnlich wie 4-Oxyphtalsäure. — $K.C_8H_5O_5$. Nadeln (B., S., *B.* 20, 937). — Das in Wasser sehr leicht lösliche Baryumsalz ist undeutlich krystallinisch. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Niederschlag (Stokes).

Anhydrid $C_8H_4O_4 = OH.C_6H_3(CO)_2O$. Schmelzp.: 145—148° (J.).

Methyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation der Methyläther-6-Oxy-o-Toluylsäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ (CO_2H = 2) mit $KMnO_4$, in schwach-alkalischer Lösung (Jacobsen). — Mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 160°

unter angehender Anhydridbildung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (Trennung von der weniger löslichen 6-Oxy-o-Toluylmethyläthersäure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. — Das Ammoniaksalz wird durch $BaCl_2$, $AgNO_3$ und Bleizucker, aber nicht durch $CuSO_4$ gefällt.

Anhydrid $C_9H_6O_4 = CH_3O.C_6H_3(CO)_2O$. Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 87° (J.). Sublimirt in Nadeln.

Juglonsäure $C_8H_4N_2O_9 = OH.C_6H(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6—10stündigem Kochen von 10 g Juglon mit 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 210). Man lässt erkalten und schüttelt die filtrirte Lösung wiederholt mit Aether aus, oder man neutralisirt die saure Lösung nahezu mit K_2CO_3, wobei saures juglonsaures Kalium auskrystallisirt. Beim Kochen von 3-Oxyphtalsäure mit verdünnter HNO_3 (B., S., *B.* 19, 168). — Scheidet sich, aus der Lösung in Aether, syrupförmig ab. Kleine Kryställchen (aus Ligroïn). Schwer löslich in Ligroïn. Ungemein löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(NH_4)_2.C_8H_2N_2O_9$. Rothgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $K.C_8H_3N_2O_9 + H_2O$. Krystallisirt unverändert aus verd. H_2SO_4 (1 : 5).

2. ***4-Phenoldimethylsäure(1,2), 4-Oxyphtalsäure*** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Aminophtalsäure und salpetriger Säure (BAEYER, *B.* 10, 1079; vgl. MILLER, *B.* 11, 1192; *A.* 208, 237). Beim Behandeln von 4-Methoxylphtalsäure mit HCl (SCHALL, *B.* 12, 833). Beim Schmelzen von 1,2-Dimethylphenol(4) mit Kali(?) (JACOBSEN, *B.* 11, 381). 4- und 5-Sulfamid-o-Toluylsäure (CO_2H = 2) werden von $KMnO_4$ in eine Sulfamidphtalsäure $(SO_2.NH_2).C_6H_3(CO_2H)_2$ übergeführt, die beim Schmelzen mit Kali Oxyphtalsäure liefert (JACOBSEN, *B.* 14, 42). Bei 2½stündigem Erhitzen von 4-sulfophtalsaurem Natrium mit 2½ Thln. Natron auf 175° (GRAEBE, *B.* 18, 1130; RÉE, *A.* 233, 232). — *D.* Man löst je 10 g 4-Aminophtalsäureäthylester in 400 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), giebt langsam je 5 g Natriumnitrit (mit 25% N_2O_3) hinzu und erwärmt zuletzt bis 100°. Der abgeschiedene Oxyphtalsäureester wird durch sehr koncentrirte Kalilauge verseift, die Lösung durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Man zieht die in Freiheit gesetzte Säure durch Aether aus und reinigt sie durch Ueberführung in das Anhydrid (BAEYER). — Kurze, zu grofsen Rosetten vereinigte Spiefse (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 181°. 1 Thl. Säure löst sich in 32,4 Thln. Wasser von 10°, sehr leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Aether. Fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 180°, in CO_2 und m-Oxybenzoësäure (RÉE, *A.* 233, 234). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung. Wird von Natriumamalgam leicht reducirt. Erhitzt man die Säure mit etwas reinem Resorcin kurze Zeit auf 200°, so entsteht eine gelbrothe Schmelze von Oxyfluoresceïn, die sich wenig in Wasser mit grüngelber Fluorescenz löst. Die Lösung der Schmelze in Kali ist dunkelgelbroth und giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag. (Empfindliche, charakteristische Reaktion.) — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Kleine Nadeln, etwas löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_4O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (RÉE, *A.* 233, 233). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_8H_4O_4 = OH.C_6H_3(C_2O_2)O$. *D.* Man erhitzt die Säure, im Kohlensäurestrome, auf 200—210° (BAEYER). — Sublimirt unzersetzt in federartig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Löst sich in kaltem Wasser langsam, in heifsem sofort unter Bildung von Oxyphtalsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Beim Erhitzen mit Phenol und Vitriolöl auf 115° entsteht ein Oxyphtaleïn, das sich in Alkalien mit rother Farbe löst.

Methyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Oxy-o-Toluylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3)CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 12, 829). — Nadeln. Schmelzp.: 138—144°, unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Alkohol und Aether und sehr leicht in Wasser; unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch $BaCl_2$ und Bleiacetat, aber nicht durch $CuSO_4$ gefällt. — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid $C_9H_6O_4$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 93° (SCHALL).

Aethyläthersäure $C_{10}H_{10}O_5 + H_2O = C_2H_5O.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Der Methylester entsteht aus 4-Oxyphtalsäuredimethylester mit alkoholischem Kali und C_2H_5J

(FRITSCH, *A.* 286, 25). Siehe das Methylimid (s. u.). — Blättchen (aus Wasser). Die entwässerte Säure schmilzt bei 163°.

Der **Dimethylester** schmilzt bei 44—45°, das **Anhydrid** bei 80° (FR.).

Methylimid $C_{11}H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Aethylätherphenol-2-Aethylonsäure-1-Methylsäuremethylamid $C_2H_5O.C_6H_3(CO.NH.CH_3).CO.CO_2H$ mit einer wässerigen Lösung von CrO_3 (FRITSCH, *A.* 286, 24). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°.

3. ***2-Phenoldimethylsäure(1,3), 2-Oxyisophtalsäure*** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Beim Schmelzen von (v-)m-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$ (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1570) oder von 2-Sulfamidisophtalsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 902) mit Kali. Entsteht, neben viel 4-Oxyisophtalsäure, aus Phenol, CCl_4 und Kali (HASSE, *B.* 10, 2194). Bei der Oxydation von α-Naphtolacetat mit CrO_3 und Essigsäure (MILLER, *A.* 208, 247). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von 3-Aminophtalsäureester mit salpetriger Säure (MILLER). Der Monomethylester entsteht, beim Erhitzen von trocknem gaultheriasaurem Natrium $NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3$ mit CO_2, unter Druck, auf 150° (HÄHLE, *J. pr.* [2] 44, 7). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 239° und wasserfrei bei 243—244° (T., R.). Löslich in 35—40 Thln. Wasser bei 100° und in 700 Thln. bei 24° (T., R.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen zum gröfseren Theile in CO_2 und Salicylsäure. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen der Säure fluoresciren blauviolett; die Fluorescenz verschwindet durch überschüssiges Alkali. — Das schwer lösliche Baryumsalz bildet einen körnig-krystallinischen Niederschlag (charakteristisch). — $Ag_2.\bar{A}$. Mikroskopische Blättchen (MILLER). Ist in siedendem Wasser fast unlöslich, das saure Salz darin leicht löslich.

Monomethylester $C_9H_8O_5 = OH.C_6H_3(CO_2H).CO_2.CH_3$. Flache Nadeln. Schmelzpunkt: 135° (HÄHLE). $FeCl_3$ erzeugt eine karminrothe Färbung. — $Na.C_9H_7O_5 + H_2O$. Feine Nadeln.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$. Nicht destillirbares Oel (MILLER).

Diphenylester $C_{20}H_{14}O_5 = OH.C_6H_3.(CO_2.C_6H_5)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 99° (HÄHLE). — $Na.C_{20}H_{13}O_5$.

Methylätheroxyisophtalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Methyläther-o-Homosalicylsäure $CH_3O.C_7H_6.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 11, 828). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung und Sublimation bei 216—218°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht in Aether. Wird von Salzsäure bei 110° in CH_3Cl und 2-Oxyisophtalsäure zerlegt.

5-Amino-2-Oxyisophtalsäure $C_8H_7NO_5 + H_2O = NH_2.C_6H_2(OH)(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 5-Nitro-1,3-Isophtalsäure in 5—10 Thln. Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* 26, 1852). — Lange Nadeln (aus Wasser).

4. ***4-Phenoldimethylsäure(1,3), 4-Oxyisophtalsäure*** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Aminoisophtalsäure (LÖWENHERZ, *B.* 25, 2796). Entsteht, neben viel Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$, beim Ueberleiten von CO_2 über Dinatriumsalicylat $C_7H_4O_3.Na_2$ bei 370—380° (OST, *J. pr.* [2] 14, 99). $C_7H_6O_3 + CO_2 = C_8H_6O_5$. Ebenso beim Erhitzen von p-oxybenzoësauren Alkalien im Kohlensäurestrome, aber nicht aus m-oxybensoësauren Alkalien, weil nur die p-Oxybenzoësäure in höherer Temperatur in Salicylsäure übergeht (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 428). Das Natriumsalz des Monoäthylesters entsteht beim Erhitzen von trocknem Natrium-p-Oxybenzoësäureäthylester mit CO_2 auf 165° (HÄHLE, *J. pr.* [2] 44, 12). Bei der Oxydation von 5-Aldehydosalicylsäure $OH.C_6H_3(CHO).CO_2H$ oder von 3-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure $C_8H_6O_4$ durch $KMnO_4$ oder durch Schmelzen mit Kali (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1571). Durch Schmelzen von 1,3,4-Xylenol (JACOBSEN, *B.* 11, 377), 1,3-Xylolsulfonsäure(4) (JACOBSEN; REMSEN, *B.* 11, 580), 4-Sulfamidisophtalsäure (REMSEN, ILES, *Am.* 1, 131) oder von Benzoësäure (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 803) mit Kali. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und Natron auf 120—130° entsteht 4-Oxyisophtalsäure, neben wenig 2-Oxyisophtalsäure (HASSE, *B.* 10, 2195). — *D.* Man erhitzt ein Gemisch von 3 Mol. Phenolnatrium und 1 Mol. Phenolkalium im Kohlensäurestrome anfangs auf 120—160° und zuletzt 2 Stunden lang bei 300—320° (OST, *J. pr.* [2] 15, 305). Die gebildete Säure wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Lange Nadeln (aus Wasser), die Zwillinge bilden, meist sind die Nadeln unter einem Winkel von 60° geneigt. Schmelzp.: 305—306° (SCHALL, *B.* 12, 833) 1 Thl. Säure löst sich in 5000 Thln. Wasser von 10° (OST), in 3000 Thln. bei 24° (TIEMANN, REIMER), in 158,5 Thln. von 100° (O.); bei 100° in 145 Thln. (T., R.), in 155—160 Thln. (JACOBSEN).

Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Chloroform (Trennung von Oxytrimesinsäure). Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Phenol und Salicylsäure. Wird, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in CO_2 und Phenol gespalten. Wird von Brom in der Kälte nicht angegriffen; in der Wärme tritt aber, durch Bromwasser, Spaltung in CO_2 und Tribromphenol ein. Das Dinatriumsalz zerfällt bei 250° in Trinatriumsalz, CO_2 und Phenol (OST, *J. pr.* [2] 15, 305). $3C_8H_4Na_2O_5 = 2C_8H_3Na_3O_5 + 2CO_2 + C_6H_6O$. Beim Erhitzen von Di- oder Trikaliumsalz, im Wasserstoffstrome auf 180—230°, wird viel p-Oxybenzoësäure gebildet (OST). $C_8H_4K_2O_5 = C_7H_4K_2O_3 + CO_2$.

Salze: OST, *J. pr.* [2] 14, 105. — $Na_2.C_8H_4O_5 + 2H_2O$. Lange, flache Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_5$ (getrocknet). Sehr kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser (ILES, REMSEN). — $Ca_3(C_8H_3O_5)_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen; schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Nadeln (I., R.). Leicht löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A} + 5^1/_2H_2O$. Kurze Nadeln (I., R.). — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher, schleimiger Niederschlag. — $Ag.C_8H_5O_5$. *D.* Durch Fällen der freien Säuren mit $AgNO_3$. — Feine Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (O.). Nach R. und I. wird auf diese Weise nur das neutrale Salz erhalten. Das saure Salz erhält man durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit Essigsäure und überschüssigem Silbernitrat.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_4O_5(CH_3)_2$. Grofse, flache Nadeln. Schmelzp.: 96° (JACOBSEN, *B.* 11, 378).

1-Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_5 = OH.C_6H_3(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 194—195° (HÄHLE). — $Na.C_{10}H_9O_5 + 4H_2O$. Prismen.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (OST). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52°. Etwas löslich in Soda, leicht in Natron.

1-Aethyl-3-Phenylester $C_{16}H_{14}O_5 = OH.C_6H_3(CO_2.C_6H_5)(CO_2.C_2H_5)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65° (HÄHLE).

Amid $C_8H_8N_2O_3 = OH.C_6H_3(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus den Estern und alkoholischem Ammoniak (JACOBSEN). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol.

Methyläther-4-Oxyisophtalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1,3-4-Xylenolmethyläther (JACOBSEN, *B.* 11, 898) oder von 4-Methyläthermethylphenolmethylsäure(3) (SCHALL, *B.* 12, 828) mit Chamäleonlösung. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 245° (J.), 261° (SCH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, in Aether nicht leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe, flockige Fällung. — Das Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirt (SCH.).

5. ***5-Phenoldimethylsäure(1,3), (5)-Oxyisophtalsäure*** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O$. *B.* Durch Schmelzen von 5-Sulfoisophtalsäure mit (10 Thln.) Kali (HEINE, *B.* 13, 494) oder von Rufigallussäure mit (6 Thln.) KOH (SCHREDER, *M.* 1, 437). Beim Behandeln von 5-Aminoisophtalsäure mit salpetriger Säure (B. BEYER, *J. pr.* [2] 25, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 284—285° (H.), 288° (kor.) (LÖNNIES, *B.* 13, 705). Löslich in 3280 Thln. Wasser von 5° (LÖNNIES); bei 5° in 3580 Thln., bei 15° in 1720 Thln., bei 99° in 5,4 Thln. Wasser (BEYER). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt fast unzersetzt in Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe oder gelbbraune Färbung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Phenol. — $Ba.C_8H_4O_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ist, einmal krystallisirt, sehr schwer löslich in Wasser (SCH.). — Das in kleinen Prismen krystallisirende Zinksalz scheidet sich langsam aus, ist aber, einmal ausgefällt, fast unlöslich in Wasser (L.). — $Cu_3(C_8H_3O_5)_2 + 4H_2O$. Grünes, unlösliches Krystallpulver (SCH.). — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser (H.).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_4O_5(CH_3)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 159—160° (HEINE).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 103° (H.).

6. ***2-Phenoldimethylsäure(1,4), Oxyterephtalsäure*** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Aminoterephtalsäure mit salpetriger Säure (BURKHARDT, *B.* 10, 145). Beim Schmelzen mit Kali von Bromterephtalsäure (FISCHLI, *B.* 12, 621), 1,4-2-Xylenol, Carvakrol, Thymol (JACOBSEN, *B.* 11, 570), 2-Oxy-p-Toluylsäure ($CH_3 = 1$) (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433) und von Rufigallussäure (SCHREDER, *M.* 1, 439). Der Monoäthylester entsteht beim Erhitzen des trocknen Natriumsalzes des m-Oxybenzoësäureäthylesters mit CO_2 auf 170° (HÄHLE, *J. pr.* [2] 44, 14). — *D.* Man löst Aminoterephtalsäure in Natronlauge, säuert mit H_2SO_4 an, giebt die theoretische Menge Kaliumnitrit hinzu und kocht (BURK-

HARDT). — Pulver. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 377. Sublimirt zum Theil unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive, violettrothe Färbung. Spaltet sich, bei der Destillation mit Sand, in CO_2 und Phenol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in CO_2 und in Oxybenzoësäure (BURKHARDT), während beim Schmelzen mit viel Natron wesentlich Salicylsäure und nur wenig m-Oxybenzoësäure gebildet wird (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1260). Wird von Natriumamalgam zu Tetrahydrooxyterephtalsäure $C_8H_{10}O_5$ reducirt.

Salze und Ester: BURKHARDT. — $Ba.C_8H_4O_5 + 3^1/_2 H_2O$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser. Verliert im Exsiccator $1^1/_2 H_2O$. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_4O_5(CH_3)_2$. *D.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 94°. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. Leicht löslich in Alkalien.

Acetyldimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$. *D.* Durch Erhitzen des Dimethylesters mit Acetylchlorid (B., *B.* 10, 147). — Blumenkohlartige Drusen. Schmelzpunkt: 76°. Unlöslich in Natronlauge.

Methylätheroxyterephtalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Methyläther-m-Homosalicylsäure $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)(CO_2H)$ mit Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 12, 828). Bei der Oxydation von Thymolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1879, 519). Der Dimethylester entsteht beim Erhitzen auf 220—240° von (1 Mol.) Oxyterephtalsäuredimethylester mit (1 Mol.) NaOH, überschüssigem CH_3J und Holzgeist (BAEYER, TUTEIN, *B.* 22, 2187). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 277—279°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem Wasser und in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°, in CH_3Cl und Oxyterephtalsäure. Das Ammoniaksalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt.

Der **Dimethylester** schmilzt bei 65° (B., T.).

Aethylätheroxyterephtalsäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thymoläthyläther mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI). — Schmelzp.: 253—254°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, kaum löslich in Aether und Benzol, etwas besser in Alkohol.

Benzylätheroxyterephtalsäure $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5.CH_2O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Der Dimethylester entsteht bei 6stündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) Natriumoxyterephtalsäuredimethylester mit (1 Mol.) Benzylchlorid (BAEYER, TUTEIN, *B.* 22, 2188). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230—240°.

Dinitrooxyterephtalsäure $C_8H_4N_2O_9 = OH.C_6H(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *D.* Durch Behandeln von 2 Thln. Oxyterephtalsäure mit 15 Thln. rauchender (nicht rother) Salpetersäure und 22,5 Thln. Pyroschwefelsäure (BURKARDT, *B.* 10, 1273). — Grofse, goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Wasser; daraus durch Aether extrahirbar. — $Ca.C_8H_2N_2O_9$. Gelb, krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_8H_3N_2O_9)_2$. Gelbes Krystallpulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_3N_2O_9$. Gelbes Krystallpulver, in Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_2N_2O_9 + 2 H_2O$. Blutrothe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser.

5-Amino-2-Oxyterephtalsäure $C_8H_7NO_5 = NH_2.C_6H_2(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von Nitroterephtalsäure in 5—10 Thln. Vitriolöl (GATTERMANN, 26, 1851). — Orangegelbe Kryställchen.

7. ***Methylalphendiol(3,4)-Methylsäure(2), Noropiansäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CHO).(CO_2H) + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (WRIGHT, *J.* 1877, 770). — Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Die entwässerte Säure schmilzt bei 171° (kor.). In Wasser leichter löslich als Opiansäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Wird durch Eisenchlorid tief blaugrün gefärbt. — Das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag.

Noropiazon $C_8H_6N_2O_3$ = [Strukturformel: Benzolring mit OH, OH; Ring CO.NH — N // CH]. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Opiazon oder besser von Normethylopiazon mit HJ (1,76) auf 120—130° (JACOBSON, *B.* 27, 1422). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 302—305°. Sehr schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Aether und Benzol.

n-Methylnoropiazon $C_9H_8N_2O_3$ = [Strukturformel: OH, OH, CO.N.CH_3, N, CH]. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Opiazon mit 2 Thln. HJ auf 150° (JACOBSON, *B.* 27, 1422). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 310°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Triacetylnoropiazon $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_8H_3N_2O_3(C_2H_3O)_3$. *B.* Bei vorsichtigem Kochen von Noropiazon mit viel Essigsäureanhydrid und $1^1/_2$—2 Thln. Natriumacetat (JACOBSON, *B.* 27, 1422). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 184—186°.

Methyläthernoropiansäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH).CO_2H + xH_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Opiansäure mit koncentrirter Salz- oder Jodwasserstoffsäure auf 100° (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 519). — *D.* Man leitet 2 Tage lang durch eine auf 100° erhitzte Lösung von 50 g Opiansäure in 600 ccm starker Salzsäure Salzsäuregas, bis beim Erkalten keine Opiansäure mehr auskrystallisirt. Dann verdampft man die Lösung auf $^1/_5$—$^1/_{10}$ des Volumens, löst die ausgeschiedene Säure in Wasser, neutralisirt genau mit NH_3 und giebt $BaCl_2$ hinzu. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, den man abfiltrirt, und das Filtrat gesteht nun, auf Zusatz von mehr NH_3, zu einer gelblichgrünen Gallerte von methyläthersaurem Salz. Dieses wird abgesogen und durch H_2SO_4 zerlegt (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 368). — Lange Prismen; dicke, glasglänzende Säulen oder perlmutterglänzende Blättchen. Enthält wechselnde Mengen Krystallwasser, das an der Luft leicht entweicht. Die bei 100° getrocknete, wasserfreie Säure schmilzt bei 154° (P.); 140—142° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 790). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. — $K.C_9H_7O_5 + 2H_2O$. Verfilzte, schwach seideglänzende Nadeln (WEGSCHEIDER). — $Ba.C_9H_6O_5 + H_2O$. Gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $BaCl_2$ und viel NH_3 (P.). Wandelt sich, bei mehrtägigem Stehen unter Wasser, in körnige Krystalle um.

Normethylopiazon $C_9H_8N_2O_3$ = [Strukturformel: OH, CH_3O, CO, NH, N, CH]. *B.* Bei zweistündigem Kochen von Opiazon mit konc. HCl (JACOBSON, *B.* 27, 1420). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 226°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, fast gar nicht in Aether und Benzol, leicht in Wasser und Alkohol. $FeCl_3$ erzeugt eine blaue Färbung.

Acetylderivat $C_9H_7N_2O_3.C_2H_3O$. *B.* Entsteht, neben dem Triacetat, beim Kochen von Normethylopiazon mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (JACOBSON, *B.* 27, 1421). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 209—210°. Unlöslich in Aether und Ligroïn.

n-Methylnormethylopiazon $C_{10}H_{10}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_2(OH).C_2HNO.N.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Opiazon mit Kali und Jodmethyl (JACOBSON, *B.* 27, 1418). — Nadeln. Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

n-Benzylnormethylopiazon $C_{16}H_{14}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_2(OH).C_2HNO.N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen von Opiazon mit Benzylchlorid auf 145° (JACOBSON, *B.* 27, 1418). — Gelb. Schmelzp.: 199—200°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzol und Aether.

Dimethyläthernoropiansäure, Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$ (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 353). *B.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 1), mit Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 193) oder mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 37). Bei der Oxydation von Hydrastin durch HNO_3 oder $KMnO_4$ (FREUND, WILL, *B.* 19, 2799). — *D.* In eine kochende Lösung von 20 g Narkotin in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure (300 g Wasser, 17 ccm H_2SO_4) werden portionenweise, aber sehr rasch, 30 g Braunstein eingetragen. Dann wird siedenheiſs filtrirt und die auskrystallisirte Opiansäure aus Wasser umkrystallisirt (WEGSCHEIEER, *M.* 3, 350). Durch Natriumhypochlorit kann sie völlig entfärbt werden (WÖHLER). Oder: man leitet durch eine kochende Lösung von 1 Thl. Opiansäure in 20 Thln. Wasser 2—3 Stunden lang salpetrige Säure, lässt erkalten, löst die auskrystallisirte Säure in wenig heiſsem Wasser und etwas H_2SO_4 und setzt $KMnO_4$ hinzu, bis die Lösung weingelb wird (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 355). — Sehr dünne, feine Prismen. Schmelzp.: 145°

(LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 323); 150° (WEGSCHEIDER). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 268. Löslich in 400 Thln. kalten und in 60 Thln. heifsen Wassers (W., *M.* 13, 703). Löslich in Alkohol und Aether. Wandelt sich, bei 160° oder durch Behandeln mit PCl_5, in das Anhydrid $C_{20}H_{18}O_9$ um. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) entsteht das indifferente Acetylderivat $C_{10}H_9O_5(C_2H_3O)$; Opiansäureäthylester bleibt, bei gleicher Behandlung, unverändert. Beim Erhitzen mit Malonsäure (und Eisessig) auf 100° entsteht Mekoninessigsäure $C_{12}H_{12}O_6$, d. h. das Anhydrid der Opianessigsäure $(CH_3O)_2.C_{10}H_8O_5$. Geht durch Oxydation in Hemipinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ über und durch Reduktion mit Natriumamalgam (oder Zink und Schwefelsäure) in Mekonin (S. 1927). Wird von salpetriger Säure nicht verändert; mit konc. Salpetersäure entstehen Nitroopiansäure, Nitrohemipinsäure und eine sehr kleine Menge eines Körpers $C_{10}H_{10}NO_6$ (?), der aus heifsem Eisessig in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, in Alkohol und Wasser unlöslich ist und sich in Natronlauge erst beim Kochen löst (PRINZ). Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, welches mit Alkohol Opiansäureester liefert und beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Mekonin übergeht (P.). Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge, in Mekonin und Hemipinsäure (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 1, 332). $2C_{10}H_{10}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{10}O_6$. Beim Erhitzen mit konc. HCl oder HJ auf 100° werden CH_3Cl (resp. CH_3J) und Noropianmethyläthersäure gebildet. Wendet man verdünnte Salzsäure an und erhitzt auf 170°, so entsteht Isovanillin $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ und dann Protokatechualdehyd $(OH)_2.C_6H_3.CHO$. Beim Erhitzen mit Hydrazinacetat entsteht zunächst Diopianhydrazonsäureanhydrid $\left[(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CH:N-}_{CO}\right]_2 O$, dann Opiazon $(CH_3O)_2.C_6H_2.C_2H_2N_2O$. Ammoniak erzeugt bei 100° Bis-Dimethoxyl-m-Indolon $C_{20}H_{18}N_2O_6$ und Tetramethoxyldihydrodiphtalyldimid $C_{20}H_{20}N_2O_6$. Liefert, mit salzsaurem Hydroxylamin (und Alkohol), in der Kälte, Opianoximsäureanhydrid, während bei Siedehitze hierbei das isomere Hemipinimid gebildet wird. Ein Gemisch von Opiansäure, Phenol und Vitriolöl färbt sich kirschroth durch Bildung von Opiaurin $C_{22}H_{18}O_6$ (S. 1942); ähnlich verhalten sich andere ein- und zweiatomige Phenole. Opiansäure verbindet sich, schon beim Kochen, mit Alkoholen zu Opiansäureestern (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 20, 881). Bei der Destillation mit Natronkalk wird Methylvanillin $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$ erhalten. Beim Erhitzen des Kalisalzes mit CH_3J auf 120° und Destilliren des Produktes entsteht Isovanillin (?). Mit Aceton (und Natron) entstehen Mekonindimethylketon $C_{13}H_{14}O_5$ und Dimekonindimethylketon $C_{23}H_{22}O_9$. Mit Acetophenon (und Natron) entsteht Mekoninmethylphenylketon $C_{18}H_{19}O_5$. Verbindet sich mit Basen und, nach Art der Aldehyde, mit NH_3, SO_2, H_2S. Beim Erwärmen mit viel Vitriolöl entsteht Rufiopin $C_{14}H_8O_6$. Liefert, mit Phenol und Vitriolöl, das Anhydrid einer Säure $(CH_3O)_2.C_6H_2.(CO_2H).CH(OH).C_6H_4.OH$.

Salze und Derivate: WÖHLER. — $Na.C_{10}H_9O_5 + 3H_2O$ (WEGSCHEIDER, *M.* 13, 707). — $K.C_{10}H_9O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kurze Prismen (aus Wasser); krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in dünnen Blättern (aus Wasser). Krystallisirt, aus Alkohol, mit $1H_2O$ in rhombischen Platten und mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in langen Prismen (WEGSCHEIDER). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_{10}H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline (KÖCHLIN, *M.* 13, 704) Säulen. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in gelben Nadeln (WEGSCHEIDER, *M.* 13, 703). — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Kurze Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Wird am leichtesten rein erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit AgFl. Der gebildete, amorphe Niederschlag wandelt sich, beim Umrühren und Stehen, in warzenförmige Aggregate kleiner Prismen um (WEGSCHEIDER).

Verbindung mit ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid $C_{10}H_{10}O_5.C_{10}H_9NO_3$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 130—132° (PERKIN, *Soc.* 57, 1083). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, schwer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Wandelt sich bei 180° in Isoberberal um.

Methylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_{10}H_9O_5.CH_3$. a. α-Ester $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2.CH_3$. *B.* Aus opiansaurem Silber und CH_3J (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 357; 13, 254). — Lange, platte Nadeln (aus Alkohol); monokline, vierseitige, dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 82—84°; Siedep.: 232—234° bei 52 mm (W.). Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Aceton. Sublimirt theilweise unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisesstg, ziemlich leicht in Aether und CS_2. Wandelt sich, beim Stehen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol, in den ψ-Opiansäuremethylester um (W., *M.* 13, 711). Wird von $KMnO_4$ zu α-Hemipinsäuremonomethylester oxydirt.

b. ψ-Ester $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CH.OCH_3}_{CO.O}\rangle$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 25 g Opian-

säure mit 500 ccm Methylalkohol (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 20, 882; WEGSCHEIDER, *M.* 13, 257). — Nadeln; monokline (KÖCHLIN, *M.* 13, 260) Tafeln (aus Holzgeist + Essigäther). Schmelzp.: 103—103,5°; Siedep.: 238—239° bei 52 mm. 100 Thle. kalter Aether lösen 0,7 Thle. Sehr schwer löslich in Ligroïn. Wird, schon durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit Wasser, völlig verseift (Unterschied von α-Ester).

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_{10}H_9O_5.C_2H_5$. a. α-Ester $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus opiansaurem Silber und C_2H_5J; aus Opiansäurechlorid und Alkohol (WEGSCHEIDER, *M.* 14, 311). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63,5—64,5°.

b. ψ-Ester $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH.O.C_2H_5 \atop CO}\rangle O$. *D.* Durch Sättigen einer alkoholischen Opiansäurelösung mit SO_2. — Feine Prismen. Schmelzp.: 92,2° (ANDERSON, *A.* 86, 194). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, schon durch kurzes Aufkochen mit Wasser, völlig verseift. Beim Kochen mit KCN und absol. Alkohol entstehen Tetramethoxyldiphtalyl $C_{20}H_{16}O_8$, Hemipinsäureester und Tetramethoxylhydrodiphtalyl $(CH_3O)_4.C_{16}H_{14}O_4$ (GOLDSCHMIEDT, EGGER, *M.* 12, 74).

Propylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_{10}H_9O_5.C_3H_7$. Schmelzp.: 103° (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 20, 882).

Acetylopiansäure $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH.OC_2H_3O \atop CO}\rangle O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Opiansäure mit 4—5 Thln. Essigsäure und 1 Thl. Natriumacetat (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2287). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Unlöslich in kalten Alkalien.

Propionylopiansäure $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH.O.C_3H_5O \atop CO}\rangle O$. *B.* Wie Acetylopiansäure (LIEBERMANN, KLEEMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 111°.

Opiansäureanhydrid $C_{20}H_{18}O_9$. *B.* Bei 6 stündigem Erhitzen von Opiansäure auf 180—190° (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 65; WEGSCHEIDER, *M.* 4, 262; LIEBERMANN, *B.* 19, 2286). Das Produkt wird aus Alkohol und dann aus Aceton umkrystallisirt. Entsteht auch beim Behandeln von Opiansäure mit $PCl_5 + POCl_3$ (L.). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 234° (L.). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Essigäther, leicht in Benzol, Eisessig und heißem Fuselöl, ziemlich löslich in heißem Alkohol, wenig in Aether. Wandelt sich, beim Kochen mit Kalilauge, in Opiansäure um. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Mekonin und Hemipinsäure. Löst sich unzersetzt in kalter, koncentrirter Salpetersäure.

Mit Brom entstehen Bromopiansäure und ein gebromtes Opiansäureanhydrid, das bei 250—251° schmilzt, sich sehr leicht in $CHCl_3$ und leicht in Benzol, aber fast gar nicht in siedendem Wasser löst. Durch Kochen mit Wasser wird das gebromte Anhydrid nicht verändert; von kochender Kalilauge wird es in Bromopiansäure übergeführt.

Opiammon $C_{20}H_{19}NO_8$. *B.* Opiansäure verbindet sich direkt mit NH_3 zu krystallisirtem, opiansaurem Ammoniak. Wird aber die Lösung verdunstet, so hinterbleibt Opiammon (WÖHLER, *A.* 50, 6). $2C_{10}H_{10}O_5 + NH_3 = C_{20}H_{19}NO_8 + 2H_2O$. — Gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, löst sich sehr langsam und nicht ohne Zersetzung in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in NH_3 und Opiansäure. Wird von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert; beim Kochen mit Alkalien entweicht NH_3, und es bilden sich Opiansäure, sowie eine stickstoffhaltige, gelbe Säure (Xanthopensäure).

Bis-Dimethoxyl-m-Indolon $C_{20}H_{18}N_2O_6 = \left[(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{C \atop C(OH)}\rangle N\right]_2$. *B.* Entsteht, neben Tetramethoxyldihydrodiphtalyldiimid $C_{20}H_{20}N_2O_6$, bei 2—3 tägigem Erhitzen auf 100° von Opiansäure mit wässerigem NH_3 (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 536). Beim Kochen des entstandenen Niederschlags mit Eisessig geht nur Tetramethoxyldihydrodiphtalyldiimid in Lösung. — Zersetzt sich noch nicht bei 340°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die rosenrothe Lösung in Vitriolöl wird durch einen Tropfen HNO_3 königsblau.

Tetramethoxyldihydrodiphtalyldiimid $C_{20}H_{20}N_2O_6 = \left[(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH \atop CO}\rangle NH\right]_2$. *B.* Findet sich in der eisessigsauren Mutterlauge von der Darstellung des Bis-Dimethoxyl-m-Indolons (s. o.) (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 538). — Nädelchen (aus Eisessig + Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 249°. Unlöslich in Alkohol.

Opianharnstoff $C_{11}H_{12}N_2O_5$. Beim Vermischen der heißen wässerigen Lösungen von Harnstoff und Opiansäure (BISTRZYCKI, *B.* 21, 2522). — Nadeln. Schmilzt bei 259°

unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, schwer in heifsem Alkohol, unlöslich in Soda.

Anilinoopiansäure $C_{16}H_{15}NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH:N.C_6H_5$. *B.* Bei zehn Minuten langem Kochen von 1 Thl. Opiansäure mit 1 Thl. Anilin und 10—15 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 19, 2284). — Blättchen. Schmelzp.: 186—187°. Unlöslich in kaltem Ammoniak und Soda, löslich in Kalilauge.

Dimethoxylphtalazon, Opiazon $C_{10}H_{10}N_2O_3 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CH:N\end{matrix}\right.$ $+ H_2O$. Bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 100° von (3 Thln.) Opiansäure, gelöst in wenig Wasser mit (2 Thln.) Hydrazinsulfat und (3 Thln.) entwässertem Natriumacetat (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 532). — Nadeln. Schmilzt, wasserfrei, bei 166°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. PCl_5 erzeugt Dichlordihydroopiazin $C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_2$. Beim Erhitzen mit HJ auf 150° entsteht n-Methylnoropiazon $C_9H_8N_2O_3$. Liefert mit CH_3J und Kali n-Methylnormethylopiazon $C_{10}H_{10}N_2O_3$.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}N_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.N.C_2H_3O\\CH:N\end{matrix}\right.$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 158—159° (LIEBERMANN, BISTRZYCKI).

Dichlordihydroopiazin $C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CCl_2.NH\\CH:N\end{matrix}\right.$. *B.* Man erhitzt (1 Thl.) Opiazon $C_{10}H_{10}NO_3$ mit (1 Thl.) PCl_5 und (1 Thl.) $POCl_3$ auf 125° (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 533; JACOBSON, *B.* 27, 1425). — Gelbe Warzen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 260°. Zerfällt, beim Schütteln mit Wasser, in Chloropiazin $C_{10}H_9ClN_2O_2$ und HCl. — $(C_{10}H_9ClN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerother Niederschlag. — $(C_{10}H_9ClN_2O_2.HCl)_2.AuCl_3$. Gelbe Flocken (J.).

Diopianhydrazonsäureanhydrid $C_{20}H_{18}N_2O_7 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH:N.N:CH\\CO-O-CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2$ $(OCH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Opiazon $C_{10}H_{10}N_2O_3$, beim Vermischen der heifsen Lösungen von 3 Thln. Opiansäure in 80 Thln. Wasser mit einer heifsen Lösung von 2 Thln. Hydrazinsulfat und 2 Thln. krystallisirtem Natriumacetat in 15 Thln. Wasser und einige Minuten langem Kochen des Gemisches (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 534). Man entfernt beigemengtes Opiazon durch Auskochen mit Alkohol. — Krystallpulver. Schmelzp.: 225°. Unlöslich in Alkohol und Alkalien.

Opiansäureoxim $C_{10}H_{11}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CH:N.OH).CO_2H$. *B.* Ein Gemisch aus (1 Mol.) Opiansäure in (4 Mol.) verd. Kalilauge und ($1^1/_2$ Mol.) $NH_3O.HCl$ bleibt 12 Stunden stehen, wird dann angesäuert und wieder stehen gelassen (PERKIN, *Soc.* 57, 1071). — Lange Nadeln. Schmilzt gegen 82—83°, wandelt sich aber, schon durch längeres Erhitzen auf 80°, in Hemipinimid um. Sehr leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, leicht in Aether und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn. Geht, beim Kochen mit Wasser, in das Anhydrid $C_{10}H_9NO_4$ über.

Opianoximsäureanhydrid $C_{10}H_9NO_4$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 6 g Opiansäure mit 2,4 g $NH_3O.HCl$ und 48 g Alkohol (von 80%), in der Kälte (LIEBERMANN, *B.* 19, 2923). Entsteht auch aus Opiansäureäthylester und $NH_3O.HCl$, in der Kälte (LIEBERMANN). Beim Kochen von Opiansäureoxim mit Wasser (PERKIN, *Soc.* 57, 1072). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, bei 114—115°; hierbei erfolgt, unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, Umwandlung in das isomere Hemipinimid). Molek.-Verbrennungswärme = 1152,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 419). Leicht löslich in Alkohol und Aceton; die Lösungen fluoresciren nicht. Wandelt sich, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol, in Hemipinimid um. Löslich in Natronlauge, kaum löslich in NH_3. Geht, durch längeres Kochen mit Wasser, in saures hemipinsaures Ammoniak über.

Opianschweflige Säure $C_{10}H_{10}O_5.H_2SO_3$. *B.* Durch Einleiten von SO_2 in eine heifse, wässerige Opiansäurelösung (WÖHLER, *A.* 50, 10). — Krystallinisch. Wird, in reinem Zustande, schon durch Wasser zersetzt. — $(C_{10}H_{10}O_5.HSO_3)_2Ba + 3H_2O$. Rhomboëdrische Tafeln, wenig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

Thioopiansäure $C_{10}H_{10}O_4S = (CH_3O)_2.C_6H_2(CHS).CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in eine siedende, wässerige Lösung von Opiansäure (WÖHLER, *A.* 50, 12). — Fällt als gelbes, amorphes Pulver nieder. Die bei niederer Temperatur gebildete Thioopiansäure krystallisirt aus Alkohol in feinen, blassgelben Prismen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien, die Lösung enthält aber, nach einiger Zeit, Alkalisulfid. — $Ag.C_{10}H_9SO_4$. Braungelber Niederschlag, der bald Ag_2S abscheidet.

Opiaurin $C_{20}H_{18}O_6$. *B.* Beim allmählichen Eintragen eines innigen Gemisches aus 1 Thl. Opiansäure und 2 Thln. Phenol in 5 Thln. Schwefelsäure (von 60° B.), unter guter

Kühlung (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 20, 873). Man lässt 12 Stunden lang stehen, fällt dann mit Wasser und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit Benzol aus. — Amorph. Unlöslich in Benzol und Ligroïn. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe; die ammoniakalische, alkoholische Lösung wird beim Kochen braungelb, später, bei Luftzutritt, aber wieder purpurfarben. Wird durch SO_2 nicht verändert. Die alkoholische Lösung wird durch Baryt nicht gefällt, mit $BaCl_2$ entsteht aber ein orangegelber Niederschlag.

Chlornoropiansäure $C_8H_5ClO_5$. **Methyläthersäure** $C_9H_7ClO_5 = CH_3O.C_6HCl.(OH)(CHO).CO_2H$. *D.* Durch Eintragen von 3 Thln. $KClO_3$ in eine Lösung von 1 Thl. Methyläthernoropiansäure in kalter, koncentrirter Salzsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 370). — Grofse, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 206°. Liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl, Chloranil.

Dimethyläthersäure, Chloropiansäure $C_{10}H_9ClO_5 = (CH_3O)_2.C_6HCl(CHO).CO_2H$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Opiansäure in heifser, koncentrirter Salzsäure mit $KClO_3$ (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 366). — Glänzende, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210—211°. Die Salze krystallisiren leicht.

Bromopiansäure $C_{10}H_9BrO_5 = (CH_3O)_2.C_6HBr(CHO).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Opiansäure mit Bromwasser (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 367). Beim Behandeln von Triopianid mit Brom (WEGSCHEIDER, *M.* 4, 267). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 204° (W.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Essigäther, in heifsem Benzol oder Eisessig, sehr wenig in CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. PCl_5 erzeugt Bromopiansäuretrichlorid. — $Ca(C_{10}H_8BrO_5)_2$. Blättchen (FUST, *B.* 25, 1996). Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{10}BrO_5 = C_{10}H_5BrO_5.C_2H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (FUST, *B.* 25, 1996). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Amid $C_{10}H_{10}BrNO_4 = (CH_3O)_2.C_6HBr(CHO).CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Bromopiansäuretrichlorid $C_{10}H_8Cl_3BrO_3$ (s. u.) mit konc. NH_3 (FUST, *B.* 25, 1997). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwer in heifsem Benzol. Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Anilid $C_{16}H_{14}BrNO_4 = (CH_3O)_2.C_6HBr(CHO).CO.NH.C_6H_5$. Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 191° (FUST). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heifsem Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

Bromopianoximsäureanhydrid $C_{10}H_8BrNO_4 = (CH_3O)_2.C_6HBr\left<\begin{matrix}CO.O\\CH:N\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erwärmen von Bromopiansäure mit $NH_3O.HCl$ und Alkohol (von 80%) (FUST, *B.* 25, 1998). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 163—165°, wird darauf fest und schmilzt wieder bei 220°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in heifsem $CHCl_3$ und Benzol. Geht, beim Kochen mit Alkohol, in Bromhemipinimid $C_{10}H_8BrNO_4$ über.

Bromopiansäuretrichlorid $C_{10}H_8Cl_3BrO_3 = (CH_3O)_2.C_6HBr(CHCl_2).COCl$. *B.* Aus Bromopiansäure und PCl_5 (FUST, *B.* 25, 1996). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 100—101°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Liefert mit NH_3 das Amid $C_{10}H_{10}BrNO_4$.

Nitrosoopiansäure $C_{10}H_9NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NO)(CHO).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Nitroopiansäure mit der Lösung von 1 Thl. Natrium in 12 Thln. Methylalkohol (KLEEMANN, *B.* 20, 875). Man fällt die Lösung durch verdünnte HCl, löst den abfiltrirten Niederschlag in Soda und fällt durch HCl. — Blass hellgrüne, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175—176°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Beständig gegen Oxydationsmittel. Wird von salzsaurem $SnCl_2$ zu Aminoopiansäure reducirt. Mit Zinkstaub und NH_3 entsteht eine Azosäure $C_{20}H_{20}N_2O_9$. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

6-Nitronoropiansäure $C_8H_5(NO_2)O_5$. **4-Methyläthersäure** $C_9H_7NO_7 + H_2O = CH_3O.C_6H(NO_2)(CHO)(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Noropianmethyläthersäure mit verdünnter Salpetersäure (PRINZ). Man leitet 15 Stunden lang Salzsäuregas in ein, auf dem Wasserbade erhitztes, Gemisch aus 1 Thl. Nitroopiansäure und 10 Thln. rauchender Salzsäure (ELBEL, *B.* 19, 2307). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 203°. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu dem Anhydrid $C_9H_7NO_5$ der Normethylaminohemipinsäure reducirt.

Nor-4-Methyl-6-Nitroopianoximsäure $C_9H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H(NO_2)(OH,CO_2H).CH:N.OH$. *B.* Beim Vermischen einer siedenden Lösung von 1 Thl. Nitronoropianmethyläthersäure in 40 Thln. Wasser mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und Natrium-

acetat (ELBEL, *B.* 19, 2310). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 252°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Löst sich in Kalilauge mit tiefrother Farbe; beim Kochen entweicht NH_3, und die Lösung enthält Normethylnitrohemipinsäure. Geht, durch Kochen mit Eisessig, in das Anhydrid $C_9H_6N_2O_6$ über.

Anhydrid, Normethylnitrohemipinimid $C_9H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H(NO_2,OH)\langle{}^{CO}_{C(NH)}\rangle O$. *B.* Beim Kochen von Normethylnitroopianoximsäure mit Eisessig; entsteht auch in kleiner Menge bei $^1/_2$stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Methyläthernitronoropiansäure mit etwas mehr als 1 Mol. $NH_3O.HCl$ (ELBEL). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt bei 252° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Alkalien.

Dimethyläthersäure, Nitroopiansäure $C_{10}H_9NO_7 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CHO).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Nitrohemipinsäure und wenig eines in Wasser unlöslichen Körpers $C_{10}H_{10}NO_6$, beim Eintragen von 1 Thl. Opiansäure in 1 Thl. höchst koncentrirter Salpetersäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 357). Man lässt das Produkt 1 Stunde lang stehen, wäscht dann mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus heifsem Wasser um. — Hellgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 166°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, keine Nitrohemipinsäure. Wird von Zinnchlorür zu Azoopiansäure reducirt. Wird durch Erwärmen mit Natriummethylat zu Nitrosoopiansäure reducirt. Beim Erhitzen mit N_2H_4 entsteht Nitroopiazon $C_{10}H_9N_3O_5$. Die Salze sind leicht löslich in Wasser. — $K.C_{10}H_8NO_7 + 3H_2O$. Grofse, dicke, durchsichtige Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, gelbe Nadeln.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_7 = C_{10}H_8NO_7.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PRINZ). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 96°. Löslich in CS_2 und in heifsem Benzol, sehr leicht löslich in Aether. Wird schon von kochendem Wasser verseift.

Anilinonitroopiansäure $C_{16}H_{14}N_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CO_2H).CH:N.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von Nitroopiansäure mit Anilin und Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 19, 2285). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184°. Krystallisirt, aus Benzol, in gelben, benzolhaltigen Nadeln. Wird aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt. — $K.C_{16}H_{13}N_2O_6$ (bei 105°). Gelbe Blättchen.

Acetylnitroopiansäure $C_{12}H_{11}NO_8 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\langle{}^{CH.OC_2H_3O}_{CO}\rangle O$. *B.* Aus Nitroopiansäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2288). — Krystalle (aus Wasser). Wird von Soda, in der Kälte, nicht gelöst; beim Kochen damit erfolgt Spaltung in Essigsäure und Nitroopiansäure.

Nitroopiazon $C_{10}H_9N_3O_5$ = [Strukturformel: Benzolring mit CH_3O, CH_3O, NO_2; CO—NH—N=CH-Ring]. *B.* Durch tropfenweises Zufügen von HNO_3 (spec. Gew. = 1,54) zu einer Lösung von Opiazon in Vitriolöl (JACOBSON, *B.* 27, 1423). Durch Versetzen einer heifsen, konc. wässerigen Lösung von 2 Thln. Nitroopiansäure mit 2 Thln. Hydrazinsulfat und 3 Thln. entwässertem Natriumacetat (JACOBSON, *B.* 27, 1423). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 248°, unter Zersetzung. Unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit CH_3J (+ Holzgeist) auf 150° entstehen zwei isomere Methylnitronormethylopiazone $C_{10}H_9N_3O_5$. — $K.C_{10}H_8N_3O_5$. Roth.

n-Methylnitronormethylopiazon $C_{10}H_9N_3O_5 = (CH_3O).C_6H(NO_2).C_2H_2NO_2.N.CH_3$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen bei 3stündigem Erhitzen auf 150° von Nitroopiazon mit Methyljodid (+ Holzgeist) (JACOBSON, *B.* 27, 1424).

a. α-Derivat. Rothe Nadeln. Schwerer löslich als das β-Derivat; $FeCl_3$ erzeugt eine grünlichbraune Färbung. Zersetzt sich bei 286°. — $K.C_{10}H_8N_3O_5$.

b. β-Derivat. Dicke Prismen. Schmelzp.: 186°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwerer in heifsem Wasser, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Aceton. $FeCl_3$ erzeugt eine dunkelgrüne Färbung.

6-Aminoopiansäure $C_{10}H_{11}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H(NH_2)(CHO).CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer (siedenden) wässerigen Lösung von 1 Thl. Nitrosoopiansäure mit der Lösung von 5 Thln. $SnCl_2$ in 12 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (KLEEMANN, *B.* 20, 876). Man kocht, bis die Lösung farblos wird. — Beginnt bei 220° sich zu bräunen. Löst sich in Natron und Baryt mit blauvioletter Farbe. Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Derivat $C_{24}H_{24}N_2O_{11}$,

— $C_{10}H_{11}NO_5.HCl$. Glänzende Nadeln, aus denen Wasser die freie Aminoopiansäure ausscheidet.

Acetylderivat $C_{24}H_{24}N_2O_{11}$. *B.* Beim Behandeln von Aminoopiansäure mit Essigsäureanhydrid (KLEEMANN, *B.* 20, 877). — Körnig-krystallinisch. Schmilzt bei 232—233° unter Gasentwickelung. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig. Löslich in Natronlauge.

8. ***Methylalphendiol(5,6)-Methylsäure(2)*** $(OH)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$. **Pseudoopiansäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Berberal mit überschüssiger Schwefelsäure (von 25%) (PERKIN, *Soc.* 57, 1064). $C_{20}H_{17}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{10}H_9NO_3$ (ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid). Man verdunstet die filtrirte Lösung auf $^1/_4$ ihres Volumens und schüttelt sie dann 20mal mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand mit sehr verd. Sodalösung digerirt. Man filtrirt, koncentrirt das alkalische Filtrat und fällt es dann durch HCl. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit konc. Kalilauge entsteht Veratrinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. Wird von Natriumamalgam zu Pseudomekonin (S. 1928) reducirt. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Verbindung mit ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid $C_{10}H_{10}O_5.C_{10}H_9NO_3$. *B.* Beim Erwärmen von Berberal mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 57, 1075). Man verdünnt mit Wasser, verjagt den Alkohol und säuert den Rückstand an. Entsteht auch durch Zusammenbringen der Komponenten. — Nadeln. Schmelzp.: 149° (P.). Wandelt sich bei 180° in Berberal um. Leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol und Benzol. Wird durch Alkalien leicht zerlegt.

Oxim $C_{10}H_{11}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CH:N.OH).CO_2H$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 124° (PERKIN, *Soc.* 57, 1069). Schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Zerfällt bei 160—180° und auch schon beim Kochen mit verd. HCl in Hemipinimid (und Wasser).

9. ***Methylalphendiol(5,6)-Methylsäure(3), Isonoropiansäure*** $(OH)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$. *B.* Durch 3—4stündiges Erhitzen von 1 Thl. Aldehydovanillinsäure mit 22 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 30 Thln. Wasser auf 170—180° (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 400). Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die aus dem Benzol auskrystallisirte Säure aus Wasser umkrystallisirt. — Gelbliche Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, etwas über 240°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die durch Soda in violettroth übergeht. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung beim Kochen. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in röthlichgelb übergeht.

5-Methyläthersäure, Aldehydovanillinsäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Vanillin, beim Kochen von (1 Mol.) Vanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$ mit (5 Mol.) Aetznatron (gelöst in der doppelten Menge Wasser) und (1 Mol.) Chloroform (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 9, 1280). $C_8H_6O_4.Na_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_9H_6O_5.Na_2 + 3NaCl + 2H_2O$. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 221—222°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem. Löslich in Aether; wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig rothviolette Färbung. Löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Reducirt Silberlösung nur nach Zusatz von NH_3.

Die Konstitution der Aldehydovanillinsäure ergiebt sich aus der Thatsache, dass bei der Synthese von Aldehyden aus Phenol oder Phenolsäuren, die Aldehydgruppe COH sich stets in die o- oder p-Stellung zum Hydroxyl des Phenols begiebt. Da nun in der Vanillinsäure die p-Stelle schon besetzt ist, so kann sich die CHO-Gruppe nur neben das Hydroxyl lagern. In der Aldehydovanillinsäure stehen also CHO und OH in derselben Stellung wie im Salicylaldehyd. Damit stimmt auch das Verhalten der Aldehydovanillinsäure gegen Alkalien und Eisenchlorid überein.

Salze und Derivate: TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 395. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_9H_7O_5.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit Methyljodid, Kali und Holzgeist. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 134—135°. Löslich in kohlensauren Alkalien. Wird, durch Kochen mit Kalilauge, in Holzgeist und Aldehydovanillinsäure gespalten.

Isopiansäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_3(COH).CO_2H$. *B.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Aldehydovanillinsäure mit KOH, Methyljodid und Holzgeist, neben Aldehydovanillinsäuremethylester (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 397). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich farblos in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bildet mit $NaHSO_3$ ein schwer lösliches Doppelsalz. — Das Bleisalz ist krystallinisch; schwer löslich in Wasser. — Das Kupfersalz ist ein bläulichweifser, das Silbersalz ein beständiger, weifser Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_{10}H_9O_5.CH_3$. Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 98—99°. Wenig löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in verdünnter Kalilauge (Unterschied und Trennung von Aldehydovanillinsäuremethylester).

10. ***3,4-Phendioläthylonsäure, Dioxybenzoylcarbonsäure, Veratroylcarbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$. 3-Methyläthersäure, p-Oxy-m-Methoxylbenzoylcarbonsäure, Vanilloylcarbonsäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Acetyleugenol oder Acetylisoeugenol mit Chamäleon (TIEMANN, *B.* 24, 2878). — Schmelzp.: 133—134°. Krystallisirt, aus Benzol, in benzolhaltigen Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, glatt in CO_2 und Vanillin. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Dimethoxylbenzoylcarbonsäure, Dimethoxylphenylglyoxylsäure, Veratrinketonsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2O_3H$. *B.* Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit Chamäleonlösung bei 80—90° (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 11, 142). Entsteht, neben Veratrumsäure, bei allmählichem Versetzen von (5 g) mit $^1/_2$ l heifsen Wassers übergossenem Isoeugenolmethyläther mit einer schwach alkalischen, heifsen Lösung von (24 g) $KMnO_4$ in (1200 ccm) Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1165). Beim Ansäuern der eingedampften alkalischen Lösung fällt nur Veratrumsäure heraus. — Feine Nadeln (aus trockenem Benzol). Krystallisirt, bei Gegenwart von Wasser, in wasserhaltigen, prismatischen Tafeln, welche rasch verwittern. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 100°, die entwässerte Säure bei 138—139°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Oxydationsmitteln in Veratrumsäure übergeführt. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, glatt Protokatechusäure. Beim Kochen mit NH_3O entsteht Veratrinsäurenitril. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

Dioxymethylenphenylglyoxylsäure. Piperonylketonsäure $C_9H_6O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CO.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Piperonylsäure, beim Versetzen von (5 g), mit $^1/_2$ l heifsen Wassers übergossenem, Isosafrol mit einer heifsen Lösung von (26 g) $KMnO_4$ in (1250 ccm) Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1160). Beim Ansäuern der eingedampften Lösung fällt nur Piperonylsäure heraus. — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Benzol. Krystallisirt, aus Benzol, in benzolhaltigen Nadeln, die bei 130—140° schmelzen. Beim Kochen mit $NH_3O.HCl$ entsteht Piperonylsäurenitril. — $Ag.C_9H_5O_5$. Glänzende Nadeln.

Methylester $C_{10}H_8O_5 = CH_2:O_2.C_7H_3O.CO_2.CH_3$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 66° (GARELLI, *G.* 21 [2] 177).

Oxim $C_9H_7NO_5 = CH_2:O_2.C_6H_3.C(N.OH).CO_2H$. *B.* Man erwärmt den entsprechenden Methylester $C_{10}H_9NO_5$ (s. u.) mit Kalilauge auf 50° (GARELLI, *G.* 21 [2] 179). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in CO_2 und Piperonylsäurenitril.

Methylester $C_{10}H_9NO_5 = CH_2:O_2.C_6H_3.C(N.OH).CO_2.CH_3$. *B.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Piperonylketonsäuremethylester 2 Stunden lang mit $NH_3O.HCl$, verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in verd. Kalilauge und fällt die filtrirte Lösung durch CO_2 (GARELLI, *G.* 21 [2] 177). — Schmelzp.: 102°.

Acetat $C_{11}H_9NO_6 = CH_2:O_2.C_6H_3.C(N.OC_2H_3O).CO_2H$. Prismen. Schmilzt bei 139 bis 140°, unter Zersetzung (GARELLI). Wird, schon von kalter Sodalösung, allmählich zersetzt in CO_2, Essigsäure und Piperonylsäurenitril.

Didioxymethylenindigo $C_{18}H_{10}N_2O_6 = \left[CH_2{O \atop O}C_6H_2\langle{CO \atop NH}\rangle C\right]_2$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von o-Nitropiperonal in Aceton 2—3procentige Natronlauge (LIEBERMANN, HABER, *B.* 23, 1566). Aus Nitropiperonal, Brenztraubensäure und Natron (L., H). — Tiefblaues Pulver. Schwerer löslich als Indigo. Die Lösung in Vitriolöl ist roth mit einem Stich in's Blaue.

11. ***Resorcylglyoxylsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$. Aethyläthersäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(OH).CO.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Aethylätherresorcylsäure, beim Behandeln

von Fisetoldiäthyläther, gelöst in Kalilauge, mit $KMnO_4$ (HERZIG, SMOLUCHOWSKI, *M.* 14, 43). Man trennt die Säuren durch Benzol. — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 152 bis 154°. Schwer löslich in Wasser und Benzol.

Diäthyläthersäure $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$. *B.* Aus der Monäthyläthersäure mit alkoholischem Kali und C_2H_5J bei 150° (HERZIG, SMOLUCHOWSKI). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 128—130°.

12. ***Quercimerinsäure*** $C_8H_6O_5 + H_2O$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. Kali, bis die Masse nicht mehr schäumt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 569). — Körner oder kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösungen. Wird durch Bleizucker gefällt.

2. Säure $C_9H_8O_5$.

1. ***Phenäthylolsäuremethylsäure(1¹)*** $C_6H_5.C(OH)(CO_2H)_2$. **Bromtrinitrophenyltartronsäurediäthylester** $C_{13}H_{12}BrN_3O_{11} = OH.C[C_6HBr(NO_2)_3](CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 g Bromtrinitrophenylnitromalonsäureester mit 10 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,38) (JACKSON, BENTLEY, *Am.* 14, 345). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Anilinotrinitrophenyltartronsäurediäthylester $C_{19}H_{18}N_4O_{11} = NH(C_6H_5).C_6H(NO_2)_3.C(OH)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Zusammenwirken von Bromtrinitrophenyltartronsäureester mit Anilin (JACKSON, BENTLEY, *Am.* 14, 347). — Krystallisirt, aus Alkohol, bei 50 bis 70° in orangerothen, langen Prismen, die bei 143° schmelzen, sich leicht in Aceton lösen, wenig in Eisessig, sehr schwer in CS_2 und gar nicht in Ligroïn. Geht, beim Krystallisiren aus kalten Lösungen, in eine gelbe Modifikation über. Dies geschieht rasch beim Auflösen der orangerothen Krystalle in warmem Eisessig und Fällen, nach mehrstündigem Stehen, durch Wasser. Es sind gelbe, sehr feine Nadeln, die bei etwa 122° schmelzen, dabei in die orangerothe Modifikation übergehend. Auch durch Lösen in heifsem Alkohol erfolgt diese Umwandlung. — $Na_2.C_{19}H_{16}N_4O_{11}$. Dunkelbraune, amorphe Masse, erhalten aus dem Ester und alkoholischem Natron. — $K.C_{19}H_{17}N_4O_{11}$. Braunschwarz, amorph.

2. ***Phen-2-Aethylolsäuremethylsäure, Oxyhomophtalsäure, o-Carbonmandelsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von o-Carbonphenylglyoxylsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit überschüssigem Natriumamalgam (SCHERKS, *B.* 18, 381). Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt die Lösung 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und zieht dann durch Aether das gebildete Anhydrid aus. — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, fast völlig in Wasser und das Anhydrid.

Anhydrid, Phtalidcarbonsäure $C_9H_6O_4 = \overline{CO.C_6H_4.CH}.CO_2H$ (—O— bridge). *B.* Bei vorsichtigem Versetzen einer eiskalten Lösung von α-Keto-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäureanhydrid $C_{10}H_6O_5$ oder von Isocumarincarbonsäure in (1 Mol.) Soda mit einer mit Chlor gesättigten Sodalösung (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 743). — Seideglänzende Blättchen (aus Benzol + Eisessig). Schmelzp.: 151—152°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_4$ und Aether. Zerfällt oberhalb 180° in CO_2 und Phtalid $C_8H_6O_2$.

Methylester $C_{10}H_8O_4 = C_9H_5O_4.CH_3$. Breite Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzpunkt: 54—55° (ZINCKE, SCHMIDT).

3. ***Methylphenol(5)-Dimethylsäure(2,3)*** $OH.C_6H_2(CH_3).(CO_2H)_2$. **4,6-Dibromoxymethylphtalsäure** $C_9H_6Br_2O_5 + 2H_2O = CH_3.C_6Br_2(OH)(CO_2H)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von α-Oxybromcarmin $C_{10}H_6Br_2O_5$ oder von β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ mit $KMnO_4$ (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3188). Die alkalische Lösung wird filtrirt, das Filtrat abgedampft, der Rückstand mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit Wasser, wobei das Anhydrid $C_9H_4Br_2O_4$ ungelöst bleibt. α-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, z. Thl. in Dibromoxymethylphtalsäure und $CHBr_3$ (MILLER, ROHDE, *B.* 26, 2663).

Anhydrid $C_9H_4Br_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (W., L.); 196—196,5° (M., R.). Sublimirt z. Thl. unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Ziemlich schwer löslich in Aether.

Methyläthersäure $C_{10}H_8Br_2O_5 + H_2O = CH_3.C_6Br_2(OCH_3).(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Der Dimethylester dieser Säure entsteht durch Behandeln des Anhydrides $C_9H_4Br_2O_4$ mit Kali, CH_3J mit Holzgeist (WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3190). — Feine Nadeln. Schmilzt, unter

Wasserverlust, bei 100°; wird bei höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann bei 144°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln.

Dimethylester $C_{12}H_{12}Br_2O_5 = CH_3O.C_9H_3Br_2O_4(CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 70° (W., L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{10}H_6Br_2O_4 = CH_3O.C_7H_3Br_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$. *B.* Beim Erhitzen der Methyläthersäure $C_{10}H_8Br_2O_5$ auf 100° (WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3191). — Krystalle. Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. ***Methylphenol(5)-Dimethylsäure(2,4), m-Oxyuvitinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Chloroform (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 7, 929), Chloral, CCl_4 oder Trichloressigäther (O., PF., *B.* 8, 884) auf Natriumacetessigester entsteht der Aethylester dieser Säure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 321). $2C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CHCl_3 = C_9H_6O_5(C_2H_5)_2 + 3HCl + H_2O$. — *D.* Man löst 1 Thl. blankes Natrium in 10 Thln. trockenem Essigäther und gießt in die noch heiße Lösung das Chloroform. Das Reaktionsprodukt wird so lange mit Natronlauge gekocht, bis, auf Zusatz von Säure, kein Oel mehr ausfällt. Dann säuert man mit HCl an und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Für die Bildung des Diäthylesters ist die Gegenwart von Natriumäthylat, im ursprünglichen Gemische, durchaus nothwendig. — Dünne Nadeln. Wird gegen 290° weich und zersetzt sich. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung. Wird von $KMnO_4$ oder von Chromsäuregemisch zu Hydroxybenzoësäure $C_7H_8O_3$ oxydirt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Kresol. — $K_2.C_9H_6O_5 + H_2O$. — $Ca.C_9H_6O_5 + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Amorpher, grünlicher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_6O_5(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz mit Methyljodid (O., P., *B.* 8, 885). — Gelbliche Tafeln. Schmelzp.: 108°. Sublimirbar.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_7O_5.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 176—177° (MEISTER, *B.* 26, 356). — $Ag.C_{11}H_{11}O_5$. Niederschlag; feine Nadeln.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 45° (MEISTER). — $Na.C_{13}H_{15}O_5$. — $K.\bar{A}$.

Chlorid $C_9H_6O_3Cl_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von m-Oxyuvitinsäure mit (3 Mol.) PCl_5 auf 180—200° entstehen Chloride, die mit Wasser wieder Oxyuvitinsäure liefern. Aus der von dieser Säure abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt, beim Koncentriren, Anhydrooxyuvitinsäure $C_{18}H_{14}O_9$ in langen, glänzenden Nadeln. Sie ist eine zweibasische Säure (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 886).

5. ***Methylphenol(6)-Dimethylsäure(2,4), op-Oxyhomoisophtalsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Sulfoxylidinsäure $CH_3.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)_2$ mit koncentrirter Salzsäure auf 220° (JACOBSEN, *B.* 14, 2115). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, nahe über 270°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

6. ***Methylphenol(4)-Dimethylsäure(2,5), (s-)Oxymethylterephtalsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 4-Sulfamidmethylphendimethylsäure(2,5) mit Kali (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 191). — Mikroskopische Prismen (aus sehr verd. Weingeist). Schmilzt bei raschem Erhitzen, unter starker Zersetzung, bei etwa 285—290°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und p-Kresol gespalten. Giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive dunkelrothe Färbung. — Das saure Kaliumsalz ist ein körnig-krystallinischer Niederschlag. — Das Zinksalz ist in der Kälte leicht, in der Hitze sehr schwer löslich in Wasser.

7. ***Methylphenol(2)-Dimethylsäure(3,5), op-(α-)Oxyuvitinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Aminouvitinsäure mit salpetriger Säure (BÖTTINGER, *A.* 189, 177; *B.* 13, 1934). Beim Schmelzen von Sulfouvitinsäure oder Sulfamiduvitinsäure mit Kali (JACOBSEN, *A.* 206, 187; HALL, REMSEN, *Am.* 2, 137). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter totaler Zersetzung gegen 278° (J.); 294—295° (H., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, schwer in Wasser, fast unlöslich in siedendem Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv (violett-) roth gefärbt. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, o-Kresol. Diazobenzolchlorid erzeugt Benzol-5-Azo-2-Oxy-3-Toluylsäure. — $Ca(C_9H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Sehr kleine Nadeln; mäßig löslich in kaltem Wasser (J.). — $Ca.C_9H_6O_5 +$

$2H_2O$. Krystalle (J.). Hält $4H_2O$ (HALL, REMSEN). — $Ca_3(C_9H_5O_5)_2$. Amorph, fast unlöslich (J.). — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Flockiger Niederschlag; wandelt sich, beim Kochen oder bei längerem Stehen, in mikroskopische Nadeln um (B.).

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_6O_5.(CH_3)_2$. Große, spießige Nadeln (aus wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 128° (J.); 129—130° (*B.*). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Monoäthylester $C_{11}H_{12}O_5 + H_2O = C_9H_7O_5.C_2H_5 + H_2O$. *D.* Entsteht, neben dem Diäthylester, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oxyuvitinsäure mit HCl (JACOBSEN). — Lange Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Ca(C_{11}H_{11}O_5)_2$ (bei 100°). Feine Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

8. ***Methylphenol(4)-Dimethylsäure(3,5), 4-Oxyuvitinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben wenig Oxytrimesinsäure, beim Schmelzen von Mesitol $OH.C_6H_2(CH_3)_3$ mit Kali und beim Schmelzen von 4-Oxymesitylensäure mit Kali (JACOBSEN, *A.* 195, 285). Die beim Schmelzen von Mesitol mit Kali erhaltenen Säuren werden mit Wasser destillirt, so lange flüchtige Säuren übergehen, der Rückstand mit $BaCO_3$ gesättigt, die Lösung eingedampft und der Rückstand in kaltem Wasser gelöst. Hierbei bleibt oxytrimesinsaures Baryum ungelöst, während das Oxyuvitinsalz in Lösung geht. — Lange Nadeln (aus Wasser). Erweicht und zersetzt sich theilweise bei 225—235°. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,13 Thle. und bei Siedehitze 5,2 Thle. Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Kohlenwasserstoffen. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in CO_2 und p-Kresol (J., *A.* 206, 196). — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. — Das krystallinische Cadmiumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_6O_5.(CH_3)_2$. *D.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (JACOBSEN). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

9. ***β-Oxyuvitinsäure*** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus β-Aminouvitinsäure mit salpetriger Säure (BÖTTINGER, *A.* 189, 181). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 220°, unter lebhafter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, ziemlich löslich in siedendem Chloroform (BÖTTINGER, *B.* 13, 1934). — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Kurze Prismen, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Vielleicht ist diese Säure identisch mit Methylphenol(4)-Dimethylsäure(3,5).

10. ***2,3,4-Phentriolpropenylsäure, Daphnetinsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Das Anhydrid (Daphnetin s. u.) dieser Säure kommt in der Natur vor und entsteht beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aepfelsäure und Pyrogallol mit der doppelten Gewichtsmenge Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 934). $C_4H_6O_5 + C_6H_3(OH)_3 = C_9H_6O_4 + CO_2 + 2H_2O + H_2$.

Daphnetin $C_9H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_2\langle{}^{CH:CH}_{O\quad CO}$. *B.* Beim Kochen von Daphnin mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln desselben mit Emulsin (ZWENGER, *A.* 115, 8). $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_9H_6O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Aus Pyrogallol, Aepfelsäure und H_2SO_4 (siehe Daphnetinsäure). — *D.* Aus Pyrogallol. Man trägt das Reaktionsprodukt in die fünffache Menge Eiswasser ein und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol). Riecht in der Wärme cumarinartig. Schmilzt nicht unzersetzt bei 253—256°. Löslich in kochendem Wasser und noch leichter in heißem, verdünntem Alkohol; äußerst wenig in Aether, fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rothgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich beim Stehen. Sublimirbar. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda roth wird. Reducirt rasch Silbernitrat und alkalische Kupferlösung. Giebt mit Kalkhydrat, Barythydrat und Bleizucker gelbe Niederschläge. Reaktion: PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2188. — $Pb.C_9H_4O_4$ (bei 100°) (ZWENGER).

Aethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = OH.C_6H_2(OC_2H_5)\langle{}^{O\quad CO}_{CH:CH}$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, beim Kochen von 6 Thln. Daphnetin mit 4 Thln. KOH, 9 Thln. Aethyljodid und absolutem Alkohol (W. WILL, JUNG, *B.* 17, 1083). Man verdampft den Alkohol und versetzt den Rückstand mit kalihaltigem Wasser und schüttelt mit Aether. Hierbei geht der Diäthyläther in den Aether über, während der Monoäthyläther in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Diese wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether

ausgeschüttelt. — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in Natronlauge.

Diäthyläther $C_{13}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}O & CO \\ CH:CH\end{matrix}\right.$. *D.* Siehe den Monoäthyläther (W., J., *B.* 17, 1084). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Unlöslich in verdünnter, kalter Kalilauge. Kocht man die Lösung, so löst sich der Diäthyläther, wahrscheinlich unter der Bildung der Säure $(C_2H_5O)_2.C_6H_2(OH).C_2H_2.CO_2H$, doch fällen Säuren, aus der kalischen Lösung, wieder den Diäthyläther $C_9H_4O_4(C_2H_5)_2$. Brom erzeugt das Bromderivat $C_{13}H_{13}BrO_4$.

Diacetyldaphnetin $C_{13}H_{10}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_9H_4O_2$. *B.* Aus Daphnetin, Essigsäureanhydrid (STÜNKEL, *B.* 12, 112) und Natriumacetat (PECHMANN, *B.* 17, 935). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Aeufserst leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, schwieriger in Alkohol.

Dibenzoyldaphnetin $C_{23}H_{14}O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_9H_4O_2$. *B.* Aus Daphnetin und Benzoylchlorid (PECHMANN, *B.* 17, 935; vgl. STÜNKEL, *B.* 12, 113). — Warzen. Schmelzp.: 152° (P.). Unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromdaphnetindiäthyläther $C_{13}H_{13}BrO_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Daphnetindiäthyläther in CS_2 mit einer Lösung von Brom in CS_2 (WILL, JUNG, *B.* 17, 1084). — Faserige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Unlöslich in verdünnter Natronlauge; beim Kochen mit Kali entsteht Diäthylätherdaphnetilsäure $(C_2H_5O)_2.C_9H_4O_3$.

Acetyltetrabromdaphnetin $C_{11}H_4Br_4O_5 = C_9HBr_4(C_2H_3O)O_4$. *D.* Aus Acetyldaphnetin und Brom bei 100° (STÜNKEL, *B.* 12, 113). — Krystalle. Schmilzt bei etwa 290° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w.; sehr wenig löslich in kochendem, absolutem Alkohol.

Triäthylätherdaphnetinsäure $C_{15}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Man kocht Daphnetindiäthyläther mit (2 Mol.) Natron, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit Aethyljodid und Alkohol, im Rohr auf 100°, und zerlegt den gebildeten Aethylester durch Kochen mit alkoholischem Kali (WILL, JUNG, *B.* 17, 1086). Man reinigt die erhaltene Säure durch Lösen in Soda. — Krystalle. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Wasser und CS_2, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, den Aldehyd $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$ und die Säure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$.

11. ***Aeskuletinsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. **Trimethyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. *D.* Durch Verseifen des Methylesters dieser Säure mit alkoholischem Kali (TIEMANN, WILL, *B.* 15, 2082). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Methylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2.CH_3$. *D.* Die Lösung von 5 Thln. Aeskuletindimethyläther in 1,94 Thln. NaOH und etwas Wasser wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit (7 Thln.) CH_3J und Holzgeist auf 100° erhitzt (TIEMANN, WILL). — Glasglänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 109°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Triäthyläthersäure $C_{15}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2H$. a. α-Säure. *D.* Durch Verseifen ihres Aethylesters (s. u.) mit Kali (W. WILL, *B.* 16, 2110). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Wandelt sich, beim Kochen für sich oder mit koncentrirter Salzsäure, in die β-Säure um. Wird von Natriumamalgam in Triäthoxylphenylpropionsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_4.CO_2H$ umgewandelt. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, erst Triäthoxylbenzaldehyd $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$ und dann Triäthylätheroxyhydrochinonsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 4—5stündigem Digeriren im Wasserbade eines Gemisches aus Aeskuletindiäthyläther, (2 Mol.) Natron, (2 Mol.) Aethyljodid und etwas Alkohol. Man lässt dann die Lösung an der Luft verdunsten (WILL). — Dicke, hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wandelt sich, beim Sieden, in den isomeren Ester der β-Säure um.

b. β-Säure. *B.* Die α-Säure (und ebenso ihr Aethylester) wandelt sich, beim Sieden, in die β-Säure um. Man erhält den Aethylester direkt, wenn man, wie bei der Darstellung des α-Säureesters verfährt, aber etwas überschüssiges Aethyljodid anwendet und das Gemisch 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt (WILL). Zur Darstellung der Säure zersetzt man den Ester durch alkoholisches Kali, giebt Wasser hinzu und destillirt

den Alkohol ab. Die alkalische Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit HCl gefällt. Die freie Säure bindet man zunächst an Kalk oder Baryt. — Silberglänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 144°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Verhält sich gegen $KMnO_4$ und gegen Natriumamalgam wie die α-Säure.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_5 = C_{15}H_{19}O_5.C_2H_5$. Glänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 75°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

12. Die ***Oxycumarilsäure*** $C_9H_6O_4$ (S. 1861) ist als das Anhydrid einer Säure $C_9H_8O_5$ zu betrachten.

13. ***2-Aethenylphentriol(4,5,6)-Methylsäure*** $C_2H_3.C_6H(OH)_3.CO_2H$.

4-Methyläther-5,6-Methylenäthersäurenitril, Cotarnonnitril $C_{11}H_9NO_3 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H\langle{OCH_3 \atop C_2H_3}$, CN. *B.* Beim Erwärmen von Cotarnmethinmethylchloridnitril mit Natronlauge (ROSER, *A.* 254, 339). $C_{14}H_{19}N_2O_3Cl = C_{11}H_9NO_3 + HCl + N(CH_3)_3$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Bromid $C_{11}H_9Br_2NO_3 = CH_2.O_2.C_6H(OCH_3,CN).CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Cotarnonnitril, $CHCl_3$ und Brom (ROSER, *A.* 254, 339). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

14. ***Säure aus Berberin*** $C_9H_8O_5 + H_2O$ (?). *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Berberinsäure $C_8H_8O_4$, beim Schmelzen von Berberin mit Kali (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407). — Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether (Unterschied von Berberinsäure). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. Reducirt Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Bleiessig erzeugt einen Niederschlag $Pb.C_9H_6O_5$.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_5$.

1. ***Phen-1¹-Propylolsäuremethylsäure(1¹), α-Oxy-α-Phenylbernsteinsäure*** $C_6H_5.C(OH).CO_2H$ / $CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Phenylmaleïnsäureanhydrid, wenn man 10 g Phenylbernsteinsäure mit 11 g PBr_3 und 16 g (allmählich zugesetztem) Brom erhitzt und das Produkt langsam in 50 g heifses Wasser tropft (ALEXANDER, *A.* 258, 76). Man trennt beide Körper durch $CHCl_3$, welches, in der Kälte, nur das Anhydrid löst. — Mikroskopische Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 187—188°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,57 Thle. Leicht löslich in Aether. Beim Erhitzen entstehen Phenylfumarsäure (?) und etwas Atropasäure (?).

2. ***Phen-1²-Propylolsäuremethylsäure(1¹), Phenyläpfelsäure, β-Oxy-α-Phenylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH.CO_2H$ / $OH.CH.CO_2H$. *B.* Der Monoäthylester entsteht beim Eintragen von Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) in ein Gemisch von Formylphenylessigester $CHO.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und KCN (ALEXANDER, *A.* 258, 80). Man kocht schliefslich mit überschüssiger konc. HCl, wodurch zugleich freie Phenyläpfelsäure gebildet wird. — Pulver. Erweicht bei 150° und ist bei 160° geschmolzen. Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 37,35 Thle. Zerfällt, beim Erhitzen, in Wasser und Phenylmaleïnsäureanhydrid.

1¹-Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_5 =$ $C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5$ / $OH.CH.CO_2H$. Flüssig (AL.). Wird von kalter Kalilauge unzersetzt verseift. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Phenylessigsäure (?).

3. ***Phenpropylol(1¹)-Säure-Methylsäure(1²), Oxybenzylmalonsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H)_2$. Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5.CH(O.CH_3).CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei 2—3stündigem Kochen von 1 Thl. des Dimethylesters (s. u.) mit 1,7 Thln. krystallisirtem Barythydrat und 15 Thln. Wasser (LIEBERMANN, *B.* 27, 290). — Krystallpulver (aus Aether). Schmilzt bei 115°, unter Zerfall in Benzylidenmalonsäure und $CH_3.OH$. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, sehr schwer in Benzol und CS_2. — $Ba.C_{11}H_{10}O_5 + 2H_2O$.

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5.CH(OCH_3).CH(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Benzalmalonsäureester mit Natriummethylat (LIEBERMANN, *B.* 26, 1877). — $Na.C_{13}H_{15}O_5$.

Aethyläthersäure $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5.CH(O.C_2H_5).CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit Barytwasser (LIEBERMANN, *B.* 27, 291). — Zerfällt bei 120° in Benzylidenmalonsäure und $C_2H_5.OH$. — $Ba.C_{12}H_{12}O_5 + 3H_2O$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus, beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Benzalmalonsäureester mit Natriumalkoholatlösung (LIEBERMANN, *B.* 26, 1877). — Oel. — $Na.C_{16}H_{21}O_5$. Pulver.

4. ***Phen-1²-Propylolsäuremethylsäure(1²), Benzyltartronsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben wenig Zimmtsäure, beim Behandeln von Benzylchlormalonsäureester $C_7H_7.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Kalilauge, oder besser mit Baryt (CONRAD, *A.* 209, 245). — Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 454. Schmilzt bei 143° und zerfällt dabei in CO_2 und Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$. — Das Calciumsalz ist unlöslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser.

5. ***Phen-2¹-Propylolsäuremethylsäure(1), o-Benzhydrylessigcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1558 u. 2200). Beim Auflösen des Anhydrids in Baryt oder Alkalien entstehen Salze der Benzhydrylessigcarbonsäure. — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern sofort in ihr Anhydrid überzugehen. Erhitzt man ihre Salze auf 220—240°, oder dampft man direkt das Anhydrid mit Alkalilauge ein, so entstehen Salze der o-Zimmtcarbonsäure. $Ba.C_{10}H_8O_5 = Ba.C_{10}H_6O_4 + H_2O$. Umgekehrt wandelt sich die o-Zimmtcarbonsäure, beim Schmelzen, in das isomere Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ der Benzhydrylessigcarbonsäure um. Dieses Anhydrid entsteht auch beim Kochen von o-Zimmtcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (EHRLICH, BENEDIKT, *M.* 9, 529). — $Ba.C_{18}H_8O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Ag_2.C_{10}H_8O_5$. Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_8O_4 + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-CH_2.CO_2H\\ CO>O\end{matrix}\right. + H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 150—151° (G., M.). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Verliert das Krystallwasser im Vakuum oder bei 100°. Einbasische Säure. Verbindet sich nicht mit Brom oder Wasserstoff. — $Ag.C_{10}H_7O_4$. Seideglänzende Nadeln.

2²,2²-Dichlor-o-Benzhydrylessigcarbonsäure, α-Dichlor-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_8Cl_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CCl_2.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{10}H_6Cl_2O_4 + H_2O$. *B.* Man versetzt (1 Thl.) mit Wasser fein geriebenes 3-Chlor-1,2-Naphtochinon mit 30 Thln. Chlorkalklösung (4—4,5% HClO enthaltend) (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 738). Man kühlt mit Wasser und lässt das Gemisch stehen, bis alles Chlornaphtochinon verschwunden ist. Man filtrirt und fällt das Filtrat durch einen grofsen Ueberschuss von konc. HCl. Zur Reinigung stellt man das Natriumsalz dar. — Tafeln (aus Wasser). Krystallisirt, aus Benzol + Ligroïn, in wasserfreien Nadeln. Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in heifsem Wasser, Alkohol u. s. w. Barytwasser erzeugt, in der Kälte, das Anhydrid $C_{10}H_6O_5$ der α-Keto-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäure. Mit HJ + Phosphor oder mit Natriumamalgam entsteht o-Dihydrozimmtcarbonsäure.

Methyester des Anhydrids $C_{11}H_8Cl_2O_4 = C_{10}H_5Cl_2O_4.CH_3$. Grofse Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 77° (ZINCKE, SCHMIDT).

2²,2²-α-Chlorbrom-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_8ClBrO_5 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CClBr.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{10}H_6ClBrO_4$. *B.* Beim Versetzen von 1 Thl. mit Wasser fein zerriebenem 3-Brom-1,2-Naphtochinon mit 24 Thln. Chlorkalklösung (von 4—4,5% HClO) (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 740). Man filtrirt nach einiger Zeit und fällt das Filtrat durch konc. HCl. — Nadeln (aus HNO_3 vom spec. Gew. = 1,2). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. Barytwasser erzeugt das Anhydrid $C_{10}H_6O_5$ der α-Keto-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäure.

6. ***Phenpropylol(2²)-Säure-Methylsäure(1)*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H$. **Anhydrid, Dihydroisocumarincarbonsäure** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH.CO_2H\\ CO\ .\ O\end{matrix}\right.$. *B.* Entsteht, neben Tetrahydronaphtylenmetaglykol, beim Behandeln von Dihydro-β-Naphtol $C_{10}H_9.OH$ mit Chamäleonlösung (BAMBERGER, LODTER, *A.* 288, 109). Beim Behandeln von Isocumarincarbonsäure mit Natriumamalgam (B., *A.* 288, 134). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 153,5°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Wird von HJ (+ Phosphor) zu o-Carbonhydrozimmtsäure $C_{10}H_{10}O_4$ reducirt. — $Ag.C_{10}H_7O_4$. Niederschlag; glänzende Nadeln.

7. ***Phenäthylsäureäthylolsäure(2)*** $C_6H_4\langle{CH(OH).CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$. Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ $+ 1^1/_2H_2O = C_6H_4\langle{CH(CO_2H) \atop CH_2.CO}\rangle O + 1^1/_2H_2O$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus o-Phenylendiessigsäure $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$ und rothem Phosphor mit (2 Mol.) Brom, zersetzt das gebildete Bromid durch Wasser und schüttelt die wässerige Lösung mit Aether (SCHAD, *B.* 26, 223). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 58°. Das wasserfreie Anhydrid schmilzt bei 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — $Ba(C_{10}H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Grofse Tafeln.

8. ***2,5-Phendiolpropylonmethylsäure(1¹)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH(CO_2H).CO.CH_3$.

3,4,6-Trichlorhydrochinonacetessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}Cl_3O_5 = (OH)_2.C_6Cl_3.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei abwechselndem Versetzen einer alkoholischen Lösung von Trichlorchinonacetessigsäureester mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 (IKUTA, *J. pr.* [2] 45, 66). — Rhomboëder (aus Benzol). Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Geht, durch Kochen mit Eisessig und etwas Vitriolöl, in Trichloroxybenzofuranmethylcarbonsäureester $C_{10}H_4Cl_3O_4.C_2H_5$ über.

9. ***2,4-Phendiol-1¹-Methopropenylolsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):C(OH).CO_2H$.

Bromoxy-β-Methylcumarilsäure $C_{10}H_7BrO_4 = OH.C_6H_2Br\langle{O \atop C(CH_3)}\rangle C.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Methylbromumbelliferondibromid $OH.C_6H_2Br\langle{O \quad\quad\quad CO \atop C(CH_3)Br.\dot{C}HBr}$ mit alkoholischem Kali (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2134). Man verjagt den Alkohol, zerlegt den Rückstand durch HCl, löst die gefällte Säure in wenig Natronlauge und fällt aus dieser Lösung, durch langes Einleiten von CO_2, das Natronsalz. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 221° unter Gasentwickelung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich beim Erwärmen purpurviolett. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt.

10. ***2,3,4-Phentriol-1¹-Methopropenylsäure, Dioxy-β-Methylcumarsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure **Dioxy-β-Methylcumarin, β-Methyldaphnetin** $C_{10}H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_2\langle{O \quad\quad CO \atop C(CH_3):\dot{C}H}$ entsteht durch Zusatz von Vitriolöl zu einem Gemisch aus Pyrogallol und Acetessigester (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 68; PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2127). — Das Anhydrid krystallisirt in Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 235°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Die Lösung in wässerigem Alkohol wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Verhält sich gegen $NaHSO_3$ wie Daphnetin (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2188).

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}O_6 = C_{10}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 69). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, unlöslich in Alkalien.

11. ***2,4,6-Phentriol-1¹-Methopropenylsäure, Dioxy-β-Methylcumarsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht durch Zusatz von Vitriolöl zu einem Gemisch aus Phloroglucin und Acetessigester (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2189).

Anhydrid, Dioxymethylcumarin $C_{10}H_8O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 282—284°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Alkalien, schwer in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Aether. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefällt.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}O_6 = C_{10}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—140° (PECHMANN, COHEN). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

12. ***1,3-Dimethylphenol(5)-Dimethylsäure(2,6), 5-Oxy-1,3-Dimethylisophtalsäure*** $OH.C_6H(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen auf 120° von 3,5-Dimethyl-4,6-Dicarboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexendibromid $CH_3.CH\langle{CH(CO_2C_2H_5).CO.CHBr \atop CH(CO_2C_2H_5).CBr.CH_3}$ (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 108). — Nädelchen. Schmilzt bei 228°, dabei

in CO_2 und 1,3,5-Xylenol zerfallend. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Benzol und $CHCl_3$. $FeCl_3$ bewirkt eine weinrothe Färbung.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_{10}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 148°. Siedet bei 258° und 30 mm unter starker Zersetzung (K., K.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Alkohol und Eisessig. Färbt sich mit $FeCl_3$ weinroth.

13. ***Larixinsäure.*** *V.* In der Rinde von dünnen Zweigen der höchstens 20 bis 30 Jahre alten Bäume von Pinus Larix *L.* (Lärchenbaum) (STENHOUSE, *A.* 123, 191). — *D.* Die zerkleinerte Rinde wird anhaltend und wiederholt mit Wasser, bei 80° ausgezogen, die wässerigen Auszüge bei 80° zum Syrup verdunstet und dann mit Wasser destillirt. Das Destillat koncentrirt man bei höchstens 80° und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Sublimation. — Sublimirt in glänzenden, monoklinen Krystallen. Schmelzpunkt: 153°. Sublimirt schon bei 93°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. 1 Thl. Säure löst sich in 87,88 Thln. Wasser von 15°, sehr leicht in siedendem Wasser; löslich in Alkohol und weniger leicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung. Schwache Säure. Das Ammoniaksalz verliert, beim Verdunsten über Schwefelsäure, alles Ammoniak. Giefst man Barytwasser in eine überschüssige, koncentrirte, wässerige Lösung der Säure, so entsteht ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag, der durch CO_2 völlig zerlegt wird.

14. ***Plumeriasäure.*** *V.* An Kalk gebunden im Milchsafte der Plumeria acutifolia *Poir.* (OUDEMANS, *A.* 181, 154). — *D.* Der eingetrocknete Milchsaft wird zunächst mit Ligroïn behandelt und das Unlösliche mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Man verdunstet den sauren Auszug, zerlegt die ausgeschiedenen Krystalle mit Potasche, säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die Säure wird dann noch aus Wasser umkrystallisirt. — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 139° und zersetzt sich gleich darauf. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Chloroform. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Ameisensäure und eine zweibasisch-dreiatomige Säure $C_9H_8O_4$ (oder $C_{11}H_{10}O_5$), die unzersetzt in feinen Nadeln sublimirt, sich schwer in Wasser löst und erst oberhalb 240° schmilzt. Von Natriumamalgam wird Plumeriasäure in Hydroplumeriasäure $C_{10}H_{12}O_5$ übergeführt. Bei der trocknen Destillation treten Essigsäure und, wie es scheint, Zimmtaldehyd auf. Beim Schmelzen mit Kali wird Salicylsäure gebildet. — $K_4.C_{10}H_6O_5 + 3H_2O$. *D.* Durch Abdampfen der Säure mit überschüssigem Kaliumcarbonat. — Grofse, monokline, sehr zerfliefsliche Krystalle. — $Ca(C_{10}H_9O_5)_2 + 4H_2O$. *D.* Durch Vermischen der Säure mit dem sekundären Salz. — Kleine Krystalle. Löslich in 200 Thln. Wasser von 20°. — $Ca.C_{10}H_8O_5 + 5H_2O$. Findet sich im Milchsafte der Plumeria. Rhombische Krystalle. Löslich in 400 Thln. von 20°. — $Ca_3(C_{10}H_7O_5)_2 + 8H_2O$. Kleine Prismen. Wird durch Versetzen des sekundären Salzes mit Kalkwasser erhalten. Krystallisirt auch mit $10H_2O$. — $Ag_2.C_{10}H_8O_5 + H_2O$. Krystallpulver, kaum löslich in Wasser. — $Ag_3.C_8H_7O_5 + H_2O$. Nadeln.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_5$.

1. ***Phenbutylol(1³)-Säure-Methylsäure(1²)*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$.

Benzuramidoäpfelsäurediäthylester $C_{16}H_{20}N_2O_6 = CO\begin{cases} NH.C(OH).CO_2.C_2H_5 \\ NH.CH(C_6H_5).CH.CO_2.C_2H_5 \end{cases}$ (die Gruppen C(OH) und CH durch einen Strich verbunden). *B.* Entsteht, neben dem Ester $C_{16}H_{18}N_2O_5$ (s. u.), bei einstündigem Kochen von 16 g Oxalessigsäureester mit 10,6 g Benzaldehyd, 6 g Harnstoff und 10 g absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 396). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 183°, dabei Benzaldehyd verlierend. Schwer löslich in Aether. Löst sich äufserst leicht in verd. Kalilauge; nach einiger Zeit wird aus dieser Lösung, durch CO_2, der Körper $C_{25}H_{34}N_4O_{11} = C_{13}H_{14}N_4O_3(CO_2.C_2H_5)_4$ gefällt, der in Alkohol sehr leicht löslich ist, daraus in Prismen krystallisirt und bei 157—158° schmilzt.

Benzuramidofumarsäure $CO\left\langle\begin{matrix} NH.C(CO_2H) \\ NH.CH(C_6H_5) \end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$.

Monoäthylester $C_{14}H_{14}N_2O_5 = CH_2N_2O\left\langle\begin{matrix} C(CO_2H) \\ CH(C_6H_5) \end{matrix}\right\rangle C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe den Diäthylester (BIGINELLI). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 232° unter Zersetzung. Scheidet sich, aus koncentrirten, heifsen Lösungen, auch in schwerer löslichen Nadeln ab, die weniger löslich sind und sich erst bei 239—240° zersetzen. Sie gehen, durch rasches Erhitzen mit wenig Alkohol, in die Prismen über.

Diäthylester $C_{16}H_{18}N_2O_5 = C_{12}H_8N_2O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe Benzuramidoäpfelsäureester (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 398). Die Mutterlaugen von den Darstellungen dieses Esters scheiden, weiter verdunstet, einen Syrup ab, den man in möglichst wenig kalter Kalilauge (von 10%) löst und sofort mit CO_2 sättigt. Die filtrirte Lösung scheidet, nach 24 Stunden, den Diäthylester $C_{16}H_{18}N_2O_5$ ab. Das Filtrat davon giebt, mit HCl partiell gefällt, erst noch Diäthylester und später den Monoäthylester $C_{12}H_9N_2O_5.C_2H_5$. — Trimetrische (RIVA, *G.* 23 [1] 400) Prismen. Schmelzp.: 176—177°. Unlöslich in Soda, löslich in verd. Kalilauge. Wird diese Lösung durch CO_2 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, so schmilzt er bei 179—179,5°; der aus dem Filtrat davon durch Wasser gefällte Ester schmilzt aber bei 175—176°.

2. ***Phen-1¹-Butylolsäuremethylsäure(1²), Phenylitamalsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid (JAYNE, *A.* 216, 108). $C_7H_6O + Na_2.C_4H_4O_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2$. — *D.* Siehe Phenylcrotonsäure (S. 1424). — $Ca.C_{11}H_{10}O_5$. Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_{10}O_5 + 2H_2O$. Kleine vierseitige Tafeln. Schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$. Flockiger Niederschlag, der beim Schütteln krystallinisch wird.

O——————CO

Anhydrid (Phenylparakonsäure) $C_{11}H_{10}O_4 + \frac{1}{4}H_2O = C_6H_5.\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H_2 + \frac{1}{4}H_2O$. Lange, sehr glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 99° (JAYNE). Das im Exsiccator getrocknete Anhydrid schmilzt bei 99° und verliert dabei $\frac{1}{4}H_2O$. Die bei 90° getrocknete Säure schmilzt bei 121° und schmilzt, nach dem Erstarren, konstant bei 106°. Erhitzt man die jetzt geschmolzene Substanz auf 115° und berührt sie mit einer Spur der bei 121° schmelzenden Säure, so erstarrt sie und zeigt den Schmelzp.: 121° (FITTIG, *A.* 255, 143). Mol.-Verbrennungswärme (wasserfrei) = 1196,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 420). Ganz unlöslich in CS_2, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Isophenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ und das Anhydrid der Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$. Verhält sich gegen Carbonate, in der Kälte, wie eine einbasische Säure, liefert aber beim Erwärmen mit Basen Salze der Phenylitamalsäure. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl; zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in CO_2, das Anhydrid der Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$ und Polyphenylisocrotonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ (H. ERDMANN, *A.* 228, 177). Der Aethylester liefert mit Natrium Phenylitakonsäure und wenig Polyphenylisocrotonsäure. — $Ca(C_{11}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallisirt, über H_2SO_4, in farnkrautartigen Krystallen. Leicht löslich in Wasser. Wandelt sich bei 140° in das Salz der Isophenylcrotonsäure um. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Monoäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei halbstündigem Kochen des entsprechenden Anhydrids (Phenylparakonsäureester) mit verdünntem Ammoniak (H. ERDMANN, *B.* 17, 417). — Oel. Reagirt sauer. Geht, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, in Phenylparakonsäureester über. — $C_{13}H_{15}O_5.Cu.OH$. Blaugrüner Niederschlag. Geht bei 120° in $C_{13}H_{14}O_4.Cu$ über.

O CO

Anhydrid, Phenylparakonsäureester $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5.\dot{C}H.CH(CO_2.C_2H_5).\dot{C}H_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenylparakonsäure mit Alkohol und HCl (ERDMANN). — Aromatisch riechendes Oel. Siedet unzersetzt weit über 360°. Siedep.: 250—252° bei 100 mm (FITTIG, LEONI, *A.* 256, 65).

O CO

Chlorphenylparakonsäure $C_{11}H_9ClO_4 = C_6H_4Cl.\dot{C}H(CH.CO_2H).\dot{C}H_2$. a. o-Säure $C_{11}H_9ClO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 120° äquivalenter Mengen o-Chlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumacetat (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 370). Man zerlegt das gebildete Kaliumsalz durch HCl, kocht die gefällte Säure mit CS_2 aus und bindet sie an Baryt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146 bis 147°. 100 Thle. siedendes Wasser lösen 1,4 Thle. Säure. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und 1,5-Chlornaphtol. — $Ag.\bar{A}$.

b. m-Säure. *B.* Aus m-Chlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumacetat (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 371). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 160 bis 161°. 100 Thle. siedendes Wasser lösen 1 Thl. Säure. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und 6-Chlor-α-Naphtol.

c. p-Säure $C_{11}H_9ClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus p-Chlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumacetat (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 371). — Krystalle. Schmelzp.: 119—120°. 1 Thl. Säure löst sich bei 16° in 500 Thln. und bei 100° in 100 Thln. Wasser. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und 7-Chlor-α-Naphtol.

Dichlorphenylparakonsäure $C_{11}H_8Cl_2O_5 = C_6H_3Cl_2.CH.CH(CO_2H)$ (mit O.CO.CH_2). a. 3,4-Dichlorderivat. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 130—140° von 3,4-Dichlorbenzaldehyd mit (1 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid und (1 Mol.) frisch geschmolzenem Kaliumacetat, unter Umrühren (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 76). Man kocht die gebildete freie Säure mit CS_2 aus. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136—137°.

b. 2,4-Dichlorderivat. *B.* Aus 2,4-Dichlorbenzaldehyd u. s. w., wie die 3,4-Säure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 75). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 164,5—165,5°. Löslich in 140 Thln. heifsen Wassers.

c. 2,5-Dichlorderivat $C_{11}H_{10}Cl_2O_6 + H_2O$. *B.* Aus 2,5-Dichlorbenzaldehyd u. s. w., wie die 3,4-Säure (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 75). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 197—198°.

Phenylbromparakonsäure $C_{11}H_9BrO_4$. Siehe S. 1866.

Phenylisobromparakonsäure $C_{11}H_9BrO_4$. Siehe S. 1867.

Bromphenylparakonsäure $C_{11}H_9BrO_4 = C_6H_4Br.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (O — CO). *B.* Aus Phenylparakonsäure, suspendirt in Wasser, und (1 Mol.) Brom (FITTIG, LEONI, *A.* 256, 86). — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Benzol), Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 141,5°. Sehr schwer löslich in CS_2, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn und in heifsem Benzol. Wird, beim Kochen mit Wasser, nicht zersetzt.

Nitrophenylparakonsäure $C_{11}H_9NO_6 = C_{11}H_9(NO_2)O_4$ a. m-Nitroderivat. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen m-Nitrobenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumsuccinat auf 125° (SALOMONSON, *R.* 6, 2). $C_7H_5(NO_2)O + Na_2.C_4H_4O_4 + (C_2H_3O)_2O = Na.C_{11}H_8NO_6 + Na.C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$. Man löst das Produkt in Wasser, schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und fällt dann mit HCl. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Soda und fällt die Sodalösung auch durch HCl. Alle gefällte Säure wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wobei zunächst m-Nitrobenzoësäure sich ausscheidet; die Nitrophenylparakonsäure bleibt in der Mutterlauge. — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 171°. Verkohlt bei der Destillation. Leicht löslich in heifsem Wasser; unlöslich in Benzol und CS_2. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Essigsäureanhydrid bei 200° nicht angegriffen. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $Pb(C_{11}H_8NO_6)_2$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Kocht man m-Nitrophenylparakonsäure mit NH_3 und $BaCl_2$, so fällt m-nitrophenylitamalsaures Barium $Ba.C_{11}H_9NO_7$ als Pulver nieder.

Methylester $C_{12}H_{11}NO_6 = C_{11}H_8NO_6.CH_3$ *B.* Aus m-Nitrophenylparakonsäure mit Holzgeist und HCl (SALOMONSON, *R.* 6, 13). — Bleibt bei —12° flüchtig. Riecht pfefferminzartig.

b. p-Nitroderivat. *B.* Durch 4stündiges Erhitzen von p-Nitrobenzaldehyd mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid auf 130° (SALOMONSON, *R.* 6, 6). Beim Eintragen von Phenylparakonsäure in eiskalte, rauchende Salpetersäure (H. ERDMANN, *B.* 18, 2742). Man fällt mit Wasser und erwärmt den gewaschenen Niederschlag mit Baryt. Hierbei fällt p-nitroitamalsaures Baryum aus, das man durch HCl zerlegt. — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 155° (E.); 163° (S.). Unlöslich in CS_2, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. — $Cu(C_{11}H_8NO_6)_2$. (S.). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem (S.).

Methylester $C_{12}H_{11}NO_6 = C_{11}H_8NO_6.CH_3$. Gleicht dem m-Nitroderivat (SALOMONSON).

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_6 = C_{11}H_8NO_6.C_2H_5$. Flüssig (SALOMONSON).

p-Nitrophenylitamalsäure $C_{11}H_{11}NO_7 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Nitrophenylparakonsäure mit NH_3 und $BaCl_2$ fällt p-nitrophenylitamalsaures Baryum nieder. Man zerlegt dieses Salz, in der Kälte, durch HCl und schüttelt mit Aether aus (SALOMONSON, *R.* 6, 10). — Amorph. Geht schon bei 100° in p-Nitrophenylparakonsäure über. — $Ba.C_{11}H_9NO_7$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

Aminophenylparakonsäure $C_{11}H_{11}NO_4 = C_{11}H_9(NH_2)O_4$. a. m-Derivat. *B.* Beim Behandeln von m-Nitrophenylparakonsäure mit Sn und HCl (SALOMONSON, *R.* 6, 18). — $C_{11}H_{11}NO_4.HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Zersetzt sich bei 200—205°. — $(C_{11}H_{11}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelb. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

b. p-Derivat. *B.* Beim Behandeln von p-Nitrophenylparakonsäure mit Sn und HCl (SALOMONSON). — $C_{11}H_{11}NO_4.HCl$. Gleicht dem Salze des m-Derivates.

3. ***Phenol(2)-Butylol(1¹)-Säure, γ-Phenylbutter-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ dieser Säure entsteht beim Behandeln des Anhydrides $C_{11}H_8O_4$ der Benzoylpropion-o-Carbonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ mit Alkali und Natriumamalgam, in der Kälte (ROSER, *B.* 17, 2773). Durch Kochen mit Baryt geht das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ in die Säure $C_{11}H_{12}O_5$ über. Das Baryumsalz verliert, beim Abdampfen mit Wasser, Baryt. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$. Niederschlag.

Anhydrid, Phtalid-β-Propionsäure $C_{11}H_{10}O_4$. Dünne, perlmutterglänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 121° (ROSER, *B.* 17, 2773). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. — Einbasische Säure. Das Ca- und Ba-Salz sind amorph und sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

4. ***Benzhydrylpropioncarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Die freie Säure existirt nicht, da sie sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt. Dieses entsteht beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Phtalpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1681). — $Ba.C_{11}H_{10}O_5$. *D.* Durch Kochen des Anhydrids mit Barytwasser, Entfernen des freien Baryts durch CO_2 und Fällen der Lösung mit Alkohol.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-C_2H_4.CO_2H\\ CO>O\end{matrix}\right.$. Glasglänzende Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 140° (G., M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, mäfsig leicht in heifsem, leicht in Alkohol u. s. w. Zerlegt kohlensaure Salze. — $Ba(C_{11}H_9O_4)_2$. Durch Sättigen des Anhydrids mit $BaCO_3$. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. Körnig-krystallinische Fällung.

Der Formel nach müsste diese Säure identisch sein mit der vorhergehenden.

5. ***Phenol(2)-Propylsäureäthylsäure(1¹)*** $OH.C_6H_4.CH.(CH_2.CO_2H)_2$. **o-Oxybenzaldicyanessigsäure** $C_{13}H_{10}N_2O_5 = OH.C_6H_4.CH[CH(CN).CO_2H]_2$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen von wenig Natriumäthylat in eine alkoholische Lösung von (2 Mol.) Salicylaldehyd und (1 Mol.) Cyanessigester (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 20). — Beim Versetzen des Kalisalzes mit verd. H_2SO_4 entsteht Cyancumarin. — Ag.Ā. Gelb.

Aethylester $C_{17}H_{18}N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O = C_{13}H_8N_2O_5.(C_2H_5)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Hartkörnige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 140° (BECHERT). Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge entsteht o-Cumarincarbonsäure $C_{10}H_6O_4$.

Imid $C_{13}H_9N_3O_3 = OH.C_6H_4.CH\left\langle\begin{matrix}CH(CN).CO\\ CH(CN).CO\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Durch Kochen des Esters mit alkoholischem NH_3 (BECHERT). — Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt nicht bei 280°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, äufserst leicht in Eisessig.

Bromderivat $C_{11}H_8Br_3NO_3$. *B.* Aus o-Oxybenzaldicyanessigester, gelöst in $CHCl_3$ und überschüssigem Brom (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 27). — Orangerothes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 125—128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

6. ***Methylphenpropylol(3²)-Säure-Methylsäure(3²), m-Xylyltartronsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von m-Xylylchlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Kali (POPPE, *B.* 23, 112). — Zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Xylylglykolsäure und CO_2. — $Ca.C_{11}H_{10}O_5$.

7. ***3,4-Phendiolpentanon(1²)-Säure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Piperoketonsäure** $C_{12}H_{12}O_5 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1 Thl. Dibrompiperhydronsäure und 1 Thl. Na_2CO_3 in 10 Thln. Wasser (WEINSTEIN, *A.* 227, 33). $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6Br_2.CO_2H + H_2O = C_{12}H_{12}O_5 + 2HBr$. Man lässt erkalten, filtrirt, säuert das Filtrat mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Seideglänzende, verfilzte Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 84°. Ziemlich löslich in Wasser, wenig in Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Oxypiperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_5$ umgewandelt. — Der Aethylester ist flüssig; er liefert mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallinisch. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

8. ***5-Methoäthylphenol(4)-Dimethylsäure(1,3)(?), Isopropylphenoldicarbonsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_2(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben o-Isopropylphenolcarbonsäure $C_{10}H_{12}O_3$, beim Behandeln von o-Isopropylphenol $C_3H_7.C_6H_4.OH$ mit Natrium und CO_2 bei 150° (FILETI, *G.* 16, 128). Unterscheidet sich von der Säure $C_{10}H_{12}O_3$ durch die Unlöslichkeit in $CHCl_3$. — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Schwärzung gegen

295°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt.

9. ***Cotarninsäure.*** *B.* Bei gelindem Erwärmen von Cotarnin mit sehr verdünnter Salpetersäure (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 1, 335). $C_{12}H_{13}NO_3 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + CH_3.NH_2$. Entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Narkotin (?) (ANDERSON, *A.* 86, 192). Entsteht nicht bei der Oxydation von Cotarnin (WRIGHT, *Soc.* 32, 525), sondern wahrscheinlich nur durch Oxydation einer Beimengung des Cotarnins (GERICHTEN, *B.* 13, 1638). — Leicht löslich in Wasser; wenig löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird durch Bleizucker völlig ausgefällt. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser.

10. ***Sinapinsäure.*** *B.* Sinapin zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Sinapinsäure und Cholin (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 19). $C_{16}H_{23}NO_5 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + C_5H_{15}NO_2$. — *D.* Man kocht 1 Thl. Rhodansinapin mit 30 Thln. Wasser und 2 Thln. $Ba(OH)_2$ einige Minuten lang, zerlegt den erhaltenen Niederschlag durch verdünnte Salzsäure, löst die freie Säure in wenig heifsem Alkohol und setzt Wasser bis zur Trübung hinzu (REMSEN, COALE, *Am.* 6, 53). — Hellgelbe Nadeln oder kleine Prismen. Schmelzp.: 186,5 bis 192° (kor.). In kaltem Wasser sehr schwer löslich, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Pyrogallol (?). Die Salze sind meist schwer löslich und sehr unbeständig. Das Kalisalz zersetzt sich rasch an der Luft; es giebt mit Eisenchlorid einen rothen Niederschlag. — $Ba.C_{11}H_{10}O_5$ (bei 110°). Ziemlich beständiger Niederschlag.

Acetylderivat $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{10}O_2.CO_2H$. *B.* Aus Sinapinsäure und Essigsäureanhydrid (aber nicht Acetylchlorid) (REMSEN, COALE, *Am.* 6, 57). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 281°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

5. Säuren $C_{12}H_{14}O_5$.

1. ***Phenbutylol(1¹)-1², 1³-Dimethylsäure, α-Methylphenylitamalsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben dem Anhydride der isomeren β-Säure, bei 20stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen von Bittermandelöl, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 100° (PENFIELD, *A.* 216, 119; LIEBMANN, *A.* 255, 257). $C_7H_6O + Na_2.C_5H_6O_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{12}H_{12}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2$. Man übergiefst das Produkt mit warmem Wasser, übersättigt, nach dem Erkalten, mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die alkalische Lösung engt man ein und säuert mit HCl stark an. Die gefällten Säuren zieht man mit Chloroform aus, verdunstet die Chloroformlösung und löst den, mit CS_2 gewaschenen, Rückstand in warmem Alkohol (von 80 %). Beim Erkalten krystallisirt zunächst die α-Säure aus. — Nicht im freien Zustande bekannt; zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und das Anhydrid. — $Ca.C_{12}H_{12}O_5 + 3H_2O$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz; schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Anhydrid, α-Methylphenylparakonsäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH.CH(CO_2H).CH.CH_3$ (mit Brücke ——O——CO). Glänzende Blätter (aus Wasser). Monokline (GOLLER, *A.* 255, 259) Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 177° (PENFIELD). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, in Alkohol und Aether. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2, Bittermandelöl, Butenylbenzol $C_{10}H_{12}$, α-Methylphenylisocrotonsäure und Methylnaphtol. Einbasische Säure, liefert aber, beim Erwärmen mit Basen Salze, der Methylphenylitamalsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Gleicht dem Baryumsalze (LIEBMANN, *A.* 255, 260). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.C_{12}H_{11}O_4$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. ***Phenbutylol(1³)-Dimethylsäure(1¹, 1²)*** $C_6H_5.CH.CO_2H$ / $CO_2H.CH.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkohol. Lösung von Phenylacetbernsteinsäureester C_6H_5 $CH.CO_2.C_2H_5$ / $C_2H_5O.CO.CH.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (WELTNER, *B.* 18, 791). — Die freie Säure erscheint nicht existenzfähig zu sein, weil Säuren, aus den Salzen, sofort das Anhydrid $C_{12}H_{12}O_4$ ausfällen. Die Salze sind nur, bei Gegenwart überschüssiger Basen, beständig. Kocht man das Ca- oder Ba-Salz mit Wasser, so entsteht das Ca- oder Ba-Salz des Anhydrides und freie Base. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_5$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid, Phenylvalerolaktocarbonsäure $C_{12}H_{12}O_4$ = $C_6H_5.CH.CO.O$ / $CO_2H.CH.CH.CH_3$.

Quadratische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 167,5° (WELTNER). Einbasische Säure; liefert, beim Kochen mit Alkalien oder Erden, Salze der Säure $C_{12}H_{14}O_5$. — $Ca(C_{12}H_{11}O_4)_2$. Krusten.

3. ***Butylphenol(2)-Dimethylsäure(1², 1³), o-Oxyphenyldimethylbernsteinsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. Beim Behandeln von o-Cumarinpropionsäure $C_6H_4 \langle {O - CO \atop CH:\dot{C}.CH(CH_3).CO_2H}$ mit Natriumamalgam, unter zeitweisem Neutralisiren des Alkalis durch verd. H_2SO_4 (BROWN, *A.* 255, 289). — Schmilzt bei 145—150°, dabei in das Anhydrid übergehend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in CS_2 und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. — $Ca.C_{12}H_{12}O_5$. Amorph. — Ba.Ā. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag_2.Ā. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{12}H_{12}O_4$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 120° (BROWN). — Amorph. Geht, durch Kochen mit Wasser, in die Säure über.

4. ***Phen-1¹-Methobutylol(1¹)-Säure-Methylsäure(1²), γ-Methylphenylitamalsäure*** $(CH_3,C_6H_5)C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Anhydrid, γ-Methylphenylparakonsäure** $C_{12}H_{12}O_4 = (C_6H_5,CH_3).\overset{O\;CO}{C.CH(CO_2H).\dot{C}H_2}$. *B.* Bei ein- bis 2tägigem Stehen von (3 g) γ-Methylphenylitakonsäure mit (70 g) höchst konc. HBr (STOBBE, *A.* 282, 294). Bei der Reduktion von γ-Methylphenyl-β-Bromparakonsäure (s. u.) oder Methylphenylakonsäure mit Natriumamalgam (ST.). — Nadeln. Schmelzp.: 123—124°. — $Ca(C_{12}H_{11}O_4)_2$. Flocken. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ag.C_{12}H_{11}O_4$. Amorph. Leicht löslich in Wasser.

γ-Methylphenyl-β-Bromparakonsäure $C_{12}H_{11}BrO_4 = {C_6H_5 \atop CH_3} > C < {CBr(CO_2H) \atop O.CO} > CH_2$. *B.* Man trägt ein Gemenge von (2,2 g) Brom und (2 g) Wasser in (3 g) gepulverte γ-Methylphenylitakonsäure, übergossen mit (5 g) Wasser ein und lässt 12 Stunden stehen (STOBBE, *A.* 282, 296). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 152—153° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in CS_2. Beim Kochen mit Wasser entsteht γ-Methylphenylakonsäure $C_{12}H_{10}O_4$.

5. ***Phen-1²-Methobutylol(1¹)-Säure-Methylsäure(1²), β-Methylphenylitamalsäure*** $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3,CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Baryumsalz entsteht bei einstündigem Kochen von β-Methylphenylparakonsäure (s. u.) mit Barytlösung (LIEBMANN, *A.* 255, 267). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. — Ca. $C_{12}H_{12}O_5 + H_2O$. Spieſse. — Ba.Ā. Blättchen. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid, β-Methylphenylparakonsäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5.\overset{——O——CO}{CH.C(CH_3,CO_2H).\dot{C}H_2}$. *B.* Siehe α-Methylphenylparakonsäure (LIEBMANN, *A.* 255, 265). — Nadeln und Blätter (aus Wasser); monokline (GOLLER, *A.* 255, 265) Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 124,5°. In Wasser etwas schwerer, in verd. Alkohol leichter löslich als die isomere α-Säure. Zerfällt, bei der Destillation, theilweise in β-Methylphenylisocrotonsäure, β-Methyl-α-Naphtol, etwas γ-Phenyloxyisovaleriansäureanhydrid und wenig Benzaldehyd. Verbindet sich mit konc. HBr (Unterschied von α-Methylphenylparakonsäure). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen; leicht löslich in heiſsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Krystalle. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag; kleine Krystalle (aus heiſsem Wasser).

6. Hydroxydibenzoësäure $C_{14}H_{18}O_5$. *B.* Hydroxybenzylursäure (S. 1189) zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Benzylalkohol, Glycin und Hydroxydibenzoësäure (OTTO, *A.* 134, 330). $2C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = 2C_7H_8O + 2C_2H_5NO_2 + C_{14}H_{18}O_5$. — Die freie Säure oxydirt sich äuſserst leicht an der Luft.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_5 = C_{14}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (OTTO). — Flüssig. Siedep.: 205—207°. Schwerer als Wasser. Von äuſserst widerlichem Geruche. Unlöslich in Wasser.

7. Phen-1⁶-Methoheptylol(1¹)-Dimethylsäure(1³, 1³), β-Oxy-α-Isoamyl-β-Phenyläthylmalonsäure $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion einer, durch zeitweiligen Zusatz von H_2SO_4, stets sauer gehaltenen Lösung von Phenacylisoamylmalonsäure $C_6H_5.CO.CH_2.C(C_5H_{11})(CO_2H)_2$ in Alkohol mit Natriumamalgam (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1503). — Gummiartig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt bei der Destillation in α-Isoamyl-γ-Phenylbuttersäureanhydrid, CO_2 und H_2O.

D. Säuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. Säure $C_8H_4O_5$.

Methyläthersäure, Opinsäure $C_9H_6O_5 + 2H_2O = CH_3O.C_8H_3O_4 + 2H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von HJ auf Hemipinsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 151; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 809). $C_{10}H_{10}O_6 + HJ = C_9H_6O_5 + CH_3J + H_2O$. — *D.* Man erwärmt gelinde Hemipinsäure mit etwas ganz koncentrirter Jodwasserstoffsäure, bis sich Gasblasen entwickeln, dann schwenkt man um, bis die Gasentwickelung aufhört, erwärmt hierauf wieder u. s. f. Die meiste Jodwasserstoffsäure wird durch HgO entfernt und die Lösung eingedampft. — Lange Prismen. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, nur spurenweise in Aether Wird bei 105° zähe und schmilzt vollständig bei 148°. Wird durch Eisenchlorid bläulich-violett gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Ist wahrscheinlich das Anhydrid der zweibasisch-vieratomigen Norhemipinmethyläthersäure $C_9H_8O_6 = C_6H_2(OCH_3)(OH)(CO_2H)_2$.

2. Säuren $C_9H_6O_5$.

1. ***Dioxycumarilsäure*** $(OH)_2.C_6H_2\langle{O \atop CH}\rangle C.CO_2H$. **Diäthyläthersäure** $C_{13}H_{14}O_5 = (C_2H_5O)_2.C_8H_3O.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Bromäskuletindiäthyläther $(C_2H_5O)_2.C_6H_2\langle{O \atop C_2HBr}\rangle CO$ mit alkoholischem Kali (W. WILL, *B.* 16, 2119). — Sehr feine Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195°.

2. ***Phenäthylonsäure(2)-Methylsäure(1), α-Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln des Oxychinons $C_{16}H_9(OH)O_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 53). Bei der Oxydation von o-Hydrindoncarbonsäure $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH.CO_2H$ mit alkalischer Chamäleonlösung (SCHERKS, *B.* 18, 379). Beim allmählichen Eintragen von 5 Thln. $KMnO_4$ in die Lösung von 1 Thl. α-Naphtol in 100 Thln. H_2O und 0,28 Thln. NaOH bei höchstens 35—40° (HENRIQUES, *B.* 21, 1608). Entsteht auch bei der Oxydation von β-Naphtol durch $KMnO_4$ (H.). — *D.* Man löst 10 g des Oxychinons in Natron und $^1/_2$ l Wasser auf, setzt 17 g $KMnO_4$ allmählich hinzu und erwärmt auf 100°. Man versetzt die Lösung mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird an Baryt gebunden; erst krystallisirt das Salz der Säure $C_9H_6O_5$. — Oel, das sehr langsam krystallinisch erstarrt und dann bei 138—140° (SCHERKS; ZINCKE, *A.* 240, 142) schmilzt. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in $CHCl_3$; scheidet sich aus den Lösungen ölig ab. Wird von Natriumamalgam zu Carbonmandelsäure $C_9H_8O_5$ reducirt. Liefert beim Erhitzen nur Phtalsäureanhydrid. Wird durch MnO_4, und H_2SO_4 glatt zu Phtalsäure oxydirt. — $K_2.C_9H_4O_5$. Feine Nadeln oder Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_4O_5 + 2H_2O$. Grofse, sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Bleibt bei 230° unverändert. — $Cu.C_9H_4O_5 + Cu(OH)_2 + 6H_2O$. Dicke, blaue, leicht lösliche Krystalle. — $Ag_2.C_9H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

Isatincarbonsäure $C_9H_5NO_4$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Oxydiren von α-Nitronaphtalin mit $KMnO_4$ und Behandeln des Oxydationsproduktes mit Eisenvitriol und Alkali (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* 28, 1642). — Ziegelrothe Krystalle (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich gegen 260°. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Benzol, Ligroïn und kaltem Nitrobenzol. — $Ba(C_9H_4NO_4)_2$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

3. ***Methylal(1)-Phendimethylsäure(2,6), 1-Benzaldehyd-2,6-Dicarbonsäure*** $COH.C_6H_3(CO_2H)_2$. Entsteht, neben ihrem Anhydride, beim Erhitzen von Phenylglyoxyldicarbonsäure $C_{10}H_6O_7$ auf 250° (GRAEBE, BOSSEL, *B.* 26, 1798). — Schmelzp.: 175 bis 178°. Leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_9H_4O_4$. Schmilzt nicht bei 340° (GR., B.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

4. ***Daphnetilsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.C{:}C.CO_2H$ s. Säure $C_9H_8O_6$.

3. Säuren $C_{10}H_8O_5$.

1. ***Phen-1[1]-Propylonsäuremethylsäure(1[2]), Benzoylmalonsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H)_2$. *B.* Aus C_7H_5OCl und Natriummalonsäureester (BISCHOFF, *B.* 16, 1044). — Giebt, beim Verseifen, Benzoësäure.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_{10}H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 50 g Kupferbenzoylessigsäureäthylester und 66 g Chlorameisensäureester (BERNHARD, *A.* 282, 165). — Flüssig. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 192—198° bei 13 mm. Zerfällt, bei der Destillation mit Wasser, in Benzoylessigsäureester, CO_2 und Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. — $Cu.(C_{14}H_{15}O_5)_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in absol. Alkohol.

o-Nitrobenzoylmalonsäure $C_{10}H_7NO_7 = C_6H_4(NO_2).CO.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{14}H_{15}NO_7 = C_{10}H_5NO_7(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dinatriummalonsäurediäthylester und 1 Mol. o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2796). Beim Behandeln von Dinitrodibenzoylmalonsäurediäthylester $[C_6H_4(NO_2).CO]_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Natriumäthylat (BISCHOFF, RACH). — *D.*: BISCHOFF, *A.* 251, 360. — Grofse, dünne, sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Elektrische Leitfähigkeit des Diäthylesters und seiner Kalium- und Natriumverbindung: WALDEN, *B.* 24, 2031. Unlöslich in Wasser, löslich in Soda. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Beim Behandeln einer Lösung des Esters in absol. Alkohol mit Zinkblech und Salzsäuregas entstehen Aethoxyhydroxychinolincarbonsäureester $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):C.CO_2.C_2H_5}{N\qquad\dot{C}.OC_2H_5}$, die entsprechende Dioxychinolincarbonsäure und ein Dioxychinolinäthyläther $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):CH}{N\qquad\dot{C}.OC_2H_5}$. Liefert, mit Zinn und Salzsäure, Py 2,4-Dioxychinolin und Py 4 Oxy-Py 2-Aethoxychinolin. Giebt mit Natriumäthylat eine Natriumverbindung $Na.C_{14}H_{14}NO_7$. — $K.C_{14}H_{14}NO_7$. Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol) (*B.*, *A.* 251, 360). — $Fe(C_{14}H_{14}NO_7)_3$. Ziegelrother Niederschlag. Leicht löslich mit rother Farbe in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwerer in CS_2, unlöslich in Ligroïn.

Brom-o-Nitrobenzoylmalonsäurediäthylester $C_{14}H_{14}BrNO_7 = C_6H_4(NO_2).CO.CBr(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des o-Nitrobenzoylmalonsäureesters und Brom (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2793). — Lange, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°.

2. ***Phen-1²-Propylonsäuremethylsäure(1¹), Phenyloxalessigsäure*** $CO_2H.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{14}H_{16}O_5 = C_{10}H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von Oxaläther und dann von Phenylessigsäureäthylester in ein Gemisch von alkoholfreiem Natriumäthylat und absol. Aether (W. WISLICENUS, *B.* 27, 1092). — Oel. Zerfällt bei der Destillation in CO und Phenylmalonsäure. — $Na.C_{14}H_{15}O_5$. Mikroskopische Nädelchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Niederschlag; grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 188 bis 189°.

3. ***Phen-1²-Propenylolsäuremethylsäure(1¹), Phenyloxymaleïnsäure*** $C_6H_5.C(CO_2H):C(OH).CO_2H$. **Aethyläthersäure** $C_{12}H_{12}O_5 = C_2H_5O.C_8H_5(CO_2H)_2$. *B.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Natronsalz entsteht beim Erwärmen von Phenylcyanbrenztraubensäure-β-Aethylester mit Sodalösung (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 81). Beim Ansäuern mit HCl fällt sofort das Anhydrid aus. — $(NH_4)_2.C_{12}H_{10}O_5$. Tafeln. Schmilzt bei 144—146° unter Gasentwickelung. — $Na_2.\bar{A}$ (bei 145°). Krystallpulver. — $Ba.\bar{A} + H_2O$.

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98° (V., H.). Unlöslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit rauch. HJ auf 165° entsteht Phenylbernsteinsäure.

4. ***Phen-2¹-Propylonsäuremethylsäure(1), Benzoylessig-o-Carbonsäure*** $C_{10}H_8O_5 + H_2O = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$ (S. 1872) in überschüssiger kalter Natronlauge gelöst, nimmt Wasser auf. Säuren fällen aus der Lösung Benzoylessig-o-Carbonsäure. Die Phtalylessigsäure ist daher als Anhydrid dieser Säure aufzufassen (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1553). — Glasglänzende, breite Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 90° und zerfällt dabei in CO_2, Wasser und Acetophenoncarbonsäure $C_9H_6O_3$. Auch durch Kochen mit Wasser oder Alkalien erfolgt diese Zerlegung. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{10}H_7NO_4$. Geht, beim Stehen mit Vitriolöl, in Phtalylessigsäure über. — $Ag_2.C_{10}H_6O_5$. Feinkörnigkrystallinischer Niederschlag.

Methylamidsäure $NH(CH_3).CO.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$ s. S. 1872.

β-Isonitrosopropion-o-Benzoësäureanhydrid $C_{10}H_7NO_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C-CH_2.CO_2H}{CO_2.N}$ (mit Doppelbindung C=N).

B. Bei 24stündigem Stehen von benzoylessigcarbonsaurem Natrium mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (GABRIEL, *B.* 16, 1993). $C_{10}H_8O_5 + NH_3O = C_{10}H_7NO_4 + 2H_2O$.

Man fällt die Lösung mit HCl. — Krystallinisch. Schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in NH_3 und Natron. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und die Verbindung $C_9H_7NO_2$ (s. Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$) (S. 1656). Liefert, beim Kochen mit Brom und Eisessig, das Derivat $C_9H_5Br_2NO_2$. — $Ag.C_{10}H_6NO_4$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Wird durch Fällen der Verbindung $C_{13}H_7NO_4$ mit $AgNO_3$ und NH_3 bereitet.

Benzoylcyanessig-o-Carbonsäure $C_{11}H_7NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.CH(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{11}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 4-wöchentlichem Stehen von Cyanphtalylessigsäureäthylester mit Sodalösung (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 487). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. HCl. — Mikroskopische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 121—122°. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, in Phtalsäure und Cyanessigester. — $Ag_2.C_{13}H_9NO_5$. Niederschlag.

Methyläthylester $C_{14}H_{13}NO_5 = (CO_2.CH_3).C_6H_4.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintröpfeln von Cyanphtalylessigsäureäthylester in Natriummethylat (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 491). Man verjagt den Holzgeist im Vakuum und zerlegt den Rückstand durch Essigsäure. — Kleine Krystalle (aus Aether + Benzol). Schmelzp.: 64—65°. Zerfällt, beim Kochen mit viel Wasser, in CO_2, $CH_3.OH$, $C_2H_5.OH$ und Cyanacetophenon-o-Carbonsäure $C_{10}H_7NO_3$. — Das **Natriumsalz** liefert mit $FeCl_3$ einen rothen, in Aether löslichen Niederschlag. — $Ag.C_{14}H_{12}NO_5$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{15}H_{15}NO_5 = C_{11}H_5NO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyanphtalylessigsäureester und $C_2H_5O.Na$ (MÜLLER). — $Ag.C_{15}H_{14}NO_5$. Amorpher Niederschlag.

Aethylpropylester $C_{16}H_{17}NO_5 = (CO_2.C_3H_7).C_6H_4.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Wie der Methyläthylester (MÜLLER). — Schmelzp.: 69—70°. — $Ag.C_{16}H_{16}NO_5$.

Aethylbenzylester $C_{20}H_{17}NO_5 = C_6H_5.CH_2.O.CO.C_6H_4.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. Schmelzpunkt: 74° (MÜLLER).

5. ***Phen-2²-Propenylolsäuremethylsäure(1), α-Oxy-o-Zimmtcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH:C(OH).CO_2H$. *B.* Das Bleisalz entsteht beim Versetzen einer heifsen Lösung von isocumarinsaurem Natrium (s. u.) mit Bleizucker (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 25, 1142). — $Pb.C_{10}H_6O_5$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid, Isocumarincarbonsäure $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO.O \\ CH:\dot{C}.CO_2H \end{matrix} \right.$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° von o-Phenylglycerincarbonsäureanhydrid mit konc. HCl (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 25, 896; ZINCKE, *B.* 25, 1495). — Lange Nadeln. Glänzende Blätter (aus Holzgeist). Schmelzp.: 237° (B., K.); 235° (Z.). Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Beim Lösen in NH_3 entsteht Isocarbostyrilcarbonsäure $C_{10}H_7NO_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge (von 40%), in o-Toluylsäure und Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* 288, 135). Verbindet sich, unter Abspaltung von Wasser, mit primären Basen, nicht aber mit sekundären. Bei der Destillation des Silbersalzes entsteht Isocumarinsäure. — $Ag.C_{10}H_5O_4$. Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_5O_4.CH_3$. Feine, glänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 172—173° (ZINCKE, *B.* 25, 1496).

6. ***2-Phenolpropenylsäuremethylsäure(1³), o-Cumarincarbonsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. **Anhydrid** $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} O-CO \\ CH:\dot{C}.CO_2H \end{matrix} \right.$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges aus Salicylaldehyd, Malonsäure und Eisessig (STUART, *Soc.* 49, 366). Durch Kochen von Cyancumarin oder o-Oxybenzaldicyanessigester $C_{15}H_4N_2O_3$ mit Kalilauge (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 25). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 187°. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Cumarin. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. — $Ba(C_{10}H_5O_4)_2$. Niederschlag. — $Ag.C_{10}H_5O_4$. Niederschlag.

Amid $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} O-CO \\ CH:\dot{C}.CO.NH_2 \end{matrix} \right.$. Flocken. Schmelzp.: 236° (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 27. Unlöslich.

o-Methoxybenzalmalonsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus Salicylaldehydmethyläther, Malonsäure und Eisessig bei 100° (STUART, *Soc.* 53, 142). — Schmilzt unter Aufschäumen bei 178°. Bei einstündigem Kochen der Säure mit Wasser, zerfallen 76—78% der Säure in Salicylaldehydmethyläther und Malonsäure und 8—9% in o-Methoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ und CO_2.

7. ***3,4-Phendiolbutenylon(1³)-Säure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO.CO_2H$. **Piperonylvinylketocarbonsäure** $C_{11}H_8O_5 = CH_2<O_2>C_6H_3.CH:CH.CO.CO_2H$. *B.* Bei zwei- bis dreistündigem Erwärmen auf 100° von (1 Thl.) Piperonal mit (1 Thl.) Brenztraubensäure und (1 Thl.) Eisessig (SCHOLTZ, *B.* 28, 1192). — Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 148—150°. Leicht löslich in heißem Wasser. Wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt.

8. ***Chinonacetessigsäure*** $C_6H_3O_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$. **Trichlorchinonacetessigsäureäthylester** $C_{12}H_9Cl_3O_5 = C_6Cl_3O_2.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man trägt (1 At.) feinen Natriumdraht in die Lösung von 10 g Acetessigsäureäthylester in 100 ccm Benzol ein und giebt dann 18 g Chloranil hinzu (IKUTA, *J. pr.* [2] 45, 65). — Rothe Krystalle. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. Wird von $Zn + H_2SO_4$ zu Trichlorhydrochinonacetessigester reducirt.

9. ***Oxynaphtalinsäure.*** **Chloroxynaphtalinsäure** $C_{10}H_7ClO_5$. *B.* Durch Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure (HERMANN, *A.* 151, 63). $C_{10}H_8 + 3ClHO_3 = C_{10}H_7ClO_5 + 2HCl + H_2O$. — *D.* Eine bei 80° bereitete Lösung von 128 g Naphtalin in 600 g reiner Schwefelsäure wird mit 600 g Wasser verdünnt, 128 g Naphtalin hinzugefügt und innerhalb 5 Tagen, in sehr kleinen Portionen, 368 g gepulvertes Kaliumchlorat zugesetzt, so dass das Gemisch nie über 40° warm wird. Ist alles Gas verschwunden, so wird die abgeschiedene butterartige Masse wiederholt mit warmem Wasser ausgezogen, die wässerigen Auszüge mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand in Benzol aufgenommen. In dem Benzol lösen sich Chloroxynaphtalinsäure und etwas Phtalsäure. — Syrup, ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Geht beim Kochen mit Wasser, und rascher beim Behandeln mit Baryt, in Dioxynaphtalinsäure $C_{10}H_8O_6$ über.

4. Säuren $C_{11}H_{10}O_5$.

1. ***Phen-1¹-Butylonsäuremethylsäure(1²), Benzoylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{15}H_{18}O_5 = C_{11}H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen in eine Lösung von 2,5 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol erst von 20 g Benzoylessigsäureäthylester und dann von 12 g Chloressigsäureäthylester (PERKIN, *Soc.* 47, 273). Man erwärmt das Gemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, destillirt dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Lässt sich, bei raschem Erhitzen kleiner Mengen, im Vakuum destilliren. Siedep.: 260 bis 265° bei 160 mm. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirtem Barytwasser, in Bernsteinsäure, Benzoësäure und Alkohol. Wird, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Benzoylpropionsäure, CO_2 und Alkohol gespalten. — $C_{15}H_{17}O_5.Na$. Amorph. Mäßig löslich in Alkohol.

2. ***Phen-1¹-Butylonsäure-Methylsäure(1³), β-Benzoylisobernsteinsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und 1²-Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ (BISCHOFF, *B.* 16, 1044; KUES, PAAL, *B.* 18, 3324). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Aufschäumen bei 178—179°, dabei in CO_2 und Benzoylpropionsäure zerfallend (K., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser oder Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Der Ester liefert mit Hydrazin Phenylpyridazinoncarbonsäureester $C_{11}H_9N_2O_3.C_2H_5$. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

3. ***Phen-1³-Butylonsäure(4)-Methylsäure(1²)*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CO.CO_2H$. **Benzuramidobernsteinsäuremonoäthylester** $C_{14}H_{16}N_2O_5 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CH(CO_2H)\\NH.CH(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Benzuramidofumarsäuremonoäthylester, gelöst in wässeriger Sodalösung, mit Natriumamalgam, im CO_2-Strome (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 402). Man fällt durch HCl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224—225°.

4. ***Phen-2¹-Butylonsäuremethylsäure(1), Benzoxyl-o-Propioncarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ in überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1680). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in Wasser und Phtalylpropionsäure.

5. ***β-Benzoxylpropion-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (identisch mit Benzoxyl-o-Propioncarbonsäure?). *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Aethindiphtalyl und Isoäthindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$, bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Bernsteinsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat auf 240—250° (ROSER, *B.* 17, 2770). $C_8H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_{11}H_8O_4 + CO_2 + H_2O$. Beim

Auskochen der Masse mit Wasser löst sich das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$, das durch Kochen mit Wasser allmählich in die langsam krystallisirende Säure $C_{11}H_{10}O_5$ übergeht. — Aus der Lösung in Aether scheidet sich die Säure, auf Zusatz von Ligroïn, in kleinen, glänzenden Prismen ab. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wandelt sich, bei längerem Erhitzen auf 100°, in das Anhydrid um. Durch Behandeln des Anhydrids mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid der γ-Phenylbutter-o-Carbonsäure $C_{11}H_{12}O_5$. — $Ca.C_{11}H_8O_5$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein Pulver gefällt. — $Ba.\bar{A}$. Kleine, glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. In Wasser unlösliches Pulver.

Anhydrid $C_{11}H_8O_4 = \begin{array}{l} CO-OO-CO \\ \cdot \quad\quad \cdot / \quad \cdot \\ C_6H_4.C.CH_2.CH_2 \end{array}$ (?). Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (R., *B.* 17, 2770). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol. Geht, durch Kochen mit Wasser, Alkalien oder Carbonaten, in die Säure über. Zerfällt beim Kochen, für sich, in CO_2 und das Anhydrid der o-Propiophenoncarbonsäure $C_{10}H_{10}O_3$. Mit HJ (und Phosphor) entsteht γ-Phenylbutter-o-Carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. Beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak entsteht β-Phtalimidylpropionsäure (s. u.) und beim Verdampfen mit starkem, alkoholischem Ammoniak Phtalimidylpropiolakton (s. u.).

β-**Phtalimidylpropionsäure** $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4\langle\begin{array}{l} C:CH.CH_2.CO_2H \\ CO>NH \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen des Anhydrides $C_{11}H_{18}O_4$ (s. o.) mit verdünntem Ammoniak (Roser, *B.* 18, 3119). Sobald die Lösung dunkelviolett geworden ist, lässt man erkalten, säuert mit HCl an und erwärmt. — Haarfeine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Die Salze zersetzen sich beim Erwärmen ihrer Lösungen. — $Ca(C_{11}H_8NO_3)_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, glänzende Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Phtalimidylpropiolakton $C_{11}H_9NO_3 = \begin{array}{l} C_6H_4.C.CH_2.CH_2 \\ \cdot \quad\quad \backslash \quad\quad \cdot \\ CO.NH.O-CO \end{array}$. *B.* Beim Verdampfen des Anhydrids $C_{11}H_8O_4$ (s. o.) mit starkem, alkoholischem Ammoniak (Roser, *B.* 18, 3120). — Kleine, rautenförmige Tafeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 205° unter Rothfärbung und Zersetzung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Löst sich nicht in kalter Sodalösung, aber leicht in Alkalien, dabei Salze der Säure $C_{11}H_{11}NO_4$ liefernd. Erwärmt man die Lösung in NH_3 mit Salzsäure, so entsteht β-Phtalimidylpropionsäure. Beim Abdampfen mit HCl wird das Anhydrid $C_{11}H_8O_4$ zurück gebildet. — $Ca.C_{11}H_9NO_4$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, flockig gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

6. ***4-Phenol-1¹-Butenylsäure-Methylsäure(1²)*** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. β-**Methoxybenzalsuccinamid** $C_{12}H_{14}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Man trägt (1 Mol.) heifse Natriumäthylatlösung in die Lösung von (1 Mol.) Aethylencyanid und (1 Mol) Anisaldehyd ein und lässt einige Zeit stehen (Bechert, *J. pr.* [2] 50, 9). — Seideglänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 255°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether. — $C_{12}H_{14}N_2O_3.HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 240°. — $C_{12}H_{14}N_2O_3.HNO_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 181°.

7. ***2²-Propenylolphendimethylsäure(1,2¹)*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):C(OH).CH_3$. Nitril der Aethyläthersäure, α-o-Dicyan-β-Aethoxyallylbenzol $C_{13}H_{12}N_2O = CN.C_6H_4.C(CN):C(CH_3)O.C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von 2 g Pseudodiacetyl-o-Cyanbenzylcyanid (s. u.) mit einer Lösung von 0,25 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol (Gabriel, Posner, *B.* 27, 829). Man kocht zuletzt ¹/₄ Stunde lang. — Krystallmasse (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Beim Kochen mit konc. HJ entsteht Cyanmethylisocarbostyril (und C_2H_5J).

Pseudodiacetylcyanbenzylcyanid $C_{13}H_{10}N_2O_2 = CN.C_6H_4.C(CN):C(CH_3).O.C_2H_3O$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von o-Cyanbenzylcyanid mit 80 ccm Essigsäureanhydrid und (10 g) entwässertem Natriumacetat (Gabriel, Neumann, *B.* 25, 3565). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 137—138°. Beim Erhitzen mit HCl, gelöst in Eisessig, auf 180° entsteht Methylisocumarin $C_6H_4\langle\begin{array}{l} CH:C.H_3 \\ CO.\dot{O} \end{array}$. Liefert, mit verd. Natron, 4-Cyan-3-Methylisocarbostyril $C_6H_4\langle\begin{array}{l} C(CN):C.CH_3 \\ CO \quad\quad NH \end{array}$. Beim Schütteln mit Natriumäthylat entsteht αo-Dicyan-β-Aethoxyallylbenzol.

8. ***Methylindandiolonmethylsäure.*** **Methyltetrabromdioxyindoncarbonsäure** $C_{11}H_6Br_4O_5 + 3H_2O$ = [Formel: Benzolring mit CH_3, Br, HO, Br; Seitenkette $C(OH).CO_2H$, CBr_2, CO] $+ 3H_2O$. *B.* Man übergieſst 1 Mol. β-Bromcarmin (1 Thl.) mit 2 Mol. Soda und 100 Thln. Wasser, kühlt auf 0° ab und fügt allmählich eine wässerige Lösung von (1 Mol.) Brom hinzu. Man säuert an und filtrirt von unverändertem Bromcarmin rasch ab. Aus dem Filtrat scheidet sich die Säure in wasserhaltigen Krystallen ab; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether (MILLER, ROHDE, *B.* 26, 2667). — Nädelchen (aus Wasser), die, rasch erhitzt, bei 106° schmelzen. Krystallisirt aus Aether + Ligroïn in ätherhaltigen, kleinen Blättchen, die gegen 145° schmelzen. Die wasser- und ätherfreie Säure schmilzt gegen 213—216°. Wird, beim Kochen mit Wasser, zersetzt. Wird durch Brom oder CrO_3 + Essigsäure in α-Bromcarmin übergeführt.

5. Säuren $C_{12}H_{12}O_5$.

1. ***Phen-1¹-Pentenylol(1³)-Säure-Methylsäure(1⁴)*** $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CH(CO_2H)_2$. **Säure** $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH(OH).CH).(CO_2H)_2$ siehe S. 1876.

2. ***1³-Butylonphendimethylsäure(1¹, 1²), Phenylacetbernsteinsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.\\ CH_3.CO.\end{matrix}\begin{matrix}CH.CO_2H\\ CH.CO_2H\end{matrix}$. Der Diäthylester dieser Säure entsteht aus Natriumacetessigester und Phenylbromessigester (RÜGHEIMER, *B.* 14, 430; WELTNER, *B.* 17, 71). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5 = C_{12}H_{10}O_5(C_2H_5)_2 + HBr$. — Groſse Blätter. Schmelzp.: 120—121° (W.). Der Diäthylester zerfällt, beim Kochen mit konc. Kali, in Essigsäure und Phenylbernsteinsäure und beim Kochen mit verd. HCl oder Barytwasser in (Alkohol), CO_2 und Phenylacetpropionsäure $C_{11}H_{12}O_3$. Wird von Natriumamalgam in die Säure $C_{12}H_{14}O_4$ umgewandelt. Durch alkoholisches Ammoniak entstehen bei 130° die Verbindungen $C_{12}H_{12}N_2O_2$ und $C_{14}H_{15}NO_3$. — $K_2.C_{12}H_{10}O_5$. Glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Monoäthylester $C_{14}H_{16}O_5$. a. 1¹-Derivat $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5\\ C_2H_3O.CH.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthylester, bei der Darstellung von diesem (aus Natriumacetessigester) (W., *B.* 17, 71). — Feine Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmelzp.: 132,5°. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Phenyllävulinsäureester $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$.

b. 1²-Derivat $\begin{matrix}C_6H_5-CH.CO_2H\\ C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit (1 Mol.) Natriumäthylat und dann mit (1 Mol.) Natriumacetessigsäureäthylester (WELTNER, *B.* 18, 790). Man destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und zerlegt dann die wässerige Lösung durch HCl. — Perlmutterglänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich nicht bei 200°, liefert aber, beim Kochen mit Barytwasser, Phenyllävulinsäure $C_{11}H_{12}O_3$. — Ag.Ā. Krystallkörner (aus Wasser).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_5 = C_{12}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. Nadeln oder glänzende Blättchen. Schmelzp.: 75—76° (W., *B.* 17, 71).

Ammoniakderivate der Phenylacetbernsteinsäure. a. **Verbindung** $C_{12}H_{12}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{14}H_{15}NO_3$, beim Erhitzen von Phenylacetbernsteinsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 130—140° (WELTNER, *B.* 18, 794). Man verdunstet das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade und filtrirt die ausgefällte Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_2$ ab; gelöst bleibt die Verbindung $C_{14}H_{15}NO_3$. — Stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Alkohol. Löst sich langsam in verdünnter Natronlauge, dabei in NH_3 und die Verbindung $C_{12}H_{11}NO_3$ zerfallend.

b. **Verbindung** $C_{14}H_{15}NO_3 = \begin{matrix}NH.C(CH_3)\\ CO.CH(C_6H_5)\end{matrix}\!>\!C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man lässt Phenylacetbernsteinsäurediäthylester 2 Tage lang mit gesättigtem alkoholischen NH_3 stehen, verdunstet dann an der Luft und erhitzt den Rückstand auf 160° (EMERY, *A.* 260, 155). — Nädelchen (aus Essigäther). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2 und Essigäther.

3. ***Phen-1¹-Methobutenylol(1¹)-Säure-Methylsäure(1²)*** $(C_6H_5,CH_3)(OH).C.C(CO_2H):CH.CO_2H$. Anhydrid, γ-Methylphenylakonsäure $\frac{C_6H_5}{CH_3}>C<\frac{C(CO_2H)}{O.CO}>CH$. *B.* Beim Kochen von γ-Methylphenyl-β-Bromparakonsäure mit Wasser (STOBBE, *A.* 282, 298). — Prismen und Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in CS_2 und Ligroïn. — $Ca(C_{12}H_9O_4)_2$. Prismen.

4. ***2³-Butylonphendimethylsäure(1,2²), Benzylacetessigsäure-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$. 2²-Aethylester $C_{14}H_{16}O_5 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei $^1/_3$stündigem Erwärmen von 1 Thl. Phtalylacetessigester $C_6H_4<\frac{C}{CO}>O$ $C(CO.CH_3).CO.C_2H_5$, gelöst in 15 Thln. Eisessig, mit Zinkstaub (BÜLOW, *A.* 236, 191). Man verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser und stellt in die Kälte. — Nadeln. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Alkohol, CO_2 und Benzylaceton-o-Carbonsäure $C_{11}H_{12}O_3$.

5. ***1¹-Butenylphenol(2)-Dimethylsäure(1²,1³)*** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. Anhydrid, o-Cumarinpropionsäure $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4<\frac{O-CO}{CH:C.CH(CH_3).CO_2H}$. *B.* Entsteht, neben o-Oxyphenylmethylisocrotonsäure $C_{11}H_{12}O_3$, bei 20—30stündigem Erhitzen auf 120° gleicher Moleküle Salicylaldehyd, wasserfreiem brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (BROWN, *A.* 255, 285). Man behandelt das Produkt mit heifsem Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand, durch Destillation mit Wasser, von Salicylaldehyd befreit. Man verdunstet dann im Wasserbade, schüttelt den Rückstand mit warmer Sodalösung, säuert die filtrirte, alkalische Lösung an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und entzieht dem öligen Rückstand, durch heifses Wasser, die Cumarinpropionsäure. — Glänzende Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 171°. Fast unlöslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Zerfällt, bei trockener Destillation, in CO_2 und Aethylcumarin $C_6H_4<\frac{O-CO}{CH:C.C_2H_5}$. Liefert, beim Kochen mit Barytlösung, nur das Salz $Ba(C_{12}H_9O_4)_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, nicht sehr schwer löslich in Wasser.

6. ***Säure*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):C(OH).C_2H_5$. 4-Dipropionyl-o-Cyanbenzylcyanid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = \frac{CN.C_6H_4.C\ :\ C.C_2H_5}{CN\quad O.CO.C_2H_5}$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 150° von 50 g o-Cyanbenzylcyanid mit 26 g propionsaurem Natrium und 100 g Propionsäureanhydrid (DAMEROW, *B.* 27, 2232). Man giefst in 1 l Wasser, wäscht den abgesogenen Niederschlag mit Alkohol und behandelt ihn dann mit Essigäther, welcher das Cyanid $C_{15}H_{14}N_2O_2$ auflöst. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 135,5°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Bildet, beim Kochen mit Natronlauge, 3,4-Aethylcyanisocarbostyril $C_{12}H_{10}N_2O$. Mit Natriumäthylat entsteht Dicyanäthoxylbutenylbenzol $C_{12}H_9N_2O.C_2H_5$.

o-α-Dicyan-β-Methoxylbutenylbenzol $C_{13}H_{12}N_2O = CN.C_6H_4.C(CN):C(C_2H_5).OCH_3$. *B.* Aus 2 g Dipropionylcyanbenzylcyanid (s. o.), 20 ccm Holzgeist und 0,25 g Natrium, gelöst in 10 ccm Holzgeist (DAMEROW, *B.* 27, 2243). — Täfelchen (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 66—67°. Wird von konc. HCl bei 100° in CH_3Cl und 3-Cyan-4-Methylisocarbostyril zerlegt.

o-α-Dicyan-β-Aethoxylbutenylbenzol $C_{14}H_{14}N_2O = C_{12}H_9N_2O.C_2H_5$. *B.* Aus Dipropionylcyanbenzylcyanid und C_2H_5ONa (DAMEROW, *B.* 27, 2243). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol u. s. w.

7. ***Säure*** $(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH:CH.CHO$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Methyläthereugetinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$ mit $KMnO_4$ (WASSERMANN, *Bl.* 32, 3). — Schmelzp.: 162—163°.

6. Säuren $C_{13}H_{14}O_5$.

1. ***Pentylon(1³)-Phendimethylsäure(1³,1⁴), α-Aethyl-β-Benzoylisobernsteinsäure, Aethylphenacylmalonsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.C(CO_2H)_2.C_2H_5$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von 1²-Bromacetophenon in ein abgekühltes Gemisch von Natriumäthylmalonsäurediäthylester und absol. Aether (DITTRICH, PAAL, *B.* 21, 3453).

Feine Nädelchen oder lange Blättchen. Schmilzt bei 150°, dabei in CO_2 und Aethylbenzoylpropionsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ zerfallend. Krystallisirt, aus der Lösung in $CHCl_3$ + Ligroïn, mit Krystallchloroform. Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn. — $(NH_4)_2.C_{13}H_{12}O_5$. Amorph. — $K_2.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Blättchen.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_5 = C_{13}H_{12}O_5.(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (Paal, Dittrich, *B.* 21, 3453). — Dickes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. ***Phen-1²-Aethanoylbutylsäure-Methylsäure(1²), Benzylacetsuccinsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(CO_2H,CH_3.CO).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester dieser Säure $(C_2H_5)_2.C_{13}H_{12}O_5$ entsteht aus Acetsuccinsäureester $C_2H_3O.CH\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$, Natriumäthylat und Benzylchlorid (Conrad, *B.* 11, 1058). — Der **Diäthylester** siedet bei 310°; spec. Gew. = 1,088 bei 15°/16,5°.

3. ***Methylphen-3-Aethylonsäure-4-Dimethoäthylsäure, Iregenondicarbonsäure*** $CH_3.C_6H_3\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO_2H\\CO.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Bei 2tägigem Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Trioxydehydroiren $C_{13}H_{16}O_3$ in Soda mit einer stark verd. Lösung von $KMnO_4$ (3 At. O) (Tiemann, Krüger, *B.* 26, 2684). Man setzt zeitweilig etwas Essigsäure hinzu. — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 227°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. $KMnO_4$ oxydirt zunächst zu Iregenontricarbonsäure, dann zu Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$.

7. Filixsäure $C_{14}H_{16}O_5$. *V.* In der Wurzel von Aspidium Filix mas (Luck, *A.* 54, 119; Grabowski, *A.* 143, 279). — *D.* Das officinelle (wurmtreibende) Extractum filicis wird mit einer Mischung von (2 Vol.) Alkohol (von 95%) und (1 Vol.) Aether geschüttelt und die ungelöste Filixsäure wiederholt mit Aether ausgekocht (Daccomo, *B.* 21, 2963; *G.* 24 [1] 512). — Glänzende, mikroskopische Blättchen (aus Aether). Schmilzt nicht unzersetzt bei 184,5° Luck, *B.* 21, 3467). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, ziemlich löslich in Aether, Eisessig, Amylalkohol und Toluol, leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—190° oder mit Salzsäure auf 150—160° entstehen Isobuttersäure und ein Körper $C_{20}H_{18}O_7$. Wird durch CrO_3 (und Eisessig) verbrannt. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen entstehen Isobuttersäure und Oxalsäure. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Zinkstaub entstehen Isobuttersäure und eine flüssige Säure $C_{14}H_{22}O_{11}$ (?). Beim Kochen mit Anilin und Essigsäure entsteht Anilinofilixsäure $NH.C_6H_5.C_{14}H_{15}O_4$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Verbindet sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phloroglucin. Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Filixsäure mit H_2O_2 entsteht eine amorphe, in Wasser unlösliche, einbasische Säure $C_{14}H_{16}O_6$, die sehr leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Verdünnte Chamäleonlösung erzeugt, in der Kälte, Dimethylmalonsäure und Isobuttersäure. Mit Brom und Natronlauge entstehen dieselben Säuren und noch $CHBr_3$. — $NH_4.C_{14}H_{15}O_5$. Amorphes Pulver. Verliert langsam NH_3 (D.). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grünes Krystallpulver, erhalten durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Filixsäure mit einer zweiprocentigen Kupferacetatlösung (D.).

Konstitution: H. Schiff, *A.* 253, 342.

Aethylester $C_{16}H_{20}O_5 = C_{14}H_{15}O_5.C_2H_5$. Ziegelfarbene Krystalle. Schmelzp.: 142° (Daccomo, *B.* 21, 2964). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Propylester $C_{17}H_{22}O_5 = C_{14}H_{15}O_5.C_3H_7$. Schmelzp.: 158° (Daccomo).

Aethylenester $C_{30}H_{34}O_{10} = (C_{14}H_{15}O_5)_2.C_2H_4$. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 165° (Daccomo).

Benzoylfilixsäure $C_{21}H_{20}O_6 = C_7H_5O.C_{14}H_{15}O_5$. Aus Filixsäure und Benzoylchlorid (Daccomo, *B.* 21, 2965). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 123°. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Körper $C_{20}H_{18}O_7$. *B.* Entsteht, neben Isobuttersäure, beim Erhitzen von Filixsäure mit Wasser auf 170—190° oder mit Salzsäure auf 150—160° (Daccomo, *B.* 21, 2966). — Amorphes, rothes Pulver (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe. Liefert, bei mehrtägigem Stehen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), Phtalsäure.

Chlorfilixsäure $C_{14}H_{15}ClO_5$. *D.* Durch Ueberleiten von trockenem Chlor über gelinde erwärmte Filixsäure (LUCK, *Gm.* 7, 1064). — Amorph, gelbbraun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und CS_2. — $Pb(C_{14}H_{14}ClO_5)_2$. Niederschlag.

Trichlorfilixsäure $C_{14}H_{13}Cl_3O_5$. *D.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor durch Wasser, in welchem Filixsäure vertheilt ist (LUCK). — Amorph, gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Pb(C_{14}H_{12}Cl_3O_5)_2$. Niederschlag.

Bromfilixsäure $C_{14}H_{15}BrO_5$. *B.* Aus Brom und Filixsäure in eisessigsaurer Lösung (DACCOMO, *B.* 21, 2965). — Rothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anilinofilixsäure $C_{20}H_{21}NO_4 = NH(C_6H_5).C_{14}H_{15}O_4$. Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von Filixsäure mit Anilin (DACCOMO, *B.* 21, 2965). — Röthlichviolette Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

8. l^6-Methoheptylon(l^1)-Phendimethylsäure(l^3,l^3), Phenacylisoamylmalonsäure, β-Benzoyl-α-Isoamylisobernsteinsäure $C_{16}H_{20}O_5 = C_6H_5.CO.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, wenn man (1 Mol.) Isoamylmalonsäure, gelöst in absol. Aether, mit (1 Atom) Natrium versetzt und zu der gut gekühlten Lösung (1 Mol.) Phenacylbromid in kleinen Portionen hinzufügt (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1500). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und kaltem Benzol. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Oktylbenzol $C_{14}H_{22}$. — $NH_4.C_{16}H_{19}O_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 165°. Mäfsig löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{20}H_{28}O_5 = C_{16}H_{18}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1500). — Dickes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar.

E. Säuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. Säuren $C_{12}H_{10}O_5$.

1. ***3,4-Phendiolhexadiënylon(5)-Säure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CO_2H$. **Piperonylenbrenztraubensäure** $C_{13}H_{10}O_5 = CH_2<O_2>C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CO_2H$. *B.* Bei 2stündigem Erwärmen auf 100° von (1 Thl.) Piperonylakroleïn mit (1 Thl.) Brenztraubensäure und (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (SCHOLTZ, *B.* 28, 1191). — Gelbrothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165—167°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Vitriolöl violett gefärbt.

2. ***Säure*** $CH_3.C_{10}H_3(OH)_3.CO_2H$. **Aethyläthersäure** $C_{14}H_{14}O_5 = CH_3.C_{10}H_3(OH)_2.(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben einer Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$, beim Kochen von Diacetylaceton mit Acetessigester, Natriumäthylat und Benzol (FEIST, BELART, *B.* 28, 1827). Man fällt durch HCl. — Glänzende, gelbe Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 197°. Fast unlöslich in Aether. Löslich in Natronlauge und Soda mit tiefgelber Farbe. Die neutrale Lösung in Natronlauge ist violettroth gefärbt.

2. 3,4-Phendiol-l^1-Heptylonsäure $C_{13}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_6H_3.C_4H_4.CO.CH_2.CO_2H$.

Methysticinsäure $C_{14}H_{12}O_5 = CH_2<O>C_6H_3.C_4H_4.CO.CH_2.CO_2H$. *V.* Der Methylester (s. d.) findet sich in der Natur (POMERANZ, *M.* 10, 786). Man verseift (10 g) desselben durch 20 Minuten langes Stehen mit 300 ccm Kalilauge (von 6%) und säuert mit Essigsäure an. — Seideglänzende, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 180° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in heifsem Wasser, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in CO_2 und Methysticol $C_{13}H_{12}O_3$ (s. Ketone). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Piperonylsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.CO_2H$ oxydirt.

Methylester, Methysticin, Kawaïn $C_{15}H_{14}O_5 = C_{14}H_{11}O_5.CH_3$. *V.* In der Kawawurzel (von Piper methysticum) (RORKE, *J.* 1860, 551; NÖLTING, KOPP, *J.* 1874, 912). Wird der Kawawurzel durch Alkohol (von 80%) entzogen (GOBLEY, *J.* 1860, 550; DAWYDOW, *Ж.* 19, 522; POMERANZ, *M.* 10, 784). — Seidenartige Nädelchen. Schmelzp.: 137°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.

3. α-Salylsäure $C_{14}H_{14}O_5$ s. Salicylaldehyd.

4. Säure $C_{16}H_{18}O_5 = C_6H_5.CH\langle{CH(CO.CH_3).CO.CH_3 \atop CH(CO.CH_3).CO_2H}\rangle$.

Aethylester, Acetessigesterbenzylidenacetylaceton $C_{18}H_{22}O_5 = C_{16}H_{17}O_5.C_2H_5$. *B.* Man trägt, unter Kühlung, einige Tropfen Diäthylamin in ein Gemisch von 3 g

Benzylidenacetylaceton und 2,1 g Acetessigester ein und lässt 24 Stunden stehen (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 86). — Schmelzp.: 156°. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Kali entsteht 2,4-Methylphenylcyclohexenon(6).

5. Resacetsäure $C_{18}H_{22}O_5$. *B.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht bei dreistündigem Kochen von Acetylessigsäureäthylester mit Natriumäthylat (oder anderen Natriumalkoholaten) (ISBERT, *A.* 234, 168). $3C_6H_{10}O_3 = C_{18}H_{22}O_5 + 4H_2O$. Man destillirt die flüchtigen Produkte ab, zerlegt den Rückstand durch verdünnte H_2SO_4 und reinigt die gefällte Säure durch Waschen mit Wasser und Lösen in Aether. — Braunes Harz. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge. Wird bei 100° dickflüssig. — Starke Säure. — $NH_4.C_{18}H_{21}O_5$. Verliert bei 100° alles NH_3. — Na.Ā. Dunkelbraune, amorphe Masse. — K.Ā. Gleicht dem Natriumsalz. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 11 Thle. Salz.

6. Dehydrocholsäure $C_{24}H_{34}O_5 = (CHO)_2.C_{20}H_{31}(CO).CO_2H$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit CrO_3 und Eisessig (HAMMARSTEN, *B.* 14, 71). Aus Cholalsäure, vertheilt in verd. Essigsäure, und Brom (LASSAR-COHN, *H.* 16, 493). — *D.* Man versetzt allmählich eine 10—15procentige Lösung krystallisirter Cholsäure in Eisessig mit einer 10procentigen Lösung von CrO_3 in Eisessig [0,9 Thle. CrO_3 auf 1 Thl. Cholsäure (LATSCHINOW, *B.* 18, 3048)], so dass das Gemisch nicht über 40—50° warm wird, dann fällt man mit Wasser, löst den Niederschlag in Soda, fällt die Lösung mit Essigsäure und krystallisirt die freie Säure aus siedendem Wasser um (H.). — Feine, mikroskopische Nadeln (MYLIUS, *B.* 19, 2005). Krystallisirt, aus, Benzol mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6 und schmilzt dann bei 239°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und unlöslich in Aether. Rechtsdrehend. Schmeckt intensiv bitter. Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht Dehydrocholsäureäthylester. Mit (4 Mol.) PCl_5 entstehen Chloride der Säure $C_{24}H_{33}ClO_4$ und der Körper $C_{24}H_{32}Cl_2O_3$. Giebt mit Zucker- und Schwefelsäure keine Gallenreaktion. Natriumamalgam erzeugt eine krystallisirte Säure. Verbindet sich mit drei Molekülen Hydroxylamin. Verbindet sich, in Gegenwart von HCl, mit 2 Mol. Thiophenol. — Einbasisch. — $Na.C_{24}H_{33}O_5$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°). Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser, in warmem weniger als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Gleicht dem Calciumsalz, ist aber leichter in Wasser löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$ (bei 110°). Kleine, äufserst dünne Schuppen; in Wasser fast unlöslich. — $Cu.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$ (bei 115°). Kleine Säulen; in Wasser sehr schwer löslich. — Das Silbersalz schwärzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Methylester $C_{25}H_{36}O_5 = C_{24}H_{33}O_5.CH_3$. *D.* Aus dem Bleisalz mit CH_3J (bei 115°) (HAMMARSTEN). — Feine Nadeln und vierseitige Prismen. Löslich in Alkohol (H.).

Aethylester $C_{26}H_{38}O_5 = C_{24}H_{33}O_5.C_2H_5$. Entsteht beim Kochen der Säure mit Alkohol. Schmelzp.: 221° (LASSAR-COHN).

Hydroxylaminderivat $C_{24}H_{37}N_3O_5$. *B.* Beim Erwärmen von dehydrocholsaurem Natrium mit salzsaurem Hydroxylamin und der theoretischen Menge Natronlauge auf 50—60° (MYLIUS, *B.* 19, 2007). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünntem HCl, in NH_3O und Dehydrocholsäure. — Schwache Säure.

Thiophenolderivat $C_{36}H_{44}O_4S_2 = C_{24}H_{34}O_4(S.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Dehydrocholsäure in Thiophenol (MYLIUS, *B.* 20, 1980). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 220°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen und mit (2 Mol.) Phenylhydrazin.

Säure $C_{24}H_{33}ClO_4$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{24}H_{32}Cl_2O_3$, beim Versetzen von Dehydrocholsäure, vertheilt in $CHCl_3$, mit (4 Mol.) PCl_5 (LASSAR-COHN, *H.* 16, 499). Man giefst, nachdem alles in Lösung gegangen, in Wasser und verdampft die mit Wasser gewaschene Chloroformschicht zur Trockne. Den Rückstand kocht man mit alkoholischem Natron und Zinkstaub, leitet dann CO_2 ein, dampft ein und extrahirt mit Alkohol (von 90%). Die alkoholische Lösung verdampft man zur Trockne und wäscht den Rückstand mit Wasser. Hierbei wird das Natriumsalz der Säure $C_{24}H_{33}ClO_4$ gelöst, während der Körper $C_{24}H_{32}Cl_2O_3$ zurück bleibt. — Mikroskopische Tafeln (aus Essigsäure von 50%). Schmelzp.: 241°. Beim Kochen mit HJ (und Phosphor) entsteht Dehydrocholsäure. — $Ag.C_{24}H_{32}ClO_4$.

Isodehydrocholal $C_{24}H_{34}O_5$. *B.* Man löst die Verbindung $C_{24}H_{32}Cl_2O_3$ (s. u.) in Vitriolöl und fällt dann mit Wasser (LASSAR, *B.* 25, 808). — Schmelzp.: 242°. Unlöslich in Alkalien.

Dichlorisodehydrocholal $C_{24}H_{32}Cl_2O_3$. *B.* Siehe die Säure $C_{24}H_{33}ClO_4$ (S. 1969) (LASSAR, *B.* 25, 808). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 257°. Beim Lösen in Vitriolöl entsteht Isodehydrocholal $C_{24}H_{34}O_5$.

Bromdehydrocholsäure $C_{24}H_{33}BrO_5$. *B.* Beim Vermischen von 6 g Dehydrocholsäure, gelöst in 40 ccm Eisessig, mit 2,4 g trocknem Brom (LANDSTEINER, *H.* 19, 286). Man fällt, nach einigen Stunden, mit Ligroïn. — Feine Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 171—173°, unter Gasentwickelung.

F. Säuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. Oxynaphtochinoncarbonsäure $C_{11}H_6O_5 = OH.C_{10}H_4.CO_2H$.

Chloroxynaphtochinon-α-Carbonsäure $C_{11}H_5ClO_5 = OH.C_{10}H_3ClO_2.CO_2H$. *B.* Entsteht durch Erwärmen von Dichlornaphtochinon-α-Carbonsäure $C_{10}H_3Cl_2O_2.CO_2H$ mit alkoholischer Kalilauge (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 251). Das Diammoniumsalz entsteht aus Dichlornaphtochinon-α-Carbonsäure und Ammoniak (EKSTRAND). — Gelbrothe Nadeln. Schmilzt unter Aufblähen bei 246°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Diammoniumsalz $C_{11}H_{11}ClN_2O_5 = C_{10}H_3(ONH_4)ClO_2.CO_2NH_4$. Zinnoberrothe Nadeln. Unverändert löslich in Essigsäure. Durch Mineralsäuren entsteht daraus das Salz: $NH_4.C_{11}H_4ClO_5$ — feine, rothe Nadeln, die gegen 286° schmelzen.

2. 1-Phenylcyclohexenon(3)-Dimethylsäure(2,5), Phenythronsäure $C_{13}H_{10}O_5 = CO\langle{CH_2 \quad CH.CO_2H \atop C(CO_2H):C.C_6H_5}\rangle$.

B. Der Monoäthylester entsteht bei 12—15stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (1 Mol.) Benzoylessigester mit (1 Mol.) entwässertem bernsteinsaurem Natrium und (2 Mol.) Essigsäureanhydrid (FITTIG, SCHLÖSSER, *A.* 250, 213). Man schüttelt das Produkt mit Wasser, giebt Aether hinzu, schüttelt um, verdunstet die ätherische Lösung, versetzt den Rückstand mit Wasser, übersättigt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird dann mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Den Rückstand verdunstet man wiederholt mit Wasser auf dem Wasserbade und neutralisirt dann mit $CaCO_3$. Das gebildete Calciumsalz krystallisirt man aus heifsem Wasser und dann aus Alkohol um und zerlegt es durch Salzsäure. Der abgeschiedene Monoäthylester wird durch Kochen mit Barytwasser verseift. — Lange, seideartige Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 192 bis 193°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Phenuvinsäure $C_{12}H_{10}O_3$ und Phenylketopenten $C_{11}H_{10}O$. — $Ca.C_{13}H_8O_5 + 3H_2O$. Krystallinisch. Löslich in 20 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Amorphes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Unlöslich in Wasser.

Monoäthylester $C_{15}H_{14}O_5 = C_{13}H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (FITTIG, SCHLÖSSER, *A.* 250, 213). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 112,5°. Fast unlöslich in Wasser und CS_2, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ca(C_{15}H_{13}O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — $Ba_2.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure oder dem Monoäthylester mit Alkohol und Salzsäuregas bei 0° (FITTIG, SCHLÖSSER, *A.* 250, 218). — Rhombische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 44,5°.

3. Säuren $C_{14}H_{12}O_5$.

1. ***Diphenylolmethanolmethylsäure*** $(OH.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$. **Anisilsäure** $C_{16}H_{16}O_5 = (CH_3O.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Anissäure, beim Kochen von Anisil $CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$ mit alkoholischem Kali (BOESLER, *B.* 14, 327). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 164°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Liefert, bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig, CO_2 und Dioxybenzophenondimethyläther. — $Ba(C_{16}H_{15}O_5)_2$ (bei 100°). Nadeln.

2. ***Phenyldiolmethanolphenylmethylsäure(2¹)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$.

CO O

Anhydrid, Resorcylphtalid $C_{14}H_{10}O_4 + H_2O = C_6H_4\dot{C}H.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. *B.* Aus Phtalaldehydsäure, Resorcin und Schwefelsäure (von 58 %) bei —10°, wie bei Oxyphenylphtalid (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2637). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 130°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verliert bei 120° 1 H_2O.

CO—O

Dibromresorcylphtalid $C_{14}H_8Br_2O_4 = \dot{C}_6H_4.\dot{C}H.C_6HBr_2(OH)_2$. *B.* Durch Bromiren von Resorcylphtalid, in eisessigsaurer Lösung (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2638). — Nädelchen. Schmilzt bei 197,5—199,5° unter Zersetzung.

4. Säuren $C_{15}H_{14}O_5$.

1. ***Methophenyldiolmethanolphenylmethylsäure(2)*** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CH(OH)$.

CO—O

$C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid, Orcylphtalid** $C_{15}H_{12}O_4 = \dot{C}_6H_4.\dot{C}H.C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. *B.* Aus Phtalaldehydsäure, Orcin und H_2SO_4 (von 57° B.) bei —10°, wie beim Oxyphenylphtalid (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2639). — Blättchen. Schmilzt bei 241—242° unter Zersetzung.

2. ***1,5-Methylphenyl-1-Cyclohexenon(3)-Dimethylsäure(4,6), Dehydrobenzylidendiacetessigsäure(2,4)*** $CH_3.C:CH.CO.CH.CO_2H$ / $CO_2H.CH.CH(C_6H_5)$. **Diäthylester** $C_{19}H_{22}O_5 = C_{15}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Benzylidendiacetessigester $C_{15}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd und Acetessigester mit Aethylamin (HANTZSCH, *B.* 18, 2584). $C_7H_6O + 2C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{19}H_{22}O_5 + 2H_2O$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in, mit absol. Aklohol übergossenen, Benzylidendiacetessigsäureäthylester (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 78). — Grofse, glänzende Prismen. Schmelzpunkt: 87—88°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 2-Methyl-4-Phenylcyclohexenon(6).

Oxim $C_{19}H_{23}NO_5 = C_{19}H_{22}O_4:N.OH$. Schmelzp.: 173° (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 78.

3. ***Solorinsäure.*** *V.* In der Flechte Solorina crocea *L.* (ZOPF, *A.* 284, 111). Man extrahirt mit $CHCl_3$, verdunstet die $CHCl_3$-Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Benzol und dann aus 2 Thln. Benzol + 1 Thl. absol. Alkohol um. — Rubinrothe, glänzende, monokline Prismen und Nädelchen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 199 bis 201°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Kalilauge mit violetter Farbe. Liefert ein Diacetylderivat.

Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_7 = C_{15}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$. Feine, seideglänzende, goldgelbe, bis orangerothe Nädelchen (aus absol. Alkohol und wenig Benzol). Schmelzp.: 147—148° (ZOPF). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol und Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

5. 1¹,4¹ Diphenylolbutanol(1)-Methylsäure(3) $C_{17}H_{18}O_5 = OH.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OH$.

p-Dianisyl-γ-Oxyvaleriansäure $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OCH_3$. **Anhydrid, Dianisylpentalakton** $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3O.C_6H_4.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}H.CH_2.C_6H_4.OCH_3$ (—O—CO). *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Dianisylbrompentalakton (s. u.) mit Natriumamalgam (POLITIS, *A.* 255, 306). — Kleine, dicke Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Liefert, beim Kochen mit Baryt, ein Salz der Dianisyloxyvaleriansäure.

O CO

Dianisylbrompentalakton $C_{19}H_{19}BrO_4 = CH_3O.C_6H_4.CH.CHBr.\dot{C}H.CH_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Verdunsten von Dianisylpentylensäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OCH_3$ mit (1 Mol.) Brom (POLITIS). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in kalter Sodalösung.

—O—CO

p-Anhydrid $C_{19}H_{17}Br_3O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH.CHBr.\dot{C}Br.CHBr.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus p.Dianisylpentolsäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OCH_3$ vertheilt in $CHCl_3$ und 2 Mol. Brom (POLITIS, *A.* 255, 302). — Grofse Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Unlöslich in Sodalösung.

G. Säuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Säure $C_{11}H_4O_5$ s. Graphitsäure $C_{11}H_4O_6$.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_5$.

1. ***2,4-Phenyldiolmethanonphenylmethylsäure(2¹), Dioxybenzoylbenzoësäure, Resorcinphtaleïn*** $CO_2H.C_6H_4.CO\langle C_6H_3 \rangle OH$ (OH). *B.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Fluoresceïn mit (3 Thln.) Natron, bis die Masse bräunlich gelb wird (BAEYER, *A.* 183, 23). $O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_5 + C_6H_4(OH)_2$) (Resorcin). — Grofse, stark gestreifte, gelbliche Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Geht beim Erhitzen, für sich oder mit Resorcin, in Fluoresceïn über.

3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzoylbenzoësäure, Dibromresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5 = (OH)_2.C_6HBr_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dibromresorcin, beim Erhitzen von (1 Thl.) Tetrabromfluoresceïnkalium mit (20 Thln.) Natronlauge (von 50%) auf 140° (BAEYER, *A.* 183, 56). Beim Bromiren von 2,4-Dioxybenzoylbenzoësäure, in eisessigsaurer Lösung (HELLER, *B.* 28, 315). — Kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 224°. In Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, in Phtalsäureanhydrid und Eosin. Natriumamalgam entzieht alles Brom. Liefert, beim Erhitzen mit rauch. H_2SO_4, Dibromxanthopurpurin.

Methyläthersäure $C_{15}H_{12}O_5 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 12 g Phtalsäureanhydrid mit 24 g Resorcin-Dimethyläther und 16 g $AlCl_3$ (QUENDA, *G.* 20, 128). — Schuppen. Schmelzp.: 164—165°. Schwer löslich in kaltem Toluol. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthoxy-o-Benzoylbenzoësänre $C_{18}H_{18}O_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid, Resorcindiäthyläther und $AlCl_3$ (GRAEBE, *B.* 28, 29). — Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***2,5-Phenyldiolmethanonmethylsäure(2¹), 2,5-Dioxybenzoyl-o-Benzoësäure*** $C_6H_3(OH)_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. **Dimethyläthersäure** $C_{16}H_{14}O_5 = (OCH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Hydrochinondimethyläther, gelöst in CS_2, mit (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (LAGODZINSKI, *B.* 28, 116). — Dicke Nadeln. Schmelzp.: 162°. Geht, mit Vitriolöl, in Chinizarindimethyläther über.

3. ***3,4-Phenyldiolmethanonmethylsäure(2¹), 3,4-Dioxybenzoyl-o-Benzoësäure*** $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. **Dimethyläthersäure** $C_{16}H_{14}O_5 = (OCH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Veratrol und Phtalsäureanhydrid (+ $AlCl_3$), analog dem 2,4-Derivat (LAGODZINSKI, *B.* 28, 118). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 233°. Schwerer löslich als das 2,5-Derivat. Geht, mit Vitriolöl, in Hystazarindimethyläther über.

4. ***Dioxybenzoylbenzoësäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$ (?). **Methyläthersäure** $C_{15}H_{12}O_5 + H_2O = CH_3O.C_{13}H_7O(OH).CO_2H + H_2O$. Beim Behandeln einer warmgesättigten Lösung von Hemipinsäureanhydrid in reinem Benzol mit $AlCl_3$ (LAGODZINSKI, *B.* 28, 1427). — Lange, flache Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Alizarinmethyläther.

5. ***Säure aus m-Aminobenzoësäure.*** *B.* Entsteht, neben m-Aminobenzoësäure, beim Kochen von Diazoaminobenzoësäure mit Ammoniak (GRIESS, *A.* 117, 37). $2C_{14}H_{11}N_3O_4 + H_2O = N_4 + C_{14}H_{10}O_5 + 2C_7H_7NO_2$. — Krapprothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen braune, amorphe Niederschläge.

3. Säuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. ***Diphenylmethanoldimethylsäure(2,4)*** (?), ***Benzhydrylisophtalsäure*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4$ zu zerfallen. Dieses erhält man bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine wässerig-alkoholische Lösung der Benzoylisophtalsäure $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (ZINCKE, *B.* 9, 1763).

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.C_6H_3.CO_2H \\ O — CO \end{matrix}$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Löslich in Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem, absolutem Alkohol. Einbasische Säure. Beim Behandeln mit überschüssigem Alkali entstehen Salze $C_{15}H_{10}O_5.Me_2$, welche aber nur in alkoholischer Lösung bestehen. Durch Wasser werden sie sofort in freies Alkali und Salze des Anhydrides $C_{15}H_9O_4Me$ zerlegt. — Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser und wird daraus, durch Alkohol, in Form einer Gallerte gefällt, die bei längerem Stehen körnig wird. — $Ba(C_{15}H_9O_4)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln, schwer löslich in verdünntem Alkohol. — $Ag.C_{15}H_9O_4$. Pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_9O_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Glänzende Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 114—115° (ZINCKE).

2. ***Diphenylmethanoldimethylsäure(2,5), Benzhydrylterephtalsäure*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Benzoylterephtalsäure mit Zink und Salzsäure entsteht eine Säure $C_{15}H_{10}O_4$, offenbar das Anhydrid der Benzhydrylterephtalsäure (WEBER, *J.* 1878, 403). — $Ca(C_{15}H_9O_4)_2 + 3H_2O$. Körniges Pulver.

3. ***Diphenylmethanoldimethylsäure(2,2¹), Benzhydroldicarbonsäure*** $OH.CH(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei 2—5 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. Diphtalylsäure mit 10 Thln. Kalilauge (von 50 %) auf 125—130° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 238). $C_{16}H_{10}O_6 + H_2O = C_{15}H_{12}O_5 + CO_2$. Das Anhydrid entsteht durch Erhitzen des Anhydrids der Benzhydroltricarbonsäure (GRAEBE, JUILLARD). $C_{16}H_{10}O_6 = C_{15}H_{10}O_4 + CO_2$. Beim Erhitzen des Anhydrides der o-Benzophenondicarbonsäure $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Zinkstaub und Eisessig (GRAEBE, JUILLARD). — Die freie Säure existirt nicht; sie zerfällt, im Moment des Freiwerdens, in H_2O und das Anhydrid. Eine alkalische Lösung der Säure wird von $KMnO_4$ zu Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oxydirt. Mit HJ (und Phosphor) entstehen: Diphenylmethandicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_4$, Anthranolcarbonsäure $C_{15}H_{10}O_3$ und schliefslich α-Hydroanthracencarbonsäure $C_{15}H_{12}O_2$. — $Ba.C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4 = CO_2H.C_6H_4.\overset{O}{CH}.C_6H_4.CO$. Rhomboëderartige, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (kor.) (GRAEBE, JUILLARD). 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,022 Thle. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$. Wird durch Natron in die Säure $C_{15}H_{12}O_5$ übergeführt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin, aber nicht mit Hydroxylamin. Bei starkem Erhitzen liefert das Anhydrid ein pulveriges Sublimat $C_{15}H_{10}O_4$, das bei 171—172° schmilzt, sich nur langsam in NH_3 oder Na_2CO_3 löst, aber leicht in Natron. Säuren fällen aus dieser Lösung wieder das bei 203° schmelzende Anhydrid. — Einbasische Säure. — $Ba(C_{15}H_9O_4)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grünblauer Niederschlag, löslich in Natronlauge mit blauer Farbe. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_{15}H_9O_4.CH_3$. *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und HCl (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 241). — Blättchen. Schmelzp.: 154—155°.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_9O_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 99,5° (GR., J.).

Amid $C_{15}H_{11}NO_3 = C_{15}H_9O_3.NH_2$. *B.* Aus den Estern und alkoholischem NH_3 bei 140° (GR., J.). — Nadeln. Schmelzp.: 158—160°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in heifsem Wasser.

Dinitrobenzhydrolcarbonsäure. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Anhydrides $C_{15}H_{10}O_4$ mit einem Gemisch von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) und Vitriolöl, auf dem Wasserbade entsteht das **Anhydrid** $C_{15}H_8(NO_2)_2O_4$, das (aus Eisessig) in kleinen Krystallen anschiefst, welche bei 270—280° schmelzen. Mit Alkohol und HCl liefert dieses Anhydrid einen **Ester** $C_{15}H_7(NO_2)_2O_4.C_2H_5$, der aus Alkohol krystallisirt und bei 146—148° schmilzt (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 242).

4. ***Diphenylmethanoldimethylsäure(1,2), Benzhydroldicarbonsäure*** $\begin{matrix} CO_2H.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}>C<\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzyl-o-Carbonsäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit 25procentiger Kalilauge (GRAEBE, JUILLARD, *B.* 21, 2004). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 80—90° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Phenylphtalid $C_6H_4<\begin{matrix} CO:O \\ CH(C_6H_5) \end{matrix}$. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$.

4. Säuren $C_{16}H_{14}O_5$.

1. ***Diphenyläthanol(1)-Dimethylsäure(1,1²), α-Oxybibenzyl-(αo)-Dicarbonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(OH,CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Kalisalz entsteht bei zweitägigem

Stehen von 7 g Benzylhomophtalimid, gelöst in 20 ccm Wasser, mit 5 ccm Kalilauge (von 33 %) (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2504). — Kleine Stäbchen (aus Benzol). Schmelzp.: 130 bis 133°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, $CHCl_3$ und heifsem Benzol. Zerfällt bei 180° in CO_2 und α-Benzylphtalid $C_{15}H_{12}O_2$. — $C_{16}H_{12}O_5.K_2$ (über H_2SO_4). Blättchen.

2. ***Diphenyläthanoldimethylsäure, Hydroxydiphtalylsäure, Toluylenhydrat-o-Dicarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, beim Erwärmen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig (WISLICENUS, *B.* 17, 2180). Beim Behandeln von Desoxybenzoïn-o-Dicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (EPHRAIM, *B.* 24, 2825). Beim Erhitzen des Anhydrids $C_{17}H_{12}O_6$ der Oxydibenzyltricarbonsäure auf 220° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2502). — *D.* Siehe Hydrobiphtalyl (S. 1817). Aus der von Hydrobiphtalyl abfiltrirten Sodalösung fällt man durch HCl das Anhydrid der Hydroxydiphtalylsäure. Durch Kochen mit Alkali geht dasselbe in die Säure über. — Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 170°, dabei in das Anhydrid übergehend. Geht, schon beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, in das Anhydrid $C_{16}H_{12}O_4$ über; ebenso bei 1½stündigem Erhitzen, für sich, auf 120° (HASSELBACH, *A.* 243, 255). — $Ag_2.C_{16}H_{12}O_5$. Gelatinöser Niederschlag, der bei 1—2tägigem Stehen dichter wird (HASSELBACH). Beim Erhitzen des Silbersalzes entweicht Phtalsäureanhydrid.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_5 = C_{16}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (HASSELBACH). — Bräunlichgelber Syrup.

Anhydrid, Hydrodiphtallaktonsäure $C_{16}H_{12}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.\overset{O}{CH.C_6H_4.CO}$. *D.* Man behandelt Phtalsäureanhydrid oder besser Biphtalyl 5 Stunden lang mit Zinkstaub und Eisessig (HASSELBACH, *A.* 243, 253). — Kurze, dicke, monokline (FOCK, *B.* 24, 2825) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198,5° (WISLICENUS, *B.* 17, 2181). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem, starkem Alkohol, wenig in kaltem. Sehr beständig. Mit höchst konc. HJ entsteht bei 200°: Dibenzyldi-o-Carbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$. Wandelt sich, beim Erhitzen mit KOH auf 280°, in die isomere Stilbendi-o-Carbonsäure um. — Einbasische Säure; wird durch überschüssiges Alkali in Hydroxydiphtalsäure übergeführt. — $Ag.C_{16}H_{11}O_4$. Niederschlag.

Nitril $C_{16}H_{11}ClN_2O = CN.C_6H_4.CH(CN).CCl(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Beim Sättigen einer ätherischen Lösung von *o*-α-Dicyan-β-Oxystilben $CN.C_6H_4.C(CN):C(OH).C_6H_5$ mit HCl-Gas (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 833). — Schmilzt gegen 270°.

Verbindung $C_{16}H_{13}ClN_2O_2$. *B.* Man sättigt eine ätherische Lösung von *o*-α-Dicyan-β-Oxystilben mit HCl-Gas und erhitzt das Ganze 5 Stunden lang auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 833). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 196°.

5. Säuren $C_{17}H_{16}O_5$.

1. ***Diphenylpropanol(2)-Dimethylsäure(1,2) (?)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).C(OH,CO_2H).CH_2.C_6H_5 + H_2O$. Entsteht, neben anderen Körpern, bei 4stündigem Kochen von 15 g Pulvinon mit 15—20 g Barythydrat und 200 g Wasser (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 286). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 97—98°. Wenig löslish in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. — $Ag_2.C_{17}H_{14}O_5$. Niederschlag.

2. ***Methyl-5-Phenoäthenylcyclohexen(1)-on(3)-Dimethylsäure(4,6)*** $C_6H_5.CH:CH.CH\langle\begin{smallmatrix}CH(CO_2H).CO\\CH(CO_2H).C(CH_3)\end{smallmatrix}\rangle CH$. **Diäthylester** $C_{21}H_{24}O_5 = C_{17}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten, unter Kühlung, von HCl-Gas in Styrilidendiacetessigester, suspendirt in absol. Alkohol (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 92). — Schmelzp.: 127°. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether, äufserst leicht in Benzol und $CHCl_3$.

3. ***Lobarsäure.*** *V.* In Lobaria adusta *Hoffm.* (vom Fichtelgebirge), einer dunkeln Flechtenvarietät Parmelia saxatilis, β-phaeotropa *Wallr.* (KNOP, *J* 1872, 806). — *D.* Die Flechte wird mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol kochend gelöst und mit etwas Benzol versetzt. — Warzenförmige Konglomerate. Unlöslich in Wasser und Barytwasser, löslich in Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Ammoniak.

6. Guajakonsäure $C_{19}H_{20}O_5$ (?).

V. Im Guajakaharze (HADELICH, *J.* 1862, 466). — *D.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung der Alkalisalze der Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$. Die Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und das in Lösung Gegangene durch CO_2 zerlegt. Die freie Guajakonsäure wird durch Auflösen in Aether von einem mitgefällten Harze befreit. — Amorph. Schmelzp.:

95—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Essigsäure. Linksdrehend. Zerlegt Carbonate. Liefert, beim Erhitzen mit (bei 0° gesättigter) Salzsäure auf 186°, Methylchlorid und Brenzkatechin (HERZIG, *M.* 3, 125, 823). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Guajakonsäurelösung entsteht Dinitroguajakol $CH_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. — Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich. Das Calcium- und Bleisalz sind unlöslich. — $C_{19}H_{20}O_5.PbO$ (?).

H. Säuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

I. Säuren $C_{15}H_{10}O_5$.

1. ***Diphenylmethanondimethylsäure(2,4)(?), Benzoylisophtalsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Benzylisoxylol $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (ZINCKE, *B.* 9, 1762). Die rohe Säure wird durch Umkrystallisiren aus wenig Toluol oder $CHCl_3$ gereinigt. — Dicke Krusten (aus wässerigem Alkohol). Schmelzpunkt: 278—280°. Suublimirt fast unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser, in $CHCl_3$ und Toluol, leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4$ der Benzhydrylisophtalsäure und durch Natriumamalgam in Benzylisophtalsäure $C_{15}H_{12}O_4$ über. — $Ca.C_{15}H_8O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln oder Blättchen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlösliches Pulver.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5.(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid. — Schmelzp.: 117—118° (Z.). Schwer löslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_8O_5.(C_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 95° (Z.). Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, etwas schwieriger in Alkohol.

2. ***Diphenylmethanondimethylsäure(2,5), Benzoylterephtalsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Benzylcymol $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_{13}$ mit Chromsäuregemisch (WEBER, *J.* 1878, 402). Beim Erhitzen von Phenyl-p-Xylylketon $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 170—180° (ELBS. *J. pr.* [2] 35, 479). — Fast unlöslich in Wasser und Toluol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt oberhalb 290°. Wird durch Zink und Salzsäure zu Benzhydrylterephtalsäure und durch Natriumamalgam zu einer Säure $C_{15}H_{12}O_4$ reducirt. — $Ca.C_{15}H_8O_5 + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Körnige Krystalle, in Wasser schwer löslich.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5.(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 100—101° (W.).

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_8O_5.(C_2H_5)_2$. Quadratische Prismen. Schmelzp.: 100 bis 101° (W.).

3. ***Diphenylmethanondimethylsäure(2,2¹), o-Benzophenondicarbonsäure*** $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einer Lösung von 10 g des Anhydrides der Benzhydroldicarbonsäure $OH.CH(C_6H_4.CO_2H)_2$ und von 5 g wasserfreier Soda in 200 g Wasser mit der heißgesättigten Lösung von 6,5 g $KMnO_4$ (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 243). Bei der Oxydation von o-Diphenylmethandicarbonsäure $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$ durch alkalische Chamäleonlösung (GRAEBE, JUILLARD). — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in Alkohol, Aether und Essigsäure. Schmilzt unter Zersetzung bei 150—155°; geht bei 200° völlig in das Anhydrid über. Dieses Anhydrid entsteht auch bei längerem Kochen der wässerigen Lösung der Säure und beim Vermischen einer gesättigten, alkoholischen Lösung der Säure mit dem gleichen Volumen konc. HCl. Wird von alkalischer Chamäleonlösung langsam zu Phtalsäure oxydirt. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Beim Glühen des Baryumsalzes entweicht Anthrachinon. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 110° entsteht das Imid $C_{15}H_9NO_3$. — $Ba.C_{15}H_8O_5 + 5H_2O$. Glänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,236 Thle. des wasserhaltigen Salzes.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (GRAEBE, JUILLARD). — Blättchen. Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Lange, monokline Prismen. Schmelzp.: 73—74° (GR., J.).

Anhydrid $C_{15}H_8O_4 = CO_2.C_6H_4.C.C_6H_4.CO_2$. *B.* Siehe die Säure (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 246). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in Benzol und $CHCl_3$. Löst sich langsam beim Kochen mit Soda. Löst sich leicht in Natron, dabei in Benzophenondicarbonsäure übergehend. Liefert mit NH_3 das Imid $C_{15}H_9NO_3$. Wird von Zinkstaub (und Eisessig) in Benzhydroldicarbonsäureanhydrid umgewandelt.

Durch Erhitzen mit HJ (und etwas Phosphor) auf 170° erfolgt Reduktion zu Diphenylmethandicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_4$ und wenig Hydroanthracencarbonsäure $C_{15}H_{12}O_2$. Nimmt man viel Phosphor und erhitzt auf 190°, so resultirt Hexahydromethylanthracen $C_{15}H_{18}$. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 190° entsteht eine Anthrachinonsulfonsäure, die, beim Schmelzen mit KOH, Alizarin liefert.

Imid $C_{15}H_9NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-benzophenondicarbonsaurem Ammoniak; beim Abdampfen einer alkoholischen Lösung von Benzophenondicarbonsäureanhydrid mit wässerigem NH_3 (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 248). — Blättchen. Schmelzp.: 251—252°. Unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und Soda. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Natronlauge. Wird durch längeres Kochen mit konc. HCl in NH_3 und das Anhydrid der Benzophenondicarbonsäure gespalten. Alkalische Chamäleonlösung oxydirt zu Phtalsäure. Verbindet sich mit NH_3 bei 130° zu dem Diimid.

Diimid $C_{15}H_{10}N_2O_2$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 130—140° des Imids $C_{15}H_9NO_3$ oder des Anhydrides $C_{15}H_8O_4$ mit alkoholischem NH_3 (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 249). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 284—286°. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Essigsäure. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl, in NH_3 und das Anhydrid $C_{15}H_8O_4$.

Verbindung $C_{15}H_9NO_4 = CO_2H.C_6H_4.\overset{N}{C}.C_6H_4.CO_2$. *B.* Beim Erwärmen von o-Benzophenondicarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und verdünntem Alkohol (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 250). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Soda und fällt die Lösung durch HCl. — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. Leicht löslich in NH_3 und Soda. — $Ca.(C_{15}H_8NO_4)_2$ (bei 140°). Sehr löslich in Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{13}NO_4 = C_{15}H_8NO_4.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben einem anderen Körper, beim Erwärmen des Anhydrides der o-Benzophenondicarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und verdünntem Alkohol (GRAEBE, JUILLARD). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—149°. Wird von Alkalien in Alkohol und die Verbindung $C_{15}H_9NO_4$ zerlegt.

4. ***Diphenylmethanondimethylsäure(3,4) (?), Benzoylphtalsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von α-Benzoyl-α-Naphtochinon $C_6H_5.CO.C_{10}H_5O_2$ durch verd. HNO_3 oder durch $KMnO_4$ (KEGEL, *A.* 247, 188). — Nädelchen. Schmelzp.: 127—128°.

Dieselbe (?) Benzoylphtalsäure entsteht bei der Oxydation von α-Phenylnaphtylketon durch Chromsäuregemisch (ROSPENDOWSKI, *J.* 1886, 1651). — Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 155°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser.

5. ***Diphenylmethanondimethylsäure(2,4[1]), Benzophenon-(o,p[1])-Dicarbonsäure*** $CO(C_6H_4.CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von p-Toluyl-o-Benzoësäure mit Chamäleonlösung (LIMPRICHT, *B.* 28, 1134). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 239°.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$. Säulen. Schmelzp.: 107° (LIMPRICHT).

Chlorid $C_{15}H_8Cl_2O_3 = CO(C_6H_4CO.Cl)_2$. Prismen. Schmelzp.: 110° (LIMPRICHT). Mit $Zn(C_2H_5)_2$ (+ absol. Aether) entsteht das Keton $CO(C_6H_4.CO.C_2H_5)_2$.

Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_7 = CO(C_6H_4.CO_2.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid auf 140° (LIMPRICHT). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 182°.

6. ***Diphenylmethanondimethylsäure(4,4[1]), Benzophenon-p-Dicarbonsäure*** $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von p-Dicyanbenzophenon $CO(C_6H_4.CN)_2$ mit alkoholischem Kali (BRÖMME, *B.* 20, 522). — Krystallinisch. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Löslich in 50 000 Thln. heifsen Wassers. — $Ag_2.C_{15}H_8O_5 + Ag_2O$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138° (BRÖMME).

7. ***Benzophenondicarbonsäure*** $CO.(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Entsteht bei der Oxydation von Dimethylphenylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ oder von Dimethylbenzophenon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chomsäuregemisch, neben Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ (WEILER, *B.* 7, 1185). Man trennt diese beiden Säuren durch Darstellung ihrer Kaliumsalze (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). — Gallertartiger Niederschlag. Schmilzt und sublimirt oberhalb 200°. — $Ag_2.C_{15}H_8O_5$ (A., C.).

8. ***Säuren*** $C_{15}H_{10}O_5$ aus $C_{21}H_{20}$. *B.* Bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$ (Siedep.: 392—396°), welche als Nebenprodukt von der Darstellung des Benzyltoluols (aus Benzylchlorid, Toluol und Zink) erhalten werden, entstehen, neben anderen Körpern,

α- und β-Dibenzoylbenzoësäure und eine Säure $C_{15}H_{10}O_6$, die nicht schmilzt und ein leicht lösliches Baryumsalz giebt. — Beim Schmelzen der α-Dibenzoylbenzoësäure $C_{21}H_{14}O_4$ mit Kali wird, neben viel Benzoësäure, eine kleine Menge einer isomeren Säure $C_{15}H_{10}O_6$ gebildet, die auch unschmelzbar ist (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1155).

2 Säuren $C_{16}H_{12}O_5$.

1. ***Methylophenylmethanonphenyldimethylsäure, Benzoyluvitinsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylmesitylen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 200° entstehen zwei isomere Benzoyluvitinsäuren (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 489). — Die eine krystallisirt (aus Wasser) in feinen Nadeln, die bei 245° schmelzen. — $Ag_2.\bar{A}$.

2. ***Diphenyläthenol(1)-Dimethylsäure(1², 2), Phtalyldiphenylessigsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(C_6H_5).CO_2H$. **Nitril, Cyanbenzylidenphtalid** $C_{16}H_9NO_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\text{—}C(C_6H_5).CN \\ CO>O\end{matrix}\right.$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 9 Thln. Benzylcyanid mit 13 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2½ Thln. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 18, 1264). Man kocht das Produkt mit dem dreifachen Vol. Alkohol auf, lässt erkalten und krystallisirt den abfiltrirten Niederschlag aus Alkohol um. — Feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 164—165,5°. Schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Natronlauge erst beim Kochen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht Phtalamidsäure.

3. ***Diphenyläthenol(2)-Dimethylsäure(1, 1²)*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):C(OH).C_6H_5$. **Nitril, o-α-Dicyan-β-Oxystilben** $C_{16}H_{10}N_2O = CN.C_6H_4.C(CN):C(OH).C_6H_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, neben wenig oo¹α-Tricyanbibenzyl, beim Schütteln von 3 g o-Cyanbenzylcyanid mit 4 g Benzoylchlorid und 60 ccm Kalilauge (von 10%) (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 831). Man lässt ¼ Stunde lang bei 30—40° stehen, filtrirt und versetzt die kalte, wässerige Lösung des beim Erkalten ausgeschiedenen Kaliumsalzes mit NH_4Cl. Man filtrirt nach 12 Stunden und krystallisirt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag aus Aether um. — Nadeln (aus Aether). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 109—110°. Nimmt direkt 1 Mol. HCl auf. Beim Sättigen der ätherischen Lösung mit HCl und darauffolgendem Erhitzen, im Rohr, auf 100° entsteht ein Körper $C_{16}H_{13}ClN_2O_2$ (siehe S. 1974). — $K.C_{16}H_9N_2O + 3H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich schon bei 60°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wässerige HCl zerlegt sofort in Phenylcyanisocumarin und NH_3. — $Ag.C_{16}H_9N_2O$ (bei 100°). Gelber Niederschlag.

Methyläther des Nitrils $C_{17}H_{12}N_2O = C_{16}H_9N_2O.CH_3$. *B.* Aus Silber-oα-Dicyan-β-Oxystilben, vertheilt in Aether, und CH_3J (GABRIEL, POSNER). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 140—143°.

Aethyläther $C_{18}H_{14}N_2O = C_{16}H_9N_2O.C_2H_5$. Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 115—116° (GABRIEL, POSNER). Beim Kochen mit konc. HJ entstehen Phenylcyanisocumarin und C_2H_5J.

Acetat $C_{18}H_{12}N_2O_2 = C_{16}H_9N_2O.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 211—213° (GABRIEL, POSNER).

3-Phenyl-4-Cyanisocumarin $C_{16}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_5 \\ CO\quad\; O\end{matrix}\right.$. *B.* Man schüttelt ein geschmolzenes Gemenge von 3 g o-Cyanbenzylcyanid und 4 g Benzoylchlorid mit (60 ccm) Natronlauge (von 10%) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 3571). Man übersättigt die filtrirte alkalische Lösung heifs mit HCl und kocht einige Minuten lang. — Farbloses (*B.* 27, 832) Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 204—205°. Beim Erhitzen mit HCl, gelöst in Eisessig, auf 180° entsteht 3-Phenylisocumarin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_6H_5 \\ CO.O\end{matrix}\right.$. Alkoholisches NH_3 erzeugt 3-Phenyl-4-Cyanisocarbostyril.

4. ***Diphenyläthanondimethylsäure(1², 2²), Desoxybenzoïn-o-Dicarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{16}H_{10}O_4$ (s. u.), beim Erhitzen von 10 Thln. Phenylessig-o-Carbonsäure mit 10 Thln. Phtalsäureanhydrid und 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat auf 190° (EPHRAIM, *B.* 24, 2821). $C_8H_4O_3 + CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H = C_{16}H_{12}O_5 + CO_2$. — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 238 bis 239°. Wird von HJ von Bibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$ reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht die Säure $C_{16}H_{14}O_5$. Mit Alkohol und HCl entsteht das Anhydrid $C_{16}H_{10}O_4$. Liefert mit NH_3 die Verbindung $C_{16}H_{11}NO_3$ und mit NH_3O den Körper $C_{16}H_{11}NO_4$. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln.

Anhydrid $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{CH_2-CO \atop CO.O.CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl; aus dem Silbersalz mit C_2H_5J (EPHRAIM). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 260°.

Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$. *B.* Siehe Desoxybenzoïn-o-Dicarbonsäure (EPHRAIM, *B.* 24, 2827). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 250°. Unlöslich in kalter Natronlauge. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine bei 196° schmelzende ***Säure*** $C_{16}H_{12}O_5$.

Desoxybenzoïndicarbonimidosäure $C_{16}H_{11}NO_3$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von 1 g Desoxybenzoïn-o-Dicarbonsäure mit 10 ccm konc., alkoholischem NH_3 (EPHRAIM, *B.* 24, 2822). — Rhomboëder (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit PCl_5 einen gelben, indifferenten Körper $C_{16}H_9NO_2$.

Verbindung $C_{16}H_{11}NO_4$. *B.* Bei 12stündigem Stehen einer alkalischen Lösung von Desoxybenzoïn-o-Dicarbonsäure mit $NH_3O.HCl$ (EPHRAIM, *B.* 24, 2824). Man fällt mit HCl. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229—230°. Leicht löslich in Alkohol.

3. Säuren $C_{17}H_{14}O_5$.

1. ***Diphenylpropanon(1)-Dimethylsäure(2, 2)***, **o-Nitrobenzoylbenzylmalonsäure** $C_6H_4(NO_2).CO.C(CH_2.C_6H_5)(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{21}H_{21}NO_7 = C_{17}H_{11}NO_7(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Benzylessigsäureester und Dibenzylmalonsäurediäthylester, aus Natriumbenzylmalonsäurediäthylester und o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 105). Aus o-Nitrobenzoylmalonsäurediäthylester, Natrium und Benzylchlorid bei 170° (BISCHOFF, SIEBERT). — Grofse, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, Eisessig und in heifsem Alkohol. Verliert, bei starkem Erhitzen, CO_2. Wird von Aetzkali in Benzylmalonsäure, o-Nitrobenzoësäure und Alkohol zerlegt. Alkoholisches NH_3 bewirkt bei 100° Spaltung in Benzylmalonsäurediäthylester und o-Nitrobenzamid. Liefert bei der Reduktion den Körper $C_6H_4\langle{CO.C(C_7H_7).CO_2H \atop N:\dot{C}.OC_2H_5}$, der bei 147° unter Zersetzung schmilzt (BISCHOFF, *A.* 251, 384).

2. ***Diphenylpropanol(3)-on(1)-Aethylonsäure(2)*** $C_6H_5.CO.CH\langle{CH(C_6H_5).OH \atop CO.CO_2H}$. **Anhydrid, Ketophenylparakophenon** $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_5.CO.CH\langle{CO \quad CO \atop CH.(C_6H_5)}\rangle O$. *B.* Man leitet, unter Kühlung, HCl-Gas in ein Gemisch aus 4 g geschmolzenem Benzoylbrenztraubensäureäthylester und 1,9 g Benzaldehyd und lässt einige Stunden stehen (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 48). — Schmilzt bei 212° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf 225°, in CO, CO_2 und Benzylidenacetophenon. Beim Erwärmen mit Desoxybenzoïn (+ Natriumäthylat) entsteht Desoxybenzoïnbenzylidenacetophenon $C_{29}H_{24}O_2$.

3. ***2,6-Dimethophenmethanonphenyldimethylsäure(3,5)(?), Benzoylcumidinsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben zwei anderen (in Wasser löslichen) Säuren, bei der Oxydation von Durylbenzoyl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ (FR. MEYER, ADOR, *J.* 1879, 562). — Schmilzt bei 85°; wird in höherer Temperatur fest und schmilzt dann bei 173°. Unlöslich in Wasser. Wird durch NH_3 in eine in Wasser unlösliche Säure übergeführt, die ein Krystallpulver bildet, und deren Baryumsalz in Schuppen krystallisirt. — $Ba.C_{17}H_{12}O_5 + 2^1/_2 H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln.

4. Diphenylpentanon(3)-Dimethylsäure(2,4), *αα*-Dibenzylacetondicarbonsäure(2,4)

$C_{19}H_{18}O_5 = CO_2H.CH(CH_2.C_6H_5).CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Benzylchlorid und Natriumäthylat (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 185). Man verseift den Diäthylester durch alkoholisches Kali, in der Kälte. — Glänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 115—116°. Der Diäthylester liefert, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Natron, Dibenzylaceton. — $Ag_2.C_{19}H_{16}O_5$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{23}H_{26}O_5 = C_{19}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 92° (DÜNSCHMANN, PECHMANN).

5. Hydrabietinsäure $C_{44}H_{68}O_5$.

B. Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung von Abietinsäure mit Natriumamalgam (MALY, *Z.* 1866, 34). — Glänzende Blättchen. Beginnt bei 140—145° zu schmelzen, ist aber erst bei 160° flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na_2.C_{44}H_{66}O_5 + 3H_2O$. Glänzende

Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das **Calciumsalz** ist ein flockiger Niederschlag, der sich in Alkohol löst. — Das **Blei-** und **Silbersalz** sind amorphe Niederschläge.

I. Säuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

I. Säuren $C_{15}H_8O_5$.

1\. ***Anthrachinonol(1)-Methylsäure(2)(?), Oxyanthrachinoncarbonsäure*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2(OH).CO_2H$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. anthrachinoncarbonsaurem Natrium $Na.C_{15}H_7O_4$ mit 6 Thln. Natron auf 200° (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 83). — Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 260°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit gelbrother Farbe und in Alkalien mit derselben Farbe wie Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Löst sich in Natriumacetat und Ammoniumoxalat (Unterschied von Anthrachinon) und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. Erhitzt man die Säure einige Stunden lang auf 300°, so zersetzt sie sich zum Theil in CO_2 und einen dem Alizarin ähnlichen Körper, der in federfahnenähnlichen Formen sublimirt, bei 265° schmilzt und gebeizte Zeuge nicht färbt. Sublimirt man aber die Säure über erhitztem Asbest, so wird Alizarin gebildet. — Das **Baryumsalz** ist ein blauer Niederschlag.

2\. ***Anthrachinonol(1)-Methylsäure(4), Erythrooxyanthrachinoncarbonsäure*** $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Methylerythrooxyanthrachinon mit 2—3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 120° (BIRUKOW, *B.* 20, 2438). $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH + 3SO_3 = C_{15}H_8O_5 + H_2O + 3SO_2$. Lange, citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 236—238°. Leicht löslich in kochendem Wasser. Zerfällt bei 270° in CO_2 und Erythrooxyanthrachinon.

3\. ***6- oder 7-Oxyanthrachinon-2-Carbonsäure*** $OH.C_6H_3\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 120° von 5 g sulfoanthrachinon-β-carbonsaurem Natrium mit 15 g NaOH, 1 g KNO_3 und 120 ccm Wasser (PERKIN, COPE, *Soc.* 65, 846). — Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 314°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarincarbonsäure.

4\. ***Fluorenondimethylsäure(1,4), Diphenylenketondicarbonsäure***

CO_2H (1), CO (9), CO_2H (4); Ringpositionen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. *B.* Bei der Oxydation von Retenchinon

$\begin{matrix} CO.C_6H_4 \\ CO.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) \end{matrix}$ mit alkalischer Chamäleonlösung oder von Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(C_3H_7O).CO_2H}$ mit Chromsäuregemisch (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 151). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure (S. 1900) und verwendet nur 40 g $KMnO_4$ (statt 25 g) auf 10 g Retenchinon. Die erhaltene rohe Säure erhitzt man sehr allmählich mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) und der 5—6fachen Menge $K_2Cr_2O_7$ und kocht schliefslich 6—7 Stunden lang. Die auskrystallisirte Säure wird mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. — Schwefelgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Verändert sich nicht bei 270°. Sehr schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Eisessig, am leichtesten in Nitrobenzol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Biphenyltricarbonsäure $C_{15}H_{10}O_6$. Wird durch Zink und Salzsäure oder durch Natriumamalgam in Fluorendicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_4$ umgewandelt. Bei der trockenen Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber entstehen Diphenylenketonmonocarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ und Diphenylenketon $C_{13}H_8O$. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Biphenyl. $C_{15}H_8O_5 + H_2O = C_{12}H_{10} + 3CO_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin. — $Ag_2.C_{15}H_6O_5$. Schwefelgelber Niederschlag.

Dimethylester $C_{17}H_{12}O_5 = C_{15}H_6O_5(CH_3)_2$. *D.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 154). — Schmelzp.: 184°.

Diäthylester $C_{19}H_{16}O_5 = C_{15}H_6O_5(C_2H_5)_2$. Goldgelbe, flache, glasglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 114,5° (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 154).

Diphenylenketoximdicarbonsäure $C_{15}H_9NO_5 = OH.N:C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_2(CO_2H)_2}$. *B.* Beim Erwärmen von diphenylketondicarbonsaurem Ammoniak mit salzsaurem Hydroxylamin (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 155). — Strohgelbe Flocken. Verändert sich nicht bei 280°.

```
            CO
          /    \
        CH ——— CH
       /  \   /  \
5. Pyrensäure |      |      |  .
       \  /   \  /
      CO2H    CO2H
```

5. ***Pyrensäure*** (Formel s. oben). *B.* Bei der Oxydation von Pyren $C_{16}H_{10}$ oder Pyrenchinon durch Chromsäure (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 168). — *D.* Man mengt 50 g fein zerriebenes Pyren mit 200 g $K_2Cr_2O_7$, 250 g H_2SO_4 und 1250 g H_2O, erwärmt bis zum Eintritt der Reaktion, nach deren Beendigung man noch (8 Stunden lang) kocht, bis die Lösung grün wird. Dann giefst man Wasser hinzu und dekantirt den gebildeten Niederschlag; derselbe wird (wiederholt) mit verd. Sodalösung von 50%, 5—6 Stunden lang digerirt, unter häufigem Umschütteln. Hierbei bleibt Pyrenchinon ungelöst, das man in gleicher Weise oxydirt. Die Sodalösungen fällt man durch HCl, kocht den erhaltenen Niederschlag mehrere Stunden lang mit Eisessig und Thierkohle und dampft die filtrirte Lösung ein. Die ausgeschiedenen Krystalle (von Pyrensäureanhydrid) löst man in NaOH und fällt die Lösung durch HCl. — Hellgelbe, flimmernde Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 250° unter Schwärzung; bei stärkerem Erhitzen sublimirt Pyrensäureanhydrid. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und Aceton. Vollsändige Lösung erfolgt erst bei längerem Kochen, und beim Erkalten krystallisirt dann nichts aus. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Wird von $KMnO_4$ zu Naphtalintetracarbonsäure $C_{14}H_8O_8$ oxydirt. Geht, durch Erhitzen auf 120° oder durch Kochen mit Eisessig, in das Anhydrid über. Löst sich in NH_3 unter Bildung des Imids $C_{15}H_7NO_3$. Beim Glühen mit Kalkhydrat entsteht Pyrenketon $C_{13}H_8O$. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. — $Ba.C_{15}H_6O_5 + H_2O$ (im Vakuum, über H_2SO_4, getrocknet). Ochergelber Niederschlag, aus dem Natriumsalze mit $BaCl_2$. — $Ag_2.A$. Bernsteingelber, schleimiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{15}H_6O_4$. *B.* Beim Kochen von Pyrensäure mit Eisessig (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 174). — Goldgelbe, glänzende, kurze Prismen. Löst sich in Alkalien, dabei in Pyrensäure übergehend.

Imid $C_{15}H_7NO_3 = C_{13}H_6O\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *B.* Scheidet sich beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Pyrensäure aus (B., PH., *A.* 240, 175). — Glänzende, gelbe Blättchen. Unlöslich in kalter Natronlauge.

2. Säuren $C_{16}H_{10}O_5$.

1. ***Diphtalylaldehydsäure*** $C_{16}H_{10}O_5$ s. Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$.

2. ***Anthracendiol(1,4)-on-(10)-Aethenylsäure(9), m-Oxyanthracumarsäure*** $C_6H_4\langle{}^{C(CH.CO_2H)}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$. **Anhydrid**, m-Oxyanthracumarin $C_{16}H_8O_4$. *B.* Bei 2—3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol. 3,5-Dioxybenzoësäure und 1 Mol. Zimmtsäure mit Vitriolöl (KOSTANECKI, *B.* 20, 3142). Man fällt mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Sublimiren. — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 325°. Löslich in Eisessig. Unlöslich oder schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. Löslich in Kalilauge und in Barytwasser.

Acetylderivat $C_{18}H_{10}O_5 = C_{16}H_7O_4.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Anhydrid $C_{16}H_8O_4$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KOSTANECKI, *B.* 20, 3142). — Blassgelbe, verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 255°.

3. ***Zwei Säuren*** $C_{16}H_{10}O_5$ finden sich in der Wurzelrinde von Morinda umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 860, 865).

a. α-Säure. Lange, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198—199°. Sublimirt in langen, dünnen Blättchen, die bei 200—201° schmelzen.

b. β-Säure. Feine Nadeln. Schmelzp.: 208°. Sublimirt leicht. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3. Diphenyläthanondimethylsäure(2,2), Desylenmalonsäure $C_{17}H_{12}O_5 = C_6H_5.CO.C(C_6H_5:CCO_2H)_2$. *B.* Der Monoäthylester entsteht, neben Benzoïnylmalonsäureester, durch Vermischen von 50 g Benzil mit 38 g Malonsäureester und der Lösung von 5,5 g Natrium in 65 g absol. Alkohol (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 134). Man lässt 2 Tage stehen, übersättigt mit sehr verd. H_2SO_4, in der Kälte, und schüttelt mit Aether aus. Die abgehobene ätherische Schicht wird abdestillirt und der Rückstand in Eisessig gelöst. Man destillirt die Hauptmenge des Eisessigs ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Den ätherischen Auszug schüttelt man mit Sodalösung, erhitzt die abgehobene wässerige Schicht mit Aetznatron auf dem Wasserbade und fällt mit verd. H_2SO_4. Der Aethylester entsteht auch beim Kochen von Benzoïnmalonsäureester mit Eisessig (J., D.). — Nadeln. Schmelzp.: 130°. Zerfällt bei 190° in CO_2 und Desylenessigsäure. Beim Aufkochen mit HJ (spec. Gew. = 1,96) entstehen CO_2, Desylessigsäure und deren Anhydrid. — $Ag_2.A$. Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser).

Aethylester $C_{19}H_{16}O_5 = C_{17}H_{11}O_5.C_2H_5$. Glänzende Prismen (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 124° (J., D.).

4. Säuren $C_{18}H_{14}O_5$.

1. ***Diphenyläthenondimethylsäure(1,4), Carboxylcornicularsäure*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{C_6H_5}\!\!>C:CH.CO.CH<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{C_6H_5}$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine kochende Lösung von Pulvinsäure in überschüssigem Ammoniak (SPIEGEL, *A.* 219, 19). Man setzt so lange Zinkstaub hinzu, als eine Probe der Lösung durch Säuren noch gelb und nicht gelblichweifs gefällt wird. Durch vorsichtigen Zusatz von Säure wird nun, aus der Lösung, zunächst krystallinische Hydrocornicularsäure $C_{12}H_{16}O_3$ gefällt, später ein fadenziehendes Gemenge. Dieses Gemenge trocknet man bei 130°, kocht es dann 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid, verjagt hierauf das überschüssige Anhydrid und löst den Rückstand in Alkohol. Aus dem Alkohol krystallisirt zuerst das Anhydrid der Cornicularsäure, dann jenes der Isohydrocornicularsäure und zuletzt jenes der Carboxylcornicularsäure. Dieses wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt.

Anhydrid $C_{18}H_{12}O_4$. Kurze, dicke Prismen von der Farbe und Fluorescenz des Uranglases (aus Alkohol). Schmelzp.: 215° (SPIEGEL). Einbasische Säure; löst sich unzersetzt und mit gelber Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten, in CO_2 und Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$. — $Ag.C_{18}H_{11}O_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

2. ***Säure*** $OH.C_{16}H_{11}(CO_2H)_2$. **Aethyläthersäure** $C_{20}H_{18}O_5 = C_2H_5O.C_{16}H_{11}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Aethylderivates $C_{22}H_{20}O_4$ des Phenanthroxylenacetessigesters $C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$ mit wässeriger Kalilauge (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 59, 20). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 203° unter Zersetzung. — $Ag_2.C_{20}H_{16}O_5 + H_2O$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{22}H_{22}O_5 = C_{20}H_{16}O_5(CH_3)_2$. Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 125° (J., KL.).

3. ***Diphenyläthanylol(2)-Propandionmethylsäure, Dibenzoylacetessigsäure(2)*** $CH_3.CO.C(CO.C_6H_5)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{20}H_{18}O_5 = C_{18}H_{13}O_5.C_2H_5$. *B.* Man versetzt 50 g Kupferacetessigsäureäthylester, vertheilt in absol. Aether, mit 150 g Benzoylchlorid (NEF, *A.* 258, 273; 266, 100). Aus Kupferbenzoylacetessigester, vertheilt in Aether, und Benzoylchlorid (BERNHARD, *A.* 282, 185). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Mit (1 Mol.) Natriumäthylat entstehen Aethylbenzoat, Natriumbenzoat und Acetessigester. Phenylhydrazin zerlegt in β-Benzoylphenylhydrazin und Benzoësäure. Brom spaltet bei — 15° Benzoylbromid ab.

Isomerer Ester s. S. 1896.

4. ***Diacetophenoncarbonsäure*** s. S. 1647.

5. Diphenyl-3-Aethonoylpentandion(1,5)-Methylsäure(3), Diphenacylacetessigsäure $C_{20}H_{18}O_5 = CH_3.CO.C(CH_2.CO.C_6H_5)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{22}H_{22}O_5 = C_{20}H_{17}O_5.C_2H_5$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, beim Behandeln von Phenacylacetylessigester $C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5$ mit verd. wässerigem Kali (PAAL, HÖRMANN, *B.* 22, 3225). Man krystallisirt den in Kali unlöslichen Theil wiederholt aus viel absol. Alkohol um und trennt die erhaltenen Krystalle mechanisch. — Grofse, monokline (OEBBEKE, *B.* 22, 3227) Prismen (aus Alkohol); Tafeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 82—83°. Schwer löslich in Ligroïn und kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, CS_2, Eisessig, Essigäther, Aceton und Benzol. Alkoholisches Kali spaltet in Diphenacylessigsäure und Essigsäure.

Monoxim $C_{22}H_{23}NO_5 = C_{22}H_{22}O_4.N.OH$. Amorph. Schmelzp.: 61—63° (PAAL, HÖRMANN). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dioxim $C_{22}H_{24}N_2O_5 = C_{22}H_{22}O_3(N.OH)_2$. Amorph. Schmelzp.: 61—63° (PAAL, HÖRMANN). Leicht löslich in Alkohol.

Tioxim $C_{22}H_{25}N_3O_5 = C_{22}H_{22}O_2(N.OH)_3$. Amorph. Schmelzp.: 66—68° (PAAL, HÖRMANN).

Körper $C_{16}H_{13}BrO_4$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Verseifen von rohem Phenacylacetessigester (dargestellt aus Natriumacetessigester und 1^2-Bromacetophenon (PAAL, HÖRMANN, *B.* 22, 3225). — Kleine, flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 153°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether u. s. w. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

K. Säuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

Hierher gehören eine Reihe einbasisch-vieratomiger Phenolalkoholsäuren, die aber nicht im freien Zustande bekannt sind, da sie, bei ihrer Bildung oder Abscheidung, sofort ein Mol. H_2O verlieren und in Anhydride übergehen. Sie entstehen durch Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Vitriolöl.

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + 2C_6H_5.OH = \begin{matrix}OH.C_6H_4\\OH.C_6H_4\end{matrix}\Big>C\Big<\begin{matrix}OH\\C_6H_4.CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}OH.C_6H_4\\OH.C_6H_4\end{matrix}\Big>C\Big<\begin{matrix}O\text{——}\\C_6H_4.CO\end{matrix} + H_2O.$$

Durch Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge gehen diese Anhydride in einbasisch-dreiatomige Phenolsäuren über.

$$\begin{matrix}OH.C_6H_4\\OH.C_6H_4\end{matrix}\Big>C\Big<\begin{matrix}O\text{——}\\C_6H_4.CO\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}OH.C_6H_4\\OH.C_6H_4\end{matrix}\Big>CH.C_6H_4.CO_2H.$$

Durch Behandeln mit Natriumamalgam, in saurer Lösung, werden diese Phenolsäuren weiter zu Phenolalkoholen reducirt.

$$(OH.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CO_2H + H_4 = (OH.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH + H_2O.$$

Die Anhydride der einbasisch-vieratomigen Säuren zerfallen, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und ein Dioxyketon.

$$\begin{matrix}OH.C_6H_4\\OH.C_6H_4\end{matrix}\Big>C\Big<\begin{matrix}O\\C_6H_4\end{matrix}\Big>CO + KOH = C_6H_5.CO_2K + (OH.C_6H_4)_2.CO.$$

1. Dicumarsäure $C_{18}H_{12}O_6$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 40stündigem Erhitzen auf 140° von 15 g Salicylaldehyd mit 10 g Natriumsuccinat und 13 g Essigsäureanhydrid (DYSON, *Soc.* 51, 63). $2C_7H_6O_2 + C_4H_4O_4.Na_2 = Na_2.C_{18}H_{10}O_5 + 3H_2O$. Man wäscht das Produkt mit warmem Wasser, entfernt, durch Wasserdampf, Salicylsäure und Essigsäure und wäscht den unlöslichen Rückstand mit Aether.

Das **Anhydrid** (**Dicumarin**) $C_{18}H_{10}O_4$ ist ein Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in $CHCl_3$ und Eisessig. Wird durch kalte Alkalien nicht verändert; löst sich langsam, beim Kochen mit Kalilauge, dabei offenbar in eine Säure $C_{18}H_{14}O_6$ übergehend, doch fällen Säuren, aus der alkalischen Lösung, wieder Dicumarin. Wird von Natriumamalgam in Hydrodicumarinsäure $C_{18}H_{14}O_5$ umgewandelt.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_5$.

1. ***Phenolphtaleïnsäure*** $(C_6H_4.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustand, nur das Anhydrid $C_{20}H_{14}O_4$ dieser Säure. — Phenolphtaleïn $(OH.C_6H_4)_2.C\Big<\begin{matrix}C_6H_4.CO\\O\text{——}\end{matrix}$ ist bekannt (BAEYER, *A.* 202, 68).

Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ (C:O:OH = 1:2:4) (?). *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit wasserentziehenden Mitteln. $2C_6H_6O + C_8H_4O_3 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. Durch Behandeln von α-Diaminodiphenylphtalid (S. 1722) mit salpetriger Säure (BAEYER). — *D.* Zu einer heiſs bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g koncentrirter, destillirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erhitzt 10—12 Stunden lang auf 115 bis 120°. Die heiſse Schmelze wird in kochendes Wasser gegossen und so lange mit Wasser ausgekocht, als noch Phenolgeruch bemerkbar ist. (In den Waschwässern ist alle unverbundene Phtalsäure enthalten.) Der in Wasser unlösliche Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, die Lösung mit Essigsäure gefällt und

nach dem Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen. Das gefällte Phenolphtaleïn (1 Thl.) wird mit (6 Thln.) absolutem Alkohol und (1/2 Thl.) Thierkohle 1 1/2 Stunden gekocht, die Thierkohle mit (2 Thln.) siedendem Alkohol ausgewaschen, die alkoholischen Lösungen auf 2/3 abdestillirt und, durch Zusatz von wenig Wasser, erst harzige Beimengungen und dann Phenolphtaleïn gefällt. Ausbeute: 75 % vom Phtalsäureanhydrid. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, in harzigen Tropfen gefällt, die nach einiger Zeit in ein körniges Krystallpulver übergehen. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, auf Wasserzusatz, milchig aus, wird aber beim Erwärmen sofort krystallinisch. Wird aus Holzgeist oder Essigsäure in kleinen Krystallen erhalten. Gröfsere, trikline Spiefse bilden sich beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 150—200°. Das amorphe Phtaleïn schmilzt unter Wasser bei 100° zu einem Harz; das krystallinische Phtaleïn schmilzt erst bei 250—253°. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 [2] 142. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Das amorphe Phtaleïn löst sich leicht in Aether, das krystallisirte schwer. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entsteht eine Sulfonsäure, während bei 200° Oxyanthrachinon gebildet wird. Geht, beim Behandeln mit Natronlauge und Zinkstaub, in Phenolphtalin $C_{20}H_{16}O_4$ über. Verbindet sich mit Ammoniak bei 170° zu Diiminophtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2$. Liefert mit NH_3O die Verbindung $C_{20}H_{15}NO_4$. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. — Die Lösung des Phtaleïns in freien oder kohlensauren Alkalien ist in dicken Schichten roth, in dünnen violett. Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die Lösung entfärbt, offenbar durch Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{16}O_5$. Starke Säuren zersetzen die alkalische Lösung sofort, unter Entfärbung (Phtaleïn als Indikator beim Titriren). Anilin und Toluidin bewirken keine Röthung der Phtaleïnlösung. Ammoniak und Triäthylamin röthen nur eine wässerige, nicht aber eine alkoholische Phtaleïnlösung (MENSCHUTKIN, *B.* 16, 319). Die Lösung des Phtaleïns in NH_3 verliert, beim Kochen, alles Ammoniak. Aus einer alkalischen Lösung wird durch Alaun oder $CuSO_4$ freies Phtaleïn gefällt; mit Bleizucker entsteht ein röthlicher Niederschlag, der durch Aether entfärbt wird. Nur das Silbersalz ist ein beständiger violetter Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird.

Phenolphtaleïndibenzyläther $C_{34}H_{26}O_4 = (C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *B.* Aus Phenolphtaleïn, Natriumäthylat und Benzylchlorid (HALLER, GUYOT, *B.* 26 [2] 232). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 150°.

Phenolphtaleïndiacetet $C_{20}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Phenolphtaleïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150—160° (BAEYER). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 143°. Wird durch Lösen in koncentrirter Schwefelsäure sofort in Phenolphtaleïn und Essigsäure gespalten.

Phenolphtaleïn-Bis-Phenylcarbamat $C_{34}H_{24}N_2O_6 = [NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_4]_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *B.* Aus Phenolphtaleïn und Phenylcarbonimid bei 130° (HALLER, GUYOT, *B.* 26 [2] 232). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 135°.

Chlorid $C_{20}H_{12}O_2.Cl_2$. *D.* Durch Erhitzen von Phtaleïn mit (1,8 Thln.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp: 155—156°. Sublimirt unzersetzt. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl, wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich nicht in wässeriger Kalilauge, beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt aber Lösung ein, wahrscheinlich durch Bildung der Säure $C_{20}H_{14}Cl_2O_3$. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder das Chlorid $C_{20}H_{12}O_2.Cl_2$. Beim Schmelzen des Chlorids mit Kali werden Phenol und Benzoësäure gebildet.

Anhydrid, Fluoran $C_{20}H_{12}O_3 = O\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenolphtaleïn (mit H_2SO_4) und bleibt beim Ausziehen des Körpers mit verdünnter Natronlauge ungelöst zurück (BAEYER, *A.* 212, 349). — *D.* Man kocht die alkoholische Lösung des in wässerigem Natron unlöslichen Rückstandes von der Darstellung des Phenolphtaleïns mit festem Natron auf, verdünnt mit Wasser und destillirt den Alkohol ab. Den Rückstand übersättigt man mit Salzsäure und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (R. MEYER, *B.* 24, 1417). — Grofse, flache, stark gestreifte Nadeln. Schmelzp.: 173—175° (B.); 180° (M.). Krystallisirt (aus Alkohol) mit 1/2 Mol. C_2H_6O (R. MEYER, HOFFMEYER, *B.* 25, 1386). Unzersetzt löslich mit stark grüngelber Fluorescenz in Vitriolöl und in koncentrirter Salpetersäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und o-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$ und dann weiter in Phenol und Salicylsäure (R. MEYER, *B.* 28, 430). Mit alkoholischem Kali und Zinkstaub entsteht Hydrofluoransäure $C_{20}H_{14}O_3$ (S. 1911). Bei der Destillation mit Aetzkalk entsteht Xanthon; bei der Destillation mit Natronkalk und Zinkstaub entsteht

Diphenylenphenylmethan $C_{19}H_{14}$, mit Zinkstaub allein entstehen ein Körper $C_{19}H_{14}O$ (s. u.) und bei 150—152° schmelzende, goldgelbe Blättchen (aus Holzgeist), deren Dampf und deren Lösung in Aether stark gelbgrün fluorescirt (R. MEYER, SAUL, *B.* 25, 3589).

Körper $C_{19}H_{14}O = C_6H_5.CH\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle O$ (?). *B.* Bei der Destillation von 20 g Fluoran mit 200 g Zinkstaub (R. MEYER, SAUL, *B.* 25, 3588). Man behandelt das Produkt mit heifsem Ligroïn; beim Erkalten scheidet sich zunächst der Körper $C_{19}H_{14}O$ ab. — Grofse, rhomboëdrische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 135—137°. Aeufserst löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Die gelbe Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün.

Phenolphtaleïnanilid $C_{26}H_{19}NO_3 = {C_6H_4.C(C_6H_4.OH)_2 \atop CO-N.C_6H_5}$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 10 g Phenolphtaleïn mit 40 g Anilin und 20 g salzsaurem Anilin (ALBERT, *B.* 26, 3077). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 279°. Leicht löslich in absol. Alkohol. Die Lösung in Natronlauge ist farblos.

Dimethyläther $C_{28}H_{23}NO_3 = C_{26}H_{17}NO_3(CH_3)_2$. Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 192° (ALBERT).

Phenolphtaleïnanhydridanilid $C_{26}H_{17}NO_2 = {C_6H_4.C(C_6H_4)_2:O \atop CO-N.C_6H_5}$. *B.* Aus Phenolphtaleïnanhydrid, Anilin und salzsaurem Anilin (ALBERT, *B.* 27, 2793). — Glänzende Prismen (aus Essigester). Schmelzp.: 242°.

Dibromfluoran $C_{20}H_{10}Br_2O_3$. *D.* Durch Behandeln des Anhydrids $C_{20}H_{12}O_3$ mit Eisessig und Brom (BAEYER). — Schmelzp.: 255—258° Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tetrabromphenolphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4 = {(C_6H_2Br_2.OH)_2.C-C_6H_4 \atop O-CO}$. *D.* Man mischt 10 Thle. Brom mit 10 Thln. Eisessig und trägt das Gemisch in eine siedende Lösung von 5 Thln. Phtaleïn in 20 Thln. Alkohol ein (BAEYER). — Dicke Nadeln (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220—230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, die durch überschüssiges Alkali sofort verschwindet (Bildung der Säure $C_{20}H_{12}Br_4O_5$). Giebt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Dibromoxyanthrachinon. Nach BAEYER (*A.* 202, 168) besitzt die Gruppe $-C.C_6H_2Br_2(OH)$ die Konstitution C:Br:Br:OH = 1:3:4:5.

Tetrabromphtaleïndiacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8(C_2H_3O)_2Br_4O_4$. *D.* Durch Kochen von Tetrabromphenolphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Kugelige Aggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Wird durch Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Bromrosochinon $C_{12}H_4Br_4O_2 = {C_6H_2Br_2.O \atop C_6H_2Br_2.O}$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Tetrabromphenolphtaleïn (BAEYER). — *D.* Eine Lösung von 5 g amorphem Tetrabromphenolphtaleïn in 250 g Vitriolöl wird mit der Lösung von 5 g KNO_3 in 50 g Vitriolöl auf einmal versetzt und unter Abkühlung geschüttelt. Nach 5—15 Minuten giefst man die Masse in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit Alkohol aus und kocht ihn mit einem Gemisch von Alkohol und $CHCl_3$. — Stahlblaue Krystalle, die im durchfallenden Lichte roth erscheinen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Wandelt sich, beim Kochen mit koncentrirtem alkoholischen Kali oder mit $KHSO_3$, um in

Bromhydrorosochinon $C_{12}H_6Br_4O_2 = {C_6H_2Br_2.OH \atop C_6H_2Br_2.OH}$ (?). Blättchen; sublimirt fast unzersetzt in farblosen, mikroskopischen Nadeln. Schmelzp.: 264° (BAEYER). Löslich in Alkohol und Aether; löst sich nicht in warmem Vitriolöl. Geht durch Oxydation wieder in Bromrosochinon über.

Tetrajodphenolphtaleïnsäure $C_{20}H_{12}J_4O_5 = (OH.C_6H_2J_2)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Siehe Tetrajodphenolphtaleïn. Man fällt eine stark alkoholische Lösung desselben bei —5° mit HCl (CLASSEN, LÖB, *B.* 28, 1606). — Gelblichbrauner Niederschlag. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn; löslich in Natronlauge mit blauer Farbe. Geht, beim Erwärmen, in Tetrajodphenolphtaleïn über.

Anhydrid, Tetrajodphenolphtaleïn $C_{20}H_{10}J_4O_4 = (OH.C_6H_2J_2)_2.\overset{\frown O \frown}{C.C_6H_4.CO}$. *B.* Beim Vermischen von 6 g Phenolphtaleïn (gelöst in 8 g NaOH und 100 g H_2O) mit 20 g Jod (gelöst in 20 g KJ und 100 g H_2O) (CLASSEN, LÖB, *B.* 28, 1605). Man säuert stark an. — Amorphes Pulver. Wird aus der Lösung in alkoholischem Kali, durch heifse, alkoholische Salzsäure, in körnigen Kryställchen gefällt. Zersetzt sich gegen 220°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in $CHCl_3$ und

Aether. Bildet amorphe Salze. Die wasserfreien Alkalisalze $Me_2.C_{20}H_8J_4O_4$ sind hellbraun, die wasserhaltigen sind blaue, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Sie werden aus der wässerigen Lösung, durch NaCl u. s. w. gefällt. Durch überschüssiges Alkali gehen sie in farblose Salze $Me_2C_{20}H_{10}J_4O_5$ über.

Dinitrophenolphtaleïn $C_{20}H_{12}N_2O_8 = C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *B.* Beim Versetzen einer kalten Lösung von 1 Thl. Phenolphtaleïn in 10 Thln. Eisessig mit einer essigsauren Lösung von (2 Mol.) Salpetersäure (Hall, *Proc. ch. soc.*, Nr. 118). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 196°. Wenig löslich in Alkohol.

Tetranitrophenolphtaleïn $C_{20}H_{10}N_4O_{12} = C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Phenolphtaleïn in 5 Thln. Vitriolöl mit 4 Mol. Salpetersäure (Hall). — Krystallinisch. Schmelzp.: 244—245°. Schwer löslich.

Iminophenolphtaleïn $C_{20}H_{15}NO_3 = (OH.C_6H_4)_2.\overset{NH.CO}{\dot{C}\;.\;\dot{C}_6H_4}$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 120° von 3 Thln. Phtalimid mit 4 Thln. Phenol und 5 Thln. $SnCl_4$ (Errera, Gasparini, *G.* 24 [1] 71). Man giefst in Wasser, extrahirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt mit Soda und fällt die Sodalösung durch HCl. — Krystallisirt (aus Alkohol + Benzol) mit 1 Mol. Benzol, in Nadeln. Schmilzt bei 262° unter Zersetzung. Unlöslich in Benzol, Ligroïn, in Wasser und verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien. Verbindet sich nicht mit NH_3O. (Trennung vom Phenolphtaleïn.)

Diacetat $C_{24}H_{19}NO_5 = (C_2H_3O_2.C_6H_4)_2.C_8H_5NO$. Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 254—256° (Errera, Gasparini). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetrabromiminophenolphtaleïn $C_{20}H_{11}Br_4NO_3 = (OH.C_6H_2Br_2)_2.C_8H_5NO$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtaleïn mit 10 Thln. konc. NH_3 auf 160—180°; beim Eintröpfeln von 10 g Brom (gelöst in 10 g Eisessig) in die Lösung von 10 g Iminophenolphtaleïn in 20 g Alkohol (E., G., *G.* 24 [1] 77). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt gegen 310° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

Triacetylderivat $C_{26}H_{17}Br_4NO_6 = (C_2H_3O_2.C_6H_2Br_2)_2.\dot{C}.C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N(C_2H_3O) \\ \end{matrix} \right\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromiminophenolphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (E., G.). — Mikroskopische Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—178°. Leicht löslich in Aceton.

Diiminophenolphtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_4.OH)_2.C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4.C:NH \\ NH \end{matrix} \right\rangle$ (?). *B.* Man erhitzt 1 Thl. Phenolphtaleïn mit 10 Thln. wässerigem Ammoniak 3 Stunden lang auf 160 bis 170° (Baeyer, *A.* 202, 112). Errera und Gasparini, (*G.* 24 [1] 75) erhielten bei dieser Reaktion nur Iminophenolphtaleïn (s. o.). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 265—266°. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Leicht löslich in Alkalien, aber sehr schwer in verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht ein Acetylderivat. Zerfällt, beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, in NH_3 und Phenolphtaleïn (?).

Tetrabromdiiminophtaleïn $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$. *B.* Aus Tetrabromphenolphtaleïn und wässerigem Ammoniak bei 160—180° (Baeyer). — Farblose, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt über 280°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether (der frisch gefällte Körper löst sich leicht in Aether). Fast unlöslich in Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Wird von alkoholischem Kali in der Hitze zersetzt. Sehr beständig gegen Säuren. Löst sich in Vitriolöl farblos auf.

Tetracetyltetrabromdiiminophtaleïn $C_{28}H_{20}Br_4N_2O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_4N_2O_2$. *B.* Durch Kochen der Tetrabromverbindung mit Essigsäureanhydrid (Baeyer). — Nadeln. Schmelzp.: 241°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aceton, Aether, Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Aetzkali erst beim Schmelzen angegriffen. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe.

Dibromdinitrodiiminophtaleïn $C_{20}H_{12}Br_2N_4O_6 = C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Tetrabromdiiminophtaleïn (B.). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich. Giebt ein rothes Kalisalz und ein Acetylderivat.

Phenolphtaleïnoxim $C_{20}H_{15}NO_4 = CO_2H.C_6H_4.C(C_6H_4.OH):C_6H_4:N.OH$ (?). *B.* Beim Versetzen von 100 g Phenolphtaleïn, gelöst in 100 g KOH und 1 l Wasser, mit 30 g $NH_3O.HCl$ (Friedländer, *B.* 26, 174). Man erwärmt 1/4 Stunde lang, fügt 20 ccm Alkohol hinzu und säuert mit Essigsäure an. — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 212°. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol; sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in Natron und Soda und in verd. HCl. Beim Kochen

mit verd. H_2SO_4 entstehen 4[1]-Oxy-2-Benzoylbenzoësäure und p-Aminophenol. Zerfällt, beim Schmelzen mit Natron, in Benzoësäure, p-Oxybenzoësäure und p-Aminophenol. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und H_2SO_4 entsteht ein Körper $C_{20}H_{17}NO_3$. — $C_{20}H_{15}NO_4$. HCl. Gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Körper $C_{20}H_{17}NO_3$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïnoxim mit Schwefelsäure und Zinkstaub (FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 176). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 256°. Leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in HCl.

Tetrabromphenolphtaleïnoxim $C_{20}H_{11}Br_4NO_4 = C_{20}H_{10}Br_4O_3:N.OH$. *B.* Bei ¼stündigem Erhitzen auf 100° von 30 g Tetrabromphenolphtaleïn, gelöst in einem geringen Ueberschuss von heifser verd. Natronlauge, und 5 g $NH_3O.HCl$ (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* 26, 2260). Man fällt mit Essigsäure. — Flocken. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen der alkoholischen Lösung mit verd. H_2SO_4, in Dibrom-p-Oxy-o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_8Br_2O_4$ und Dibrom-p-Aminophenol.

2. ***Phenyldiol(2,4)-Diphenylmethanolmethylsäure(2[1])*** $(OH)_2.C_6H_3.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Resorcin, neben dem Anhydride $C_{40}H_{26}O_7$ und einem fluorescirenden Körper (PECHMANN, *B.* 14, 1860). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. — *D.* Man erhitzt 1 Stunde lang 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Benzoylbenzoësäure auf 200°, kocht die Schmelze mit Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit wenig heifsem Alkohol und so viel verdünntem Ammoniak, dass die Lösung eben braun wird. Man erwärmt, unter zeitweiligem Wasserzusatz, bis der Ammoniakgeruch verschwunden, und die Lösung farblos geworden ist. Der erhaltene Niederschlag wird mit Aceton behandelt, wobei das Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ ungelöst bleibt. Man verdunstet die Acetonlösung und krystallisirt den Rückstand aus $CHCl_3$ um. Die Behandlung mit $CHCl_3$ und Aceton wird wiederholt. Der **fluorescirende Körper** bleibt in der Chloroformmutterlauge. Er bildet ein amorphes, chokoladebraunes Pulver, das sich in Alkalien mit rother Farbe und starker, grüner Fluorescenz löst. Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen von Resorcin mit Eisessig und H_2SO_4 (?).

Anhydrid (**Benzolresorcinphtaleïn**) $C_{20}H_{14}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.C(C_6H_5)\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.CO\\O\end{matrix}\right.$. Krystallisirt aus Chloroform mit 1 Mol. Chloroform ($C_{20}H_{14}O_4.CHCl_3$) in röthlichen, glasglänzenden Prismen, die sich schwer in $CHCl_3$ lösen. Sie schmelzen bei 113—114° und verlieren dabei das Chloroform, ebenso beim Kochen mit Wasser. Das freie Anhydrid schmilzt bei 175—176°; es löst sich leicht in Alkohol u. s. w., etwas in Wasser, nicht in Ligroïn. Bei längerem Erhitzen auf 200° liefert es einen in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslichen Körper. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Anthrachinon. In der alkoholischen oder eisessigsauren Lösung des Anhydrids bewirkt koncentrirte Salzsäure eine grüne und blaue Färbung (Bildung von salzsaurem Salz); Wasser fällt aus dieser Lösung unverändertes Anhydrid. Löslich in Alkalien mit rothbrauner Farbe ohne Fluorescenz; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Kochen unverändert; mäfsig koncentrirte Kalilauge bewirkt aber, beim Kochen, Spaltung in Resorcin und Benzoylbenzoësäure. Von Ammoniak und Zinkstaub wird das Anhydrid zu Dioxytriphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_4$ reducirt. Mit Brom entsteht zunächst ein Dibromderivat; durch mehr Brom tritt Spaltung in Benzoylbenzoësäure und Tribromresorcin ein.

Diacetat $C_{24}H_{18}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.C(C_6H_5)\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.CO\\O\end{matrix}\right.$. *D.* Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (PECHMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

Dibromderivat $C_{20}H_{12}Br_2O_4 = (OH)_2.C_6HBr_2.C(C_6H_5)\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids mit (2 Mol.) Brom (P.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219°.

Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids $C_{20}H_{14}O_4$ mit H_2SO_4 oder auch beim Kochen eines Gemenges von o-Benzoylbenzoësäure, Resorcin, Eisessig und H_2SO_4 (PECHMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 285°. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. Langsam löslich in Alkalien mit der Farbe des Broms, dabei in Benzolresorcinphtaleïn übergehend. Verhält sich wie dieses gegen H_2SO_4 und Brom.

Diacetat $C_{44}H_{30}O_9 = C_{40}H_{24}(C_2H_3O)_2O_7$. *D.* Aus dem Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ und Essigsäureanhydrid (P.). — Farblose Schuppen. Schmelzp.: 245°.

3. ***Phenyltrioldiphenylmethanmethylsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzolpyrogallolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_5$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_6$)

mit Zinkstaub und Ammoniak (PECHMANN, *B.* 14, 1865). — Wird in alkalischer Lösung sehr leicht verändert.

4. ***Corallinphtaleïn*** $C_{20}H_{14}O_4$ s. S. 1121.

3. Kresolphtaleïnsäuren $C_{22}H_{20}O_5 = (CH_3.C_6H_3.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

1. ***Bis-2-Methophenylolmethanolphenylmethylsäure, o-Kresolphtaleïnsäure.*** Nicht im freien Zustande bekannt, weil sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt.

Anhydrid, o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3.C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *D.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang 2 Thle. o-Kresol mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. $SnCl_4$ auf 120—125°, verjagt aus der Masse das unveränderte o-Kresol durch Wasserdampf, löst hierauf in ziemlich koncentrirter Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen, das gefällte Phtaleïn in Alkohol gelöst und die mit Thierkohle behandelte Lösung in sehr viel Wasser getropft. Der Niederschlag wird endlich wiederholt aus schwachem Alkohol umkrystallisirt (FRAUDE, *A.* 202, 154). — Schwach fleischroth gefärbte Krystallkrusten. Schmelzp.: 213—214°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol; etwas löslich in heifsem Wasser. Löst sich in ätzenden Alkalien mit violetter Farbe, die durch viel Alkali verschwindet (Bildung von o-Kresolphtaleïnsäure $C_{22}H_{20}O_5$). Die verdünnte alkalische Lösung zeigt ein breites Absorptionsband, im Roth beginnend bis Violett; die Lösung in Vitriolöl zeigt ein eben solches besonders in Grün. Brom erzeugt zunächst ein Substitutionsprodukt und dann die Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$. Das Oxim zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Methyl-p-Oxybenzoylbenzoësäure $CH_3.C_6H_3(OH).CO.C_6H_4.CO_2H$ und p-Amino-o-Kresol.

Diacetat $C_{26}H_{22}O_6 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)_2O_4$. Scheidet sich aus der Acetonlösung als Syrup ab, der, nach langem Stehen unter Wasser, zur körnigen Masse erstarrt. Schmelzp.: 73—75° (FRAUDE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Dibenzoat $C_{36}H_{26}O_6 = C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_2O_4$. Scheidet sich aus der Benzollösung in benzolhaltigen, prismatischen Krystallen ab, die bei 120° alles Benzol verlieren. Schmelzp.: 195—196° (FRAUDE).

Dibrom-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}Br_2O_4 = (\overset{5}{C}H_3.\overset{1}{C}_6H_2.\overset{3}{Br}.\overset{4}{O}H)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *D.* Man tröpflt 1 Thl. Brom in die Lösung von 1 Thl. Kresolphtaleïn in 10 Thln. Alkohol, fällt nach einigen Tagen mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (FRAUDE). — Schmelzp.: 255°. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe, welche durch überschüssiges Alkali verschwindet. Liefert, beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und viel Vitriolöl auf 150°, Brommethyloxyanthrachinon $C_{15}H_9BrO_3$.

Dinitro-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}(NO_2)_2O_4$. *D.* Man giebt tropfenweise koncentrirte Salpetersäure in eine Lösung von o-Kresolphtaleïn in 80—100 Thln. Vitriolöl (FRAUDE). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 250°. Löslich in Natron mit rothbrauner Farbe.

2. ***p-Kresolphtaleïnsäure*** $(CH_3.C_6H_3.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{22}H_{16}O_3 = {}^{CH_3.C_6H_3}_{CH_3.C_6H_3}\rangle O.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *D.* Man erhitzt ein Gemisch von 20 Thln. p-Kresol, 14 Thln. Phtalsäureanhydrid und 8 Thln. Vitriolöl 6—8 Stunden lang auf 160—165°, destillirt die Masse mit Wasserdampf (um Kresol zu entfernen) und kocht den Rückstand so oft mit verdünnter Kalilauge, als diese sich noch bräunlich oder röthlich färbt. Das Ungelöste wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt (DREWSEN, *A.* 212, 340). — Gelbliche, trimetrische, rektanguläre Tafeln oder dicke Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 246°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Etwas löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslicher in Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn, Kalilauge und verdünnten Säuren. Wandelt sich, beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure, in das Anhydrid $C_{22}H_{18}O_3$ der Säure $C_{22}H_{20}O_4$ um. Geht, beim Schmelzen mit Kali, zunächst in Kresolphtaleïnsäure über und zerfällt später in Benzoësäure und Dioxydimethylbenzophenon $CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. Liefert, beim Erhitzen mit viel Vitriolöl auf 200°, Methylerythrooxyanthrachinon $C_{14}H_6(CH_3)(OH).O_2$.

4. Aethylphenolphtaleïnsäure $C_{24}H_{24}O_5 = (C_2H_5.C_6H_3.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

Anhydrid (Phtaleïn) $C_{24}H_{22}O_4 + H_2O$. *B.* Entsteht beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Phtalsäure und Aethylphenol (aus Phenol, Alkohol und $ZnCl_2$ be-

reitet) mit überschüssigem Zinkchlorid auf 120° (AUER, *B.* 17, 671). — Das **Anhydrid** ist ein röthlichgraues Krystallpulver, das bei 110° das Krystallwasser verliert. Verkohlt bei 130°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkali ist violettroth.

L. Säuren $C_nH_{2n-26}O_5$ bis $C_nH_{2n-36}O_5$.

I. Säuren $C_{21}H_{16}O_5$.

1. ***Triphenylmethanoldimethylsäure (2,4), Triphenylcarbinoldicarbonsäure*** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid entsteht, neben dem Anhydride $C_{21}H_{16}O_2$ der Methyltriphenyloxymethan-o-Carbonsäure $C_{21}H_{18}O_3$ (s. d.), beim Kochen von Diphenyl-m-Xylylmethan mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* 19, 3067). Die vom Anhydride $C_{21}H_{16}O_2$ abfiltrirte Sodalösung wird durch HCl gefällt, der Niederschlag in überschüssiger Natronlauge gelöst, mit $KMnO_4$ erwärmt, so lange noch Entfärbung eintritt. Man fällt schliefslich durch HCl. Entsteht auch beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Triphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_4$ mit $KMnO_4$ (HEMILIAN).

Anhydrid, Diphenylphtalidcarbonsäure $C_{21}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2\overset{O.CO}{C.C_6H_3}.CO_2H$. Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in grofsen Tafeln, die an der Luft schnell verwittern. Das bei 110° getrocknete Anhydrid schmilzt bei 228° und destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Triphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_4$ reducirt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzophenon, Benzoësäure und Isophtalsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol von 70 %). — $Ag.\bar{A}$. Haarfeine Nädelchen.

2. ***Triphenylmethanoldimethylsäure (2,5), Oxytriphenylmethandicarbonsäure*** $C_{21}H_{16}O_5 = (C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Diphenyl-p-Xylylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* 16, 2373). Bei der Oxydation von Methyltriphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$, Methyltriphenylcarbinol-o- oder m-Carbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$ und von Triphenylmethandicarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CO_2H)_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (HEMILIAN). — *D.* Man oxydirt das Säuregemisch, das sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Methyltriphenylcarbinol-o-Carbonsäure findet, mit Natronlauge und $KMnO_4$, in der Wärme, fällt die alkalische Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um.

Anhydrid, Triphenylmethananhydrocarbonsäure $C_{21}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2C\langle^{O.CO}_{C_6H_3.CO_2H}$. Krystallisirt aus heifsgesättigter, eisessigsaurer Lösung, bei raschem Erkalten, in feinen seideglänzenden Nadeln; bei langsamem Abkühlen verdünnterer Lösungen entstehen derbe, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 244—246°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzophenon nud Terephtalsäure. Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Triphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_4$ reducirt. — $Ag.C_{21}H_{13}O_4$ (bei 110°). Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Alkohol (von 50 %) in feinen Nadeln.

3. ***Triphenylmethanoldimethylsäure (3,4), Triphenylcarbinoldicarbonsäure*** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Diphenyl-o-Xylylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ (HEMILIAN, *B.* 19, 3071). Man oxydirt Diphenyl-o-Xylylmethan anhaltend mit Chromsäuregemisch, zieht die gebildeten Säuren durch Soda aus und erwärmt sie, in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, mit $KMnO_4$. — Seideglänzende, feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 178° und schmilzt bei 180°, dabei in Wasser und das Anhydrid $C_{21}H_{14}O_4$ zerfallend. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser; die Lösung trübt sich milchig beim Erkalten. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub nicht verändert. Zerfällt, beim Schmelzen mit Barythydrat, in CO_2 und Triphenylcarbinol. — $Ca.C_{21}H_{14}O_5$ (bei 110°). Amorpher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid $C_{21}H_{14}O_4$. *B.* Beim Schmelzen der Säure (HEMILIAN). — Amorphe, durchsichtige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich nicht in kochendem Wasser, geht aber beim Kochen mit Alkalien in die Säure über.

2. Tribenzoylessigsäure. *α*-**Benzoyl**-*β*-**Benzoyloxyzimmtsäure** $C_{23}H_{16}O_5$ = $(C_6H_5.CO)_3C.CO_2H$ = $C_6H_5.CO_2.C(C_6H_5):C(CO.C_6H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{25}H_{20}O_5$ = $C_{23}H_{15}O_5.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, aus Kupfer-Benzoylessigester und Benzoylchlorid (BERNHARD, *A.* 282, 158). — Prismen (aus kalter, ätherischer Lösung). Schmelzp.: 98°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Mit (1 Mol.) Natriumäthylat erfolgt Spaltung in Dibenzoylessigester und Aethylbenzoat. Brom erzeugt bei —15° Bromdibenzoylessigester.

3. Säuren $C_{24}H_{18}O_5$.

1. ***α-Naphtolmaleïnfluoresceïnsäure*** $(OH.C_{10}H_6)_2.C(OH).C_2H_2.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{24}H_{16}O_4$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen von (1 Thl.) 1 Mol. Maleïnsäureanhydrid mit 2 Mol. *α*-Naphtol und (1 Thl.) $ZnCl_2$ auf 160° (BURCKHARDT, *B.* 18, 2867). Man zieht das Produkt mit wenig heifsem Alkohol aus und fällt mit Wasser. — Violette mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 118—120°. Unlöslich in CS_2 und Benzol, löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Die alkoholische Lösung ist roth; auf Zusatz von NH_3 nimmt sie eine intensiv grünrothe Fluorescenz an.

2. ***Diphenylolmethanolnaphtylmethylsäure*** $(OH.C_6H_4)_2.C(OH).C_{10}H_6.CO_2H$. **Anhydrid, Phenolnaphtaleïn** $C_{24}H_{16}O_4$ = [Strukturformel: $OH.C_6H_4 \diagdown\!\diagup C_6H_4.OH$ an C; C O C im Naphtalinring]. *B.* Bei 7stündigem Erhitzen auf 160° eines innigen Gemisches aus 20 g Naphtalsäureanhydrid, 80 g Phenol und 50 g $AlCl_3$ (JAUBERT, *B.* 28, 992). — Scheidet sich, aus Aether, in amorphen Krusten ab, die bei 120° unter Zersetzung schmelzen. Scheidet sich, aus verd. Alkohol, als Krystallpulver aus, das oberhalb 200° unter Verkohlung schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe. Liefert, mit NH_3O, ein Oxim $C_{27}H_{14}NO$.

Das **Chlorid** schmilzt bei 180° (JAUBERT).

Phenolnaphtaleïnoxim $C_{24}H_{17}NO_4$ = $CO_2H.C_{10}H_6.C\langle^{C_6H_4:N.OH}_{C_6H_4.OH}$. Krystallpulver. Schmelzp.: 220° (JAUBERT). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Eisessig, noch weniger in Alkohol.

4. Säuren $C_{28}H_{20}O_5$.

1. ***α-Naphtolphtaleïnsäure.*** **Anhydrid**, *α*-**Naphtolphtaleïn** $C_{28}H_{18}O_4$ + $\frac{1}{2}H_2O$ (bei 110°). *B.* Beim Erwärmen von *α*-Naphtol mit Phtalylchlorid auf 100° (GRABOWSKI, *B.* 4, 725). — Kleine, braune Krystalle (aus Benzol). Löslich, mit blauer Farbe, in Kalilauge.

α-**Naphtolphtaleïn**, *α*-**Naphtofluoran** $C_{28}H_{16}O_3 = O(C_{10}H_6)_2.C\langle^{C_6H_4}_{CO}\rangle O$. *B.* Beim Kochen von Phtalsäureanhydrid mit *α*-Naphtol (GRABOWSKI, *B.* 4, 661). — Blättchen oder Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 300° (R. MEYER, *B*, 26, 207). Unlöslich in wässeriger Kalilauge. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht ein grüner Körper.

2. ***β-Naphtolphtaleïnsäure.*** *β*-**Naphtolphtaleïn**, *β*-**Naphtofluoran** $C_{28}H_{16}O_3$ = $CO\langle^{C_6H_4}_{O}\rangle C\langle^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$. Bei 16stündigem Erhitzen auf 220° von 14,8 g Phtalsäureanhydrid mit 28,8 g *β*-Naphtol (R. MEYER, *B.* 26, 206). — Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 293°. Unlöslich in siedendem Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt gelbroth.

5. Diphenyl-2,4-Diphenomethylobutanon(3)-Dimethylsäure(2,4), Tetrabenzylacetondicarbonsäure $C_{33}H_{30}O_5$ = $CO[C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2H]_2$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Benzylchlorid und Natriumacetat (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 186). — Sehr lange Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 95°. — $Ag_2.C_{33}H_{28}O_5$.

XXVII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ bis $C_nH_{2n-6}O_6$.

Isomere Säuren s. Bd. I, S. 815.

1. Corydalsäure $C_7H_8O_6$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 4,5 g Corydalsäure (siehe Corydalin) mit 130 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 65, 62; 67, 22). — Flache Prismen. Zersetzt sich bei 178—180° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb_3(C_7H_5O_6)_2$. Niederschlag. — $Ag.C_7H_7O_6$. Niederschlag.

2. Cyclohexandiol(1,3)-Dimethylsäure(1,3), Dioxyhexahydroisophtalsäure $C_8H_{12}O_6 = CH_2\langle{CH_2.C(OH,CO_2H) \atop CH_2.C(OH,CO_2H)}\rangle CH_2$. *B.* Beim Aufkochen des Nitrils (s. u.) mit konc. HCl (MERLING, *A.* 278, 51). Zur Reinigung stellt man das Baryumsalz dar. — Glänzende Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 217—218°, unter lebhafter Gasentwickelung. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ba.C_8H_{10}O_6 + 4H_2O$. Glänzende Prismen.

Anhydrid $C_8H_{10}O_5$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung der Säure zur Trockne (MERLING). — Glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 174—176°. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

Imid $C_8H_{11}NO_4 = (OH)_2.C_6H_8\langle{CO \atop CO}\rangle NH$. *B.* Man löst 1 Thl. des Nitrils in 2 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19), wobei man die Temperatur nicht über 45° steigen lässt (MERLING). — Stark glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 272—273°, unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Natrium (und Fuselöl) entsteht u. A. Piperidin.

Nitril, Dihydroresorcindicyanhydrin $C_8H_{10}N_2O_2 = (OH)_2.C_6H_8(CN)_2$. *B.* Man tröpfelt 30 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) zu einem eiskalten Gemisch aus 20 g Dihydroresorcin und 25 g KCN (von 98 %) (MERLING, *A.* 278, 49). Man löst, nach zwölf Stunden, in möglichst wenig Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Syrup. Wasser spaltet partiell in Dihydroresorcin und HCN. Konc. HCl erzeugt, bei höchstens 45°, Dioxyhexahydroisophtalimid, beim Kochen entsteht Dioxyhexahydroisophtalsäure.

3. Cyclohexendiol(3,6)-Dimethylsäure(1,4), Tetrahydrodioxyterephtalsäure $C_8H_{10}O_6 = CO_2H.C\langle{CH.CH(OH) \atop CH(OH).CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dioxyterephtaldihydroxamsäure, beim Versetzen von Dioxyterephtalsäuredimethylester, gelöst in möglichst wenig verdünnter Natronlauge, mit wässerigem, überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (JEANRENAUD, *B.* 22, 1279). Man filtrirt und fällt das Filtrat mit Salzsäure. — Gelbbraune Prismen. Schmilzt, unter Verkohlung, bei 189—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ungemein löslich in Akohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — $(NH_4)_2.C_8H_8O_6$. Gelbliche Nadeln. — $Ba.C_8H_8O_6$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_4.C_8H_6O_6 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus Wasser).

Diäthylester, Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung des Hydrates des Dioxyterephtalsäureesters mit $NH_3O.HCl$ (HANTZSCH, ZECKENDORFF, *B.* 20, 2801). — Gelb. Schmelzpunkt: 128°.

B. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

Isomere Säuren s. Bd. I, S, 822.

1. Oxykomensäure $C_6H_4O_6 + 3H_2O = (OH)_2.C_5HO_2.CO_2H + 3H_2O$. *B.* Beim Kochen von Bromkomensäure mit Baryt oder besser mit verdünnter Salzsäure (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 286; vgl. OST, *J. pr.* [2] 23, 440). Bei der Oxydation von Komenaminsäure $C_6H_5NO_4$ mit $KMnO_4$ und verdünnter H_2SO_4 (OST, *J. pr.* [2] 27, 266). — *D.* Man suspendirt fein pulverisirte Komensäure in Wasser, trägt unter Kühlung allmählich (1 Mol.) Brom ein, kocht die Lösung 1 Stunde lang und verdampft zur Trockne. — Krystallisirt

(aus Wasser) mit $3H_2O$ in feinen, langen Nadeln oder mit $1H_2O$ in kleinen Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung. Giebt, beim Behandeln mit (2 Mol.) Brom und Wasser, eine **Verbindung** $C_5H_3BrO_5 + H_2O$ ($= C_4H_2BrO_3.CO_2H + H_2O$?), die in kleinen Tafeln krystallisirt und sich bei 120° zersetzt, die sich sehr leicht in Wasser löst und mit Eisenchlorid eine intensive, kirschrothe Färbung liefert. Oxykomensäure verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu Oxykomenaminsäure, daneben entstehen CO_2 und Pyromekazonsäure $C_5H_5NO_3$. — Die basischen Salze der Oxykomensäure sind gelb.

Salze: REIBSTEIN. — $NH_4.C_6H_3O_6$. Kleine Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak. — $K_3.C_6HO_6$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wird aus alkoholischen Lösungen der Säure und Kali als gelber Niederschlag erhalten, der sich leicht in kaltem Wasser löst, in Alkohol aber unlöslich ist. — $Ba.(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich, beim Stehen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$, in kurzen, dicken Prismen ab, die in Wasser ganz unlöslich sind. — $Ba_3(C_6HO_6)_2$. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Säure mit $BaCl_2$ als gelber, amorpher Niederschlag erhalten.

Aethylester $C_8H_8O_6 = C_6H_3O_6.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem Alkohol und Salzsäure (REIBSTEIN). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Diacetyloxykomensäureäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_5HO_2.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus Oxykomensäureester und Essigsäureanhydrid bei 150° (REIBSTEIN). — Kleine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2. Säuren $C_7H_6O_6$.

1. ***2,3,4,5-Phentetrolmethylsäure, 2,3,4,5-Tetraoxybenzoësäure*** $(OH)_4C_6H.CO_2H$. **Dimethyläthersäure** $C_9H_{10}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H(OH)_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Apiolsäure mit Kali (und etwas Wasser) (BARTOLOTTI, *G.* 22 [1] 562). — Kryställchen (aus Essigäther). Schmelzp.: 147—148°. Unlöslich in Ligroïn. $FeCl_3$ erzeugt eine blaue Färbung.

2,5-Dimethyläther-3,4-Methylenäthersäure (?), **Apiolsäure** $C_{10}H_{10}O_6 = CH_2:O_2.C_6H(OCH_3)_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Apiol oder Isapiol durch $KMnO_4$ (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1624). — *D.* Siehe die Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$ (s. S. 1034). Man trägt allmählich 16 g $KMnO_4$, gelöst in 1600 ccm Wasser, in ein heifses Gemisch aus 4 g Isapiol und 800 g kalihaltigem Wasser ein (BARTOLOTTI, *G.* [22] 1, 562). Die durch Aether von der Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$ befreite Lösung wird abfiltrirt, koncentrirt, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, *G.* 22 [2] 30. Beim Schmelzen mit KOH entstehen Essigsäure und Oxalsäure. Wird von verdünnter H_2SO_4 bei 140° in CO_2 und Apion $CH_2:O_2.C_6H_2(OCH_3)_2$ gespalten. Beim Erhitzen mit HJ werden zwei Moleküle CH_3J erhalten (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2132). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht Dimethylapionol $(CH_3O)_2.C_6H_2(OH)_2$. Beim Schmelzen mit Kali wird Dimethyläther-2,3,4,5-Tetraoxybenzoësäure gebildet. Bei der Destillation des Kalksalzes mit CaO entsteht ein Körper $C_9H_8O_5$ (?), der (aus Alkohol) in breiten, bei 71—72° schmelzenden Nadeln krystallisirt (C., S., *B.* 22, 2489). Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in eine essigsaure Lösung von Apiolsäure entsteht Dinitroapion. — $Ca.\bar{A}_2$. Glasglänzende Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Methylester $C_{11}H_{12}O_6 = C_{10}H_9O_6.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 71—72° (CIAMICIAN, SILBER).

Nitril $C_{10}H_9NO_4 = CH_2:O_2.C_6H(OCH_3)_2.CN$. *B.* Beim Kochen von Apionylglyoxylsäure $CH_2.O_2.C_6H(OCH_3)_2.CO.CO_2H$ mit NH_3O (GARELLI, *G.* 20, 701). — Schmelzp.: 135,5°.

2. ***Dihydromekonsäure*** $OH.C_5H_3O(CO_2H)_2$. **Chlordihydromekonsäure** $C_7H_5ClO_6 = OH.C_5H_2ClO(CO_2H)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Chlormekonsäure $C_7H_3ClO_6$ mit (2 Atomen) Natriumamalgam (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 146). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt.

3. Cyclohexadiëndiol(2,5)-Dimethylsäure(1,4), Dihydrodioxyterephtalsäure

$C_8H_8O_6 = CO_2H.CH\langle{C(OH):CH \atop CH:C(OH)}\rangle CH.CO_2H$. **Dibenzylätherdiäthylester** $C_{26}H_{28}O_6$

= $(C_6H_5.CH_2O)_2.C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2$. 1 α-Derivat. *B.* Bei 5 Minuten langem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dibenzyläther-p-Dioxyterephtalsäureester $(C_7H_6O)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Zinkstaub und konc. HCl (NEF, *A.* 258, 301). Man zieht das Produkt durch $CHCl_3$ aus. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°. Sehr schwer löslich (sogar in kochendem) Alkohol.

2. β-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem γ-Derivat, beim Kochen des Dinatriumsalzes des Succinylbernsteinsäureesters mit Benzylchlorid (NEF, *A.* 258, 302). Man trennt die beiden durch Alkohol, in welchem das β-Derivat weniger löslich ist. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148,5°. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Geht durch Lösen in Vitriolöl in eine polymere Form über.

3. π-Derivat $(C_{26}H_{28}O_6)x$. *B.* Beim Auflösen des β-Derivates in Vitriolöl (NEF, *A.* 258, 304). Man giefst nach 10 Min. in Wasser und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. — Grofse Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 272°. Kaum löslich in Alkohol u. s. w.

4. γ-Derivat. *B.* Siehe das β-Derivat (NEF, *A.* 258, 305). Man löst das rohe Gemenge des β- und γ-Derivates in Vitriolöl, wodurch nur das β-Derivat sich polymerisirt und dann durch Alkohol abgeschieden werden kann. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 140,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Dibenzoyldiäthylester $C_{26}H_{24}O_8 = (C_7H_5O_2)_2.C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2$. 1. α-Derivat. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes des Succinylbernsteinsäureesters mit Benzoylchlorid (NEF, *A.* 258, 310). Entsteht leichter durch Behandeln von p-Dioxyterephtalsäuredibenzoyldiäthylester $(C_7H_5O_2)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure (NEF). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Wird von N_2O_3 nicht angegriffen. Trockenes Brom (2 At.) oxydirt zu Dioxyterephtalsäuredibenzoyldiäthylester.

2. β-Derivat. Entsteht, neben dem α- und γ-Derivat, beim Behandeln einer konc. alkoholischen Lösung von Dioxyterephtalsäuredibenzoyldiäthylester mit Zinkstaub und konc. HCl (NEF, *A.* 258, 311). Beim fraktionnirten Krystallisiren aus Alkohol scheidet sich zunächst das α-Derivat aus. Das Gemenge der beiden anderen löst man in möglichst wenig warmem Aether und giebt etwas Ligroïn hinzu. Die allmählich sich ausscheidenden Krystalle trennt man mechanisch. — Würfelförmige Krystalle und lange Tafeln. Schmelzp.: 138°. Wird von kaltem Vitriolöl in Benzoësäure und Succinylbernsteinsäureester gespalten.

3. γ-Derivat. Siehe das β-Derivat (NEF). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 102,5°.

4. Säuren $C_9H_{10}O_6$.

1. ***Methylcyclohexandion(3,5)-Dimethylsäure(2,6)*** $CH_2\langle{}^{CO.CH(CO_2H)}_{CO.CH(CO_2H)}\rangle CH.CH_3$. **Diäthylester**, 5-Methyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexandion(1,3). $C_{13}H_{18}O_6 + H_2O = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2 + H_2O$. *B.* Bei ein- bis zweitägigem Stehen von (1 Mol.) Aethylidenacetessigester und (1 Mol.) Malonsäureäthylester mit (1 Mol.) Kaliumäthylat (KNOEVENAGEL, *B.* 27, 2344). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 85°. Krystallisirt, aus Wasser, mit $1 H_2O$ und schmilzt dann bei 75°. Unlöslich in Ligroïn. Liefert, mit Phenylhydrazin, die Verbindung $C_{21}H_{18}N_4O_2$.

2. ***2-Aethyldiolphendiol(4,5)-Methylsäure(1)*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H).CH(OH).CH_2.OH$. **Methylenäthersäure** $C_{10}H_{10}O_6 = CH_2:O_2.C_8H_7O_2.CO_2H$. **Anhydrid, Hydrastlakton** $C_{10}H_8O_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Hydrastonsäure mit Chamäleonlösung (entspr. 4 At. O) (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 154°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Alkalische $KMnO_4$-Lösung oxydirt zu Hydrastsäure $C_9H_6O_6$.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_6 = C_{10}H_7O_5.C_2H_3O$. Dicke Tafeln (aus Eisessig. Schmelzp.: 115° (SCHMIDT).

Benzoylderivat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{10}H_7O_5.C_7H_5O$. Blätter (aus Eisessig) (SCHMIDT).

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_6$.

1. ***3,4-Phendiolpentyldiol(1²,1³)-Säure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. **βγ-Dioxypiperhydronsäure** $C_{12}H_{14}O_6 = CH_2\langle O_2\rangle C_6H_3.C_4H_8O_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Piperonal u. s. w., beim Eintröpfeln einer Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ (in 50 Thln. H_2O) in eine eiskalte Lösung von 1 Thl. α Hydropiperinsäure $CH_2.O_2.C_{10}H_9.CO_2H$ und 0,7 Thln. NaOH in 85 Thle. Wasser (REGEL, *B.* 20, 415). Man destillirt das Produkt, um Piperonal zu entfernen, filtrirt dann, verdampft das Filtrat und säuert hierauf mit HCl an. Es scheidet sich hierbei das Anhydrid der Dioxypiperhydronsäure aus, das man in $CHCl_3$ löst. Die Chloroformlösung wird verdunstet, der Rückstand mit Ligroïn gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Die freie Säure erhält man durch

Lösen des Anhydrids in koncentrirter Kalilauge, Abkühlen der Lösung im Kältegemisch und Zusatz von Schwefelsäure. Aeufserst feine Krystalle. Schmilzt bei 123° dabei in Wasser und das Anhydrid zerfallend. Auch beim Kochen mit Wasser erfolgt Anhydridbildung, am schnellsten aber, schon in der Kälte, durch verdünnte Mineralsäuren. — $Ba.\bar{A}_2$. Kugelförmige Körner. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende, feine Nadeln. Wird von heifsem Wasser theilweise zersetzt.

Anhydrid (Oxypiperhydrolakton) $C_{11}H_{12}O_5$. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 104,5° (REGEL). Ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in CS_2 und Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$, Alkohol und Benzol.

2. ***3,4-Phendiolpentyldiol(1³,1⁴)-Säure, αβ-Säure*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. **αβ-Dioxypiperhydronsäure** $C_{12}H_{14}O_6 = CH_2<O_2>C_6H_3.C_4H_5O_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Hydrokaffeemethyläthersäure, beim Eintröpfeln einer Lösung von $1^1/_2$ Thln. $KMnO_4$ (in 75 Thln. Wasser), in eine eiskalte Lösung von 1 Thl. β-Hydropiperinsäure in 50 Thln. Wasser und Soda (bis zur alkalischen Reaktion (REGEL, *B.* 20, 419). Man verdampft die filtrirte Lösung stark, säuert mit HCl an und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit $CHCl_3$, der Methylätherhydrokaffeesäure auszieht. Das vom $CHCl_3$ Ungelöste wird aus viel heifsem Aether umkrystallisirt. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Kaum löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Körner. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt unzersetzt, aus siedendem Wasser, in glänzenden, feinen Schuppen.

C. Säuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. Mekensäure $C_7H_4O_6 = OH.C_5HO(CO_2H)_2$. **Chlormekensäure** $C_7H_3ClO_6 + H_2O = OH.C_5ClO(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Beim Zerlegen des Chlorids $C_7HCl_7O_2$ (aus Mekonsäure und PCl_5) mit Eiswasser (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 134). $C_7HCl_7O_2 + 4H_2O = C_7H_3ClO_6 + 6HCl$. — *D.* Man erwärmt 80 g Mekonsäure mit 417 g PCl_5 und 250 g $POCl_3$, bis die Entwickelung von HCl nachlässt und die Flüssigkeit weinroth geworden ist. Dann destillirt man (bei 140°) das Phosphoroxychlorid ab und trägt den Rückstand allmählich in Eiswasser ein. Man lässt 1 Tag stehen, filtrirt dann und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand über H_2SO_4 gestellt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Schiefwinklige Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 146° unter Schwärzung. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2 und Pyrochlormekensäure $C_5H_3ClO_2$. Die Lösung der Chlormekensäure in kaltem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak färbt sich bald roth und zuletzt dunkelblau und hält nun **Mekenroth** und **Mekenblau** (HILSEBEIN). Zinkstaub und Eisessig wirken auf Chlormekensäure nicht ein, mit Natriumamalgam entsteht aber Chlordihydromekensäure $C_7H_5ClO_6$. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° wird Oxyamylendicarbonsäure $C_7H_{12}O_5$ gebildet. — $Ba(C_7H_2ClO_6)_2$. Glänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_7ClO_6)_2$. Krystallpulver, erhalten durch Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser. Unlöslich in Wasser.

Monoäthylester $C_9H_7ClO_6 = C_7H_2ClO_6.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 138). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt.

Acetchlormekensäureäthylester $C_{11}H_9ClO_7 = C_2H_3O_2.C_5ClO(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlormekensäureester und Essigsäureanhydrid (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 139). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2. Säuren $C_8H_6O_6$.

1. ***3,4-Phendioldimethylsäure(1,2), Norhemipinsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Man erhitzt je 5 g trockener Hemipinsäure mit 25 g PCl_5 5 Stunden lang auf 170° und kocht das Produkt direkt einige Stunden mit Wasser (FREUND, HORST, *B.* 27, 335). — Lange Tafeln oder dicke Säulen (aus Wasser). Schmilzt bei 210—212°, dabei in das Anhydrid übergehend. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, kaum löslich in Aether, Benzol und Ligroïn. — $NH_4.C_8H_5O_6 + H_2O$. Lange, feine Nadeln. -

$(NH_4)_2C_8H_4O_6$. Säulen und feine Nadeln. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. — $Ca.C_8H_4O_6 + 3H_2O$. Sehr kleine Säulen. — $Ba.C_8H_4O_6 + 2H_2O$.

Anhydrid $C_8H_4O_5 + 2H_2O$ (bei 100°). *B.* Bei einstündigem Erhitzen der entwässerten Säure auf 205° (FREUND, HORST). — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 238°. Fast unlöslich in Benzol. Kräftige Säure. — $Ba(C_8H_3O_5)_2 + 4H_2O$. Kleine Säulen.

Methyläthernorhemipinsäure $C_9H_8O_6 + 2H_2O = CH_3O.C_6H_2(OH)(CO_2H)_2 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben ihrem Anhydrid, bei kurzem Erwärmen von Hemipinsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 151; BECKETT, WRIGHT, J. 1876, 809). Aus der vom Jodwasserstoff befreiten Lösung schiefst zuerst das Anhydrid und dann die Methyläthernorhemipinsäure an. — Warzen. Schmilzt bei 150—155° unter Zersetzung. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 223—225° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 378). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in reinem Aether. Wird von Eisenchlorid tief blau gefärbt. Reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung und beim Erwärmen auch FEHLING'sche Lösung. Sehr unbeständig, namentlich in Gegenwart von Basen. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Isovanillinsäure. Geht, beim Schmelzen, mit Kali in Protokatechusäure über (B., W.). — $K.C_9H_7O_6 + H_2O$. Feine Nadeln, die bei 230° schwefelgelb werden (WEGSCHEIDER).

Anhydrid $C_9H_6O_5 + 2H_2O$. Siehe Methyläthernorhemipinsäure (LIECHTI). — Lange, glänzende Prismen oder dünne Tafeln. Schmelzp.: 148°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird von Eisenchlorid bläulich violett gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und nur sehr langsam ammoniakalische Silberlösung.

4-Chlormethoxyl-3-Oxyphtalsäureanhydrid $C_9H_5ClO_5 = CH_2ClO.C_6H_2(OH)(CO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Hemipinsäure mit 5 Mol. PCl_5 auf 170° und Zerlegen des Produktes durch kaltes Wasser (FREUND, HORST, *B.* 27, 334). — Krystalle. Schmelzp.: 130—135°.

Dimethyläthersäure, Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 17), mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 43), mit Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 194). Bei der Oxydation von Opiansäure und PbO_2 und Schwefelsäure (WÖHLER). Bei der Oxydation von Narceïn; Opiansäure zerfällt, beim Schmelzen mit 3 Thln. Kali, in Mekonin und Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 806). Bei der Oxydation von Berberin (E. SCHMIDT, *B.* 16, 2589; SCHMIDT, SCHILBACH, *Privatmitth.*; PERKIN, *Soc.* 55, 71), oder Corydalin (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 67, 18) durch alkalische Chamäleonlösung. — *D.:* WÖHLER; vgl. LIECHTI, *A. Spl.* 7, 150. Man stellt Opianoximsäureanhydrid (S. 1942) dar, kocht dieses mit Kalilauge, säuert dann an und schüttelt mit Aether aus (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 766). — Krystallisirt meist mit $2H_2O$, aber auch mit $^1/_2H_2O$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 520 und $2^1/_2H_2O$ (M., F., W., *M.* 3, 376). Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt, langsam und in kleinen Mengen erhitzt, bei 165—166°, unter Aufbrausen (SCHMIDT; WEGSCHEIDER, *M.* 16, 82). Sublimirt in Blättern. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 268. Eine einprocentige, wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ orangegelb gefällt; $AgNO_3$ erzeugt, erst in gröfserer Menge angewendet, einen krystallinischen Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Opiansäure. Ziemlich löslich in Alkohol. PCl_5 erzeugt bei 140° nur das Anhydrid $C_{10}H_8O_5$; mit (5 Mol.) PCl_5 entsteht bei 170° ein Chlorid, das von Wasser in HCl, Formaldehyd und Norhemipinsäure zerlegt wird. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl oder HJ, zunächst in CH_3Cl (resp. CH_3J) und Methyläthernorhemipinsäure und hierauf in Isovanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(OH)(CO_2H)$ und CO_2. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 170° entstehen Isovanillinsäure und Protokatechusäure, aber keine Methyläthernorhemipinsäure (WEGSCHEIDER, *M.* 4, 270). Beim Erhitzen mit Kali auf 220° wird Protokatechusäure gebildet; beim Destilliren mit Natronkalk geht Brenzkatechindimethyläther über. Beim Erhitzen mit Vitriolöl erhält man dasselbe Rufiopin wie aus Opiansäure (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 327). — $NH_4.C_{10}H_9O_6 + H_2O$. Bei längerem Kochen von Opianoximsäureanhydrid mit Wasser (LIEBERMANN, *B.* 19, 2924). — Wasserklare Nadeln. Wandelt sich bei 110° in Hemipinimid um. — $K.C_{10}H_9O_6 + 2^1/_2H_2O$. Sechsseitige Tafeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt sauer (ANDERSON). — $Ag_2.C_{10}H_8O_6$. Weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Verbindungen mit ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäure. a. Verbindung $C_{10}H_{10}O_6.C_{10}H_{11}NO_4$. Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 155—160° (PERKIN, *Soc.* 57, 1062). Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Geht, bei 180°, in Berberilsäureanhydrid $C_{20}H_{17}NO_8$ über.

b. Verbindung $C_{10}H_{10}O_6.2C_{10}H_{11}NO_4$. Hellgelbe Warzen (PERKIN, *Soc.* 57, 1103). Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung. Unlöslich in Benzol, mäfsig löslich in heifsem Alkohol.

Verbindungen mit ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. a. Verbindung $C_{10}H_{10}O_6.C_{10}H_9NO_3$. *B.* Findet sich unter den Oxydationsprodukten des Berberins durch $KMnO_4$ (PERKIN, *Soc.* 55, 77; 57, 1099). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 180°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlich in heifsem Wasser. Wird durch Soda in seine Komponenten zerlegt. Isomer mit Berberilsäure.

b. Verbindung $C_{10}H_{10}O_6.2C_{10}H_9NO_3 + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Berberin durch $KMnO_4$ (PERKIN, *Soc.* 57, 1101). — Gelbe, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 187—189°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol. Wird durch Soda in die Komponenten zerlegt.

Hemipinsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2.CH_3).CO_2H$. a. 2-Methylester, α-Säure. *B.* Bei der Oxydation von Opiansäuremethylester $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2.CH_3$ mit $KMnO_4$ (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 359). Beim Kochen von Hemipinsäureanhydrid mit (20 Thln.) Holzgeist (WEGSCHEIDER, *M.* 16, 86). Beim Verseifen des Dimethylesters mit HCl (+ Holzgeist) oder mit Kali, gelöst in Holzgeist (W.). — *D.* Eine heifse Lösung von 5 g Opiansäuremethylester und 10 ccm Holzgeist wird in 100 ccm heifses Wasser gegossen und dann rasch mit der siedenden Lösung von 3 g $KMnO_4$ in 250 ccm Wasser versetzt (WEGSCHEIDER, *M.* 16, 85). Beim Einengen der filtrirten Lösung krystallisirt zunächst Opiansäureester aus. Beim Ansäuern des Filtrates fällt der meiste Hemipinsäuremethylester aus. Durch Ausäthern gewinnt man den Rest des Esters und die freie Hemipinsäure. — Krystallisirt (aus Wasser), mit $1H_2O$, in langen, flachen, glänzenden Nadeln. Krystallisirt auch mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in triklinen (LANG, *M.* 16, 93) Krystallen aus. Schmilzt wasserhaltig bei 96—98° und wasserfrei bei 121—122°. Elektrisches Leitungsvermögen; k = 0,016 (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 269). 1 Thl. löst sich bei 20,5° in 457 Thln. und bei Siedehitze in etwa 50 Thln. Wasser (W.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid eine Gelbfärbung mit grüner Fluorescenz (im auffallenden Lichte). Zerfällt, bei der trockenen Destillation, unter Bildung von Hemipinsäureanhydrid. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Protokatechudimethyläthersäuremethylester, Methylnorhemipinsäure, Hemipinsäure, Isovanillinsäure und Protokatechusäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100—130°, in CH_3Cl, CO_2, Hemipinsäure, Methyläthernorhemipinsäure, Isovanillinsäure und Protokatechusäure. — $Na.C_{11}H_{11}O_6$ (bei 100°). Krystallinische Masse (aus Alkohol). — $Ag.C_{11}H_{11}O_6$. Krusten (W., *M.* 16, 95). Zerfällt, beim Erhitzen im Vakuum auf 200°, in Hemipinsäureanhydrid und Veratrumsäureester.

b. β-Säure, 1-Methylester. *B.* Bei 10 Min. langem Einleiten von HCl in eine Lösung von Hemipinsäure in Holzgeist (WEGSCHEIDER). — Platten (aus Benzol). Trimetrische (*M.* 18, 102) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 137—138°. Elektrisches Leitungsvermögen; k = 0,130 (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 269). 1 Thl. löst sich bei 23° in 135 Thln. Wasser (W., *M.* 16, 102). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; schwer löslich in CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert, bei der trockenen Destillation, Hemipinsäureanhydrid. Beim Erhitzen des Silbersalzes im Vakuum auf 230° entstehen, Veratrumsäuredimethylester und Hemipinsäureanhydrid.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2.CH_3)_2$. *D.* Man leitet 4 Stunden lang HCl in die siedende Lösung von 3 g Hemipinsäure in 50 ccm Holzgeist, lässt über Nacht stehen und dampft dann ein (WEGSCHEIDER, *M.* 16, 80). — Monokline (KÖCHLIN, *M.* 16, 16) Tafeln. Schmelzp.: 61—62°; Siedep.: 207° bei 16,5 mm. Bei längerem Einleiten von Salzsäuregas in die siedende Lösung in Holzgeist entsteht der 2-Monomethylester, ebenso beim Kochen mit Kali (und Holzgeist).

Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_{10}H_9O_6.C_2H_5$. a. 2-α-Aethylester. *B.* Aus Hemipinsäureanhydrid und Aethylalkohol (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 369; 11, 539; 16, 31). Beim Versetzen einer Lösung von Opiansäureäthylester in verd. Holzgeist mit $KMnO_4$ (W., *M.* 16, 31). Aus Hemipinsäuremonokaliumsalz und C_2H_5J (W.). — Monokline (HEBERDEY, *M.* 16, 107) Säulen und Blättchen (aus Aether). Trimetrische (LANG, *M.* 3, 369) Krystalle (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 144—145°. Krystallisirt, aus Wasser, mit $1H_2O$; beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sich der Ester mit 1 und $1\frac{1}{2}H_2O$ aus. Löslich in etwa 50 Thln. siedenden Wassers. Elektr. Leitungsvermögen: k = 0,0148 (MEYERHOFFER, *M.* 16, 126).

b. 1-β-Methylester. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Einleiten von Salzsäuregas in eine siedende Lösung von 5 g Hemipinsäure in 50 ccm absol. Alkohol (WEGSCHEIDER, *M.* 16, 38). Man lässt über Nacht stehen und fällt direkt mit Wasser. — Trikline (HEBERDEY, *M.* 16, 41) Krystalle (aus Aether). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 147,5—149°. In Wasser löslicher als der 2-Aethylester. Elektr. Leitfähigkeit: k = 0,101 (MEYERHOFFER).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Nadeln, trikline (KÖCHLIN, *M.* 11, 540) Krystalle. Schmelzp.: 72° (W., *M.* 11, 529). Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Propylester $C_{13}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CO_2.C_3H_7$. a. 2-α-Propylester. Längliche Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 119—120°. Geht, beim Erhitzen auf 100°, in eine bei 131—132° schmelzende Modifikation über (WEGSCHEIDER, *M.* 16, 118).

b. 1-β-Propylester. Trikline (HEBERDEY, *M.* 16, 48) Säulen (aus Aether); Schmelzpunkt: 111,5—112,5° (W.). Feine Nadeln (aus heifsem Wasser); Schmelzp.: 125—125,5°. Zerreibt man die niedrigschmelzende Form mit Wasser und lässt das Wasser an der Luft verdunsten, so geht sie in die höherschmelzende Form über.

Dipropylester $C_{16}H_{22}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2.C_3H_7)_2$. Federförmige Aggregate (aus Aether). Schmelzp.: 43—45° (W.).

Hemipinsäureanhydrid $C_{10}H_8O_5$. *B.* Durch einstündiges Erhitzen von Hemipinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 807). Entsteht auch bei der Einwirkung von (2 Mol.) PCl_5 auf Hemipinsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 370). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166—167° (kor.). Sehr löslich in heifsem Benzol, leicht in heifsem Alkohol, löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether, schwer in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig zu Pseudomekonin $C_{10}H_{10}O_4$ (S. 1928) reducirt.

Hemipinimid $C_{10}H_9NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH$ (?). *B.* Bei 2—3stündigem Kochen von 1 Thl. (1 Mol.) Opiansäure mit 9 Thln. Alkohol (von 80%) und (1½ Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (LIEBERMANN, *B.* 19, 2278). Beim Erhitzen von hemipinsaurem Ammoniak (LIEBERMANN). Beim Schmelzen von Opianoximsäureanhydrid oder beim Kochen dieses Körpers mit salzsäurehaltigem Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 19, 2924). Beim Kochen von Methylhydrastamid $C_{22}H_{26}N_2O_6$ mit verd. HNO_3 (FREUND, HEIM, *B.* 23, 2902). Beim Erhitzen von Pseudoopiansäureoxim auf 160—180° (PERKIN, *Soc.* 57, 1070). — Lange, äufserst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—230°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in heifsem Wasser. Die alkoholische und die verdünnte, wässerige Lösung fluoresciren blau. Löst sich in Natronlauge, aber nicht in Soda. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in NH_3 und Hemipinsäure. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°. Bei der Oxydation durch eine alkalische Lösung von NaClO entsteht 2-Aminoveratrumsäure. — $Ag.C_{10}H_8NO_4$. Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Hemipinmethylimid $C_{11}H_{11}NO_4 = C_{10}H_8O_4.N.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methylhydrastmethylamid $C_{23}H_{28}N_2O_6$ mit verd. HNO_3 (FREUND, HEIM, *B.* 23, 2905). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

Hemipinäthylimid $C_{12}H_{13}NO_4 = C_{10}H_8O_4.N.C_2H_5$. *B.* Aus trockenem Hemipinimidkalium (aus Hemipinimid und alkoholischem Kali dargestellt) und C_2H_5J bei 150° (LIEBERMANN, *B.* 19, 2282). Beim Erhitzen von hemipinsaurem Aethylamin (L.). Beim Kochen von Methylhydrastäthylamid $C_{24}H_{30}N_2O_6$ mit verd. KNO_3 (FREUND, HEIM, *B.* 23, 2906). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96—98°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol.

Hemipinimidin $C_{10}H_{11}NO_3 = (CH_3O)_2.C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>NH$ (?). *B.* Beim Kochen von 5 Thln. Hemipinimid mit 9 Thln. Sn und konc. Salzsäure, bis zu völliger Lösung (SALOMON, *B.* 20, 883). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 181°. Löst sich in Salzsäure. Liefert ein Nitrosoderivat.

Nitrosohemipinimidin $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_{10}H_{10}NO_3(NO)$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer salzsauren Lösung von 5 Thln. Hemipinimidin mit der wässerigen Lösung von 1,8 Thln. $NaNO_2$, bei höchstens 15—20° (SALOMON, *B.* 20, 884). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 156° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Stickstoff und Pseudomekonin $C_{10}H_{10}O_4$.

Hemipinisoimid $C_{10}H_9NO_4$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 8, 512). — *D.* Man versetzt die Lösung von 26 g Papaverinhydrochlorid in 1¾ l Wasser allmählich mit der Lösung von 100 g $KMnO_4$ in 5 l Wasser. Die Lösung wird durch Zutröpfeln von HCl neutral gehalten und stets auf 50° erwärmt. Die entfärbte Lösung wird filtrirt, der Braunstein durch Wasser und SO_2 in Lösung gebracht und der hierbei ungelöst bleibende Antheil mit heifser, stark verdünnter HCl behandelt, wodurch Dimethoxylcinchoninsäure und Papaveraldin gelöst werden, Hemipinisoimid aber zurück bleibt. — Kleine Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in

heifsem Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. Ziemlich löslich in heifsem Eisessig, leicht in Vitriolöl. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Löst sich sehr langsam in kalter Kalilauge, rasch beim Erwärmen. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Hemipinsäure. Unlöslich in verd. Mineralsäuren.

3,4-Dichlormethoxyphtalsäureanhydrid $C_{10}H_6Cl_2O_5 = (CH_2ClO)_2.C_6H_2(CO)_2O$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von je 5 g Hemipinsäure mit 25 g PCl_5 auf 170° (FREUND, HORST, *B.* 27, 334). Man giefst in Wasser, presst die gefällte Masse ab, wäscht sie mit Aether und krystallisirt sie aus Benzol um. — Täfelchen. Schmelzp.: 166°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in HCl, Formaldehyd und Norhemipinsäure.

Bromhemipinimid $C_{10}H_8BrNO_4 = (CH_3O)_2.C_6HBr\langle{CO \atop CO}\rangle NH$ oder $(CH_3O)_2.C_6HBr\langle{CO \atop C(NH)}\rangle O$. *B.* Bei längerem Kochen von Bromopiansäure mit $NH_3O.HCl$ und Alkohol (TUST, *B.* 25, 1998). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 221—222°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

3-Methyläther-6-Nitronorhemipinsäure $C_9H_7NO_8 = CH_3O.C_6H(NO_2)(OH)(CO_2H)_2$ *B.* Beim Kochen von Methyläthernorhemipinsäure mit verdünnter Salpetersäure (ELBEL, *B.* 19, 2312). Beim Kochen von Normethylnitroopianoximsäure mit Kalilauge (ELBEL). $(CH_3O).C_6H(NO_2)(OH,CO_2H).CH:N.OH + H_2O = C_9H_7NO_8 + NH_3$. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_9H_6NO_8$. Hellgelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_9H_5NO_8$. Gelber Niederschlag.

Nitrohemipinsäure $C_{10}H_9NO_8 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Man versetzt 50 g Opiansäure mit dem gleichen Gewicht höchst koncentrirter Salpetersäure und erwärmt, nach beendeter Einwirkung, solange noch rothe Dämpfe entweichen, lässt 1 Stunde lang stehen, wäscht das Produkt mit wenig Wasser und krystallisirt es aus 3 l heifsem Wasser um. Beim Erkalten krystallisirt Nitroopiansäure aus, während Nitrohemipinsäure gelöst bleibt. Das Filtrat von der Nitroopiansäure wird auf $^1/_2$ l verdampft, mit NH_3 übersättigt und mit $BaCl_2$ versetzt. Das ausgeschiedene Salz krystallisirt man aus Wasser um und zerlegt es durch H_2SO_4 (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 359). Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Nitroopiansäure mit 4 Thln. abgeblasener, rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* 19, 2285). Entsteht, neben Nitropseudomekonin, bei einstündigem Erhitzen von 1 g Mekonin oder Pseudomekonin $C_{10}H_{10}O_4$ (S. 1929) mit 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,14) auf 150—155° (SALOMON, *B.* 20, 888). — Gelbe, glasglänzende, monokline (?) Prismen (aus heifsem Wasser). Verliert bei 105° nur $^1/_2H_2O$ (PRINZ). Ist bei 120° wasserfrei und schmilzt dann, unter Zersetzung, bei 166°, dabei in das Anhydrid $C_{10}H_7NO_7$ übergehend. Wird von Sn + HCl in CO_2 und eine Säure $(CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$ gespalten. Wird von Eisenvitriol und Natronlauge zu Aminohemipinsäure reducirt. Starke Säure; die Salze sind meist leicht löslich.

Salze: GRÜNE, *B.* 19, 2304. — $K_2.C_{10}H_7NO_8$ (bei 110°). Tiefgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser (PRINZ). — $Ag_2.\bar{A}$. Gelber Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_7NO_7 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\langle{CO \atop CO}\rangle O$. *B.* Bei 1—2stündigem Erhitzen von Nitrohemipinsäure auf 160—165° (GRÜNE, *B.* 19, 2304). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 145°.

6-Aminonorhemipinsäure $C_8H_7NO_6$. **Anhydro-4-Methyläthersäure** $C_9H_7NO_5 = (CH_3O).C_6H(OH,CO_2H)\langle{CO \atop NH}$. *B.* Beim Versetzen einer siedend gesättigten, wässerigen Lösung von 1 Thl. Methyläthernitronoropiansäure $CH_3O.C_6H(NO_2)(OH.COH).CO_2H$ mit der Lösung von 3 Thln. $SnCl_2$ in konc. HCl (ELBEL, *B.* 19, 2307). Die ausgeschiedenen Krystalle werden in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 174—175° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Geht, durch Kochen mit Baryt, in Aminonorhemipinsäure über. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Monoacetylderivat $C_{11}H_9NO_6 = CH_3O.C_6H(O.C_2H_3O.CO_2H)\langle{CO \atop NH}$. *B.* Beim Aufbewahren des Diacetylderivates (ELBEL, *B.* 19, 2308). — Schmelzp.: 198°.

Diacetylderivat $C_{13}H_{11}NO_7 = CH_3O.C_6H(O.C_2H_3O,CO_2H)\langle{CO \atop N.C_2H_3O}$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Anhydronormethyläther-Aminohemipinsäure $C_9H_7NO_5$ (s. o.) mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid (ELBEL). Man

wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es rasch aus Alkohol um. — Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Benzol. Wird, aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn gefällt. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Verliert sehr leicht eine Acetylgruppe.

Aminohemipinsäure $C_{10}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Das Baryumsalz dieser Säure entsteht beim Kochen von azoopiansaurem Baryum $[(CH_3O)_2.C_6H(COH)(CO_2)N]_2Ba$ (s. u.) mit überschüssigem Barytwasser (PRINZ). Beim Behandeln von Nitrohemipinsäure mit Eisenvitriol und Natronlauge (GRÜNE, *B.* 19, 2305). — Die freie Aminohemipinsäure ist sehr unbeständig. Ihre wässerige Lösung ist gelb und fluorescirt grün; sie zersetzt sich beim Abdampfen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Kälte und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Liefert mit salpetriger Säure Anhydrodiazohemipinsäure $C_{10}H_8N_2O_6$.

Salze: GRÜNE, *B.* 19, 2301. — $Na_2.C_{10}H_9NO_6 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Ba.Ā. Goldglänzende Flitter; unlöslich in Wasser (PRINZ). — Cu.Ā + $7H_2O$. Grüner, schleimiger Niederschlag, der aus einer heifsen Kupfervitriollösung in feinen, grünen Nadeln krystallisirt. Wird bei 110° wasserfrei und braun.

Anhydro-o-Aminohemipinsäure, **Azoopiansäure** $C_{10}H_9NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H(CO)(NH).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer kochenden Lösung von Nitroopiansäure mit salzsaurem Zinnchlorür (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 362). — Lange, feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (LIEBERMANN, *B.* 19, 2275). Löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (von 80%). Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus duch Wasser fällbar. Liefert, beim Auflösen in rauchender Salzsäure, eine in Prismen krystallisirende Verbindung mit HCl, die aber beim Trocknen über H_2SO_4 alle Säure verliert. Brom wirkt substituirend. Von Natriumamalgam wird Azoopiansäure, in alkalischer Lösung, nicht angegriffen. Liefert, beim Kochen mit Barytwasser, Aminohemipinsäure. Liefert, mit Aceton (oder Brenztraubensäure) und Natron, einen indigoartigen Körper $C_{22}H_{18}N_2O_{10}$ (LIEBERMANN, *B.* 19, 352). — $K.C_{10}H_8NO_5$. Krystallpulver (GRÜNE, *B.* 19, 2300). — $Ba.Ā_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln (PR.). — Ag.Ā. Niederschlag (GRÜNE).

Methylester $C_{11}H_{11}NO_5 = C_{10}H_8NO_5.CH_3$. *B.* Aus Azoopiansäure mit Holzgeist und HCl (GRÜNE, *B.* 19, 2300). — Schmelzp.: 127°.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_5 = C_{10}H_8NO_5.C_2H_5$. Schmelzp.: 98° (GRÜNE).

Acetaminohemipinsäure $C_{12}H_{13}NO_7 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H(NH.C_2H_3O)(CO_2H)_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Acetylazoopiansäure mit Alkali (LIEBERMANN, *B.* 19, 2921). Man fällt die Lösung durch HCl. — Nadeln. Wird bei 150° gelb und schmilzt bei 160 bis 170° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. Die Lösungen fluoresciren nicht. Wird durch Erwärmen mit Vitriolöl, auf dem Wasserbade, nicht verseift. Geht bei längerem Erhitzen auf 125° in Anhydroacetaminohemipinsäure $C_{12}H_{11}NO_6$ über.

Anhydroacetaminohemipinsäure $C_{12}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(N.C_2H_3O)(CO).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Azoopiansäure (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2289) oder o-aminohemipinsaurem Natrium (LIEBERMANN, *B.* 19, 2920) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Bei längerem Erhitzen von Acetaminohemipinsäure auf 125° (L., *B.* 19, 2922). — Gelbe, stark lichtbrechende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 164 bis 165° unter Zersetzung. In Benzol viel leichter löslich als Acetaminohemipinsäure. Die Lösung fluorescirt bläulich. Geht, durch kurzes Erwärmen mit Kali, in Acetaminohemipinsäure über.

Propionylazoopiansäure $C_{13}H_{13}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(CO)(N.C_3H_5O).CO_2H$. *B.* Analog der Acetylazoopiansäure (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2289). — Schmelzpunkt: 139°.

Isohemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Hemipinsäure u. A. beim Behandeln von Hydrastonsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Feine, sehr leicht lösliche Nadeln. Schmilzt bei 146—148° unter Schäumen. — $Ag.C_{10}H_9O_6$. Perlmutterglänzende Blättchen.

Aethyl-m-Hemipinisoimid $C_{12}H_{13}NO_4$. *B.* Entsteht, neben Papaveraldin, Essigsäure, Oxalsäure und Veratrumsäure, beim Behandeln von Papaverinäthylbromid mit $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 339). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. Sublimirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird von Kalilauge zunächst in Aethylhemipinamidsäure übergeführt und dann in Aethylamin und m-Hemipinsäure (G., *M.* 9, 775) zerlegt.

Aethyl-m-Hemipinamidsäure $C_{12}H_{15}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CO.NH.C_2H_5$. *B.* Beim Aufkochen von Aethylhemipinisoimid mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,15) (GOLD-

SCHMIEDT, *M.* 9, 339). — Krystalle (aus Alkohol). Zerfällt, noch vor dem Schmelzen, in Wasser und Aethyl-m-Hemipinisoimid.

Benzyl-m-Hemipinisoimid $C_{17}H_{15}NO_4$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erwärmen auf 40—45° von 30 g Papaverinbenzylchlorid mit 100 g $KMnO_4$ (in zweiprocentiger Lösung) (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 334). Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und mit SO_2 behandelt. Das hierbei Ungelöste erwärmt man mit verd. HCl, kocht hierauf mit Wasser und dann mit Alkohol aus. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Benzyl-m-Hemipinisoimid. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Wird durch Kochen mit Kalilauge zunächst in Benzyl-m-Hemipinamidsäure übergeführt rnd dann in Benzylamin und m-Hemipinsäure zerlegt.

Benzyl-m-Hemipinamidsäure $C_{17}H_{17}NO_5$. *B.* Beim Aufkochen von Benzyl-m-Hemipinisoimid mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,15) (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 334). Man fällt die Lösung durch HCl. — Aeufserst feine Kryställchen (aus Alkohol). Zerfällt, schon vor dem Schmelzen, in Wasser und Benzylhemipinisoimid. Löslich in NH_3 und in Natronlauge. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in m-Hemipinsäure und Benzylamin.

2. ***4,5-Phendioldimethylsäure(1,2), Brenzkatechino-Dicarbonsäure, 4,5-Dioxyphtalsäure*** $C_8H_6O_6 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von m-Hemipinsäure (s. u.) mit HJ (Siedep.: 127°) und Phosphor (ROSSIN, *M.* 12, 493). Man erhitzt Hydrastsäure (s. u.) mit (4 Mol.) PCl_5 auf 180° und zerlegt das Produkt durch Wasser (FREUND, *A.* 271, 385). Entsteht auch beim Oxydiren von Laudanin mit alkalischer Chamäleonlösung (GOLDSCHMIEDT, *M.* 13, 695). — Glänzende, trimetrische (LANG, *M.* 12, 495) Prismen (aus Wasser). Geht oberhalb 110° in das Anhydrid über. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, aufserordentlich leicht in Aceton, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ smaragdgrün gefärbt.

Aethylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_8H_5O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids mit Alkohol (ROSSIN). — Kleine Säulen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Schäumen, bei 182°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, äufsert leicht in Aceton, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 152° (ROSSIN). Sehr leicht löslich in verd. Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_8H_4O_5$. *B.* Durch Erhitzen der Säure auf 150° (ROSSIN, *M.* 12, 497). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 247,5°.

Dimethyläthersäure, m-Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 380; 8, 514; 9, 771). — Krystallisirt aus heifser, koncentrirter, wässeriger Lösung in wasserfreien Nadeln. Aus verdünnten Lösungen scheiden sich glasharte, trimetrische (BŘEZINA, *M.* 9, 774) Prismen, die $2H_2O$ enthalten, ab. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in kurzen Prismen. Schmilzt, bei sehr langsamem Erhitzen, bei 174—175°. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 179—182°. Geht, beim Erhitzen, in das Anhydrid über. In Wasser schwerer löslich als Hemipinsäure. In einer einprocentigen, wässerigen Lösung bewirkt $FeCl_3$ einen zinnoberorangefarbenen Niederschlag, wenig $AgNO_3$ erzeugt darin, schon in der Kälte, einen krystallinischen Niederschlag. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in CO_2 und Protokatechusäure (G., *M.* 9, 779). Konz. Salpetersäure erzeugt Dinitroveratrol. Bei der Reduktion mit HJ (und Phosphor) entseht 4,5-Dioxyphtalsäure. — $Ag.C_{10}H_9O_6$. Niederschlag (ROSSIN, *M.* 12, 488). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_{10}H_9O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von m-Hemipinsäure mit absol. Alkohol (ROSSIN, *M.* 12, 489). — Schmelzp.: 127°.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Syrup. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether (ROSSIN).

Anhydrid $C_{10}H_8O_5$. *B.* Beim Sublimiren der Säure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 380). Sublimirt in Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 175° G., *M.* 9, 773).

Hydrastsäure $C_9H_6O_6 = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Methylimids $C_{10}H_7NO_4$ (s. u.) mit Kalilauge (FREUND, *A.* 271, 375). Entsteht, neben Hemipinsäure u. s. w., beim Behandeln von Berberin mit Chamäleonlösung (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*; PERKIN, *Soc.* 57, 1095). Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Hydrastlakton $C_{10}H_8O_5$ mit Chamäleonlösung (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Glänzende, platte, sechsseitige Säulen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 185—187°, bei langsamem Er-

hitzen bei 174°, dabei in das Anhydrid übergehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,6 Thle. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. Sehr leicht löslich in Alkohol. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dinitrobrenzkatechinmethylenäther. Ueberschüssiges PCl_5 erzeugt bei 180° das Chlorid $CCl_2.O_2.C_6H_2(COCl)_2$. Beim Erhitzen mit HJ (und Phosphor) auf 160° entsteht 4,5-Dioxyphtalsäure.

Salze: FREUND. — $NH_4.C_9H_5O_6$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 245—250°. — $Ba.C_9H_4O_6 + H_2O$. Blättchen. — $Cu(C_9H_5O_6)_2 + 6H_2O$. Hellbrauner Niederschlag, aus Nadeln bestehend. — $Cu.C_9H_4O_6$. Dunkelgrüne, fast unlösliche Tafeln und Prismen. — $Ag.C_9H_5O_6$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Ag_2.C_9H_4O_6$. Niederschlag.

Methylaminsalz $C_9H_6O_6.NH_2(CH_3)$. *B.* Man kocht das Methylimid $C_{10}H_7NO_4$ mit konc. Kalilauge und giebt dann HCl hinzu. — Unlöslich. Schmelzp.: 225—226°.

Monomethylester $C_{10}H_8O_6 = C_9H_5O_6.CH_3$. *B.* Aus dem Anhydrid und Holzgeist; aus $Ag.C_9H_5O_6$ und CH_3J (FREUND, *A.* 271, 380). — Tetraëder. Schmelzp.: 136°. — $Ag.C_{10}H_7O_6$. Niederschlag. Schmelzp.: 216—218°.

Dimethylester $C_{11}H_{10}O_6 = C_9H_4O_6(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 88—89° (FR.).

Anhydrid $C_9H_4O_5$. *B.* Durch Erhitzen der Säure auf 180° (FR., *A.* 271, 381). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in Alkohol.

Imid $C_9H_5NO_4 = CH_2.O_2.C_6H_2(CO)_2.NH$. B. Durch Erhitzen des Ammoniaksalzes (FREUND, *A.* 271, 381). — Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275—277°.

Methylimid $C_{10}H_7NO_4 = CH_2.O_2.C_6H_2(CO)_2.N.CH_3$. *B.* Bei 6 Min. langem Kochen von 10 g reiner Hydrastininsäure, gelöst in 200 ccm heißem Wasser, mit 20 ccm Salpetersäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,153 und 10 ccm Wasser (FREUND, *A.* 271, 373). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227—228°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in absol. Alkohol.

3. ***4,6-Phendioldimethylsäure(1,2)(?), β-Resodicarbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 135° von 1 Thl. 3,5-Dioxybenzoësäure mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. Wasser (SENHOFER, BRUNNER, *wiener Akademieber.* [1879] 80). Man säuert das Produkt mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit soviel wässeriger Sodalösung, als zur Neutralisation von 1/5 der angewandten Dioxybenzoësäure erforderlich ist. Hierdurch geht die Resodicarbonsäure in die wässerige Sodalösung über. Diese wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangene Säure kocht man mit einem großen Ueberschuss an Aetzbaryt und zerlegt das gefällte Baryumsalz durch HCl und Aether. — Vierseitige Prismen (aus Wasser). Wird von 100° an wasserfrei und schmilzt dann bei 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Reducirt nicht alkalische Cu- oder Ag-Lösungen. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, Anthrachryson $C_{14}H_8O_6$. — $K_2.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, gefällt. — $Ba.(C_8H_5O_6)_2 + 7H_2O$. Lange, haarfeine Krystalle, erhalten aus der Säure und $BaCl_2$. — $Ba.C_8H_4O_6 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° $1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba_2.C_8H_2O_6 + 2H_2O$ (bei 160°). Mikrokrystallinischer Niederschlag, erhalten beim Kochen der Säure mit Baryt. — $Pb.C_8H_4O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag. — $Cu.C_8H_4O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 100° $1\frac{1}{2}H_2O$.

4. ***4,5-Phendioldimethylsäure(1,3), Isonorhemipinsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. Isohemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Monomethylester entsteht bei der Oxydation von Isoopiansäuremethylester $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2.CH_3$ mit zweiprocentiger Chamäleonlösung (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 398). — Nadeln. Schmelzp.: 245—246°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. — Das Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz krystallisirt unzersetzt aus heißem Wasser.

Monomethylester $C_{11}H_{12}O_6 = C_{10}H_9O_6.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 167° (T., M.). Löslich in Alkalien.

5. ***4,6-Phendioldimethylsäure(1,3)(?), Resorcindicarbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Schmelzen des korrespondirenden Aldehyds $C_8H_6O_4$ mit Kali (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 192°, dabei in CO_2 und Resorcin zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

6. ***2,3-Phendioldimethylsäure(1,4), Brenzkatechin-p-Dicarbonsäure, v-Dioxyterephtalsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Man behandelt trockenes

Natriumbrenzkatechin, unter Druck, mit (2 Mol.) CO_2 und erhitzt das gebildete Salz acht Stunden lang auf 210° (SCHMITT, HÄHLE, *J. pr.* [2] 44, 2). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 290°, unter Verlust von CO_2. Löst sich schwer in $CHCl_3$; die Lösung fluorescirt tiefblau. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief indigoblau gefärbt. — $Na_2.\bar{A} + 2H_2O$. Blau fluorescirende Prismen. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_8H_4O_6(CH_3)_2$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 145° (SCHM., H.).

7. ***2,5-Phendioldimethylsäure(1,4), p-Dioxyterephtalsäure, Hydrochinondicarbonsäure, Chinondihydro-p-Dicarbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ $= CO\langle{}^{CH.CH(CO_2H)}_{CH(CO_2H).CH}\rangle CO + 2H_2O$. *B.* Bei 3—4stündigem Durchleiten von Luft durch eine Lösung von (1 Mol.) Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ in (2 Mol.) Kali (HERRMANN, *B.* 10, 111). Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine 40° warme Lösung von Succinylbernsteinsäureester in CS_2 (HERRMANN, *A.* 211, 327) und bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Dibromacetessigester in absolutem Aether (WEDEL, *A.* 219, 74). $2C_4H_3Br_2O_3.C_2H_5 = C_8H_4O_6(C_2H_5)_2 + 2HBr + Br_2$. Beim Behandeln von hydrothymochinondiphosphorsaurem Kalium $(CH_3, C_3H_7)C_6H_2(O.PO_3K_2)_2$ oder von p-hydroxylochinondiphosphorsaurem Kalium $(CH_3)_2.C_6H_2(O.PO_3K_2)_2$ mit Chamäleonlösung (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 20, 2393). — Die freie Säure wird durch Zersetzung des Aethylesters mit Alkali, in geringem Ueberschufs, gewonnen. Aus der alkalischen Lösung fällt sie, auf Zusatz von HCl, als ein grünlichweifser, voluminöser Niederschlag aus, der sich bald in ein Krystallpulver umwandelt. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und wird gelb. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Schwer löslich, selbst in kochendem Alkohol oder Aether; krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in tiefgelben, glänzenden Blättchen. Die alkoholische und ätherische Lösung fluoresciren hellblau. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen eine intensive blaue Färbung. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, theilweise in CO_2 und Hydrochinon. Wird von Aetzkali bei 250—280° kaum angegriffen. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt CO_2 und Nitranilsäure. Mit salpetriger Säure liefert der Diäthylester Dioxychinondicarbonsäureester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$. Mit Bromwasser entsteht Tetrabromchinon. Salpetrige Säure bildet mit der freien Säure Nitranilsäure (vgl. den Diäthylester). Der Dimethylester giebt mit Hydroxylamin und wenig Natron Dioxyterephtaldihydroxamsäure $C_8H_8N_2O_6$ und Tetrahydrodioxyterephtalsäure $C_8H_{10}O_6$. — Die neutralen Salze $Me_2.C_8H_4O_6$ sind unlöslich in Alkohol. Ihre wässerige Lösung ist schwach grüngelb gefärbt und zeigt eine schwache, smaragdgrüne Fluorescenz. Durch sehr wenig Eisenchlorid wird die wässerige Lösung blauviolett, durch mehr $FeCl_3$ blau gefärbt. Essigsäure schlägt daraus saure Salze nieder, die aber, durch heifses Wasser, gröfstentheils in freie Säure und neutrale Salze zerlegt werden. In überschüssigem Alkali lösen sich die Alkalisalze mit intensiv gelber Farbe und sehr starker, grüner Fluorescenz unter Bildung von basischen Salzen, die aber an der Luft sich rasch verändern, unter Absorption von Sauerstoff. Die Alkalisalze reduciren ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte.

Salze: HERRMANN, *A.* 211, 337. — $(NH_4)_2.C_8H_4O_6 + 2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (DUISBERG, *A.* 213, 162). — $Na.C_8H_5O_6 + 2H_2O$. Gelbe, glänzende Prismen. — $Na_2.C_8H_4O_6 + 2H_2O$. Hellbräunliche, platte Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. Krystallisirt auch mit $4H_2O$ (JEANRENAUD, *B.* 22, 1278). — $Na_2.C_8H_4O_6 + 2NaOH + 10H_2O$. Wird aus der koncentrirten Lösung des Dinatriumsalzes durch sehr koncentrirte Natronlauge in grofsen, rhombischen (?) Krystallen erhalten, die im durchfallenden Lichte schwach grünlichgelb, im auffallenden Lichte hellblau erscheinen. — $K.C_8H_5O_6$. Gelber, schimmernder, krystallinischer Niederschlag. — $K_2.C_8H_4O_6$. Strohgelbe Nadeln, in heifsem Wasser bedeutend löslicher, als in kaltem. — $Ca(C_8H_5O_6)_2 + 5H_2O$. Hellbräunliche, gekrümmte Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_6 + 5H_2O$. Niederschlag, aus gelben, kleinen Nadeln bestehend. — $Ba.C_8H_4O_6$. Atlasglänzende, platte Nädelchen. Sehr schwer löslich auch in siedendem Wasser. — $Pb.C_8H_4O_6$. Graugelber, kaum krystallinischer Niederschlag (DUISBERG). — $Ag_2.C_8H_4O_6$. Feinpulvriger, grünlichgelber Niederschlag, fast ganz unlöslich in Wasser.

Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_6 = (CO_2.C_2H_5).C_6H_4O_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Chinondihydrodicarbonsäure mit Alkohol und Vitriolöl; beim Behandeln des Diäthylesters mit verdünntem Alkali in der Kälte (HERRMANN, *A.* 211, 331). — *D.* Man lässt den Diäthylester kurze Zeit mit verdünntem Alkali in Berührung, fällt den unverseiften Ester durch Essigsäure und im Filtrate davon durch $BaCl_2$ den Monoäthylester. Das gefällte Baryumsalz krystallisirt man aus Wasser um und zerlegt es durch HCl. —

Blassgelbe, feine Nadeln (aus Wasser); hellgelbe, durchsichtige, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 184°; bei langsamem Erhitzen tritt vorher Bräunung ein. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung zeigt eine schwache smaragdgrüne Fluorescenz. Löst sich leichter in Alkohol und Aether; diese Lösungen fluoresciren intensiv hellblau. Verhält sich gegen $FeCl_3$ wie die neutralen Salze der Chinondihydrodicarbonsäure. Geht, beim Behandeln mit Alkohol und H_2SO_4, in den Diäthylester über. Wird von Alkalien verseift. — Starke Säure; wird aus den Salzen durch Mineralsäuren und Oxalsäure, aber nicht durch Essigsäure gefällt. — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden durch leicht lösliche Salze gefällt. — $Ca(C_{10}H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Grünlichweifs. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Grünlichgelbe, verfilzte, schwach glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$. *D.* Siehe die Säure. Die Lösung des Esters in CS_2 wird verdunstet, der Rückstand in verdünntem Alkali gelöst und in die, mit Essigsäure bis zur Trübung versetzte, Lösung CO_2 eingeleitet (H.). Rationelle Formeln der verschiedenen Modifikationen: HANTZSCH, HERRMANN, *B.* 20, 2810. — Grüngelbe, flache, trimetrische Tafeln (aus Benzol); kurze, dicke Prismen oder lange, platte Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 133—133,5°. Sublimirt leicht und unzersetzt in flachen, grünglänzenden, blau fluorescirenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol; die alkoholische Lösung fluorescirt bei auffallendem Lichte blau und bei durchgehendem Lichte schwach grüngelb. Sie wird durch sehr wenig Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Löslich in 63,5 Thln. absolutem Aether bei 20°. Wird, in alkoholischer Lösung, von salpetriger Säure zu Dioxychinonterephtalester oxydirt. In ätherischer Lösung entsteht aber vorher ein Körper $C_{24}H_{25}NO_{16}$ (?) (S. 2003). Leicht löslich in verd. Alkalien mit tiefgelber Farbe und daraus durch CO_2 fällbar; koncentrirte Alkalien geben tieforangerothe, voluminöse Fällungen und höchst koncentrirte Alkalien zinnoberrothe Fällungen von Salzen $Me_2.C_{12}H_{12}O_6$. Wird die alkalische Lösung des Esters mit Essigsäure bis zur Trübung versetzt, so können durch Metallsalze gefärbte Metallderivate gefällt werden. Beim Erwärmen mit Alkalien tritt Verseifung ein; diese erfolgt übrigens auch in der Kälte sehr rasch. Natriumäthylat schlägt aus der ätherischen Lösung des Esters ein Natriumsalz nieder (BAEYER, *B.* 19, 429). Essigsäureanhydrid wirkt auf den Ester bei 150° nicht ein, mit Acetylchlorid entsteht aber ein Diacetylderivat. Wird von Zn + HCl zu Succinylbernsteinsäurediäthylester reducirt. Phenylcarbonimid ist, selbst bei 250°, ohne Einwirkung. Mit Brom entsteht zunächst das Dibromderivat $C_8H_2Br_2O_6(C_2H_5)_2$ und dann Dibromchinondicarbonsäureester $C_8Br_2O_6(C_2H_5)_2$.

Mischkrystalle (Verbindungen?) mit Succinylbernsteinsäurediäthylester: HERRMANN, *B.* 19, 2235.

Hydrat(?) $C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O = (CO_2.C_2H_5).C\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(OH)_2\\C(OH)_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Chinondihydrodicarbonsäureester, bei lebhaftem Einleiten von Bromdämpfen in Succinylobernsteinsäureester und findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Chinondihydrodicarbonsäureesters (HANTZSCH, ZECKENDORFF, *B.* 20, 2800). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 113°. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Alkohol, völlig in (wasserfreien) Chinondihydrodicarbonsäureester (Schmelzp.: 133°) um. Zeigt dieselbe Fluorescenz wie dieser Ester und verhält sich auch ebenso gegen Eisenchlorid. Liefert mit koncentrirtem Natron ein intensiv rothes Natronsalz; beim Verseifen durch Alkalien entsteht Chinondihydrodicarbonsäure. Während aber der bei 133° schmelzende Ester $C_{12}H_{14}O_6$ durch Hydroxylamin nicht verändert wird, fällt salzsaures Hydroxylamin, aus der ammoniakalischen Lösung des Hydrates, gelben Tetrahydrodioxyterephtalsäureester.

Dimethyläthersäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Diäthylesters (s. u.) (NEF, *A.* 258, 298). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 265°. Löslich in 250 Thln. heifsen Wassers.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Diäthylesters und CH_3J (NEF, *A.* 258, 297). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101,5°. Unzersetzt flüchtig. Fluorescirt violettblau.

Dibenzylätherdiäthylester $C_{26}H_{26}O_6 = (C_6H_5.CH_2O)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5° (NEF, *A.* 258, 299). Fluorescirt violettblau. Liefert mit Zinkstaub und HCl ein Dihydroderivat.

Diacetyltetraäthylester $C_{16}H_{18}O_8 = (C_2H_3O)_2.C_8H_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylesters $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$ mit Acetylchlorid, im Rohr auf 100° (WEDEL, *A.* 219, 81). Man verjagt das überschüssige Acetylchlorid, wäscht den Rückstand mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch leicht aus

dem Natriumsalz des Diäthylesters und Acetylchlorid (BAEYER). — Stark glänzende, lange, monokline (MUTHMANN, *Am.* 12, 416) Blätter. Schmelzp.: 154°. Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schwer löslich in Aether und in siedendem Alkohol, unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Alkohol, Essigsäure und Chinondihydrocarbonsäure. Verbindet sich nicht mit NH_3, Hydroxylamin oder Phenylhydrazin.

Dibenzoyltetráthylester $C_{26}H_{22}O_8 = (C_7H_5O_2)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelpz.: 174° (NEF, *A.* 258, 308). Liefert, mit Zinkstaub und wässeriger Salzsäure, drei (α, β, γ)Dihydroderivate; mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure entstehen aber das α- und zwei neue Dihydroderivate.

Dioxyterephtaldihydroxamsäure $C_8H_8N_2O_6 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(CO.NH.OH)_2 + 2H_2O$. *B.* Man löst Dioxyterephtalsäuredimethylester in möglichst wenig verdünnter Natronlauge und fügt eine wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im Ueberschuss hinzu (JEANRENAUD, *B.* 22, 1279). Hierbei fällt, nach einiger Zeit, Dioxyterephtaldihydroxamsäure aus; gelöst bleibt Tetrahydrodioxyterephtalsäure. — Sechsseitige Prismen. Verkohlt bei 260°. Ziemlich leicht löslich. Liefert, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, Dioxyterephtalsäure. Die wässerige Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ blauviolett, durch mehr $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt.

Verbindung $C_{24}H_{25}NO_{16} = (OH)_2.C_6O_2(CO_2.C_2H_5)_2 + (OH)_2.C_6O(N.OH)(CO_2.C_2H_5)_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus 1 Thl. Chinondihydrodicarbonsäureester und 30 Thln. Aether, bis Lösung erfolgt (LÖWY, *B.* 19, 2393). — Scheidet sich, nach einigem Stehen der Lösung, als gelbes Krystallpulver ab. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe.

Dichlorhydrochinondicarbonsäure $C_8H_4Cl_2O_6 = CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}CCl.C(OH)\\C(OH).CCl\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$ oder $CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}CHCl.C(OH)_2\\C(OH)_2.CHCl\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$(x), **Dichlorchinondihydrodicarbonsäure** $CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}CHCl.CO\\CO.CHCl\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H + 2H_2O$(y). *B.* Siehe den Diäthylester (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 2796). Man verdampft den Ester mit koncentrirter Natronlauge auf dem Wasserbade und versetzt den in heifsem Wasser gelösten Rückstand mit HCl. — Grüngelbe Nadeln (entspricht der Formel y). Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser, wird weifs und geht dann in die beständigere Modifikation x über. Diese weifse Modifikation verbindet sich nicht wieder mit Wasser zu den grünen Nadeln. Es erfolgt dies nur durch Lösen in Natron und Fällen mit HCl. Die Modifikation x verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sie löst sich kaum in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{12}H_{12}Cl_2O_6 = (OH)_2.C_6Cl_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine warme, eisessigsaure Lösung von Dichlorchinondicarbonsäurediäthylester (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1312). — Lange, sehr dünne Nadeln. Schmilzt bei 123° zu einem grünen Oele. Bringt man den geschmolzenen Ester rasch zum Erstarren, so scheidet er sich in gelbgrünen, dichroïtischen Tafeln aus, die bei gelindem Erwärmen sich sehr leicht in die farblosen Nadeln zurück verwandeln. Leicht löslich in Aether. Löst sich in Benzol, $CHCl_3$ und in Vitriolöl mit intensiv grüngelber Farbe. Die Lösung in Alkohol ist farblos; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Alkoholat $C_{12}H_{12}Cl_2O_6 + 2C_2H_6O$ in farblosen, grofsen, rasch verwitternden Krystallen aus (HANTZSCH, HERRMANN, *B.* 21, 1758). Verbindet sich bei 150° direkt mit 2 Mol. Phenylcarbonimid.

Dicarbanilinodichlorhydrochinon-Dicarbonsäurediäthylester $C_{26}H_{22}Cl_2N_2O_8 = (CO_2.C_2H_5)_2.C_6Cl_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° von (1 Mol.) Dichlorhydrochinondicarbonsäurediäthylester mit (2 Mol.) Phenylcarbonimid und etwas Benzol (GOLDSCHMIEDT, MEISSLER, *B.* 23, 260). — Krystallpulver. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Benzol auf 200°, in Dichlorhydrochinondicarbonsäureester und Phenylcarbonimid.

Dibromhydrochinondicarbonsäure $C_8H_4Br_2O_6 = CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}CBr.C(OH)\\C(OH).CBr\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$ (x) $= CO_2H.CH\left\langle\begin{matrix}CBr.CO\\CO.CBr\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H$ (y). *B.* Siehe den Diäthylester (BÖNIGER, *B.* 21, 1760). Existirt in 2 Modifikationen. Beim Verdampfen des farblosen Diäthylesters mit Natronlauge entsteht ein gelbes Natriumsalz, aus welchem, durch Säuren, die freie y-Modifikation als citronengelbes Krystallpulver gefällt wird. Dieselbe geht, schon beim Abfiltriren, völlig beim Abprefsen auf Thonplatten, in die stabile, farblose Modifikation x über und bildet dann ein farbloses Pulver, das unschmelzbar ist und sich in Wasser, Alkohol und

Aether nicht löst. Aus einer alkalischen Lösung der x-Säure scheiden Säuren die y-Säure ab.

Diäthylester $C_{12}H_{12}Br_2O_6 = C_8H_2Br_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen, in der Kälte, auf Chinondihydrocarbonsäureester oder auf Succinylbernsteinsäureester (Böniger, *B.* 21, 1759). — Lange, farblose, prismatische Nadeln. Schmilzt bei 157° zu einer grünlichgelben Flüssigkeit. Sublimirt in gelben Tafeln, die, beim Erkalten, sich wieder in farblose Nadeln umwandeln. Wird von Brom zu Dibromchinondicarbonsäureester oxydirt.

Dicarbanilinodibromhydrochinon-Dicarbonsäurediäthylester $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_8 = (CO_2.C_2H_5)_2.C_6Br_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Dibromhydrochinondicarbonsäurediäthylester mit (2 Mol.) Phenylcarbonimid und etwas Benzol bei 140° (Goldschmiedt, Meissler, *B.* 23, 264). — Krystallinisch. Schmilzt bei ca. 200°.

Diaminochinondihydrodicarbonsäure $C_8H_8N_2O_6 = CO_2H.CH\left\langle\begin{matrix}CO.C(NH_2)\\C(NH_2).CO\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H$ (?). **Diäthylester** $C_{12}H_{16}N_2O_6 = C_8H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von (mit Alkohol übergossenem) Diaminochinondicarbonsäureester mit Sn und HCl (Böniger, *B.* 21, 1762). Man zerlegt das auskrystallisirte Hydrochlorid durch Natriumäthylat. — Chromrothe Nadeln. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr unbeständig, oxydirt sehr leicht (momentan beim Schütteln mit Alkalien) zu Diaminochinondicarbonsäureester. — $C_{12}H_{16}N_2O_6 + 2HCl$. Sehr lange, citronengelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{12}H_{16}N_2O_6 + SnCl_4 + 2H_2O$. Lange, gelbe Nadeln.

Diacetylderivat $C_{16}H_{20}N_2O_8 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_2O_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des Diäthylesters und (1 Mol.) Essigsäureanhydrid (Böniger, *B.* 21, 1764). — Perlmutterglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in Natronlauge.

Tetracetylderivat $C_{20}H_{24}N_2O_{10} = (C_2H_3O_2)_2.C_6(NH.C_2H_3O)_2.(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem salzsauren Diäthylester und überschüssigem Essigsäureanhydrid (Böniger). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°. Löst sich in Natronlauge, dabei aber in das Diacetat übergehend.

8. ***α-Resodicarbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben 2,4-Dioxybenzoësäure, bei 12—14stündigem Erhitzen von 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. Wasser, im Rohr, im Salzbade (Senhofer, Brunner, *wiener Akademieber.* [1879] 80). Man löst das Produkt in genügend kochendem Wasser und schüttelt mit Aether aus. Dann wird mit H_2SO_4 angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet diese ätherische Lösung, kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, löst dann in NH_3 und fällt durch HCl. — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 276°. Sehr schwer löslich (auch in kochendem) Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Reducirt nicht alkalische Kupfer- oder Silberlösung. Löst sich unzersetzt in heifsem Vitriolöl. — $K.C_8H_5O_6 + H_2O$. Nadeln. — $K_2.C_8H_4O_6 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_4O_6 + 5^1/_2H_2O$. Flache Nadeln oder Prismen. Verliert bei 100° $3H_2O$. — $Cu.\bar{A} + 5^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Verliert bei 100° $4^1/_2H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

3. Säuren $C_9H_8O_6$.

1. ***2,3,4-Phentetrolpropenylsäure (?)*** $(OH)_4.C_6H.CH:CH.CO_2H$. **Daphnetildiäthyläthersäure** $C_{13}H_{14}O_5 = (C_2H_5O)_2C_6H(OH)\left\langle\begin{matrix}O - CO\\CH:CH\end{matrix}\right.$ oder $(C_2H_5O)_2.C_6H_2(OH).C:C.CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von Bromdaphnetindiäthyläther (S. 1950) mit alkoholischem Kali und Fällen der Lösung mit HCl (W. Will, Jung, *B.* 17, 1085). — Asbestartige, feine Nadeln. Schmelzp.: 154°. Nimmt direkt 2 Atome Wasserstoff auf.

2. ***2,3,4,5-Phentetrolpropenylsäure*** $(OH)_4.C_6H.CH:CH.CO_2H$. **Apionakrylsäure** $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H(O_2:CH_2).CH:CH.CO_2H$. Bei 8—10stündigem Erhitzen, am Kühler, von (4 g) Apiolaldehyd mit (20 g) Essigsäureanhydrid und (4 g) entwässertem Natriumacetat (Ciamician, Silber, *B.* 22, 2485). — Gelbe Nädelchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 196°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol und Benzol.

3. ***2,6-Dimethyl-3,5-Pyrondicarbonsäure*** $O\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C(CO_2H)\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Uebergiefsen eines Gemisches aus 32 g des trockenen Kupfersalzes des Acetessigsäureäthylesters und 150 g Benzol mit der Lösung (der theoretischen

Menge) $COCl_2$ in Benzol (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 22; 20, 152). $Cu(C_4H_4O_3.C_2H_5)_2 + COCl_2 = C_9H_6O_6(C_2H_5)_2 + CuCl_2 + H_2O$. Man lässt einige Stunden stehen, schüttelt dann mit lauwarmem Wasser und destillirt die abgehobene Benzolschicht ab. Der Rückstand wird mit wenig Aether gewaschen und aus Benzol oder Aether umkrystallisirt. Aus Dinatriumacetondicarbonsäureester und Acetylchlorid (PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 298). $CO(CHNa.CO_2.C_2H_5)_2 + 2CH_3.COCl = C_9H_6O_6(C_2H_5)_2 + H_2O + 2NaCl$.

Der Diäthylester $C_{13}H_{16}O_6 = C_9H_6O_6(C_2H_5)_2$ schmilzt bei 79—80°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,8 Thle. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Einwirkung von NH_3 oder primären Basen auf den Ester wird Sauerstoff durch NH_3, resp. NH ersetzt. Geht durch Erwärmen mit P_2S_5 in den Thioester $C_9H_6O_5S(C_2H_5)_2$ über. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in CO_2, Aceton, Essigsäure und Malonsäure. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 erfolgt Spaltung in CO_2, Alkohol und Dimethylpyron $C_7H_8O_2$ (s. Bd. I, 1025).

Lutidondicarbonsäure $C_9H_9NO_5 = NH\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):C(CO_2H)\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Siehe den Diäthylester; derselbe wird durch alkoholisches Kali verseift (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 155). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 267° unter Entwickelung von CO_2, zerfällt oberhalb 270° völlig in CO_2 und Lutidon. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, 2,6-Dimethylpyridin. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140° entsteht Chlorlutidindicarbonsäure $C_9H_6ClNO_4$. — $Ca.C_9H_7NO_5 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$ (bei 100°). Hellblauer Niederschlag.

Diäthylester $C_{13}H_{17}NO_5 = C_9H_7NO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Dimethylpyrondicarbonsäurediäthylester mit einem starken Ueberschuss an koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 24; 20, 154). — Schmelzp.: 221°. Schwer löslich in siedendem Wasser, Aether, CS_2 und Benzol, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. 100 Thle. Alkohol lösen bei 20° 1 Thl. — $(C_{13}H_{17}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in grofsen Nadeln. Schmelzp.: 190°.

Acetylderivat $C_{15}H_{19}NO_6 = (C_2H_5)_2.C_9H_6O_5N.C_2H_3O$. *B.* Aus Lutidondicarbonsäureester und Essigsäureanhydrid (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 155). — Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist.

Methyllutidondicarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_5 = N(CH_3)\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):C(CO_2H)\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Siehe den Diäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 159; CONRAD, ECKHARDT, *B.* 22, 80). — Schmilzt bei 245°, dabei in CO_2 und Methyllutidon zerfallend.

Diäthylester $C_{14}H_{19}NO_5 = C_{10}H_9NO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösung von Dimethylpyrondicarbonsäurediäthylester mit Methylamin (CONRAD, GUTHZEIT). — Nadeln. Schmelzp.: 193°.

Trimethylpyridondicarbonsäurediäthylester $C_{14}H_{19}NO_5 = N(CH_3)\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)\\C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Bei kurzem Erhitzen der eisessigsauren Lösung von Dimethylpyrondicarbonsäureester mit Methylamin (GERICHTEN, *B.* 19, 25). Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem Alkohol.

Phenyllutidondicarbonsäure $C_{15}H_{13}NO_5 = N(C_6H_5)\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):C(CO_2H)\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Siehe den Diäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 160). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 227°, dabei in CO_2 und Phenyllutidoncarbonsäure $C_{14}H_{13}NO_3$ zerfallend. Bei 270° erfolgt Zerlegung in CO_2 und Phenyllutidon. — $Ba(C_{15}H_{12}NO_5)_2 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{19}H_{21}NO_5 = C_{15}H_{11}NO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dimethylpyrondicarbonsäurediäthylester und Anilin (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 25). — Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, koncentrirten Säuren und in siedendem Benzol. — $(C_{19}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 120°.

Phenyllutidoncarbonsäure $C_{14}H_{13}NO_3 = N(C_6H_5)\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):CH\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Der Methylester entsteht bei 15 Sekunden langem Erwärmen auf 50° von 1 Thl. Dehydracetsäuremethylester, gelöst in wenig Holzgeist, mit 2 Thln. Anilin (PERKIN, *Soc.* 51, 498). Beim Erhitzen von Phenyllutidondicarbonsäure auf 227° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 161). Der Aethylester entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von β-Anilinocrotonsäure-

ester auf 270° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 947). $2CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5 = C_{14}H_{12}NO_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH + C_2H_5.NH_2$. Beim Erwärmen eines innigen Gemisches äquivalenter Mengen β-Anilinocrotonsäureester und Natriumäthylat, im Rohr, auf 80—90° (KNORR, *B.* 20, 1399). Man zersetzt das Produkt mit Eisessig, hebt die abgeschiedene Oelschicht ab und versetzt die Eisessiglösung mit Wasser, wobei freie Phenyllutidoncarbonsäure ausfällt. Beim Erhitzen von β-Anilinocrotonsäureester mit CH_3J auf 130 bis 140° (CONRAD, ECKHARDT, *B.* 22, 84). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 265—267°, unter Entwickelung von CO_2. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nädelchen; leicht löslich in Wasser unter Entwickelung von CO_2.

Methylester $C_{15}H_{15}NO_3 = C_{14}H_{12}NO_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 152° (PERKIN). Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Unlöslich in Soda.

Thiodimethylpyrondicarbonsäurediäthylester $C_{13}H_{16}O_5S = O\langle\begin{matrix}C(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)\\C(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)\end{matrix}\rangle CS$. Bei halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 6 g Dimethylpyrondicarbonsäureester mit 2,7 g P_2S_5 (GUTHZEIT, EPSTEIN, *B.* 20, 2111). Man zieht das Produkt mit Benzol aus. — Orangefarbene Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 109—111°. Leicht löslich in Aether, in siedendem Alkohol und Benzol. Unlöslich in Wasser. Wird durch Barytwasser zerlegt in Aceton, CO_2, Essigsäure, BaS u. s. w. Beim Erwärmen mit Anilin und Eisessig entsteht Thiodimethylphenylpyridindicarbonsäureester (s. unten).

Thiophenyllutidondicarbonsäurediäthylester, Thiodimethylphenylpyridindicarbonsäureester $C_{19}H_{21}NO_4S = N(C_6H_5)\langle\begin{matrix}C(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)\\C(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)\end{matrix}\rangle CS$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Thiodimethylpyrondicarbonsäureester mit 10 Thln. Eisessig und ½ Thl. Anilin; bei kurzem Erhitzen auf 140—150° von Phenyllutidondicarbonsäureester mit überschüssigem P_2S_5 (GUTHZEIT, EPSTEIN, B. 20, 2112). — Schwefelgelbe, feine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 245—246°.

4. Säuren $C_{10}H_{10}O_6$.

1. ***Phenpropyldiol(2¹, 2²)-säure-Methylsäure(1), o-Phenylglycerincarbonsäure, Oxydihydroisocumarincarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Lösen des Anhydrids (s. u.) in warmer Kalilauge (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 25, 893). — $Ag_2.C_{10}H_8O_6$. Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_8O_5 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO.O\\CH.CH(OH).CO_2H\end{matrix}$. *B.* Man versetzt (3 g) mit Wasser angeriebenes β-Naphtochinon mit 80—90 ccm filtrirter Chlorkalklösung (erhalten aus 500 g Chlorkalk und 1½ l Wasser) (ZINCKE, SCHARFENBERG, *B.* 25, 405; BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 25, 893). Man zersetzt das ausgeschiedene Calciumsalz durch Salzsäure. — Lange, monokline Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 202° (Z., SCH.); 204,5° (BAMBERGER, KITSCHELT). Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in freiem Alkohol und Eisessig. Wird von HJ zu Hydrozimmt-o-Carbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ reducirt. Beim Erhitzen für sich auf 230° oder mit konc. HCl auf 160° entsteht α-Oxyzimmt-o-Carbonsäureanhydrid $C_{10}H_6O_4$. $KMnO_4$ oxydirt zu Phtalsäure. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv citronengelb gefärbt. — $Ca(C_{10}H_7O_5)_2$ (über H_2SO_4). Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; Blätter oder Nadeln (aus Wasser).

Methylester $C_{11}H_{10}O_5 = C_{10}H_7O_5.CH_3$. Rhombische Tafeln (aus Aether + Holzgeist). Schmelzp.: 131° (ZINCKE, SCHARFENBERG). Schwer löslich in Aether.

Acetat $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO.O\\CH.CH(O.C_2H_3O).CO_2H\end{matrix}$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 187° (ZINCKE, SCHARFENBERG); 189—190° (B., K., *B.* 27, 198). Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aceton. — $Ag.C_{12}H_9O_6$. Glänzende Nadeln (B., K.).

Methylester des Acetats $C_{13}H_{12}O_6 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO.O\\CH.CH(O.C_2H_3O).CO_2.CH_3\end{matrix}$. Glänzende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 108° (ZINCKE, SCHARFENBERG).

2. ***Methoäthenylol(2²)-3,4,5-Phentriolmethylsäure(1)*** $(OH)_3.C_6H(CO_2H).C(CH_3):CH.OH$. Anhydrid, **Bz-2,3,4-Trioxy-4-Methylisocumarin** $C_{10}H_8O_5$. *B.* Bei eintägigem Stehen von entwässertem Gallacetol $C_6H_2(OH)_3.CO.O.CH_2.CO.CH_3$ mit Vitriolöl (FRITSCH, *B.* 26, 420). Man giefst auf Eis. — Rhombische Tafeln (aus Aceton). Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 130° Bz-2,3,4-Trioxy-4-Methylisochinolon $C_{10}H_9NO_4$.

Bz-2,3,4-Trioxy-4-Methylisochinolon $C_{10}H_9NO_4 = (OH)_3C_6H\langle{}^{CO-NH}_{C(CH_3):CH}$. *B.* Beim Erhitzen von Bz-2,3,4-Trioxy-4-Methylisocumarin mit alkoholischem NH_3 auf 120 bis 130° (FRITSCH, *B.* 26, 420).

3. ***Phentetrol-1¹-Methopropenylsäure*** $(OH)_4.C_6H.C(CH_3):CH.CO_2H$. **Methyltrioxylcumarin** $C_{10}H_8O_5 = (OH)_3.C_6H\langle{}^{O\ \ \ \ CO}_{C(CH_3):CH}$. *B.* Beim Kochen von β-Methyltrimethoxylcumarin (s. u.) mit HJ (Siedep.: 127°) (BIGINELLI, *G.* 23 [2] 614). — Glänzende Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 244—246°.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_9$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von 6 g β-Methyltrimethoxylcumarin mit 25—30 ccm HJ (spec. Gew. = 1,96) (BIGINELLI). — Glänzende, trikline (SANSONI, *G.* 23 [2] 615) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 253—254°.

β-Methyldimethoxyloxycumarin $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{O.CO}_{C(CH_3)}\rangle CH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 80 g Vitriolöl in eine warme Lösung von 10 g Bis-Methoxylhydrochinon in 50 g Acetessigester (BIGINELLI, *G.* 23 [2] 609. Man giefst, nach zwei Stunden, auf Eis. — Tafeln (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 191—191,5°.

β-Methyltrimethoxylcumarin $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H\langle{}^{O.CO}_{C(CH_3)}\rangle CH$. *B.* Die KJ-Verbindung dieses Körpers entsteht bei 5stündigem Kochen, unter Ueberdruck, von 4 g β-Methyldimethoxylcumarin mit 1 g KOH, gelöst in Holzgeist und 2.5 g CH_3J (BIGINELLI, *G.* 23 [2] 611). — Monokline (BOERIS, *G.* 23 [2] 614) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—113,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $2C_{13}H_{14}O_5 + KJ$. Monokline (SANSONI, *G.* 23 [2] 612) Prismen (aus absol. Alkohol).

β-Methyltetramethoxylzimmtsäure $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3O)_4.C_6H.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Die Methylester zweier isomeren Säuren entstehen aus β-Methyltrimethoxylcumarin, Kalilauge, CH_3J und Holzgeist (BIGINELLI, *G.* 23 [2] 616). Man trennt die Ester durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Ligroïn. Beide Säuren können, durch Erwärmen oder durch Mineralsäuren, theilweise in einander umgewandelt werden.

α-Säure. Monokline (BOERIS, *G.* 23 [2] 619) Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 148—149° (*B.*).

Methylester $C_{15}H_{20}O_6 = C_{14}H_{17}O_6.CH_3$. Monokline (BOERIS) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77,5—78°.

β-Säure. Trikline (BOERIS) Prismen. Schmilzt bei 132—133° und, nach dem Erstarren, bei 133,5—134° (BIGINELLI).

Methylester $C_{15}H_{20}O_6 = C_{14}H_{17}O_6.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 68° (BIGINELLI). Löslicher als der α-Ester.

5. Säuren $C_{10}H_{10}O_6$.

1. ***Säure aus Ammoniakgummi.*** *B.* Entsteht, neben Resorcin, beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Antheiles eines Ammoniakgummiharzes (aus Marocco) mit (5 Thln.) Aetzkali (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 850). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — Zweibasische Säure.

2. ***2,3,4,5-Phentetrol-1²-Methopropenylsäure*** $(OH)_4.C_6H.CH:C(CH_3).CO_2H$. **Apioncrotonsäure, Apionmethakrylsäure** $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H(O_2:CH_2).CH.C(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen, am Kühler, auf 170° von (6 g) Apiolaldehyd mit (30 g) Propionsäureanhydrid und (6 g) entwässertem Natriumpropionat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2487). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, heifsem Alkohol und heifser Essigsäure. — $Ca.(C_{13}H_{13}O_6)_2 + 5H_2O$. Breite Nadeln (aus heifsem Wasser). — $Ag.C_{13}H_{13}O_6$. Gelatinöser Niederschlag.

6. Säuren $C_{11}H_{12}O_6$.

1. ***Phenbutyldiol(1¹,1³)-säure-Methylsäure(1²), Phenyloxyitamalsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenyloxyparakonsäureäthylester (s. u.) mit Natronlauge (W. WISLICENUS, *B.* 26, 2147). — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_6$. Pulver.

Phenyloxyparakonsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_5 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH.CO_2.C_2H_5 \\ O.CO.CH(OH) \end{matrix}$. *B.* Durch

Reduktion von 5 g Ketophenylparakonsäureäthylester $C_{13}H_{12}O_5$ mit 160 g Natriumamalgam (von $2^1/_2$ %) (W. WISLICENUS, *B.* 26, 2147). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86—88°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. ***2¹-Butylolon(2³)-5,6-Phendiolmethylsäure(1)*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. **Mekonindimethylketon** $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CH.CH_2.CO.CH_3}_{CO>O}$. *B.* Entsteht, neben Dimekonindimethylketon $C_{23}H_{22}O_9$, bei eintägigem Stehen einer Lösung von (10 g) Opiansäure und (6 g) Aceton in (750 g) Wasser mit (30 ccm) Natronlauge von 10 % (GOLDSCHMIEDT, *M.* 12, 475). Man übersättigt mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag, fraktionnirt aus Alkohol um. Zuerst scheidet sich Dimekonindimethylketon aus. Beim Kochen eines Gemisches aus Opiansäure, Aceton und konc. Barytwasser (HEMMELMAYR, *M.* 14, 393). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 117°. Schwer löslich in kalter Kalilauge, unlöslich in Soda. Wird von Chamäleonlösung zu Opiansäure, Ameisensäure und Essigsäure oxydirt.

Brommekonindimethylketon $C_{13}H_{13}BrO_5$. *B.* Beim Kochen von Mekonindimethylketon mit Bromwasser (HEMMELMAYR, *M.* 14, 396). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 124°.

Mekonindimethylketonphenylhydrazon $C_{19}H_{20}N_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2.C_3H_3O_2.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Schmelzp.: 159—160° (HEMMELMAYR, *M.* 14, 395).

3. ***Säure*** $OH.CH_2.CH_2.C_6H(OH)_3.CH:CH.CO_2H$ (?).

Brombergaptendibromid $C_{12}H_7Br_3O_4$. *B.* Aus Bergapten, gelöst in $CHCl_6$, und (4 At.) Brom (gelöst in $CHCl_3$) (POMERANZ, *M.* 12, 390). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in $CHCl_3$. Sehr unbeständig.

Methylhydrobergaptensäure $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3O)_2.C_{10}H_7O.CO_2H$. *B.* Aus Methylbergaptensäure und Natriumamalgam (POMERANZ, *M.* 12, 391). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 122°.

7. Phen-l³-Methobutyldiol(l¹,l³)-säure-Methylsäure(l¹), Methylphenyldioxyglutarsäure $C_{12}H_{14}O_6 = CH_2\langle{}^{C(OH,C_6H_5).CO_2H}_{C(OH,CH_3).CO_2H}$. *B.* Das Nitril entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Benzoylaceton ($C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ mit 4 Mol. KCN und dann, allmählich, mit HCl (spec. Gew. = 1,19). Man kocht das gefällte Nitril mehrere Tage lang mit starker Salzsäure, verdunstet die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade und behandelt den Rückstand mit Soda. Die filtrirte Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, welcher zwei Anhydride der Säure aufnimmt. Aus der wässerigen Lösung der Anhydride krystallisirt zunächst das α-Derivat aus (CARLSON, *B.* 25, 2729). — Nädelchen. Schmilzt bei 168°, dabei allmählich in die beiden Anhydride übergehend. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_6$. Niederschlag.

Anhydride $C_{12}H_{12}O_5$. a. α-Derivat. Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 174 bis 175° (CARLSON). — $Ag.C_{12}H_{11}O_5$. Niederschlag.

b. β-Derivat. Grofse, glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 163° (CARLSON). — $Ag.C_{12}H_{11}O_5$. Niederschlag.

8. Bilinsäure $C_{16}H_{22}O_6$. *B.* Bei mäfsiger Oxydation von Cholsäure (EGGER, *B.* 12, 1068). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch von 30 g Cholsäure, 60 g $K_2Cr_2O_7$, 32,5 ccm H_2SO_4 und 260 ccm Wasser, bis die Cholsäure fest und körnig geworden ist, dann filtrirt man siedend heifs. — Drusig gruppirte Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 190°, bei langsamem Erhitzen bräunt sich die Säure bei 140° und schmilzt dann nicht bei 210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure nicht mehr die Gallenreaktion. Wird von Chromsäuregemisch oder Salpetersäure zu Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ oxydirt. Zweibasische Säure. — $K.C_{16}H_{21}O_6$. Unlöslich in Alkohol. — Das neutrale Salz ist löslich in Alkohol. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

D. Säuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

Die dreibasischen Säuren $C_nH_{2n-9}(CO_2H)_3$ entstehen bei der Oxydation von Triderivaten des Benzols mit drei kohlenstoffhaltigen Seitenketten.

$$C_6H_3(CH_3)_3 + O_9 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3H_2O.$$
$$CO_2H.C_6H_3(CH_3)_2 + O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 2H_2O.$$

Die zweibasischen Aldehydsäuren $C_nH_{2n-10}(OH)(CHO)(CO_2H)_2$ erhält man durch Behandeln der Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_5 = C_nH_{2n-9}(OH)(CO_2H)_2$ mit Chloroform und Kalilauge.

$$OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + CHCl_3 + 5KOH = OH.C_6H_2(CHO)(CO_2K)_2 + 3KCl + 4H_2O.$$

Die eintretende Aldehydgruppe CHO begiebt sich zum Hydroxyl in die o- oder p-Stellung. Durch Oxydationsmittel ($KMnO_4$) gehen die Aldehydsäuren in dreibasische Oxysäuren [z. *B.* $C_6H_2(OH)(CO_2H)_3$] über.

1. Chinondicarbonsäure (1,4) $C_8H_4O_6 = O_2.C_6H_2(CO_2H)_2$.

3,6-Dichlorchinondicarbonsäure $C_6Cl_2(CO_2H)_2O_2$. **Diäthylester** $C_{12}H_{10}Cl_2O_6 = C_8Cl_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Chinondihydrodicarbonsäureester $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$ oder Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ und Alkohol (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1310). — Grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in koncentrirter Natronlauge unter Bildung von Dioxychinondicarbonsäureester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$. Alkoholisches NH_3 erzeugt Diaminochinondicarbonsäureester $C_8(HN_2)_2O_6.(C_2H_5)_2$. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird Dichlorhydrochinondicarbonsäureester $C_8H_2Cl_2O_6(C_2H_5)_2$ (S. 2003) gebildet.

Dibromchinondicarbonsäure $(CO_2H)_2.C_6Br_2.O_2$. **Diäthylester** $C_{12}H_{10}Br_2O_6 = C_8Br_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 3—4tägigem Stehen von Dibromhydrochinondicarbonsäurediäthylester mit Brom, an der Sonne (BÖNINGER, *B.* 21, 1761). Entsteht auch bei der Oxydation jenes Esters durch konc. Salpetersäure; am leichtesten durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Succinylbernsteinsäureester mit Brom und hierauf mit (1/10 des Gewichtes der Essigsäure an) Wasser (BÖNINGER; STIEGLITZ, *Am.* 13, 41). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 221°. Schwerer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

3,6-Diaminochinondicarbonsäure $(NH_2)_2.C_6O_2(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{12}H_{14}N_2O_6 = C_8H_4N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von, mit Alkohol befeuchtetem, Dichlorchinondicarbonsäureester mit alkoholischem NH_3 (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1311). — Goldglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 270°. Sehr beständig; wird von SO_2 und von Hydroxylamin nicht angegriffen. Mit Sn + HCl entsteht Diaminohydrochinondicarbonsäureester.

3, 6-Dianilinochinondicarbonsäure $(NH.C_6H_5)_2.C_6O_2(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{24}H_{22}N_2O_6 = C_{20}H_{12}N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dichlorchinondicarbonsäureester und Anilin (HANTZSCH, ZECKENDORF). — Granatrothe, diamantglänzende Krystalle. Schmelzp.: 246°.

2. Säuren $C_9H_6O_6$.

1. ***5-Phenoläthylonsäure(2)-Methylsäure(1)*** $OH.C_6H_3(CO_2H).CO.CO_2H$. **Säure** $C_{12}H_{13}NO_5 + H_2O = C_2H_5O.C_6H_3(CO.NH.CH_3).CO.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 220 g Chamäleonlösung (von 3%) in ein abgekühltes Gemisch aus n-Methyl-6-Oxytetrahydroisochinolinäthyläther $C_2H_5O.C_6H_3.C_3H_6.N.CH_3$, 100 g H_2O und 4 ccm Kalilauge (von 33%) (FRITSCH, *A.* 286, 23). — Schmilzt gegen 100°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Chromsäure zu 4-Aethylätheroxyphtalsäure-Methylimid oxydirt. — $Ba.\bar{A}_2$. Unlöslich in Alkohol.

2. ***Methylalphenol(2)-Dimethylsäure(3,5), Aldehydo-(a)-Oxyisophtalsäure*** $OH.C_6H_2(CHO)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben p-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$, beim Kochen von (1 Thl.) 4-Oxyisophtalsäure mit 1½ Thl. KOH, 3 Thln. H_2O und 1½ Thl. Chloroform (REIMER, *B.* 11, 793). Man trennt beide Säuren durch Lösen derselben in überschüssigem Ammoniak und Zusatz von NH_4Cl und $MgSO_4$. Nach einigen Tagen scheidet sich das Aldehydooxyisophtalsäuresalz aus. — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 260° unter starker Gasentwickelung. Nicht sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Kann der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen werden. Wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen 2- und 4-Oxyisophtalsäure. Chamäleonlösung oxydirt zu Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Die neutralen Alkalisalze sind farblos, die basischen gelb gefärbt; beide fluoresciren grün. Die neutralen Alkalisalze werden nicht durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ oder $MgSO_4$ gefällt, wohl aber die basischen. — $Ag_2.C_9H_4O_6 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Unlöslicher, gelatinöser Niederschlag. — Aus einer Lösung der freien Säure wird, durch $AgNO_3$, das krystallinische saure Salz gefällt, welches in heifsem Wasser leicht löslich ist.

3. ***Methylalphenol(4)-Dimethylsäure(3,5), Aldehydo-(v)-Oxyisophtalsäure*** $OH.C_6H_2(CHO)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln von 2-Oxyisophtalsäure mit Chloroform und Kalilauge (REIMER, *B.* 11, 795). — Lange, feine Nadeln. Schmilzt bei 237 bis 238° unter Zersetzung. Nicht unzersetzt sublimirbar. Zeigt, in den physikalischen Eigenschaften, eine grofse Uebereinstimmung mit v-Oxyisophtalsäure. Giebt dieselbe kirschrothe Färbung mit Eisenchlorid wie diese Säure; die Lösungen haben die gleiche blaue Fluorescenz. Die alkalischen Lösungen der Aldehydo-v-Oxyisophtalsäure sind farblos. Verhält sich gegen $NaHSO_3$, schmelzendes Kali und Chamäleonlösung wie Aldehydo-a-Oxyisophtalsäure. — Das neutrale Magnesium- und Calciumsalz sind leicht löslich in Wasser, das Baryumsalz sehr schwer.

4. ***Phentrimethylsäure(1,2,3), (v-)Hemimellithsäure*** $C_6H_3(CO_2H)_3$. *B.* Entsteht, neben Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen von Hydromellophansäure $C_{10}H_{10}O_8$ (?) mit Schwefelsäure (BAEYER, *A. Spl.* 7, 31). Beim Behandeln von freier Phenylglyoxyldicarbonsäure $C_{10}H_6O_7$ mit Chamäleonlösung (GRAEBE, BOSSEL, *B.* 26, 1798). — Nadeln. Fängt unter Zersetzung bei 185° zu schmelzen an. Beim Erhitzen entweichen Phtalsäureanhydrid und Benzoësäure. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aber auch langsam wieder heraus. Wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung durch HCl gefällt (Unterschied und Trennung der Hemimellithsäure von Phtalsäure u. s. w.). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + 5H_2O$ (exsiccatortrocken). Kurze, dicke Nadeln. Verliert bei 160° nur $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Flockiger Niederschlag. Löst sich beim Erhitzen und fällt beim Erkalten körnig-krystallinisch aus.

5. ***Phentrimethylsäure(1,2,4), (a-)Trimellithsäure*** $C_6H_3(CO_2H)_3$. *B.* Bei der Oxydation von Xylidinsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (KRINOS, *B* 10, 1494). Entsteht, neben Isophtalsäure und Pyromellithsäureanhydrid, beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ mit (5 Thln.) Vitriolöl (BAEYER, *A. Spl.* 7, 40). Bei der Oxydation von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure (SCHREDER, *A.* 172, 94) und von Alizarincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 88). Beim Erhitzen von Isobutyltoluylsäure $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1, 12) auf 240° (EFFRONT, *B.* 17, 2338). Beim Kochen von Cyanterephtalsäure mit Kalilauge (AHRENS, *B.* 19, 1635). Beim Erhitzen von 4-sulfophtalsaurem Kali mit Natriumformiat (REE, *A.* 233, 230). Beim Erwärmen von β-naphtoësaurem Natrium mit einer konc. Chamäleonlösung (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 43, 427). — *D.* In einer geräumigen Retorte kocht man 100 g Colophonium mit 2 l verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser), bis das starke Schäumen aufhört. Dann wird abwechselnd Colophonium und rohe Salpetersäure eingetragen und gekocht, bis, durch Wasser, nur noch eine Trübung in der Flüssigkeit erfolgt. Hierauf destillirt man die meiste Säure ab, giefst den Rückstand in das 10fache Volumen kalten Wassers, filtrirt nach 24 Stunden und verdampft das Filtrat zum Syrup. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle saugt man ab, trocknet sie auf Thonplatten und löst sie in heifsem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich Isophtalsäure aus, während Trimellithsäure gelöst bleibt. Ausbeute: 6 % vom Colophonium (SCHREDER). — Warzige Krusten. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 216° (BAEYER). Sublimirt nicht. Bei der Destillation entstehen Phtalsäure, resp. Phtalsäureanhydrid. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Natron, in CO_2, Benzol und etwas Biphenyl (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2$. Scheidet sich, beim Versetzen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$, in Warzen ab. Schwer löslich in Wasser. Hält, exsiccatortrocken, $3H_2O$ (B.) und verliert das letzte Molekül Krystallwasser erst oberhalb 160° (SCH.). — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Der **Methylester** ist eine schmierige Masse (BAEYER, *A.* 166, 340).

Anhydrid $C_9H_4O_5$. *B.* Beim Schmelzen von Trimellithsäure (BAEYER, *A.* 166, 340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

5-Sulfotrimellithsäure $C_9H_6SO_9 = (CO_2H)_3.C_6H_2.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Sulfamidtrimellithsäure, bei mehrtägigem Digeriren einer mäfsig verdünnten Lösung von 4-sulfamid-α-xylidinsaurem Kalium (S. 1845) mit (2½ Thln.) $KMnO_4$ (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 192). Die abfiltrirte Lösung neutralisirt man mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und dann noch mit etwas Bleiessig. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz $C_9H_5SO_9.K$ und dann freie Sulfamidtrimellithsäure. — $K.C_9H_5SO_9 + 3H_2O$. Derbe, kurze, durchsichtige Prismen. Mäfsig leicht löslich in kaltem Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxytrimellithsäure $C_9H_6O_7$.

Sulfamidtrimellithsäure $C_9H_7NSO_8 = (CO_2H)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$. *B.* Siehe Sulfotrimellithsäure (J., M.). — Syrup, der sich nach längerer Zeit in eine warzige, un-

deutlich krystallinische Masse umwandelt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxytrimellithsäure.

6. ***Phentrimethylsäure(1,3,5), (s)-Trimesinsäure*** $C_6H_3(CO_2H)_3$. *B.* Bei der Oxydation von Mesitylensäure (FITTIG, *A.* 141, 153), Uvitinsäure (BAEYER, *Z.* 1868, 119; FITTIG, FURTENBACH, *A.* 147, 301), 1,3,5-Triäthylbenzol (JACOBSEN, *B.* 7, 1435; FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 34, 636) mit Chromsäuregemisch. Beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ mit Vitriolöl (BAEYER, *A. Spl.* 7, 40 und 48). Bei starkem Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin (BAEYER, *A.* 166, 340). $C_{12}H_6O_{12} = C_9H_6O_6 + 3CO_2$. Entsteht, in kleinen Mengen, beim Schmelzen von m-bromsulfobenzoësaurem Natrium mit Natriumformiat (BÖTTINGER, *B.* 7, 1781). Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 1,3,5-benzoltrisulfonsaurem Kalium mit KCN (JACKSON, WING, *B.* 19, 900). Propargylsäure $C_3H_2O_3$ wandelt sich bei mehrmonatlichem Stehen, bei Luftabschluss, am Lichte, theilweise in Trimesinsäure um (BAEYER, *B.* 19, 2185). Beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäureester entsteht Trimesinsäureester (PIUTTI, *B.* 20, 537). I. $CH_3.CO_2.C_2H_5 + CHO_2.C_2H_5 + Na = CHO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na + H$. — II. $3CHO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_3(CO_2.C_2H_5)_3 + 3H_2O$. Verwendet man ein Gemenge von Methylformiat und Aethylacetat oder Aethylformiat und Methylacetat, so resultiren Gemische von Trimesinsäuremethylester und -äthylester. Der Monomethylester entsteht beim Auflösen von Cumalinsäuremethylester in verd. Natronlauge (PECHMANN, *A.* 264, 294). $3C_6H_3O_4.CH_3 + 2NaOH = 2C_9H_4O_6(CH_3).Na + CH_3.OH + H_2O$. — Ziemlich dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°, sublimirt aber vorher unzersetzt. Molek.-Verbrennungswärme = 767,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 140). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 398. Ziemlich löslich in kaltem Wasser oder Aether, leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Benzol.

Salze: FITTIG, FURTENBACH. — $Na.C_9H_5O_6$. Glänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_3.C_9H_3O_6$. Fast unlöslich in Alkohol. — $K.C_9H_5O_6$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$. Warzen. — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 150°). Glänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, äufserst schwer löslich in kochendem Wasser (Unterschied und Trennung der Trimesinsäure von Mesitylensäure u. s. w.) (FITTIG, *A.* 141, 154). — $Ba(C_9H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Haarfeine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn_3(C_9H_3O_6)_2 +$ Glänzende Prismen, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hellblauer Niederschlag. — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Voluminöser Niederschlag.

Monomethylester $C_{10}H_8O_6 + H_2O = (CO_2H)_2.C_6H_3.CO_2.CH_3 + H_2O$. *B.* Man löst 5 g Cumalinsäuremethylester in 55 ccm heifsen Wassers, kühlt ab, giefst allmählich 33 ccm $^1/_{10}$-Nomalnatronlauge hinzu und säuert dann an (PECHMANN, *A.* 264, 294). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 205—208°.

Trimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_9H_3O_6(CH_3)_3$. Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 143° (PIUTTI). Molek.-Verbrennungswärme = 1292,5 Cal. (STOHMANN, KL., L., *J. pr.* [2] 40, 351).

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_9H_3O_6(C_2H_5)_3$. Zolllange Prismen (aus Alkohol) (FITTIG, FURTENBACH). Schmelzp.: 133° (OST, *J. pr.* [2] 15, 314).

Trihydrazid $C_9H_{12}N_6O_3 = C_6H_3(CO.N_2H_3)_3$. *B.* Aus Oxyakrylsäureäthylester und Hydrazinhydrat (ROTHENBURG, *B.* 25, 3441). — Grofse Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 100°.

Chlortrimesinsäure $C_9H_5ClO_6 + H_2O = C_6H_2Cl(CO_2H)_3 + H_2O$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, wenn Oxytrimesinsäure mit (4 Mol.) PCl_5 erwärmt und dann destillirt wird (OST, *J. pr.* [2] 15, 308). — Nadeln oder schiefwinkelige Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 278°. Sublimirt gröfstentheils unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Trimesinsäure über. — $Ba_3(C_9H_2ClO_6)_2 + 7H_2O$. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem (charakteristisch).

Sulfamintrimesinsäure $C_9H_7NSO_8 = (SO_2.NH_2).C_6H_2(CO_2H)_3$. *B.* Entsteht, neben Sulfaminuvitinsäure, bei der Oxydation von o- oder p-Sulfaminmesitylensäure mit $KMnO_4$ (JACOBSEN, *A.* 206, 203). — *D.* Siehe Sulfaminuvitinsäure S. 1847. — $K.C_9H_6NSO_8 + 2H_2O$. Langfaserige, krystallinische Masse. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 210°, in NH_3, H_2SO_4 und Trimesinsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$.

3. Säuren $C_{10}H_8O_6$.

1. ***Phenpropylol(2¹)-onsäure-Methylsäure(1), α-Keto-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CO.CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen des Anhydrids (s. u.) mit NH_3 (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 742). — Ba. $C_{10}H_6O_6 + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_6O_5$. *B.* Man löst 2 Mol. des Anhydrids der α-Dichlor-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäure (S. 1952) in 1 Mol. Barytwasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Baryt (ZINCKE, SCHMIDT). Das gefällte Baryumsalz zersetzt man durch HCl. — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 246°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwer in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. HClO erzeugt zunächst o-Oxyhomophtalsäureanhydrid, dann Phtalsäure.

Oxim des Anhydrids $C_{10}H_7NO_5 = C_{10}H_6O_4:N.OH$. Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 167—168° (ZINCKE, SCHMIDT).

Hydrophtalyloxalsäure $C_{10}H_6O_5 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH.CO.CO_2H\\ \diagdown \\ CO.O\end{matrix}\right.$. **Aethylester** $C_{12}H_{10}O_5 = C_{10}H_5O_5.C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Versetzen der ätherischen Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat + 1 Mol. Diäthyloxalat mit 1 Mol. Phtalid, gelöst in Aether (WISLICENUS, *A.* 246, 342). Man zerlegt das gefällte Natriumsalz durch eine Säure. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 120—121°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbräunlich violett gefärbt. Verbindet sich, in der Kälte mit 2 Mol. Alkali und reducirt dann FEHLING'sche Lösung. Liefert beim Erwärmen mit verd. Alkalien: o-Oxymethylbenzoësäure, Oxalsäure und Alkohol. Bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure entsteht Phtalsäure. — $Na.C_{12}H_9O_5$. Eigelber Niederschlag.

2. ***Phendiol(2,5)-Propenylsäure-Methylsäure(1¹)*** $(OH)_2.C_6H_3.C(CO_2H):CH.CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt. Es existiren nur Derivate des Anhydrids $C_{10}H_6O_5$.

Anhydrid, m-Oxycumarin-β-Carbonsäure $C_{10}H_6O_5 = OH.C_6H_3\left<\begin{matrix}C(CO_2H)\\ O.CO\end{matrix}\right>CH$. *B.* Der Aethylester entsteht, wenn eine Lösung von 5 g Hydrochinon in 25 g Oxalessigsäureester in 30 g Vitriolöl getröpfelt wird (BIGINELLI, *G.* 24 [2] 492). Man lässt stehen, giefst auf Eis, lässt abermals (1 Tag) stehen und krystallisirt dann den gebildeten Niederschlag aus verd. Alkohol um. Der erhaltene Ester wird durch Alkalien verseift. — Krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 279—280° schmelzen, oder in nadelförmigen Blättchen, die bei 283° schmelzen. — $Na.C_{10}H_5O_5 + H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Verliert, im Vakuum, das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol scheiden sich Prismen aus, die ½ Mol. H_2O und ½ Mol. Alkohol enthalten.

Aethylester $C_{12}H_{10}O_5 = C_{10}H_5O_5.C_2H_5$. Hellgelbe Täfelchen, die bei 177—178° schmelzen, oder dunkelgelbe Prismen, die bei 180—182° schmelzen (BIGINELLI). Die alkoholische Lösung fluorescirt grün.

5-Methyläther-m-Oxycumarin-β-Carbonsäure $C_{11}H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3\left<\begin{matrix}C(CO_2H)\\ O.CO\end{matrix}\right>CH$. *B.* Der Methylester entsteht aus m-Oxycumarincarbonsäure mit KHO, CH_3J und Holzgeist (BIGINELLI, *G.* 24 [2] 497). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 246—247°. Beim Erhitzen mit Eisenpulver entsteht m-Oxycumarinmethyläther.

Methylester $C_{12}H_{10}O_5 = C_{11}H_7O_5.CH_3$. Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131 bis 132° (B.).

3. ***Phenäthylsäure(5)-Dimethylsäure(1,3), (s)-Isophtalessigsäure*** $(CO_2H)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Oxydiren von 1,3,5-Triäthylbenzol mit Chromsäuregemisch (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 34, 635). — Ziemlich grofse Nadeln. Sublimirt vor dem Schmelzen. — $Ag_3.C_{10}H_5O_6$. Tafeln (aus heifsem Wasser).

4. ***Oxymethylbenzoyldicarbonsäure*** $CO_2H.C_7H_6O.CO.CO_2H$. Dibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure $C_{10}H_6Br_2O_6 + H_2O = CO_2H.C_7H_4Br_2O.CO.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von (3 Thln.) β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ mit einer verdünnten Lösung von (4 Thln.) $KMnO_4$ (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3189). Man verdampft die filtrirte Lösung, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. — Glasglänzende Prismen (aus kalter, wässeriger Lösung). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 230°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln. Verliert beim Schmelzen CO_2.

5. ***Naphtoxalsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von Naphtenalkohol $C_{10}H_6(OH)_4$ mit sehr verdünnter Salpetersäure (NEUHOFF, *A.* 136, 347). — Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Sublimirt unzersetzt in monoklinen Säulen. — Das Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $Ag_2.C_{10}H_6O_6$. Amorpher, hellgelber Niederschlag.

6. ***Dioxynaphtalinsäure.*** *B.* Beim Kochen von Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$ mit Baryt (HERMANN, *A.* 151, 67). Zur Reinigung wird die Säure in das saure Baryumsalz übergeführt. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 126°. Ungemein löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. — $K.C_{10}H_7O_6 + H_2O$. Nadeln. — $Ca(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$. Monokline Säulchen. — $Ba.C_{10}H_6O_6 + 3H_2O$. Kleine, rhombische Säulen. — $Ba(C_{10}H_7O_6)_2$. Monokline Prismen. Löslich in 80 Thln. Wasser von 28°. — $Ba(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. — $4Pb(C_{10}H_6O_6) + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag; entsteht beim Kochen der Säure mit überschüssigem Bleiacetat. Sehr schwer löslich in Wasser. — Aus der Lösung dieses Salzes in salpetersäurehaltigem Wasser krystallisirt das in Wasser schwer lösliche saure Salz $Pb(C_{10}H_7O_6)_2 + 5H_2O$ (?) in monoklinen Säulen. — $3Cu.C_{10}H_6O_6 + C_{10}H_8O_6 + 2H_2O$. — $Cu(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$. Blaue, rhombische Prismen.

Chlorid $C_{10}H_6O_4.Cl_2$ (?). *D.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (HERMANN). — Flüssig. Giebt mit Aether den dickflüssigen Dioxynaphtalinsäurediäthylester.

4. Säuren $C_{11}H_{10}O_6$.

1. ***Phenäthylsäure-Dimethylsäure(1[1], 1[2]), Phenylcarboxylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Phenylchloressigester $C_6H_5.CHCl.CO_2.C_2H_5$ auf Natriummalonsäureester (SPIEGEL, *A.* 219, 31). Man lässt den Ester 4—6 Tage lang, mit wässeriger Kalilauge, in der Kälte stehen (ALEXANDER, *A.* 258, 71). — Täfelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170—171° (A.). Fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Phenylbernsteinsäure. — $Ca_3(C_{11}H_7O_6)_2 + 10H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, erhalten durch Kochen einer kalt bereiteten Lösung. Verliert über H_2SO_4 zwei Mol. H_2O. Alkohol schlägt, aus der wässerigen Lösung, ein gelatinöses Salz mit $5H_2O$ nieder (A.). — $Ag_3.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Triäthylester $C_{17}H_{22}O_6(C_2H_5)_3 = C_{11}H_7O_6(C_2H_5)_3$. Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 45—46° (AL.).

2. ***Phen-1[2]-Propylolsäure-1[1]-Aethylonsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH(OH).CO_2H \\ CO.CO_2H \end{matrix}$. Anhydrid, Ketophenylparakonsäure $C_{11}H_8O_5 = C_6H_5.CH \cdot CH.CO_2H$, $CO \; CO.O$ (Ring).

Aethylester $C_{13}H_{12}O_5 = C_{11}H_7O_5.C_2H_5$. *B.* Man sättigt ein Gemenge aus gleichen Mol. Benzaldehyd und Oxalessigsäurediäthylester mit HCl-Gas und lässt einige Tage stehen (W. WISLICENUS, JENSEN, *B.* 25, 3448; WISLICENUS, *B.* 26, 2144). — Lange, glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 104—105°. Destillirt z. Th. unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn, Benzol und heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Benzaldehyd, Oxalsäure und Essigsäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Phenyloxyparakonsäureäthylester $C_{11}H_9O_5.C_2H_5$. Bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes entsteht Zimmtsäureäthylester. — $Na\,C_{13}H_{11}O_5$. Niederschlag (W., *B.* 26, 2146). — $Cu.\bar{A}_2$ bei (110°). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 145°. Krystallisirt, aus Holzgeist, mit 2 Mol. CH_4O in grünen, rhomboëdrischen Blättchen, die bei 117—119° schmelzen.

3. ***Phenäthylsäure(2)-Dimethylsäure(1, 2[2]), Benzylmalonorthocarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Zinkstaub in ein Gemisch aus 1 Thl. Phtalylmalonsäureester $CO.C_6H_4.C:C(CO_2.C_2H_5)_2$ (mit O-Brücke), 20 Thln. Eisessig und 1 Thl. Wasser (WISLICENUS, *A.* 242, 32). Man erwärmt schliefslich noch einige Stunden lang, giefst dann 400 ccm siedendes Wasser hinzu und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt der Diäthylester aus, den man durch Kalilauge verseift. Die alkalische Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Kleine, glasglänzende Prismen (aus Wasser). Sintert bei 160° zusammen und schmilzt langsam bei 170° unter Abgabe von CO_2. Zerfällt bei 190° völlig in CO_2 und Hydrozimmtcarbon-

säure $C_{10}H_{10}O_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Aeufserst wenig löslich in siedendem Wasser.

Monoäthylester $C_{13}H_{14}O_6 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei einstündigem Stehen des Kaliumsalzes des Diäthylesters mit 1 Mol. KOH entsteht das Kaliumsalz (WISLICENUS, *A.* 242, 37). Man sättigt die Lösung durch CO_2 und fällt, durch das vierfache Volumen absoluten Alkohols, K_2CO_3. Aus dem Filtrat wird, durch viel Aether, das Salz $C_{13}H_{12}O_4.K_2$ gefällt. — Der freie Monoäthylester ist ölig. — $K_2.C_{13}H_{12}O_4$. Glänzende Kryställchen (aus Alkohol von 90%). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ag_2.C_{13}H_{12}O_4$. Niederschlag. Löst sich etwas in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kurzen, flachen Prismen.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. Sehr lange, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 86° (W.). 1 Thl. löst sich bei 17° in 2230 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, äufserst leicht in Aether. — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). Zerfliefst rasch an feuchter Luft. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, undeutlich krystallinisch gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Löst sich ziemlich reichlich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Triäthylester $C_{17}H_{22}O_6 = C_{11}H_7O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Silbersalze des Diäthylesters und C_2H_5J (WISLICENUS). — Dickflüssig. Siedet unzersetzt bei 250° bei 45 mm.

4. ***Säure*** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_2.CO_2H):CH.CO_2H$. **β-Methylumbelliferoncarbonsäure.** *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade eines Gemenges von Acetessigester, Resorcin und festem Natriumäthylat; entsteht auch in kleiner Menge aus Natriummalonsäureester und Resorcin (MICHAEL, *J. pr.* [2] 37, 469). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 191—191,5° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in kaltem Alkohol. Die Lösung in verd. Alkalien fluorescirt stark. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Methylumbelliferon.

β-Methylumbelliferoncarbonsäure, β-Umbelliferonessigsäure $C_{11}H_8O_5 + H_2O$ $= OH.C_6H_3\langle{}^{O\text{———}CO}_{C(CH_2.CO_2H):CH} + H_2O$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches aus (25 g) Resorcin und (45 g) roher Acetondicarbonsäure in (250 g) Vitriolöl (PECHMANN, *A.* 261, 167). Man giefst nach 12 Stunden in Eiswasser. — Feine seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 201—202° unter Zerfall in β-Methylumbelliferon und CO_2. Unlöslich in kaltem Wasser, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol. Die Lösung in Soda fluorescirt blau. — $Ag.C_{11}H_7O_5$. Gelber Niederschlag.

Identisch mit der Säure von MICHAEL (?).

5. ***Aethenylolphentriol-Propenylsäure*** $OH.CH:CH.C_6H(OH)_3.CH:CH.CO_2H$. **Anhydrid** $\begin{matrix}CH.O \\ \vdots \\ CH.C_6H(OH)_2.CH:CH.CO_2H\end{matrix}$. **Bergapten** $C_{12}H_8O_4 = C_2H_2O.C_6H(OCH_3).\overset{\displaystyle O\;\;\;\;CO}{C_2H_2}$.

B. Scheidet sich ab beim Stehen von rohem Bergamottöl (MULDER, *A.* 31, 70; OHME, *A.* 31, 320; POMERANZ, *M.* 12, 380). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Alkohol. Geruchlos. Sublimirbar. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phloroglucin. Brom erzeugt (in Gegenwart von $CHCl_3$) das Derivat $C_{12}H_7Br_3O_4$.

Nitrobergapten $C_{12}H_7NO_6 = C_{12}H_7(NO_2)O_4$. *B.* Man trägt einen Brei aus 2 g Bergapten und Eisessig in 50 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,41), unter Abkühlen ein, lässt 20 Min. stehen und giefst dann in 2 l Eiswasser (POMERANZ, *M.* 14, 29). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich bei 230° und schmilzt bei 256° unter Zersetzung. Bei einstündigem Stehen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) entstehen die S ä u r e $C_{10}H_7(NO_2)O_5$ (Nadeln, schmilzt bei 200°, unter Gasentwickelung) und ein A l d e h y d $C_{10}H_7(NO_2)O_4$ (gelbrothe Kryställchen [aus Eisessig]).

Methylbergaptensäure $C_{13}H_{12}O_5 = C_2H_2O.C_6H(OCH_3)_2.C_2H_2.CO_2H$. Der Methylester entsteht aus Bergapten, CH_3J und Kali (POMERANZ, *M.* 12, 384). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol.

Methylester $C_{14}H_{14}O_5 = C_{13}H_{11}O_5.CH_3$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52° (P.).

Aethylbergaptensäure $C_{14}H_{14}O_5 = C_2H_2O.C_6H(OCH_3,OC_2H_5).C_2H_2.CO_2H$. *B.* Wie Methylbergaptensäure (POMERANZ, *M.* 12, 385). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 142°.

5. Säuren $C_{12}H_{12}O_6$.

1. ***Phenbutylsäure-Dimethylsäure (1², 1²),*** ***Benzyläthenyltricarbonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht beim Versetzen einer

Mischung von (20 g) Benzylmalonsäurediäthylester und (20 g) Natriumäthylat, gelöst in absol. Alkohol, mit (1 Mol.) Monochloressigester (Fittig, Röders, *A.* 256, 92). — Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). Spaltet bei 130° oder beim Kochen mit Wasser CO_2 ab, unter Bildung von Benzylbernsteinsäure. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ca_3(C_{12}H_9O_6)_2 + 6^1/_2 H_2O$. In kaltem Wasser viel leichter löslich als in heifsem. — $Ba_3.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Ag_3.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Der Triäthylester derselben (?) ***Benzyläthenyltricarbonsäure*** entsteht aus Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester und Benzylchlorid (Bischoff, Mintz, *B.* 23, 653). — Blättchen (aus Aceton + Aether). Schmilzt, unter Abspaltung von Wasser, bei 168,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Elektr. Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* 10, 574.

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_{12}H_9O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Siehe die Säure (Bischoff, Mintz). — Siedep.: 336,3° (kor.); spec. Gew. = 1,1079 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht Benzyläthenyltricarbonsäure.

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_5$. Schmelzp.: 99° (Bischoff, Mintz).

2. ***Phenpropylsäure-1¹-Aethylsäure-1²-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$. **Triäthylester** $C_{18}H_{24}O_6 = C_{12}H_9O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Bei 5tägigem Stehen von Natriummalonsäurediäthylester mit Zimmtsäureäthylester (Michael, *Am.* 9, 115). — Flüssig. Siedep.: 213—215° bei 15 mm; siedet nicht unzersetzt bei 305—310°. Durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser wird der Ester verseift. Die freie Säure zerfällt bei 110 bis 120° in CO_2 und Phenylglutarsäure $C_{11}H_{12}O_4$.

3. ***3,4-Phendiol-1²-Pentenylsäure-Methylsäure(1⁴)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH:CH.CH(CO_2H)_2$. **$\beta\gamma$-Dihydropiperonylenmalonsäure** $C_{13}H_{12}O_6 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH_2.CH:CH:CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter jeweiligem Neutralisiren, von Natriumamalgam in, in Wasser suspendirte, Piperonylenmalonsäure (Scholtz, *B.* 28, 1190). — Gelbe Krystallmasse (aus Alkohol). Schmilzt bei 121° unter CO_2-Entwickelung. Unlöslich in CS_2, Benzol und Ligroïn.

4. ***2,4-Phendiol-1²-Methopropenylsäure-1-Aethylsäure*** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_2.CO_2H):C(CH_3).CO_2H$. **Anhydrid, $\alpha\beta$-Dimethylumbelliferoncarbonsäure** $C_{12}H_{10}O_5 = OH.C_6H_3\langle{}^{C(CH_2.CO_2H):C.CH_3}_{O \qquad\qquad CO}$ (OH = 4). *B.* Der Aethylester entsteht, wenn man einer Lösung von (1 Thl.) Resorcin in (2 Thln.) Methylacetondicarbonsäurediäthylester 1 Tag lang mit (12—15 Thln.) Vitriolöl stehen lässt (Pechmann, *B.* 24, 4103). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 186—188°, unter Schäumen. Die Lösung in Alkalien und in Vitriolöl fluorescirt blau. Zerfällt bei 200° in CO_2 und β-Dimethylumbelliferon.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_5 = C_{12}H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (Pechmann). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°.

5. ***Phen-4-Dimethoäthylsäure-Dimethylsäure(1,3), Joniregentricarbonsäure*** $(CO_2H)_2.C_6H_3.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Ist das Endprodukt der Oxydation von Iren $C_{13}H_{18}$, Jonen $C_{13}H_{18}$, Trioxydehydroiren $C_{13}H_{16}O_3$, Iregenondicarbonsäure oder Iregenontricarbonsäure durch $KMnO_4$ (Tiemann, Krüger, *B.* 26, 2685, 2698). Iregenontricarbonsäure zerfällt oberhalb ihres Schmelzpunktes in das Anhydrid der Joniregentricarbonsäure, H_2O und CO (T., Kr.). — Nadeln. Zerfällt bei 150° in das Anhydrid und H_2O. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Benzol.

Trimethylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_{12}H_9O_6(CH_3)_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93° (Tiemann, Krüger).

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_5$. *B.* Beim Schmelzen der Säure (Tiemann, Krüger). Siehe auch die Säure (T., Kr.). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 214°. Löst sich in Soda.

Imid $C_{12}H_{11}NO_4 = CO_2H.C_9H_9\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *B.* Bei der Destillation von ioniregentricarbonsaurem NH_3 im CO_2-Strom (Tiemann, Krüger). — Unlösliches Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Siedet unzersetzt. Bei der Destillation des Silbersalzes im CO_2-Strome entsteht Dimethylhomophtalsäureimid $C_{11}H_{11}NO_2$. — $Ag.C_{12}H_{10}NO_4$. Pulveriger Niederschlag.

6. ***1,3,5-Trimethylphentrimethylsäure, Mesitylentricarbonsäure*** $(CH_3)_3C_6(CO_2H)_3$. **Nitril** $C_{12}H_9N_3 = (CH_3)_3.C_6(CN)_3$. *B.* Aus dem Nitril der Aminomesitylendicarbonsäure durch Austausch von NH_2 gegen CN (Küster, Stallberg, *A.* 278, 222). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°.

6. Phen-1³-Methobutylsäure-Dimethylsäure (1²,1²), Benzylpropenyltricarbonsäure $C_{13}H_{14}O_6 = \frac{C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_2}{CH_3.CH.CO_2H}$. *B.* Der Triäthylester entsteht beim Erhitzen von Natriumpropenyltricarbonsäuretriäthylester mit Benzylchlorid (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 654). — Geht beim Erhitzen in Methylbenzylbernsteinsäure über.

Triäthylester $C_{19}H_{26}O_6 = C_{13}H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Siehe die Säure (B., M.). — Siedepunkt: 337,8° (kor.); spec. Gew. = 1,1003 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Benzylpropenyltricarbonsäure und Methylbenzylbernsteinsäure.

7. Säuren $C_{14}H_{16}O_6$.

1. ***Benzylbutenyltricarbonsäure*** $\frac{C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_2}{C_2H_5.CH.CO_2H}$. **Triäthylester** $C_{20}H_{28}O_6 = C_{14}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Butenyltricarbonsäuretriäthylester, $C_2H_5.ONa$ und Benzylchlorid (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1818). — Oel. Siedep.: 248° bei 45 mm; spec. Gew. = 1,0925 bei 19° (B., W.); Siedep.: 336,1° (kor.), spec. Gew. = 1,0899 bei 20°/4° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 654). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entstehen s-Para- und Mesoäthylbenzylbernsteinsäure.

2. ***Phen-1³, 1³-Dimethobutylsäure-Dimethylsäure (1², 1²), Benzylisobutenyltricarbonsäure*** $\frac{C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_2}{(CH_3)_2C.CO_2H}$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriumisobutenyltricarbonsäuretriäthylester und Benzylchlorid (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 655; BISCHOFF, *B.* 24, 1063). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 178°.

Triäthylester $C_{20}H_{28}O_6 = C_{14}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Siehe die Säure (BISCHOFF, MINTZ). — Siedep.: 336,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0950 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 575. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen: Benzylbernsteinsäure $C_{11}H_{12}O_4$ (Schmelzp.: 153—155°), Methylbenzylcarboxyglutarsäure $C_{14}H_{16}O_6$ (Schmelzp.: 178°), Methylbenzylglutarsäure $C_{13}H_{16}O_4$ (Schmelzp.: 128—130°), Dibenzylessigsäure $C_{16}H_{16}O_2$, Isobutenyltricarbonsäure $C_7H_{10}O_6$, α-Dimethylbernsteinsäure und Dibenzylmalonsäure (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 1943).

8. Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ siehe Bd. I, S. 958.

9. Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$ oder $C_{25}H_{38}O_7 + \frac{1}{4}H_2O$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit Chromsäuregemisch (TAPPEINER, *A.* 194, 231), neben Isocholansäure. Bei der Oxydation von Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4$ mit angesäuerter Chamäleonlösung (LATSCHINOW, *B.* 18, 3045). — *D.* Man trägt 50 g Cholsäure in ein Gemisch von 300 g H_2SO_4, 800 g H_2O und 200 g $K_2Cr_2O_7$ ein und erwärmt, sobald die Reaktion nachlässt. Den unlöslichen Niederschlag zieht man mit Natronlauge aus, fällt die Lösung mit HCl und behandelt die freien Säuren mit überschüssigem Baryt. Hierbei geht nur Cholansäure in Lösung. Aus dem Filtrat entfernt man den überschüssigen Baryt durch CO_2, filtrirt und kocht das Filtrat, wodurch cholansaures Baryum niedergeschlagen wird. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, bei 285°, unter Zersetzung (LATSCHINOW, *B.* 15, 714). 1 Thl. Säure löst sich in 4000 Thln. kochendem Wasser und in 9174 Thln. bei 20°. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 73 Thln. Alkohol (von 98,5 %) (L., *B.* 19, 474). 1 Thl. Säure löst sich in 3726 Thln. kalten Aethers; in 10 693 Thln. Wasser bei 20° und in 4939 Thln bei 100° (bei 5 Minuten langem Kochen). Durch längeres Kochen steigt die Löslichkeit in Wasser, wahrscheinlich infolge der Bildung von Cholecamphersäure (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1492). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +53,0°$ (T.); 88° (KUTSCHEROW, *B.* 15, 714). Giebt nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt. Wird von Chromsäuregemisch nur sehr langsam angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ und Pseudocholoïdansäure $C_{16}H_{24}O_7$ (Bd. I, S. 727).

$K_3.C_{25}H_{35}O_7 + 4H_2O$ (?). Wird durch 12stündiges Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit K_2CO_3 bereitet. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol (TAPPEINER). — Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit ⅓ Aequivalent Baryt, so entsteht ein Niederschlag von primärem und sekundärem Salz. Ein solches Gemenge bildet sich auch beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen (tertiären) Salzes. Wird dieser Niederschlag mit Wasser gekocht und die Lösung filtrirt, so krystallisirt, beim Erkalten, das primäre Salz aus. Das Filtrat davon giebt, beim Eindampfen,

erst das sekundäre und dann das neutrale Salz (LATSCHINOW, *B.* 19, 475). — $Ba(C_{25}H_{37}O_7)_2 + 4H_2O$. Undeutliche Krystallhäute. — $Ba.C_{25}H_{36}O_7 + 2H_2O$. Prismen oder Täfelchen. — $Ba_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 12H_2O$. Tafeln oder Blättchen. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 18° in 24,25 Thln. H_2O (L.). Unlöslich in Alkohol. Für die wässerige Lösung ist, bei p = 3,64, $[\alpha]_D = +49,37°$. — $Pb_3.C_{25}H_{32}O_7 + H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 35, 432; 38, 133). Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker. — $Ag_3.C_{25}H_{35}O_7$. Käsiger Niederschlag (T.).

Monomethylester $C_{26}H_{40}O_7 + \frac{1}{4}H_2O = CH_3O.C_{25}H_{35}O_4(OH)_2 + \frac{1}{4}H_2O$. *B.* Wie der Monoäthylester (LATSCHINOW, *B.* 19, 479). — Schmelzp.: 206—207°. — $Ba.C_{26}H_{38}O_7$.

Dimethylester $C_{27}H_{42}O_7 + \frac{1}{4}H_2O = (CH_3O)_2.C_{25}H_{35}O_4.OH + \frac{1}{4}H_2O$. *B.* Wie der Diäthylester (LATSCHINOW). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—176°. — $Pb(C_{27}H_{41}O_7)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Trimethylester $C_{28}H_{44}O_7 = C_{25}H_{35}O_7(CH_3)_3$. Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (L.).

Monoäthylester $C_{27}H_{42}O_7 + \frac{1}{4}H_2O = C_2H_5O.C_{25}H_{35}O_4(OH)_2 + \frac{1}{4}H_2O$. *B.* Beim Kochen des Triäthylesters mit schwacher Sodalösung; entsteht auch in kleiner Menge aus dem Bleisalz mit C_2H_5J und Alkohol (LATSCHINOW, *B.* 19, 478). — Schmelzp.: 188—190°. Löst sich leicht in Alkohol und wird daraus, durch Wasser, in so feinen Nädelchen gefällt, dass die Lösung gallertartig erstarrt. In Aether schwerer löslich als in Alkohol. — Die Alkalisalze, das Ca- und Ba-Salz sind äufserst leicht löslich in Wasser (Unterschied vom Diäthylester) und in Alkohol (Unterschied von Cholansäure). Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol (Unterschied vom Diäthylester). — $Ba.C_{27}H_{40}O_7$. — $Pb.C_{27}H_{40}O_7$.

Diäthylester $C_{29}H_{46}O_7 + \frac{1}{4}H_2O = (C_2H_5O)_2.C_{25}H_{35}O_4.OH + \frac{1}{4}H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von cholansaurem Blei mit C_2H_5J und Alkohol, im Wasserbade, auf 100° (LATSCHINOW, *B.* 13, 1054; 19, 477). — Lange, platte Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. Wird, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, leicht verseift. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Ammoniaksalz ist schwer löslich in Wasser, die anderen Alkalisalze leicht. — Das Baryum- und Bleisalz sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. — $Ba(C_{29}H_{45}O_7)_2$. — $Pb(C_{29}H_{45}O_7)_2$.

Triäthylester $C_{31}H_{50}O_7 + \frac{1}{4}H_2O = C_{25}H_{35}O_7(C_2H_5)_3 + \frac{1}{4}H_2O$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (LATSCHINOW, *B.* 19, 478). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Beim Kochen mit Sodalösung entstehen blos der Mono- und Diäthylester. Eine völlige Verseifung gelingt nur durch anhaltendes Erhitzen mit starker Kalilauge.

Isocholansäure $C_{25}H_{38}O_7$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Cholansäure, bei der Oxydation von Cholsäure, resp. Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4$ mit Chromsäuregemisch (LATSCHINOW, *B.* 15, 713; 19, 1529). Wird von der Cholansäure, durch Darstellung des sauren Kalium- oder des basischen Baryumsalzes, getrennt. Man stellt aus dem sauren Kaliumsalze das Silbersalz und aus diesem, durch CH_3J, den Methylester dar und verseift den Methylester durch Baryt. — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus schwachem Alkohol). Schmilzt unzersetzt bei 247—248°. 1 Thl. Säure löst sich bei 18—20° in 4500 Thln. Wasser, in 550 Thln. absoluten Aethers, in 11 Thln. Alkohol (von 94%). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 73,3°$ (für eine Lösung von 1,933 g in 100 ccm Alkohol). Liefert, bei der Einwirkung von HNO_3 (spec. Gew. = 1,2), keine Cholecamphersäure, sondern eine harzige Säure. — $K.C_{25}H_{37}O_7$. Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus den Lösungen in feinen Nadeln. Löst sich bei 17° in 304 Thln. Wasser und noch schwerer löslich in Alkohol. — $K_3.C_{25}H_{35}O_7$. Kugelförmig vereinigte, haarfeine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_{25}H_{37}O_7)_2$ (bei 100°). Sechsseitige Blättchen. — $Ba.C_{25}H_{36}O_7$. — $Ba_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 6H_2O$. Wird durch Versetzen der Säure mit tritrirtem Barytwasser erhalten. Amorph. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, schwerer in heifsem; unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch CO_2 nicht gefällt (Unterschied von Cholansäure). Geht beim Abdampfen mit Wasser in das Salz $Ba.C_{25}H_{36}O_7$ über. — $Pb_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 4H_2O$. Gallertartiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Cu_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 2CuO + 6H_2O$. Voluminöser, blauer, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_3.C_{25}H_{35}O_7$. Dichter, faserig-amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Monomethylester $C_{26}H_{40}O_7 = C_{25}H_{37}O_7(CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen des Trimethylesters mit Sodalösung (LATSCHINOW, *B.* 19, 1530). — $Ba.C_{26}H_{38}O_7$.

Trimethylester $C_{28}H_{44}O_7 = C_{25}H_{35}O_7(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Bleisalz der Isocholansäure und CH_3J (L.). — Blättchen. Schmelzp.: 135—136°.

Triäthylester $C_{31}H_{50}O_7 = C_{25}H_{35}O_7(C_2H_5)_3$. Flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 43—50° (LATSCHINOW).

E. Säuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Limettsäure $C_{11}H_8O_6$. *B.* Bei der Oxydation des Oeles von Citrus limetta oder von Rosmarinöl mit Chromsäuregemisch (VOHL, *J.* 1853, 516). — Krystallinisch. Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_6O_6$. Schwer löslicher Niederschlag.

2. Säuren $C_{12}H_{10}O_6$.

1. ***Phenpropylsäure-1¹-Aethenylsäure-1²-Methylsäure*** $C_6H_5.C(:CH.CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Triäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 22). — Zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Phenylglutakonsäure $C_{11}H_{10}O_4$ und CO_2.

Triäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_{12}H_7O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen von Natriummalonsäurediäthylester, vertheilt in Aether, mit einer ätherischen Lösung von Phenylpropiolsäureäthylester (MICHAEL). Man läfst 15 Stunden lang stehen.

2. ***1-Phenylcyclopropan-2,3,3-Trimethylsäure, Γα1-Phenyltrimethylen-2,2,3-Tricarbonsäure*** $C_{12}H_{10}O_6 + 4H_2O = (CO_2H)_2C\langle{}^{CH.C_6H_5}_{CH.CO_2H}\rangle + 4H_2O$. *B.* Siehe den Trimethylester (BUCHNER, DESSAUER, *B.* 25, 1153). — Grofse Krystalle (aus feuchtem Aether + Ligroïn). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 188°, unter Zersetzung. Bei der Destillation im Vakuum entsteht Phenylisocrotonsäure. — $K.C_{12}H_9O_6$.

Trimethylester $C_{15}H_{16}O_6 = C_{12}H_7O_6(CH_3)_3$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von (26,4 g) Malonsäuredimethylester mit einer Lösung von (9,2 g) Natrium in möglichst wenig Holzgeist und (64,4 g) αβ-Dibromhydrozimmtsäuremethylester (BUCHNER, DESSAUER). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 47°. Siedep.: 209—210° bei 20 mm.

3. ***Phen-2-Butenylolondimethylsäure(1,2²)*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(CO_2H).CO.CH_3$. Anhydrid, **Phtalylacetessigsäure** $C_{12}H_8O_5 = C_6H_4\langle{}^{C}_{CO}\rangle O \; C(CO.CH_3).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Uebergiefsen von, in Aether suspendirtem, Natriumacetessigester mit Phtalylchlorid (E. FISCHER, KOCH, *B.* 16, 651). $2C_6H_9O_3.Na + C_8H_4O_2.Cl_2 = C_{12}H_7O_5.C_2H_5 + 2NaCl + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Man läfst die Reaktion in der Kälte vor sich gehen, schüttelt nach 1—2 Tagen mit Wasser, kocht den abgeschiedenen Ester mit Eisessig und krystallisirt aus Alkohol um (BÜLOW, *A.* 236, 185).

Aethylester $C_{14}H_{12}O_5 = C_{12}H_7O_5.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Kaum löslich in Aether. Zerfällt, bei ½stündigem Erwärmen mit Vitriolöl auf 65°, in Alkohol, Phtalylessigsäure und Essigsäure. Beim Kochen mit Alkalien, mit verdünnter H_2SO_4 oder auch bei längerem Kochen mit Wasser wird Phtalsäure abgeschieden. Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Phtalyldiamid und bei Siedehitze Phtalimid. Mit kaltem alkoholischen Kali entsteht ein Additionsprodukt $C_{16}H_{18}O_7.K_2 = C_{14}H_{12}O_5 + K_2O + C_2H_5.OH$, das gut krystallisirt und sich in Wasser sehr leicht löst (BÜLOW). Von Zinkstaub und Eisessig wird der Phtalylacetessigester zu Benzylacetessigester-o-Carbonsäure $C_{12}H_{11}O_5.C_2H_5$ reducirt.

4. ***Butyldionphendimethylsäure(1²,2)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CO.C_6H_4.CO_2H$. **1²-Aethylester** $C_{14}H_{14}O_6 = CH_3.CO.CH.(CO_2.C_2H_5).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Uebergiefsen von Natriumacetessigsäureäthylester mit einer heifsen Lösung von Phtalsäureanhydrid in absolutem Alkohol (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 452). Man krystallisirt die gebildeten Krystalle wiederholt aus absolutem Alkohol um, löst sie dann in Wasser, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Zerfällt oberhalb 100° in Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther.

5. ***Phendipropylon-1¹,2¹-Säure*** $C_6H_4(CO.CH_2.CO_2H)_2$.

Phtalyldicyanessigsäure $C_{14}H_8N_2O_6 = C_6H_4[CO.CH(CN).CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus (4 Mol.) Natriumcyanessigester, vertheilt in der 7fachen Menge Benzol, und (1 Mol.) Phtalylchlorid (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 499). — Schmelzp.: 158—160°. Löslich in Natronlauge.

6. ***Phendipropylon(1[1], 3[1])-Säure*** $C_6H_4(CO.CH_2.CO_2H)_2$. **Isophtalyldicyanessigsäure** $C_{14}H_{18}N_2O_6 = C_6H_4[CO.CH(CN).CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Wie bei Phtalyldicyanessigsäureester (SACHER, *Bl.* [3] 11, 1097). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Isophtalsäure und Cyanessigester. — $(NH_4)_2.C_{18}H_{14}N_2O_6$. Krystallpulver. Schmilzt bei 130—133° unter Zersetzung. — $Fe_2(C_{18}H_{14}N_2O_6)_3$. Braunrother Niederschlag. — $Cu.C_{18}H_{14}N_2O_6 + 2H_2O$. Grün. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

7. ***Phen-Bis-Methopropylon(1[1], 4[1])-Säure*** $C_6H_4(CO.CH_2.CO_2H)_2$. **Terephtalyldicyanessigsäurediäthylester** $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_6H_4[CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Aus trockenem Natriumcyanessigsäureester, vertheilt in (4 Thln.) absolutem Aether, und Terephtalsäurechlorid. Man verdünnt mit dem gleichen Gewicht Aether und läfst 24 Stunden stehen (LOCHER, *Bl.* [3] 11, 927). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Wird, von heifsem Wasser, in Terephtalsäure und Cyanessigester zerlegt. — Zweibasische Säure. Das Natriumsalz giebt mit $FeCl_3$ eine rothe Färbung.

8. ***3,4-Phendiolpentadiënylsäure-Methylsäure(1[4])*** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$. **Piperonylenmalonsäure** $C_{13}H_{10}O_6 = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei zweistündigem Erwärmen auf 100° von (1 Thl.) Piperonylakroleïn mit (1 Thl.) Malonsäure und (1 Thl.) Eisessig (SCHOLTZ, *B.* 28, 1190). — Ziegelrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen, rascher beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in CO_2 und Piperinsäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht β,γ-Dihydropiperonylenmalonsäure $C_{13}H_{12}O_6$.

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_6 = C_{13}H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von (3 Thln.) Piperonylakroleïn mit (3 Thln.) Malonsäureester und (5 Thln.) Essigsäureanhydrid (SCHOLTZ). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°.

9. ***Corticinsäure.*** *V.* Im Kork (SIEWERT, *J.* 1868, 805). — *D.* Man kocht Kork mit Alkohol (95%) aus und verdunstet den alkoholischen Auszug, wobei zuerst Phellylalkohol $C_{17}H_{28}O$ und dann Dekakrylsäure $C_{10}H_{18}O_2$ auskrystallisirt. Das Filtrat verdunstet man zur Trockene und entzieht dem Rückstande, durch heifses Wasser, die Corticinsäure — Zimmtfarbenes, amorphes Pulver, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe.

3. Säuren $C_{14}H_{14}O_6$.

1. ***Phen-Bis-Methopropylon(1[1], 3[1])-Säure, Isophtalyldimethyldiessigsäure*** $C_6H_4[CO.CH(CH_3).CO_2H]_2$.

Isophtalyldimethyldicyanessigsäurediäthylester $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_6H_4[CO.C(CN, CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Silbersalze des Isophtalyldicyanessigsäurediäthylesters und CH_3J (SACHER, *Bl.* [3] 11, 1098). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 188°.

2. ***Phendiol-Bis-Methopropenylsäure, Dimethyldicumarinsäure*** $(OH)_2.C_6H_2[C(CH_3):CH.CO_2H]_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Resorcin und (etwas über 2 Mol.) Acetessigester in Vitriolöl (HANTZSCH, ZÜRCHER, *B.* 20, 1329). Man fällt mit Wassser, kocht das gefällte Anhydrid mit wenig Alkohol aus und krystallisirt es aus viel siedendem Alkohol um. Man löst es hierauf in Kalilauge und säuert die alkalische Lösung an. — Pulver. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Geht, schon an der Luft, allmählich in das Anhydrid über, bei 140° geschieht dies sofort und vollständig. — Der grünblaue Niederschlag des Kupfersalzes löst sich in heifser Essigsäure; beim Erkalten krystallisirt freie Dimethyldicumarinsäure aus.

Anhydrid, Dimethyldicumarin $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_2\left[\begin{array}{l}-C(CH_3):CH\\-O\text{———}CO\end{array}\right]_2$. Krystallpulver. Unschmelzbar (H., Z.). Fast unlöslich in heifsem Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr schwer löslich in kochendem Benzol. Löst sich rasch in Natron, dabei in die Säure übergehend; die alkalische Lösung ist intensiv gelb, fluorescirt aber nicht.

3. ***Catalpinsäure.*** *V.* In den unreifen Früchten von Bignonia catalpa (SARDO, *G.* 14, 133). — Krystalle. Schmelzp.: 205—207°. Fast unlöslich in CS_2, sehr wenig löslich in Wasser, wenig in $CHCl_3$, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. — $Ba.C_{14}H_{12}O_6 + H_2O$. Glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ag_2.C_{14}H_{12}O_6$. Niederschlag.

4. Benzylidendiacetessigsäure $C_{15}H_{16}O_6 = C_6H_5.CH[CH(CO_2H).CO.CH_3]_2$.

Diäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = C_{15}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Ester $C_{15}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$ beim

Versetzen einer alkoholischen Lösung von 15 g Benzaldehyd und 40 g Acetessigsäureäthylester mit 0,5 g Diäthylamin (HANTZSCH, *B.* 18, 2583; KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 76). $C_7H_6O + 2C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{19}H_{24}O_6 + H_2O$. Bei mehrtägigem Stehen von (1 Mol.) Benzylidenacetessigester mit (1 Mol.) Acetessigester, gelöst in Alkohol, und einigen Tropfen Diäthylamin (KN., V.). — Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Entwickelt beim Erhitzen CO_2 und Aethylalkohol. Giebt, mit Brom, ein bei 159° schmelzendes Bromderivat $C_{19}H_{23}BrO_6$. Salzsäuregas erzeugt, in Gegenwart von Alkohol, die Verbindung $C_{15}H_{12}O_2(C_2H_5)_2$. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 2,4-Methylphenylcyclohexenon(6).

F. Säuren $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. Säuren $C_{12}H_8O_6$.

1. ***1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,4)-Dimethylsäure(2,3), Dihydronaphtochinondicarbonsäure*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CH.CO_2H\\CO.\dot{C}H.CO_2H\end{matrix}\right.$.

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_6 = C_{12}H_6O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht 1½ Stunden lang 1 Mol. Phtalsäurediäthylester mit einer möglichst koncentrirten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat, fügt 1 Mol. Bernsteinsäureäthylester hinzu und kocht weiter, bis zur Bildung eines Krystallbreies (SCHWERIN, *B.* 27, 112). Man saugt den Krystallbrei ab, löst ihn in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die wässerige Lösung scheidet, beim Stehen, Krystalle aus, die man wiederholt aus siedendem Holzgeist umkrystallisirt. — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, in Aether und CS_2. Löst sich in Natron mit rother Farbe.

Körper $C_{12}H_8O_6$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol. Phtalsäurediäthylester mit 2 Mol. alkoholischem Natriumäthylat und dann mit Bernsteinsäurediäthylester (SCHWERIN, *B.* 27, 113). — Rhombische Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Soda.

2. ***Dioxynaphtalindicarbonsäure.*** *B.* Narceïnsäure $C_{15}H_{15}NO_8$ (s. Narceïn) zerfällt bei 190—200° in CO_2, Dimethylamin und Dioxynaphtalindicarbonsäure (CLAUS, MEIXNER, *J. pr.* [2] 37, 5). Man reinigt die im Rückstande befindliche Säure durch Sublimation. — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, leicht in Aether und $CHCl_3$. Wird von HJ zu Naphtalsäure $C_{12}H_8O_4$ reducirt. — $Na.C_{12}H_7O_6 + 5½H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Na_2.C_{12}H_6O_6 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_6O_6 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ag_2.C_{12}H_6O_6$. Pulveriger Niederschlag.

3. ***Säure*** $C_{12}H_8O_6$. **Triäthylester** $C_{18}H_{20}O_6 = C_{12}H_5O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester mit Benzalmalonsäurediäthylester bei 0° (BREDT, *B.* 24, 604). — Schmilzt unter Zersetzung, bei 155°. Leicht löslich in absol. Alkohol. — $Na.C_{18}H_{19}O_6$. — $Ag.\bar{A}$.

2. Säuren $C_{14}H_{12}O_6$.

1. ***1-Phenylcyclohexandion(3,5)-Dimethylsäure(2,6)***

$CH_2\left\langle\begin{matrix}CO.CH(CO_2H)\\CO.CH(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_5$. **Diäthylester, 5-Phenyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexandion(1,3)** $C_{18}H_{20}O_6 = C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Benzylidenacetessigester und Malonsäureester, gelöst in Alkohol, mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (KNOEVENAGEL, *B.* 27, 2340). — Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Aether, Ligroïn und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht 5-Phenylcyclohexandion(1,3). Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3$.

2. ***Phenylolmethanolphenyldiolmethylsäure*** $OH.C_6H_4.CH(OH).C_6H_2(OH)_2.CO_2H$.

Oxyphenylmekonin $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3O)_2.\dot{C}_6H_2.\dot{C}H.C_6H_4.OH$ (CO—O). *B.* Man trägt allmählich ein Gemisch von 5 g Opiansäure und 3,3 g Phenol in 20 g, auf —10° abgekühlte, Schwefelsäure (von 73 %) ein und lässt 12 Stunden stehen (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2639). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 160—170°. Unlöslich in Alkohol und Eisessig.

Dibromoxyphenylmekonin $C_{16}H_{12}Br_2O_5$. *B.* Durch Bromiren von Oxyphenylmekonin in eisessigsaurer Lösung, wie beim Dibromoxyphenylphtalid (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2640). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 195,5—196,5°.

Nitrooxyphenylmekonin $C_{16}H_{13}NO_7 = C_{16}H_{12}(NO_2)O_5$. Schmelzp.: 177,5—179° (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2639). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3. ***Phenyltriolmethanolphenylmethylsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$.

1,2,3-Pyrogallylphtalid $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O = \overset{CO-O}{C_6H_4.CH}.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Phtalaldehydsäure, Pyrogallol und H_2SO_4 bei -10^0, wie bei dem Oxyphenylphtalid (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2638). — Verliert bei 100° $1H_2O$. Das wasserfreie Pyrogallolphtalid bildet Nädelchen; unlöslich in Ligroïn.

3. Methophenylolmethanolphenyldiolmethylsäure $C_{15}H_{14}O_6$. m-Kresylmekonin

$C_{17}H_{16}O_5 = (CH_3O)_2.\overset{CO-O}{C_6H_2.CH}.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Analog dem m-Kresylphtalid (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2640). — Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4. Säuren $C_{17}H_{18}O_6$.

1. ***Styrilidendiacetessigsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{21}H_{26}O_6 = C_{17}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$. Aus (1 Mol.) Zimmtaldehyd, (2 Mol.) Acetessigester und etwas Diäthylamin (oder Piperidin) (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 91). — Schmelzpunkt: 160—161°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Wird von Salzsäuregas in den Ester $C_{17}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$ umgewandelt. Bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Methylstyrocyclohexenon.

2. ***Decarbusneïn*** s. d.

G. Säuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

I. Graphitsäure $C_{11}H_4O_5$ oder $C_{11}H_4O_6$ (?).

B. Bei der Oxydation von Ceylongraphit mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (BRODIE, *A.* 144, 6). Bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, unter Anwendung einer positiven Elektrode aus gereinigtem Graphit (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 12, 115). — *D.* Das Gemisch von 1 Thl. gepulvertem (vorher durch Säuren und Aetzkali gereinigtem) Graphit und 3 Thln. $KClO_3$ wird mit höchst koncentrirter Salpetersäure übergossen und bei 60° erwärmt, so lange noch gelbe Dämpfe entweichen. Dann gieſst man das Gemisch in Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag bei 100° und behandelt ihn noch vier- bis fünfmal in der gleichen Weise mit $KClO_3$ und NHO_3. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser. Bildet, beim Schütteln mit verdünntem Ammoniak, eine durchsichtige Gallerte, ohne sich zu lösen. Beim Schütteln mit Barytwasser hinterbleibt ein Salz $Ba(C_{11}H_3O_6)_2$, das beim Erhitzen heftig explodirt. Beim Erhitzen von Graphitsäure für sich tritt Erglühen und Gasentwickelung ein, und es hinterbleibt eine voluminöse, feine Kohle. Erhitzt man sie mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auf 250°, so entweichen CO_2 und Wasser, und es bleibt ein Körper $C_{22}H_2O_4$ zurück, der, beim Erhitzen im Stickstoffstrome auf 250°, in $C_{66}H_4O_{11}$ übergeht. Schwefelammonium und Schwefelkalium wandeln sofort die Graphitsäure in einen graphitähnlichen Körper um.

Nach GOTTSCHALK (*Z.* 1865, 652) wird Graphit, durch anhaltendes Behandeln mit $KClO_3$ und HNO_3, schlieſslich in einen Körper $C_{11}H_4O_6$ übergeführt, der gelbe, mikroskopische Blättchen bildet und sich etwas in Wasser oder Alkohol löst. Beim Erhitzen entwickelt er CO_2 und Wasser. Beim Erhitzen mit Alkalilösung färbt er sich schwarz.

BERTHELOT und PETIT (*A. ch.* [6] 20, 23) erhielten, durch Behandeln von Graphit aus Gusseisen mit $KClO_3$ und HNO_3, ein **Graphitoxyd** $(C_7H_2O_3)_x$, das beim Erhitzen verpufft, unter Bildung von schwarzem, flockigem **Pyrographitoxyd**, nach der Gleichung: $8C_7H_2O_3 = C_{46}H_6O_5 + 4CO_2 + 6CO + 5H_2O$. — Das in gleicher Weise aus natürlichem Graphit dargestellte Graphitoxyd entsprach der Formel $C_{28}H_{10}O_{15} + \frac{1}{2}H_2O$. Es zersetzte sich, beim Erhitzen, nach der Gleichung: $2(C_{28}H_{10}O_{15} + \frac{1}{2}H_2O) = C_{44}H_6O_6 + 7CO + 5CO_2 + 8H_2O$.

Nitrographitoïnsäure $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von Graphit (erhalten durch Behandeln von Spiegeleisen mit $CuSO_4$) mit Salpetersäure (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *B.* 8, 547). — Braun, amorph. Löslich in Wasser, Salpetersäure, Alkalien und Alkohol, unlöslich in Salzlösungen.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_6$.

1. ***Biphenyldioldimethylsäure, p-Diphenoldicarbonsäure*** $OH.C_6H_3(CO_2H).C_6H_3(CO_2H).OH$. *B.* Man schüttelt, im Autoklaven, 223 g p-Diphenolnatrium mit 200 g flüssiger Kohlensäure und erhitzt dann 9 Stunden lang auf 200° (SCHMIDT, KRETZSCHMAR, *B.* 20, 2703). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Abgabe von CO_2, bei 131°. 1 l Wasser löst bei 15 g 0,052 g Säure. Fast unlöslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, in Gegenwart von Wasser, durch $FeCl_3$ blau violett gefärbt. Das Natriumsalz wird dadurch tiefblau gefärbt, und zugleich entstehen indigoblaue Flocken.

2. ***Rufohydroellagsäure*** $CH_2\langle\begin{smallmatrix}C_6H(OH)_3\\ C_6H(OH)_2.COH\end{smallmatrix}$ + xH_2O (?). *B.* Entsteht, neben Glaukohydroellagsäure $C_{14}H_{10}O_7$ und anderen Körpern, beim Behandeln einer Lösung von Ellagsäure in Kalilauge mit Natriumamalgam (REMBOLD, *B.* 8, 1496; COBENZI, *M.* 1, 671). — *D.* Man säuert die alkalische Lösung an, schüttelt mit Aether aus und verdunstet den Aether. Der Rückstand, in Wasser gelöst, giebt zunächst Krystalle von Rufohydroellagsäure. — Sternförmig vereinigte Nadeln. Verliert bei 150—160° das Krystallwasser und schmilzt dann, unter Zersetzung, gegen 300°. Sublimirt unzersetzt in goldgelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung, die, auf Zusatz von Soda, grün wird. Die wässerige Lösung der Säure färbt sich bald an der Luft.

Diacetylderivat (?) $C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *D.* Durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid (REMBOLD). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3. Säuren $C_{16}H_{14}O_6$.

1. ***1³,1⁴-Phenyldiolpropanolon(1,3)-Phenylmethylsäure(1²)*** $CO_2H.C_6H_2(OH)_2.CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5$.

Mekoninmethylphenylketon $C_{18}H_{16}O_5$ = [Ring: $CH.CH_2.CO.C_6H_5$, $CO.O$, CH_3O, $O.CH_3$]. *B.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von (8 g) Acetophenon und (10 g) Opiansäure in (750 g) Wasser mit (30 ccm) Natronlauge (von 10 %) (GOLDSCHMIEDT, *M.* 12, 476). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Unlöslich in kalter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Kalilauge, in Acetophenon und Opiansäure (HEMMELMAYR, *M.* 13, 664).

Oxime $C_{18}H_{17}NO_5 = C_{18}H_{16}(N.OH).O_4$. 1. α-Derivat. *B.* Durch Erhitzen von Mekoninmethylphenylketon mit freiem Hydroxylamin auf 150° (HEMMELMAYR, *M.* 13, 670). — Nadeln. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol.

2. β-Derivat. *B.* Beim Kochen des α-Derivates mit HCl (HEMMELMAYR). — Trikline (BECKE, *M.* 13, 672) Krystalle. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Alkohol.

Phenylhydrazon $C_{24}H_{22}N_2O_4 = C_{18}H_{16}O_4.N_2H(C_6H_5)$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144° (HEMMELMAYR, *M.* 13, 667).

Bisphenylhydrazon $C_{30}H_{28}N_4O_3 = N_2H(C_6H_5).C_{18}H_{15}O_3.N_2H_2(C_6H_5)$. Schmilzt gegen 187° unter Zersetzung (H.). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien nicht verändert.

2. ***Diphenyläthandiol(1,2)-Dimethylsäure(1,2), Diphenylweinsäure*** $\begin{smallmatrix}C_6H_5.C(OH).CO_2H\\ C_6H_5.C(OH).CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus Benzil und Blausäure (s. u.).

Amid $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{12}O_2(CO.NH_2)_2$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen des Nitrils mit Eisessig, der bei 0° und HBr gesättigt worden ist (BURTON, *B.* 16, 2232). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 150°, erweicht bei weiterem Erhitzen und ist bei 230° vollständig geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Soda, löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Verbindet sich mit HBr, aber nicht mit HCl. Wird von Alkalien zersetzt. — $C_{16}H_{16}N_2O_4.HBr$. Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

Nitril. Benzilhydrocyanid $C_{16}H_{12}N_2O_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_5.C(OH).CN\\ C_6H_5.C(OH).CN\end{smallmatrix}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Benzil in siedendem Alkohol mit fast wasserfreier Blausäure (ZININ, *A.* 34,

189). — *D.* Man übergiefst KCN mit einer ätherischen Benzillösung und lässt, unter guter Kühlung, (2 Mol.) konc. HCl zutröpfeln. Dann fügt man Wasser hinzu, schüttelt um, verdunstet die abgehobene Aetherlösung und kocht den Rückstand wiederholt mit Benzol aus (JACOBY, *B.* 19, 1519). — Grofse, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 132°, dabei in Benzil und HCN zerfallend. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Aether und Ligroïn. Wird durch Alkohol, schon in der Kälte, in HCN und Benzil gespalten. Auch beim Erhitzen mit HCl oder NH_3 wird Benzil zurück gebildet. Mit HBr, gelöst in Eisessig, entsteht Diphenylweinsäureamid. Alkoholische Silberlösung bildet AgCN und Benzil.

Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen einer mit viel wasserfreier Blausäure vermischten und dann mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Benzil in Alkohol von 96 % (JAPP, MILLER, *B.* 16, 2416). — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 196°. Indifferent.

3. ***Bibenzyldiol(1,2)-Dimethylsäure(1², 2²), Dioxydibenzyl-Di-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Das S. 1817 beschriebene Hydrobiphtalyl $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}\right\rangle OO\left\langle\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ ist als das Anhydrid dieser Säure zu betrachten. Durch Erwärmen mit Kalilauge liefert es ein Salz $K_2.C_{16}H_{12}O_6$, aus welchem Essigsäure das Anhydrid $C_{16}H_{12}O_5$ fällt. Salzsäure fällt aber daraus Hydrobiphtalyl, neben einem anderen, in Soda löslichen Körper. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_5 = CO_2H.C_6H_4.\overset{-O}{CH}.CH.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Siehe die Säure (HASSELBACH, *A.* 243, 267). — Krystallinisch. Zerfällt bei etwa 190° in Hydrobiphtalyl und Wasser; auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Hydrobiphtalyl.

4. ***Diphenyläthandiol(1,2)-Dimethylsäure(1⁴, 2⁴), Hydrobenzoïndicarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Benzoïndicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (OPPENHEIMER, *B.* 19, 1817). — Ziemlich löslich in Wasser. Unschmelzbar. Nicht sublimirbar. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt, beim Erhitzen mit HJ auf 140°, in CO_2 und Dibenzyl.

5. ***Dimethylbiphenyldioldimethylsäure, o-Dikresoldicarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_2(CH_3,OH).C_6H_2(CH_3,OH).CO_2H$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen des Natriumsalzes des o-Dikresols (dargestellt aus o-Tolidin und HNO_2) mit flüssiger CO_2 auf 160° (DENINGER, *B.* 21, 1640). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entsteht Dinitrodikresol (Schmelzp.: 270°).

Diacetylderivat $C_{20}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_2C_{14}H_{10}(CO_2H)_2$. Bei längerem Kochen von Dikresoldicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid (DENINGER, *B.* 21, 1640). — Nadeln. Zersetzt sich bei 163°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

4. Säuren $C_{18}H_{18}O_6$.

1. ***Diphenylol(1², 4²)-Butandimethylsäure(2,3), β-Hydrocumarinsäure, Tetrahydrocumarinsäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln einer Lösung von Hydrodicumarinsäure $C_{18}H_{14}O_5$ (s. S. 2026) in Soda mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade (DYSON, *Soc.* 51, 68). Man hält diese Lösung möglichst neutral, fällt dann mit HCl und stellt aus der freien Säure das Calciumsalz dar. — Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Geht oberhalb 160°, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid über. Unlöslich in $CHCl_3$. In Wasser leichter löslich als α-Hydrocumarinsäure. — Das Natriumsalz löst sich in Alkohol. — $Ca.C_{18}H_{16}O_6 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Anhydrid (Tetrahydrocumarin) $C_{18}H_{14}O_4$. *B.* Beim Schmelzen von β-Hydrocumarinsäure (DYSON, *Soc.* 51, 70). — Nadeln. Schmelzp.: 222—224°. Sublimirt nicht unzersetzt. Wird durch Kochen mit Wasser oder Soda nicht verändert. Löst sich langsam in kochender Natronlauge, dabei in Hydrocumarinsäure übergehend. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure.

2. ***o-Aethylenbenzhydrylcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Die freie Säure existirt nicht, da sie sofort in Wasser und ihr An-

hydrid zerfällt. Dieses bildet sich beim Behandeln von o-Aethylendibenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2209).

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4\langle{}^{CH-CH_2.CH_2-CH}_{CO>O\quad O<CO}\rangle C_6H_4$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208—210° (G., M.). Unlöslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in kochendem Alkohol. Löst sich bei längerem Kochen mit Kalilauge, dabei in die Säure $C_{18}H_{18}O_6$ übergehend. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder das Anhydrid $C_{18}H_{14}O_4$.

3. ***α-Hydrocumarinsäure.*** *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine heifse Lösung von Cumarin in starkem Alkohol scheidet sich hydrocumarinsaures Natrium aus (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 32). $2C_9H_6O_2 + 2H_2O + H_2 = C_{18}H_{18}O_6$. — Feine Nadeln oder körnige Krystalle (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. Geht, beim Erwärmen auf 100° und beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in ihr Anhydrid über. Beim Schmelzen mit Kali wird Salicylsäure gebildet. Die Salze entwickeln leicht, bei vorsichtigem Erhitzen, Hydrocumarinsäureanhydrid. — $Na_2.C_{18}H_{16}O_6 + 10H_2O$. Tafelartige Prismen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$ (DYSON, *Soc.* 51, 71). — $Pb.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag; wird beim Erwärmen rasch krystallinisch. — $Cu.\bar{A} + 2H_2O$. Hellgrüner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag; wird beim Erwärmen krystallinisch.

Anhydrid $C_{18}H_{16}O_5$. Kann durch Behandeln von Cumarin mit Natriumamalgam erhalten werden. Lässt sich am bequemsten darstellen durch Schmelzen von Hydrocumarinsäure (ZWENGER). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Nicht destillirbar. Nur spurenweise löslich in Wasser, Alkohol nnd Aether; löslich in $CHCl_3$. Löst sich unzersetzt in Ammoniak. Wird von wässerigem Kali langsam angegriffen, wird aber von alkalischem Kal rasch in Hydrocumarinsäure übergeführt.

H. Säuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Biphenyltrimethylsäure(2,3,6), Biphenyltricarbonsäure $C_{15}H_{10}O_6 = C_6H_5.C_6H_2(CO_2H)_3$.

B. Beim Schmelzen von 1 Thl. Diphenylenketoncarbonsäure $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_2(CO_2H)_2}$ mit 6—7 Thln. KHO und einigen Tropfen Wasser bei möglichst niederer Temperatur (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 159). $C_{15}H_8O_5 + H_2O = C_{15}H_{10}O_6$. Man fällt mit HCl, löst den Niederschlag in Barytwasser und fällt die Lösung erst mit CO_2 und dann mit HCl. Entsteht auch beim Schmelzen von Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure mit Kali (BAMBERGER, HOOKER). $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_2(C_3H_7O).CO_2H} + O_8 = C_{15}H_{10}O_6 + 2CO_2 + 2H_2O$. — Krystallpulver. Wird bei 270° nicht verändert. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und besonders in Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Biphenyl. — $Ag_3.C_{15}H_7O_6$. Niederschlag; bläht sich beim Erhitzen stark auf.

2. Säuren $C_{16}H_{12}O_6$.

1. ***Diphenyläthanolondimethylsäure(1⁴,2⁴), p-Benzoïndicarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer kalten, alkalischen Lösung von p-Benzoïndialdehyd $COH.C_6H_4.CO.CH(OH).C_6H_4.COH$ mit der theoretischen Menge $KMnO_4$ (OPPENHEIMER, *B.* 19, 1816). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Kurze, verfilzte Nädelchen (aus heifsem Wasser). Unschmelzbar. Sublimirbar. Wird von Natriumamalgam in eine Säure $C_{16}H_{14}O_6$ umgewandelt. — $Ag_2.C_{16}H_{10}O_6$.

Der Dimethylester schmilzt bei 126° (O.).

2. ***Diphenylmethantricarbonsäure*** $(CO_2H.C_6H_4)_2.CH.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 170° des Anhydrides der Benzhydroltricarbonsäure $C_{16}H_{12}O_7$ mit (²/₃ Atom) rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (von 50%) (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 235). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, bei 218 bis 220°. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 0,095 Thle. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Wandelt sich, durch Erhitzen für sich auf 250—270° oder mit Vitriolöl auf 100°, in den Körper $C_{16}H_8O_4$ um.

Trimethylester $C_{19}H_{18}O_6 = C_{16}H_9O_6(CH_3)_3$. *D.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (GRAEBE, JUILLARD). — Schmelzp.: 145°.

Verbindung $C_{19}H_8O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylmethantricarbonsäurs für sich auf 250—270° oder beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° oder Kochen mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 237). — Rothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 260—261°. Löslich in warmer Natronlauge.

4. ***Säure*** $\begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CO_2H \\ C_6H_4.\dot{C}(OH).CO_2H \end{matrix}$ s. Phenanthrenchinonhydrocyanid.

5. ***Säure*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Das S. 1816 beschriebene Biphtalyl $C_{16}H_8O_4$ ist als Anhydrid einer Säure $C_{16}H_{12}O_6$ aufzufassen.

3. Säuren $C_{17}H_{14}O_6$.

1. ***Diphenyläthantrimethylsäure(1,1,2)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).C(C_6H_5)(CO_2H)_2$.

Säure $C_{17}H_{15}NO_5 = \begin{matrix} C_6H_5.C(CO.NH_2).CO_2H \\ C_6H_5.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei kurzem Erwärmen von Cyandiphenylbernsteinsäurediäthylester $\begin{matrix} C_6H_5.C(CN).CO_2.C_2H_5 \\ C_6H_5.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ mit Vitriolöl auf 50—60° (POPPE, *B.* 23, 116). Man fällt mit Wasser und erhitzt den Niederschlag mit Salzsäure auf 100°. — Schmelzp.: 190°.

Diäthylester $C_{21}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{13}NO_5(C_2H_5)_2$. *B.* S. die Säure (POPPE). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 157° (kor.). Alkoholisches Kali spaltet in Diphenylbernsteinsäure, CO_2 und NH_3.

2. ***Diphenyläthantrimethylsäure(1,1²,2²)*** $CO_2H.C_6H_4.CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **Dibenzyl-(o-o¹-α)-Tricarbonsäureimid, α-Benzylhomophtalimid-o₁-Carbonsäure** $C_{17}H_{13}NO_4 = \begin{matrix} CO\cdot NH \\ CO_2H.C_6H_4.CH_2.\dot{C}H.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 1 Thl. (o-o¹-α)-Tricyanbenzyl mit 10 Thln. HBr (spec. Gew. = 1,47) (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2493). — Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 242°. Fast unlöslich in Alkohol. Giebt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, eine Verbindung $C_{17}H_{11}NO_3$. Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung an der Luft entsteht das Amid $C_{17}H_{16}N_2$.

Anhydrid $C_{17}H_{11}NO_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Dibenzyl-(o-o¹-α)-Tricarbonsäureimid mit 15 Thln. Essigsäureanhydrid (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2494). — Nadeln. Schmelzp.: 263°.

Nitril, o-o¹-α-Tricyanbibenzyl $C_{17}H_{11}N_3 = CN.C_6H_4.CH(CN).CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Man fügt 20 ccm alkoholischer Kalilauge (2,5-normal) in eine abgekühlte Lösung von 7 g o-Cyanbenzylcyanid und 7,5 g o-Cyanbenzylchlorid in 100 ccm absol. Alkohol und lässt 24 Stunden stehen (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 836, 2492). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 114°. Giebt, beim Kochen mit HBr, Dibenzyl-o-o¹-α-Tricarbonsäureimid $C_{17}H_{13}NO_4$.

3. ***Diphenylmethylmethantrimethylsäure, Diphenyläthantricarbonsäure*** $(CO_2H.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer kochenden, wässerigen Lösung von ditolylpropionsaurem Natrium $C_{17}H_{17}O_2.Na$ mit Chamäleonlösung (HAISS, *B.* 15, 1479). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 253—255°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, Aether und CS_2. Zerfällt, bei 280°, in CO_2 und Diphenyläthandicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$. — Das neutrale Baryumsalz löst sich nur wenig in kochendem Wasser; das saure Salz ist ein krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen verschwindet. — $Ag_2.C_{17}H_{12}O_6$. Niederschlag, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_3.C_{17}H_{11}O_6$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in kochendem Wasser.

4. ***Phenyldicarboxyphenylpropionsäure*** $(CO_2H)_2.C_6H_3.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-m-Xylolpropionsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (KARSTEN, *B.* 26, 1582). — Schmilzt bei 218°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ca_3(C_{17}H_{11}O_6)_2$. — $Ba_3.\bar{A}_2$.

5. ***Benzoïnylmalonsäure*** $C_6H_5.CO.C(C_6H_5,OH).CH(CO_2H)_2$. **Monoäthylester** $C_{19}H_{18}O_6 = C_{17}H_{13}O_6.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Desylenmalonsäureester, beim Eintragen eines Gemisches aus 50 g Benzil und 38 g Malonsäurediäthylester in die Lösung von 5,5 g Natrium in 65 g absol. Alkohol (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 133). Man schüttelt um, lässt 2 Tage stehen und schüttelt dann mit Wasser und Aether. Hierbei bleibt das Natriumsalz des Benzoïnylmalonsäureesters ungelöst; man zerlegt dasselbe durch verd. H_2SO_4, in der Kälte, und schüttelt mit Aether aus. Die wässerige, alkalische Lösung wird abgehoben, angesäuert und mit Aether extrahirt. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung kann noch mehr des Natriumsalzes abgeschieden werden. — Grofse, glänzende

Prismen. Schmelzp.: 134°. Beim Kochen mit Eisessig entsteht Desylmalonsäureester $C_{17}H_{11}O_5.C_2H_5$. — $Na.C_{19}H_{17}O_6$. Schwer lösliches Krystallpulver.

6. ***Citrakonfluoresceïnsäure.*** **Anhydrid, Citrakonfluoresceïn** $C_{17}H_{12}O_5 + 4H_2O$ $= CH_3.C.C\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle O + 4H_2O$ (?) (mit $\ddot{C}$ = HC.CO.O). *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 200° von 50 g Citrakonsäureanhydrid und 100 g Resorcin mit 50 g $ZnCl_2$ (HEWITT, *Soc.* 59, 303; 63, 677). — Rothe, glasige Masse. Verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 230—240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist purpurfarben und fluorescirt dunkelgrün. — $Na_2.C_{17}H_{10}O_5$ (bei 130°). Braune Häutchen. — $K_2.\bar{A}$ (bei 130°). — $Ca.C_{17}H_{10}O_5 + 8H_2O$. Orangefarbene, amorphe Masse, leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_{17}H_{11}O_5)_2$. Niederschlag, erhalten aus der Säure mit Bleizucker. Beim Fällen des Calciumsalzes mit Bleizucker entsteht $Pb.C_{17}H_{10}O_5$ (bei 100°), in Gegenwart von etwas NH_3, das Salz $Pb.C_{17}H_{10}O_5.2PbO$ (bei 100°).

Dimethylester $C_{19}H_{16}O_5 = C_{17}H_{10}O_5(CH_3)_2$. Hellgelbes, amorphes Pulver (H., *Soc.* 63, 679).

Diacetat $C_{21}H_{16}O_7 = C_{17}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Krystallpulver (H.).

Tetrabromcitrakonfluoresceïn $C_{17}H_8Br_4O_5$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 3 g Citrakonfluoresceïn, gelöst in 20 g Eisessig, mit 8 g Brom, gelöst in 10 g Eisessig (HEWITT, *Soc.* 63, 681). — Dunkles Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol.

Dinitrocitrakonfluoresceïn $C_{17}H_{10}N_2O_9 = C_{17}H_{10}(NO_2)_2O_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Citrakonfluoresceïn in ein Gemisch aus 4 Thln. rauch. Salpetersäure und 6 Thln. Eisessig (HEWITT, *Soc.* 63, 683). — Dunkelrothes Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $(NH_4)_2.C_{17}H_8N_2O_9$ (bei 120°). — $Ba.C_{17}H_8N_2O_9.BaO$ (bei 120°). Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssigem Aetzbaryt. — $Pb.C_{17}H_8N_2O_9$. Niederschlag.

4. Säuren $C_{18}H_{16}O_6$.

1. ***Diphenylolbuten(1)-Dimethylsäure(2,3)*** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Nicht im freien Zustande bekannt. Ihr Anhydrid $C_{18}H_{14}O_5$ entsteht durch Auflösen von Dicumarin $C_{18}H_{10}O_4$ (S. 1982) in koncentrirter, heifser Natronlauge, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Eintragen von Natriumamalgam, bis ein durch HCl in der Lösung bewirkter Niederschlag sich völlig in Soda löst (DYSON, *Soc.* 51, 64). Man hält die Lösung, während der Reduktion, durch HCl neutral. Dann übersättigt man mit HCl, löst den Niederschlag in Baryt, entfernt den Ueberschuss von Baryt durch CO_2, verdunstet zur Krystallisation und zerlegt das Baryumsalz durch HCl. Hierbei fällt das Anhydrid aus.

Anhydrid, Hydrodicumarinsäure $C_{18}H_{14}O_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol; schwer löslich in kochendem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Geht bei 130° in das Anhydrid $C_{18}H_{12}O_4$ über. Wird von Natriumamalgam in Dihydrocumarinsäure $C_{18}H_{18}O_6$ umgewandelt. Brom erzeugt Bromhydrodicumarin. — Einbasische Säure. — $Ba(C_{18}H_{13}O_5)_2 + xH_2O$. Krystalle, die rasch verwittern. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser.

Anhydrid, Hydrodicumarin $C_{18}H_{12}O_4$. *B.* Beim Schmelzen von Hydrodicumarinsäure (DYSON, *Soc.* 51, 66). Man wäscht die Schmelze mit Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus $CHCl_3$ um. — Kleine Krystalle. Schmelzp: 256°. Sublimirt nicht unzersetzt in Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser, Soda oder mit verdünnter Natronlauge, geht aber beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge in Hydrodicumarinsäure über.

Bromhydrodicumarin $C_{18}H_{11}BrO_4$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrodicumarinsäure in $CHCl_3$ (DYSON, *Soc.* 51, 67). — Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$.

2. ***Diphenyl-1-Methyläthantrimethylsäure(1, 1², 2²), α-Methyldibenzyl-(o-o¹-α)-Tricarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.C(CH_3,CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 220° von 1 Thl. o-Cyanbenzyldimethylhomophtalimid mit rauch. HCl (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2497). — Kurze Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_5$. *B.* Beim Erhitzen der Säure $C_{18}H_{16}O_6$ auf 180° bis zum Aufhören des Aufschäumens (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2498). — Glasglänzende Rhomboëder. Schmelzp.: 183—184°.

α-Methyldibenzyl-(o-o¹-α)-Tricarbonsäureimid $C_{18}H_{15}NO_4$ = $CO_2H.C_6H_4:CH_2.\dot{C}(CH_3).C_6H_4$ (CO...NH)>CO. *B.* Entsteht, neben dem Methylester $C_{20}H_{19}NO_4$, bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 100° von 5,9 g Dibenzyltricarbonsäureimid, gelöst in 55 ccm methylalkoholischer Kalilauge (1,2-normal), mit 8,5 g CH_3J (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2499). Die vom Trimethylderivat abfiltrirte Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Kalilauge behandelt und die filtrirte Lösung durch HCl gefällt. — Kleine Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 233—236°. Liefert, bei 2stündigem Kochen mit rauch. HCl, das Anhydrid der α-Methyldibenzyltricarbonsäure.

α-Methyldibenzyl-(o-o¹-α)-Tricarbonsäuremethylimid $C_{19}H_{17}NO_4$ = $CO_2H.C_6H_4.CH_2.C(CH_3)\langle^{CO\ \ N.CH_3}_{C_6H_4.\dot{C}O}$. *B.* Der Methylester entsteht, neben α-Methyldibenzyl-(o-o¹-α)-Tricarbonsäureimid, bei $1^1/_2$stündigem Erwärmen auf 100° von 5,9 g Dibenzyl-(o-o¹-α)-Tricarbonsäureimid, gelöst in 55 ccm methylalkoholischer Kalilauge (1,2-normal), mit 8,5 g CH_3J (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2495). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 145—147°.

Methylester $C_{20}H_{19}NO_4 = C_{19}H_{16}NO_4.CH_3$. Rhombische Kryställchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 145° (G. P.).

o-Cyanbenzyl-a₁-n-Dimethylhomophtalimid $C_{19}H_{16}N_2O_2$ = $CN.C_6H_4.CH_2.\dot{C}(CH_3)$ (CO.N(CH_3).CO)>C_6H_4. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von 1,9 g α-n-Dimethylhomophtalimid $C_6H_4\langle^{CH(CH_3)}_{CO.N(CH_3)}\rangle CO$ und 1,5 g o-Cyanbenzylchlorid, gelöst in 10 ccm Holzgeist, mit 5,2 ccm methylalkoholischer Kalilauge (1,9-normal) (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2497). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Wird durch Kochen mit HBr nicht verändert.

3. *Säure* $C_6H_5.CH\langle^{CH_2.CO.C_6H_4.OH}_{CH(CO_2H)_2}$ (?). **Methyläthersäure** $C_{19}H_{18}O_6 = C_7H_6\langle^{CH(CO_2H)_2}_{C_2H_2O.C_6H_4.OCH_3}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von (1 Mol.) Cinnamylanisol mit (1 Mol.) Malonsäureester, gelöst in Alkohol, und (2 Mol.) Natriumäthylat (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 61). — Schmilzt bei 166°, unter Zersetzung. Schwer löslich in CS_2, sehr leicht in absol. Alkohol und Aether.

I. Säuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

I. Säuren $C_{15}H_8O_6$.

1. ***Alizarin-β-Carbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ mit Schwefelsäure und Schmelzen der gebildeten Sulfonsäure mit Natron (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 86). $C_{15}H_7O_4(SO_3H) + 3NaOH = C_{15}H_7O_6Na + Na_2SO_3 + H_2O + H_2$. Man erhitzt 10 g sulfoanthrachinon-β-carbonsaures Natrium mit 50 g NaOH, 3 g $NaNO_3$ und etwas Wasser 6 Stunden lang (PERKIN, COPE, *Soc.* 65, 847). — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 305°. Sublimirt in kleinen, rothen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol; in allen übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Leicht löslich in Natriumacetat. Die Lösung in Alkalien ist blau. Zerfällt, beim Sublimiren über erhitzten Asbest, in CO_2 und Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Trimellithsäure oxydirt. — $Ba_3(C_{15}H_5O_6)_2$. *D.* Durch Fällen einer Lösung der Säure in Natronlauge mit $BaCl_2$, bei Siedehitze. — Blauer Niederschlag.

Nitroalizarincarbonsäure $C_{15}H_7NO_8 = (OH)_2.C_{14}H_4(NO_2)O_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Alizarincarbonsäure in ein Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) und 4 Thln. Eisessig (PERKIN, COPE, *Soc.* 65, 848). — Orangerothe Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 288°.

2. ***Purpuroxanthincarbonsäure, Munjistin*** $C_{14}H_5(OH)_2O_2.CO_2H$. *V.* Im indischen Krapp (von Rubia munjista) (STENHOUSE, *A.* 130, 325); im käuflichen Purpurin (aus Krapp) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 171, 790; vgl. ROSENSTIEHL, *Bl.* 28, 219, 407). — *D.* Man suspendirt Rohpurpurin in Eisessig, giebt einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und kocht, wobei Lösung erfolgt. Die erkaltete Lösung wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (PLATH, *B.* 10, 616). — Krystallisirt (aus verdünntem Alkohol) in wasserhaltigen, goldglänzenden Nadeln, aus Eisessig, in wasserfreien, goldgelben Blättchen. Schmilzt bei 231° und zerfällt bei 232—233° in CO_2

und Purpuroxanthin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Wenig löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht in kochendem; löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in kochendem Eisessig und in kochendem, wasserhaltigem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit intensiv gelber, in Alkalien mit rother Farbe. Löst sich in kochender Alaunlösung. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in CO_2 und Purpuroxanthin. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure und Phtalsäure. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge orangefarben, mit Eisensalzen gebeizte Zeuge braun; die Färbungen sind seifenunecht. Das Calcium- und Baryumsalz sind roth und unlöslich in Wasser. — $Pb.C_{15}H_6O_6$. Orangegelber Niederschlag, unlöslich in Alkohol (STENHOUSE).

2. Säuren $C_{16}H_{10}O_6$.

1. ***1,2,3-Anthrantriolon(10)-Aethenylsäure(9), o-Dioxyanthracumarinsäure*** $C_6H_4\langle{C(CH.CO_2H) \atop CO}\rangle C_6H(OH)_3$. **Anhydrid. o-Dioxyanthracumarin, Styrogallol** $C_{16}H_8O_5$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 45—55° eines Gemisches aus 10 Thln. Zimmtsäure, 17 Thln. Gallussäure und 150 Thln. Vitriolöl (JACOBSEN, JULIUS, *B.* 20, 2588). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 350°. Sublimirt fast unzersetzt in grofsen, gelben, glänzenden Nadeln. Schwer löslich in kochendem Alkohol, Eisessig und Anilin, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe, die beim Erwärmen schliefslich roth wird. Wird von verdünnter HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt. Liefert ein Diacetylderivat. — Färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Nitroalizarin.

Diacetylderivat $C_{20}H_{12}O_7 = C_{16}H_6(C_2H_3O)_2O_5$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KOSTANECKI, *B.* 20, 3143). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 260°.

2. ***Diphtalylsäure*** $CO_2H.C_6H_4(CO.CO).C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Durch Oxydation von Biphtalyl $C_{16}H_8O_4$ (S. 1816) oder der Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ (ADOR, *A.* 164, 236). Bei der Oxydation von $\alpha\alpha$-Dinaphtyl-β-Dichinon $C_{20}H_{10}O_4$ (KORN, *B.* 17, 3021) und von o-Bibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$ (DOBREW, *A.* 239, 98) mit $KMnO_4$. Biphtalylbromid wird von alkoholischem Kali glatt in KBr und Diphtalylsäure zerlegt (GRÄBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 132). Diphtalyllaktonsäure $C_{16}H_{10}O_5$ wird durch $KMnO_4$ oder Chlor quantitativ zu Diphtalylsäure oxydirt (GRÄBE, SCHMALZIGAUG). — *D.* Man erwärmt 35 g Biphtalyl mit 80 g Alkohol (von 95%), giefst 50 g Kalilauge (mit 33% KOH) hinzu, verdünnt die klare Lösung mit 400 ccm Wasser, giebt 50 ccm derselben Kalilauge hinzu und lässt zu der mäfsig warmen Lösung, unter Schütteln, 21,2—21,5 g Brom fliefsen, bis die Lösung sich entfärbt. Dann fällt man mit HCl (GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 221). Statt Brom kann man Chlor einleiten oder mit $KMnO_4$ ($^2/_3$ Mol.) versetzen. Oder: man reducirt 100 g Phtalsäureanhydrid mit 400 g Eisessig, 100 g Essigsäureanhydrid und 150 g Zinkstaub und behandelt das hierbei gebildete Gemisch von Biphtalyl und Hydrobiphtalyl mit Kalilauge und Brom ($1^1/_2$ Mol.). Die bei der Reduktion gleichzeitig entstandene Hydrodiphtalyllaktonsäure wird für sich in Soda gelöst und 2—3 Stunden lang mit 2 Mol. $KMnO_4$ erwärmt (GRÄBE, JUILLARD). — Mikroskopische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 270—272° (GR., J.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in $CHCl_3$, CS_2. Löslich in Phenol. Entwickelt beim Erhitzen Ciphtalyl und Phtalsäureanhydrid; geht, beim Kochen mit koncentrirten Alkalien, in Phtalsäure über. Wird von HJ (und Phosphor) zu o-Bibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$ und etwas Biphtalyl reducirt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid $C_{16}H_8O_5$. Verbindet sich mit Hydroxylamin bei 180° zu dem Körper $C_{16}H_8N_2O_4$. Beim Stehen einer, mit Alkohol oder Aether versetzten Lösung von diphtalylsaurem Ammoniak an der Sonne, entsteht Diphtalyllaktonsäure. Bei kurzem Erhitzen von Diphtalylsäure mit verdünnter Natronlauge auf 110—115° entsteht Benzhydroltricarbonsäure $C_{16}H_{12}O_7$, während mit koncentrirter Kalilauge bei 125° Benzhydroldicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_5$ gebildet wird. — $Ba.C_{16}H_8O_6 + 2H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ag_2.C_{16}H_8O_6$. Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Ester: GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 224.

Dimethylester $C_{18}H_{14}O_6 = C_{16}H_8O_6(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Citronengelbe Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 191—192°.

Dimethylderivat $C_{18}H_{14}O_6$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein erwärmtes Gemisch aus Diphtalylsäure und Holzgeist (GRÄBE, JUILLARD). — Krystallinisch. Schmelzp.: 275 bis 276°. Ziemlich schwer löslich in Holzgeist, Benzol und CS_2. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 140—150°, in CH_3Cl und Diphtalylsäure. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 200°, theilweise in den Dimethylester (Schmelzp.: 191°) um.

Aethylderivat $C_{18}H_{14}O_6 = C_{16}H_9O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein erwärmtes Gemisch aus Diphtalylsäure und (50 Thle.) Alkohol (GRÄBE, JUILLARD). — Tafeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 174°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Unlöslich in kalter Sodalösung und in verdünnter Natronlauge. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit HCl auf 140° entsteht Diphtalylsäure.

Diäthylester $C_{20}H_{18}O_6 = C_{16}H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J oder aus der freien Säure und absolutem Alkohol bei 200°. — Citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 154—155°.

Anhydrid $C_{16}H_8O_5$. *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thl. Diphtalylsäure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 229). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 164,5—165°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in heifsem Eisessig. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in Diphtalylsäure um. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf dem Wasserbade entsteht ein Körper $C_{18}H_{13}NO_5$, während beim Erhitzen des Gemisches im Rohr ein Körper $C_{16}H_8N_2O_4$ resultirt.

Verbindung $C_{18}H_{13}NO_5 = CO_2.C_6H_4.\overset{N}{C}.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Diphtalylsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf dem Wasserbade (GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 231). — Längliche Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 150—152°. Löst sich in Alkalien erst beim Erwärmen.

Verbindung $C_{16}H_8N_2O_4 = CO_2.C_6H_4.\overset{N}{C}.\overset{N}{C}\,C_6H_4.CO_2$. *B.* Aus Diphtalylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol bei 180—190° oder leichter aus dem Anhydrid $C_{16}H_8O_5$, 2 Mol. $NH_3O.HCl$ und Alkohol, im Rohr, bei 100° (GRÄBE, JUILLARD). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 285—286°. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in Natronlauge.

3. Diphenylpropandiondimethylsäure(2,2), Dibenzoylmalonsäure $C_{17}H_{12}O_6 = (CO_2H)_2.C(CO.C_6H_5)_2$.

Di-o-Nitrodibenzoylmalonsäureäthylester $C_{21}H_{18}N_2O_{10} = [C_6H_4(NO_2).CO]_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mononatriummalonsäureester oder besser Dinatriummalonsäureester und o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2789). $2NaCH(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_7H_4(NO_2)O.Cl = 2NaCl + C_{21}H_{18}N_2O_{10} + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. — Rautenförmige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Wird durch Natriumäthylat in Natriumnitrobenzoylmalonsäureester und o-Nitrobenzoësäureester zerlegt. Mit alkoholischem Ammoniak entstehen o-Nitrobenzamid, Malonsäureester und Malonamid. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

4. Säuren $C_{18}H_{14}O_6$.

1. ***Diphenylbutandion(2,3)-Dimethylsäure(1,4), Diphenylketipinsäure*** $CO_2H.CH(C_6H_5).CO.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt.

Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5 = \frac{CO_2H}{C_6H_5}\!>\!C:\dot{C}.C(OH):\dot{C}.C_6H_5$ (O———CO). *B.* Durch Behandeln des Anhydrids $C_{18}H_{10}O_4$ (s. S. 2031) mit Kalilauge oder durch Kochen von Vulpinsäure (s. S. 2030) mit Kalkmilch (SPIEGEL, *A.* 219, 6). Pulvinsäureanhydrid entsteht beim Kochen von Rhizocarpsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ZOPF, *A.* 284, 116). — Orangefarbenes Pulver (aus Aether oder $CHCl_3$); glänzende, braune, kurzkeilförmige Krystalle (aus Benzol). Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in gelbrothen, trimetrischen (LÜDECKE, *A.* 282, 15) Prismen, die an der Luft zu einem orangefarbenen Pulver verwittern. Schmelzpunkt: 214—215°. Zerfällt, in höherer Temperatur, in Wasser und Anhydrid. Ziemlich löslich in Wasser und daraus durch Säuren fällbar. Wenig löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; sehr leicht in Alkohol. Wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu Oxalsäure und Phenylglyoxylsäure oxydirt. Liefert, beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3, Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{14}O_5$, Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$, Dihydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ und Isodihydrocornicularsäure. Lässt sich nicht, durch Behandeln mit Alkohol und HCl, ätherificiren. Giftig. — $Ca.C_{18}H_{10}O_5 + H_2O$. Feine, gelbe Nadeln (VOLHARD, *A.* 282, 18). — $Ba.C_{18}H_{10}O_5 + 4H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln (V.) — $Ag.C_{18}H_{11}O_5$. Die wässerige Lösung der freien Säure giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von saurem Salz und freier Säure, dem, durch Aether, die freie Säure entzogen wird. Das saure Salz bildet gelbe, kleine Prismen, die an der Luft beständig sind, sich aber, beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, zersetzen. — $Ag_2.C_{18}H_{10}O_5 + H_2O$. Lange Nadeln, nicht unzersetzt löslich in heifsem Wasser.

Methylester, Vulpinsäure $C_{19}H_{14}O_5 = \begin{matrix} CH_3.O.CO \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle C:\dot{C}.C(OH):\dot{C}.C_6H_5$ (O—CO). *V.* In der Flechte Cetraria vulpina (Lichen vulpinus *L.*) Möller, Strecker, *A.* 113, 56; Bolley, *J.* 1864, 554). In Cyphelium chrysocephalum, Calycium chlorinum und Calyc. Stenhamari (Zopf, *A.* 284, 120). In Parmelia perlata (Hesse, *A.* 284, 173). — *B.* Beim Auflösen von Pulvinsäureanhydrid in einer Lösung von KOH in Holzgeist (Spiegel, *A.* 219, 13). Siehe Bildung des Nitrils. — *D.* 1 Thl. Cetrariaflechte wird mit 20 Thln. lauwarmem Wasser und etwas Kalkmilch (aus 2 Thln. CaO bereitet) digerirt, die Lösung, nach 6stündigem Stehen, abgegossen, der Rückstand nochmals mit der halben Menge ausgezogen und die erkalteten Lösungen mit HCl gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst, dann in kalter Kalkmilch gelöst, die Lösung durch HCl gefällt und der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Vulpinsäure; in der Mutterlauge bleibt etwas Pulvinsäure gelöst (Spiegel, *A.* 219, 5). Oder man versetzt den Kalkauszug mit NaCl und krystallisirt das niederfallende Calciumsalz aus Wasser um (Spiegel). — Aus der Parmeliaflechte kann die Säure direkt durch CS_2 ausgezogen werden. — Gelbe, monokline, dünne Blätter (aus Alkohol); durchsichtige, dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 148° (Spiegel). Zerfällt oberhalb 200° in Holzgeist und Pulvinsäureanhydrid. Löslich in 376 Thln. siedendem und in 200 Thln. kaltem Alkohol (von 80%) (St.); löslich in 588 Thln. Alkohol (von 90%) bei 17° und in 88,3 Thln. siedendem Alkohol (Bolley). Leicht löslich in Aether und noch leichter in $CHCl_3$. Wird von kochendem Ammoniak nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit Kalkmilch, in Holzgeist und Pulvinsäure, und, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in CO_2, Holzgeist und Oxatolylsäure $C_{16}H_{16}O_3$. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Holzgeist, Oxalsäure und α-Toluylsäure ein. $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = CH_3(OH) + C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$.

Salze: Möller, Strecker. — $NH_4.C_{19}H_{13}O_5 + H_2O$. Gelbe Krystalle. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hellgelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Hellgelbe Nadeln.

Isovulpinsäure $C_{18}H_{11}O_5.CH_3$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Pulvinsäureanhydrid, beim Erhitzen von Vulpinsäure auf 200° (Spiegel, *A.* 219, 15). Man behandelt das Produkt mit Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Soda. Die Sodalösung wird durch HCl gefällt und der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse, goldglänzende, dünne Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Die Lösungen der Alkalisalze haben einen orangefarbenen Stich.

Dimethylester $C_{20}H_{16}O_5 = C_{18}H_{10}O_5(CH_3)_2$. *D.* Aus dem neutralen Silbersalz und Methyljodid (Sp.). — Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 141° (Schenck, *A.* 282, 40). Beim Stehen mit alkoholischem NH_3 erfolgt Spaltung in Phenylessigsäure und Aminophenylmaleïnimid $C_{10}H_8N_2O_2$ (Schenck).

Monoäthylester $C_{20}H_{16}O_5 = C_{18}H_{11}O_5.C_2H_5$. *V.* In den Flechten Physcia medians *Nylander* und Callopisma vitellinum *Ehrhardt* (Zopf, *A.* 284, 123). — *D.* Durch Eintragen von Pulvinsäureanhydrid in alkoholische Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (Spiegel, *A.* 219, 14). Das Acetylderivat entsteht bei kurzem Kochen von Rhizocarpsäure mit wenig Essigsäureanhydrid (Zopf, *A.* 284, 116). — Gelbe, durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Zerfällt beim Erhitzen in Weingeist und Pulvinsäureanhydrid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 143—144° schmelzendes Acetylderivat (Zopf).

Methyläthylester $C_{21}H_{18}O_5 = C_2H_5O.C_{18}H_{10}O_3.OCH_3$. a. Methylpulvinsäureäthylester. *B.* Aus vulpinsaurem Silber und C_2H_5J (Schenck, *A.* 282, 46). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. — Die Piperidinverbindung schmilzt bei 152—153°.

b. Aethylpulvinsäuremethylester. *B.* Aus dem Silbersalze des Pulvinsäureäthylesters und CH_3J (Schenck). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. — Die Piperidinverbindung schmilzt bei 150°.

Methylpropylester $C_{22}H_{20}O_5 = CH_3O.C_{18}H_{10}O_4.C_3H_7$. a. Vulpinsäurepropylester. Blättchen. Schmelzp.: 95—96° (Schenck). — Die Piperidinverbindung schmilzt bei 149°.

b. Propylpulvinsäuremethylester. *B.* Aus dem Silbersalz des Pulvinsäurepropylesters und CH_3J (Sch.). — Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. — Die Piperidinverbindung schmilzt bei 126°.

Acetpulvinsäuremethylester $C_{21}H_{16}O_6 = \begin{matrix} CO_2.CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle C:\dot{C}.C(C_2H_3O_2):\dot{C}.C_6H_5$ (O—CO). *D.* Durch Kochen von Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid (Spiegel). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Soda.

Pulvinsäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_5.\dot{C}:C.\dot{C}:C.C_6H_5$ (mit Brücke CO—O oben, O und CO unten). *B.* Beim Erhitzen von Vulpinsäure oberhalb 200°; beim Erwärmen von Pulvinsäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 220—221°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in langen Nadeln. Kaum löslich in Alkohol, leichter in heifsem Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton. Unlöslich in Wasser, kohlensauren Alkalien und in kalter Kali- und Natronlauge. Bleibt, beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 200°, unverändert. Beim Versetzen der Lösung von Pulvinsäureanhydrid in Aceton mit Kalilauge entstehen pulvinsaure Salze, mit Ammoniak und Aceton erhält man aber Pulvinamidsäure. Mit Natriumalkoholaten verbindet sich das Anhydrid zu Pulvinestersäuresalzen.

Pulvinamidsäure $C_{18}H_{13}NO_4$. *D.* Durch Kochen von Pulvinsäureanhydrid, die mit Alkohol befeuchtet ist (SCHENCK, *A.* 282, 23), mit konc. wässerigem NH_3 (SPIEGEL, *A.* 219, 14). Bei $^1/_4$stündigem Kochen des Nitrils $C_{18}H_{12}N_2O_2$ (10 g) mit (250 ccm) HCl (spec. Gew. = 1,1) (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 49). — Gelbe, benzolhaltige (?), monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 226°. Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren. Aeufserst löslich in Aceton.

Salze: SCHENCK, *A.* 282, 23. — $NH_4.C_{18}H_{12}NO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $K.\bar{A} + 5H_2O$. Lange, dünne Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Gelber Niederschlag.

Methylester $C_{19}H_{15}NO_4 = C_{18}H_{12}NO_4.CH_3$. Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 216—217° (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 50).

Pulvinmethylamidsäure $C_{19}H_{15}NO_4 = NH(CH_3).C_{18}H_{11}O_4$. *B.* Das Methylaminsalz entsteht beim Kochen von Pulvinsäureanhydrid mit Methylaminlösung (von 10%) und etwas Alkohol (SCHENCK, *A.* 282, 25). Man zerlegt das Salz durch Essigsäure. — Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 214°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. — Methylaminsalz $C_{19}H_{15}NO_4.CH_3(NH_2) + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 214°.

Pulvindimethylamidsäure $C_{20}H_{17}NO_4 = N(CH_3)_2.C_{18}H_{11}O_4$. *B.* Aus Pulvinsäureanhydrid und $NH(CH_3)_2$ (SCHENCK, *A.* 282, 31). — Kleine Prismen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 211°. Schwer löslich in Alkohol. — Dimethylaminsalz $NH(CH_3)_2.C_{20}H_{17}NO_4 + H_2O$. Grofse Blättchen. Schmelzp.: 210°.

Pulvinanilidsäure $C_{24}H_{17}NO_4 = NH(C_6H_5).C_{18}H_{11}O_4$. *B.* Die freie Säure entsteht beim Verreiben von Pulvinsäureanhydrid mit (2 Mol.) Anilin (SCHENCK, *A.* 282, 26). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 187—188°. — $NH_4.C_{24}H_{16}NO_4$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 153°. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. — $Zn.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag, der, beim Stehen, krystallinisch wird.

Pulvinnaphtylamidsäure $C_{28}H_{19}NO_4 = NH(C_{10}H_7).C_{18}H_{11}O_4$. a. α-Derivat. *B.* Aus Pulvinsäureanhydrid und 2 Mol. α-Naphtylamin (SCHENCK, *A.* 282, 28). — Rothgelbe Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 211—212°. Schwer löslich in Alkohol. — $NH_4.C_{28}H_{18}NO_4$. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelber, flockiger Niederschlag; Nädelchen (aus Weingeist).

b. β-Derivat. Rothgelbe Krystalle (aus Toluol). Schmelzp.: 192° (SCHENCK, *A.* 282, 29). — $NH_4.\bar{A}$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelber Niederschlag; Warzen (aus Alkohol).

Pulvinhydroxamsäure $C_{18}H_{13}NO_5$. *B.* Beim Kochen von 11,6 g Pulvinsäureanhydrid mit 2,8 g $NH_3O.HCl$, 3,6 g wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäure (SCHENCK, *A.* 282, 34). — Blättchen. Schmilzt bei 194° unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{18}H_{13}NO_5$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163—164°.

Nitril, Oxalylbisbenzylcyanid $C_{18}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.C(CN:C(OH).C(OH):C(CN).C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 73 g Oxaläther in die erkaltete Lösung von 23 g Natrium in 250 g absol. Alkohol und dann sofort von 120 g Benzylcyanid (VOLHARD, *A.* 282, 10). Man kocht etwa $^1/_4$ Stunde lang, verdünnt mit Wasser und übersättigt schwach mit Essigsäure. — Olivengrünglänzende Schüppchen (aus Fuselöl). Schmilzt gegen 270° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verseift, wohl aber durch Kochen mit (3 Thln.) Schwefelsäure (von 60%); dabei entsteht auch eine kleine Menge des Anhydrides der Dibenzyloxalylcarbonsäure $C_{17}H_{14}O_4$. Bildet mit HCl ein sehr unbeständiges Additionsprodukt; beim Kochen mit HCl entsteht Pulvinamidsäure. PCl_5 erzeugt ein Chlorid $C_{18}H_{10}ClNO_2$. Bei einstündigem Stehen mit Vitriolöl (und darauf folgendem Zusatz von Wasser) entsteht Diphenyl-

ketipinsäureamidnitril $C_{18}H_{14}N_2O_3$; erwärmt man die Lösung in Vitriolöl auf 100°, so entsteht, neben dem Amidnitril, die Sulfonsäure desselben. Beim Erhitzen mit konc. wässerigem NH_3 auf 100° erfolgt Spaltung in Oxalsäure und 2 Mol. Benzylcyanid. Verdünntes, alkoholisches NH_3 liefert, neben Oxalsäure und Benzylcyanid, das Amid $C_{10}H_8N_2O_2$ der Phenylcyanbrenztraubensäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Mono- und dann ein Diacetylderivat. Bei mehrstündigem Kochen mit Acetylchlorid wird aber, aufser dem Monoacetat, eine Verbindung $C_{20}H_{13}NO_4$ (gelbe Nadeln [aus Alkohol], Schmelzp.: 141—142°, leicht löslich in Aether) gebildet (V., H., *A.* 282, 57). Ebenso erhält man mit Benzoylchlorid die Verbindung $C_{25}H_{25}NO_4$ (lange Nadeln; Schmelzp.: 168—168,5°) (V., H.). — $K_2.C_{18}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_5.OH$. Blättchen (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 51).

Acetat $C_{20}H_{14}N_2O_3 = C_{18}H_{11}N_2O_2.C_2H_3O$. *B.* Bei ½stündigem Kochen des Nitrils mit einem Gemisch aus 4 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Eisessig (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 54). — Gelbrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 208—209,5°. Schwer löslich. Alkoholisches NH_3 erzeugt ein Amid; wässeriges NH_3 bewirkt bei 100° Spaltung in Benzylcyanid, Phenylacetamid, Oxalsäure, Oxamidsäure und Essigsäure. — Na. $C_{20}H_{13}N_2O_3 + 3H_2O$. Scharlachrothe Nadeln. — Ag.$\bar{A}$. Rother Niederschlag.

Methylester $C_{21}H_{16}N_2O_3 = C_{20}H_{13}N_2O_3.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalze des Acetates und CH_3J (V., H.). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 229—231°.

Diacetat $C_{22}H_{16}N_2O_4 = C_{18}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. des Nitrils mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid (VOLHARD, HENKE). — Graugrüne Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 177—179°. Krystallisirt, aus kochendem absol. Alkohol, mit $1C_2H_6O$, in Nadeln, die bei 191—191,5°, unter Zersetzung, schmelzen. Beim Kochen mit Eisessig entsteht das Monoacetat.

Chlorid $C_{18}H_{10}ClNO_2 = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup CCl.C:C(C_6H_5).CN \\ \diagdown CO.\dot{O}\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 30 g Nitril $C_{18}H_{12}N_2O_2$ mit 120 ccm $POCl_3$ (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 59). Man destillirt das $POCl_3$ ab, verreibt den Rückstand mit Eis, wäscht das abgeschiedene Pulver mit Weingeist und nimmt es dann in $CHCl_3$ auf. — Graugrüne, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 161—162°. Sehr beständig. Wird von rauch. HCl bei 130° nicht verändert. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und absol. Alkohol auf 130° entsteht ein bei 193—194° schmelzender Körper $C_{18}H_{11}NO_3$ (lange, rothgelbe Nadeln [aus verd. Alkohol]; liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, die Verbindung $C_{20}H_{13}NO_4$ [s. u.]). Das Chlorid löst sich in alkoholischem Kali unter Bildung einer Säure $C_{18}H_{12}ClNO_3$, deren Baryumsalz $Ba(C_{18}H_{11}ClNO_3)_2 + 10H_2O$ in Nadeln krystallisirt.

Brompulvinsäure $C_{18}H_{11}BrO_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Pulvinsäure in $CHCl_3$ mit Brom (VOLHARD, *A.* 282, 19). — Gelbe, dünne Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 208—209°, unter Zersetzung. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

Diphenylketipinsäureamidnitril $C_{18}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CH(CO.NH_2).CO.CO.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Man lässt das Nitril $C_{18}H_{12}N_2O_2$ 1 Stunde mit Vitriolöl, in der Kälte, stehen und giefst dann in das dreifache Vol. Wasser (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 46). Man filtrirt nach einem Tage das unveränderte Nitril ab und fällt das Filtrat durch viel Wasser. — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O in hellgelben Nadeln, die bei 199—200° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in 40 Thln. kochenden Alkohols (von 96%). Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in Benzylcyanid und Phenyloxymaleïnimid $C_{10}H_7NO_3$.

Sulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2SO_6 = C_{18}H_{13}N_2O_3.SO_3H$. *B.* Man erwärmt das Nitril 1 Stunde lang mit Vitriolöl auf 100° und giefst, nach dem Erkalten, in das 4fache Vol. Wasser (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 47). — Feine, gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkalien, unter Abspaltung von Phenyloxymaleïnimid. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dunkelgelbe Prismen (aus heifsem Wasser).

2. ***Diphenylbutandion(1,4)-Dimethylsäure(2,3), Dibenzoylbernsteinsäure*** $\begin{matrix}C_6H_5.CO.CH.CO_2H \\ C_6H_5.CO.CH.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim allmähligen Eintragen von 2,8 g Jod in, mit absolutem Aether angeriebenen, Natriumbenzoylessigester (4,7 g) (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 60). $2C_7H_5O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + J_2 = C_{18}H_{12}O_6(C_2H_5)_2 + 2NaJ$. *D.*: PERKIN, *Soc.* 57, 950. — $Ca.C_{18}H_{12}O_6$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_{18}H_{12}O_6$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_6 = C_{18}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—130° (PERKIN, *Soc.* 47, 264). Beim Erhitzen auf 270—290° entsteht ein Körper

$C_{18}H_{10}O_4$ (s. u.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Alkohol und Diphenylfurandicarbonsäure $C_{18}H_{12}O_5$. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht Dibenzoyläthan. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen olivengrün und dann bläulichroth. — $Na_2.C_{22}H_{20}O_6$. Fällt aus beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Aethylesters mit Natriumäthylat (PERKIN, *Soc.* 47, 264). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ = [Strukturformel] (?). *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoylbernsteinsäureester auf 270—290° (KNORR, SCHEIDT, *B.* 27, 1167). $C_{18}H_{12}O_6(C_2H_5)_2 = C_{18}H_{10}O_4 + 2C_2H_5.OH$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 288—289°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich.

Di-p-Nitrodibenzoylbernsteinsäure $C_{18}H_{12}N_2O_{10} = CO_2H.CH[CO.C_6H_4(NO_2)].CH[CO.C_6H_4(NO_2)].CO_2H$. **Diäthylester** $C_{22}H_{20}N_2O_{10} = C_{18}H_{10}N_2O_{10}(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Uebergießen der trockenen Natriumverbindung des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit der Lösung von (1 Atom) Jod in reinem Aether (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 452). — Diamantglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol) Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

3. ***o-Aethylendibenzoylcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Aethindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4$ (s. u.) mit verdünnter Kalilauge auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1561). — Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 165,5 bis 166,5° (G., M.); 172° (ROSER, *B.* 18, 3116). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die Anhydride $C_{18}H_{12}O_5$ über. Beim Lösen in (15 Thln.) Vitriolöl entsteht Aethindiphtalid. Beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure entsteht das β-Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$, neben wenig Aethindiphtalid. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Aethylenbenzylcarbonsäure $C_{18}H_{18}O_4$ reducirt. Mit Natriumamalgam erhält man das Anhydrid der Aethylenbenzhydrylcarbonsäure $C_{18}H_{16}O_5$. Liefert, mit alkoholischem NH_3, Pyrroldibenzoësäure $NH:C_4H_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. Ebenso wirken primäre Basen (aber nicht schwache Basen wie Nitranilin). Sekundäre Basen sind ohne Einwirkung. Mit Hydroxylamin entsteht die Verbindung $C_{18}H_{12}N_2O_4$ (s. S. 2034). — Das Blei- und Kupfersalz werden durch Fällung erhalten. — $Ag_2.C_{18}H_{12}O_6$. Kleine Blättchen, wenig löslich in heißem Wasser.

α-**Anhydrid** $C_{18}H_{12}O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2.CH_2.CO\\CO\quad O\quad CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Durch Erhitzen der Säure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2207). Entsteht, neben Aethindiphtalid, beim Erhitzen von o-Aethylendibenzoylcarbonsäure mit 10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° (ROSER, *B.* 17, 2622). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 228—230°. Sublimirbar. Unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Wird von Ammoniak nicht verändert, geht aber beim Erhitzen mit Kalilauge allmählich in Aethylendibenzoylcarbonsäure über. Geht durch Erhitzen mit konc. HCl. im Rohr, in Aethindiphtalid über.

β-**Anhydrid** $C_{18}H_{12}O_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. o-Aethylendibenzoylcarbonsäure mit 10 Thln. Salzsäure, im Rohr, auf 100° (ROSER, *B.* 18, 3116). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—202°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. Löst sich in Alkalien erst beim Kochen, dabei in o-Aethylendibenzoylcarbonsäure übergehend.

Aethindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\quad CH.CH{-}C\\CO{>}O\quad O{<}CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei 1½—2stündigem gelinden Erhitzen von 100 g Phtalsäureanhydrid mit 100 g Bernsteinsäure und 33 g Natriumacetat auf 210—220° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1559; 19, 837). $2C_8H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_{18}H_{10}O_4 + 2CO_2 + 2H_2O$. Beim Auflösen von o-Aethylendibenzoylcarbonsäure in 15 Thln. Vitriolöl (ROSER, *B.* 17, 2620); s. auch das α-Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$. — Lange, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Eisessig, leichter in heißem Nitrobenzol oder Anilin. Nimmt direkt 2 Mol. NO_2 auf. Natriumäthylat bewirkt Umlagerung in Bis-Diketohydrinden $C_{18}H_{10}O_4$.

Dinitrür $C_{18}H_{10}N_2O_8 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(NO_2).CH(NO_2).CH:C\\CO>O\end{smallmatrix}\quad\begin{smallmatrix}\\O<CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine heifse Lösung von 1 Thl. Aethindiphtalid in 10 Thln. Eisessig (GABRIEL, *B.* 19, 837). Man lässt erkalten und filtrirt das gefällte Dinitrür ab. Aus dem Filtrate wird, durch Alkohol, Nitroäthindiphtalid gefällt. — Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 160°. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Nitrobenzol. Liefert, beim Kochen mit Eisessig, Nitroäthindiphtalid.

Nitroäthindiphtalid $C_{18}H_9NO_6 = C_{18}H_9(NO_2)O_4$. *B.* Beim Kochen von Aethindiphtaliddinitrür mit Eisessig (GABRIEL, *B.* 19, 838), $C_{16}H_{10}(NO_2)_2O_4 = C_{16}H_9NO_6 + HNO_2$. — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt gegen 240° unter Schäumen. Schwer löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer in heifsem Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$, leicht in heifsem Nitrobenzol.

Isoäthindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Aethindiphtalid und dem Anhydrid einer Säure $C_{11}H_{10}O_5$, bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Bernsteinsäure und 1 Thl. Natriumacetat (ROSER, *B.* 17, 2774). Man kocht das Produkt erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und löst den Rückstand in kochendem Nitrobenzol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Aethindiphtalid, das man abfiltrirt, solange die Lösung noch warm ist. Die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Krystalle löst man in kochendem Anilin, dann krystallisirt, beim Erkalten, Isoäthindiphtalid aus. — Rothe Nadeln mit grünem Flächenglanz. Schmilzt nicht bei 280°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol und Anilin, weniger leicht in Eisessig. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nicht verändert. Löst sich langsam beim Kochen mit Kalilauge unter violetter Färbung.

Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_2H_4\left(-C\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\N.O\end{smallmatrix}\rangle CO\right)_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 2 g Aethylendibenzoylcarbonsäure mit 1,3 g $NH_3O.HCl$, 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure (BAUMANN, *B.* 20, 1492). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt gegen 270° unter Bräunung. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Nitrobenzol. Unlöslich in wässeriger Natronlauge.

Dibromäthylendibenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{12}Br_2O_6$. *D.* Durch Versetzen der in Aether suspendirten Säure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Brom (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2209). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270—272°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol.

Dibromanhydrid (?) $C_{18}H_{10}Br_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.CBr_2.CH\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ (?). *D.* Durch Erhitzen von Aethindiphtalid mit Brom und 20procentiger Essigsäure auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1561). — Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 285—287°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt.

4. ***Dicumarinsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).C(CO_2H):CH.C_6H_4.OH$. Vielleicht ist die S. 1982 beschriebene Dicumarinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ als das Anhydrid einer Säure $C_{18}H_{14}O_6$ aufzufassen.

5. Säuren $C_{19}H_{16}O_6$.

1. ***Diphenylpentandion(1,5)-Dimethylsäure(2,4), Methylendibenzoylessigsäure*** $CH_2[CH(CO.C_6H_5)CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{23}H_{24}O_6 = C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von 10 Tropfen Diäthylamin in ein abgekühltes Gemisch von 2 g Benzoylessigester und 0,4 g Formaldehydlösung (von 4%) (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 57). — Schmelzp.: 86°.

2. ***Diphenylpentandion(1,5)-Dimethylsäure(3,3), Diphenacylmalonsäure*** $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben β-Benzoylisobernsteinsäureester und einer Verbindung $C_{18}H_{15}BrO_3$, beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit 1²-Bromacetophenon (KUES, PAAL, *B.* 19, 3144). $2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_6H_5.CO.CH_2Br = C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaBr$. Beim Behandeln des Produktes mit verdünnter, wässeriger Kalilauge wird nur der Benzoylisobernsteinsäureester verseift. Das Ungelöste wäscht man mit Alkohol, löst es in heifsem Benzol und fällt, durch wenig Ligroïn, zunächst Beimengungen und dann, durch mehr Ligroïn, den Diphenacylmalonsäureester aus. Dieser wird in heifsem Alkohol gelöst und die Lösung mit einer heifsen, alkoholischen, koncentrirten Kalilösung versetzt. Das ausgeschiedene Salz wäscht man mit Aetheralkohol und zerlegt es dann durch verdünnte H_2SO_4 und Aether. — Grofse Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 134° dabei in CO_2 und Diphenacylessigsäure $C_{18}H_{16}O_4$

zerfallend. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. Grofse, wasserhelle, glasglänzende Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 118—119° (KUES, PAAL). Destillirt theilweise unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Phenylhydrazin wirkt, bei kurzem Kochen, nicht ein.

Verbindung $C_{18}H_{15}BrO_8$. *B.* Entsteht, neben Diphenacylmalonsäureester (s. d.), aus 1^2-Bromacetophenon und Natriummalonsäureester (PUSCH, *B.* 28, 2106). Man krystallisirt das Produkt aus Benzol um, wobei sich die Diphenacylmalonsäure zuerst abscheidet. — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 159—160,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem. Unlöslich in Soda. Zerfällt, mit konc. Natronlauge, in NaBr und eine Säure vom Schmelzp.: 116—117°.

3. ***Diphenyl-2-Methylbutadiënol(1,4)-Dimethylsäure(1^2,4^2)*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(CH_3).CH:C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid, Propindiphtalid** $C_{19}H_{12}O_4$ =

```
      /C:C(CH3).CH:C\
C6H4<   \          /   >C6H4
      \CO.O      O.CO/
```

B. Beim Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Brenzweinsäure und 1 Thl. Natriumacetat auf 240—250° (ROSER, *B.* 17, 2776). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol + Nitrobenzol). Schmilzt nicht bei 280°.

6. Säuren $C_{30}H_{38}O_6$.

1. ***Santononsäure***

```
             H2     CH3        CH3   H2
       H2 /‾‾‾‾\ //  \    /  \\ /‾‾‾‾\ H2
         |      |              |      |
CH3.CH.H  \____/ \\  /    \  // \____/ H.CH.CH3
   CO2H    H(OH)  CH3        CH3  H(OH)   CO2H
```

. *B.* Bei zehnstündigem Kochen von Santonon (s. u.) mit Barytwasser (GRASSI, *G.* 22 [2] 129). Man sättigt mit CO_2 und fällt die filtrirte kalte Lösung durch Essigsäure. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 215—216° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Für die Lösung von 1,299 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = 37,08°$. Wird von Essigsäureanhydrid in Santonon zurückverwandelt; mit Schwefelsäure entsteht aber Isosantonon. Auch beim Kochen mit Wasser entsteht Isosantonon. — $Ag_2.C_{30}H_{36}O_6$. Niederschlag.

Santonon $C_{30}H_{34}O_4$. *B.* Man tröpft allmählich 5—6 g Zinkstaub in ein erwärmtes Gemisch aus 10 g Santonin und 300 ccm Essigsäure (von 50%) ein und erhitzt dann 6 Stunden lang (GRASSI, *G.* 22 [2] 126). Der erhaltene Niederschlag wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 223°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol. Für die Lösung von 2,131 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D = 129,46°$. Wird von Alkalien in Santononsäure übergeführt. Wandelt sich, beim Kochen mit Essigsäure (von 70%), in Isosantonon um. Liefert, mit Holzgeist + HCl, Bis-Dihydrosantinsäureester $C_{30}H_{32}O_4(CH_3)_2$.

2. ***Isosantononsäure*** $C_{30}H_{38}O_6$. *B.* Beim Erhitzen von Isosantonon mit Barytwasser (GRASSI, *G.* 22 [2] 137). Man fällt durch Essigsäure. — Pulver. Schmelzp.: 167 bis 168°. Für die Lösung von 1,142 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = -40,39°$. Geht, beim Stehen, völlig in Isosantonon über. Die Lösung des Baryumsalzes scheidet bald Isosantonon aus. — $Ag_2.C_{30}H_{36}O_6$. Niederschlag.

Isosantonon $C_{30}H_{34}O_4$. *B.* Beim Versetzen einer abgekühlten, alkoholischen Lösung von Santononsäure mit Vitriolöl (GRASSI, *G.* 22 [2] 132). Entsteht auch beim Eintragen von 5—6 g Zinkstaub in eine heifse Lösung von 10 g Santonin in 300 ccm Essigsäure (von 70%) (GR.). Man fällt durch Wasser. Siehe auch Santonon. — Amorphe Warzen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in kaltem Alkohol, schwer in Benzol. Für die Lösung von 0,976 g in 100 ccm Eisessig ist $[\alpha]_D = -264,70°$. Wird durch Barytwasser in Isosantononsäure übergeführt. Mit Holzgeist und Salzsäuregas entsteht Bis-Dihydrosantinsäureester.

Bis-Dihydrosantinsäure $C_{30}H_{32}O_4$ = $\left[CO_2H.CH(CH_3).C{\lt}\begin{matrix}CH_2.C:C(CH_3).C-\\ CH-C:C(CH_3).CH\end{matrix}\right]_2$. *B.* Der Dimethylester entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch

aus 10 g Santonon (oder Isosantonon) und 400 ccm Holzgeist (von 90%) (GRASSI, *G.* 23 [1] 60). Man verseift den Ester durch alkoholische Barytlösung. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure. Für die Lösung von 1,65 g in 100 ccm Eisessig ist bei 24° $[\alpha]_D = 34,46°$.

Dimethylester $C_{34}H_{36}O_4 = C_{30}H_{30}O_4(CH_3)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus absol. Aether + absol. Alkohol). Schmelzp.: 130,5—131° (GRASSI). Sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Für die Lösung von 2,653 g in 100 ccm Benzol ist bei 24° $[\alpha]_D = 96°$.

3. ***Disantonige Säure*** $CO_2H.CH(CH_3).C_{12}H_{13}(OH).C_{12}H_{13}(OH).CH(CH_3).CO_2H$. a. d-Derivat. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 150 g $FeCl_3$, gelöst in 500 ccm Wasser, in die Lösung von 100 g d-santoniger Säure in 3,5 l Essigsäure (von 40%) (ANDREOCCI, *G.* 25 [1] 507). Man kocht noch 5 Min. lang und krystallisirt die gefällte und gewaschene Säure aus Alkohol um. — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 250°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Benzol. Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 4; t = 21°) ist $[\alpha]_D = 85,9°$.

Diäthylester $C_{34}H_{46}O_6 = C_{30}H_{36}O_6(C_2H_5)_2$. Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 183° (A.).

b. l-Derivat. *B.* Durch Kochen von l-santoniger Säure mit Eisenchloridlösung (ANDREOCCI, *G.* 25 [1] 521; *B.* 28 [2] 394). — Schmelzp.: 250—250,5°. $[\alpha]_D = -85,9°$.

c. ±-Derivat. *B.* Durch Vermischen von d- und l-disantoniger Säure (ANDREOCCI). Durch Kochen von isosantoniger Säure mit Eisenchloridlösung (A., *G.* 25 [1] 528). — Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 243—244°.

4. ***Didesmotrosantonige Säure.*** *B.* Beim Eintragen von $FeCl_3$ in eine kochende Lösung von desmotroposantoniger Säure in Essigsäure (von 40%) (ANDREOCCI, *B.* 28 [2] 394; *G.* 25 [1] 538). — Täfelchen. Schmelzp.: 254—255°. Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 4; t = 21°) ist $[\alpha]_D = -64,5°$.

K. Säuren $C_nH_{2n-24}O_6$.

I. Säuren $C_{16}H_8O_6$.

1. ***1,3-Anthrachinondicarbonsäure*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C:C(CO_2H).CH\\CO.\dot{C}:CH \quad \ddot{C}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Dimethylanthrachinons $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3)_2$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 210—220° (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 21). — Gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 330°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. — $Na_2.\bar{A} + 9H_2O$. Krusten. Schwer löslich in absol. Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Pulver. — $Ca.\bar{A}$. Hellrothes Pulver, unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Blassviolettes, unlösliches Pulver. — $Cu.\bar{A} + H_2O$. Dunkelgrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Hellrosafarbiger Niederschlag.

2. ***1,4-Anthrachinondicarbonsäure*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C:C(CO_2H).CH\\CO.\dot{C}:C(CO_2H).\ddot{C}H\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Oxydation von 1,4-Dimethylanthrachinon durch verd. HNO_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 29). — Gelbe Krystallkörner. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A}$. Hellrother Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelbrother Niederschlag.

3. ***2,3-Anthrachinondicarbonsäure*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C:CH.C.CO_2H\\CO.\dot{C}:CH.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 3 g 2,3-Dimethylanthrachinon mit 20—25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 210—220° (ELBS, EURICH, *J. pr.* [2] 41, 8). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 340°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und NH_3 glatt zu Anthracendicarbonsäure reducirt. — Die Salze sind meist röthlich gefärbt und schwer oder gar nicht löslich in Wasser. — $Ca.C_{16}H_6O_6$. — $Pb.\bar{A}$. — $Ag_2.\bar{A}$.

Anhydrid $C_{16}H_6O_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2,3-Anthrachinondicarbonsäure (ELBS, EURICH, *J. pr.* [2] 41, 9). — Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 290°. Ziemlich löslich in Alkohol. Kaum löslich in kaltem NH_3, leicht in Natronlauge.

4. ***Anthrachinondicarbonsäure*** $C_{14}H_6O_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethylanthrachinon u. a. Körpern, beim Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ (aus Steinkohlentheeröl) mit CrO_3 und Essigsäure (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1483). Die gebildeten

Säuren werden in Soda gelöst und die Lösung mit Aetznatron versetzt, wodurch Methylanthrachinoncarbonsäure $C_{16}H_{10}O_4$ gefällt wird, während Anthrachinondicarbonsäure gelöst bleibt. — Kleine, gelbliche Warzen. In Alkohol, Aether, Benzol viel schwerer löslich als Methylanthrachinoncarbonsäure. Die Lösung der Säure in koncentrirter Kalilauge färbt sich an der Luft violett (Bildung von Alizarin?). — $CaCl_2$ und $BaCl_2$ bewirken in einer ammoniakalischen Lösung der Säure gallertartige Niederschläge.

5. ***Physconsäure*** s. Physcion.

2. Anthracen-1,2,4-Tricarbonsäure $C_{17}H_{10}O_6 = C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H(CO_2H)_3$. *B.* Durch Reduktion von Anthrachinon-1,2,4-Tricarbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (Elbs, *J. pr.* [2] 41, 129). — Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Ligroïn und Benzol. — $Ag_3.C_{17}H_7O_6$. Grünlichgelber Niederschlag.

3. Pinastrinsäure, Chrysocetrarsäure $C_{19}H_{14}O_6$. *V.* Neben Usninsäure, in den Flechten: Cetraria, Cetraria pinastri (Scopoli) Fr., Cetraria junipera Ach. und in Lepra flava (Zopf, *A.* 284, 107; Hesse, *A.* 284, 176). Man extrahirt die Flechte mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und krystallisirt den Rückstand, fraktionirt, aus absol. Alkohol. — Feine, goldgelbe Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 178—180°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, die Verbindung $C_{19}H_{16}O_6$.

Acetylderivat $C_{19}H_{16}O_6$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 0,5 g Pinastrinsäure mit Essigsäureanhydrid (Zopf, *A.* 284, 109). — Grünliche, seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—173°.

4. Säuren $C_{20}H_{16}O_6$.

1. ***Triphenylolmethanolmethylsäure*** $(OH.C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_3(OH).CO_2H$. Anhydrid, Aurincarbonsäure $C_{20}H_{14}O_5 = {}^{[C_6H_4(OH)]_2.C}_{O}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches aus (1 Mol.) Salicylsäure und (1 Mol.) Dioxydiphenylmethan in eine gekühlte Lösung von $NaNO_2$ in Vitriolöl (Caro, *B.* 25, 948). — $Ca_3(C_{20}H_{11}O_5)_2$.

2. ***Phenyltrioldiphenylmethanolmethylsäure*** $C_6H_2(OH)_3.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ (Pechmann, *B.* 14, 1864). Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit NH_4Cl gefällt. Den getrockneten Niederschlag löst man in Aether, giebt etwas Benzol hinzu, destillirt den meisten Aether ab und krystallisirt das ausgeschiedene Anhydrid wiederholt aus Eisessig um. — Das Anhydrid, Benzoylpyrogallolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_5$ krystallisirt aus Eisessig, mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$, in glänzenden, vierseitigen Täfelchen, die bei 130° die Essigsäure verlieren und dann bei 189—190° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., etwas in kochendem Wasser, gar nicht in Ligroïn. Die Lösung in Alkalien ist grün und wird beim Aufkochen sofort braun. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe; beim Erhitzen entsteht Anthrachinon. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau gefärbt, bald jedoch tritt Entfärbung und Ausscheidung schwarzer Flocken ein. Bildet mit HCl eine blaugrüne Verbindung. Wird, beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3, in eine Säure $C_{20}H_{16}O_5$ übergeführt.

Triacetat $C_{26}H_{20}O_8 = C_{20}H_{11}(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Aus dem Anhydrid $C_{20}H_{14}O_5$ und Essigsäureanhydrid (P.). — Feine Nädelchen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 231°. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln.

3. ***Fluorescinsäure*** $[(OH)_2.C_6H_3]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$.

Anhydrid, Fluorescin $C_{20}H_{14}O_5 = O\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Fluoresceïn $O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ mit Natronlauge und Zinkstaub (Baeyer, *A.* 183, 26). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 125—127° (Herzig, *M.* 13, 423). Löslich in Aether. Geht, durch Oxydationsmittel, sehr leicht in Fluoresceïn über.

Aethylester $C_{22}H_{18}O_5 = C_{12}H_8O_3.CH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 195—196° (Herzig, *M.* 13, 425). Geht, mit rothem Blutlaugensalz (+ Soda), in Fluoresceïnäthyläther über.

Diäthyläther $C_{24}H_{22}O_5$. *B.* Beim Behandeln von β-Fluoresceïndiäthyläther mit Zinkstaub und alkoholischem Kali (NIETZKI, SCHRÖTER, *B.* 28, 51). Beim Verseifen des Triäthyläthers (N., S.). — Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in wässerigen Alkalien.

Triäthyläther $C_{26}H_{26}O_5 = C_{20}H_{11}O_5(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Fluorescindiäthyläther, C_2H_5Br und Natriumäthylat (NIETZKI, SCHRÖTER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Diacetylderivat $C_{24}H_{18}O_7 = O(C_6H_3O.C_2H_3O)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. Schmelzp.: 200 bis 202° (HERZIG). Sehr leicht löslich in verd. Alkalien.

4. ***Hydrochinonphtalinsäure*** $[(OH)_2.C_6H_3]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$.

Anhydrid, Hydrochinonphtalin $C_{20}H_{14}O_5 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrochinonphtaleïn $O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ mit Natronlauge und Zinkstaub (EKSTRAND, *B.* 11, 716). — Krystallisirt (aus Benzol) in grofsen Tafeln von der Formel $C_{20}H_{14}O_5.C_6H_6$. Bei 100—110° verlieren die Krystalle das Benzol. Schmelzp.: 202—203°. Wird von Oxydationsmitteln sehr leicht in Hydrochinonphtaleïn übergeführt.

Diacetat $C_{24}H_{18}O_7 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5$. *D.* Durch Kochen von Hydrochinonphtalin mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 190—191°.

L. Säuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. Diphenylpyrondicarbonsäure $C_{19}H_{12}O_6 = {CO_2H.C.CO.C.CO_2H \atop C_6H_5.C\,.\,O\,.\,C.C_6H_5}$. **Diäthylester** $C_{23}H_{20}O_6 = C_{19}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht eine Lösung von (1 At.) Natrium in einem Gemisch von Acetondicarbonsäurediäthylester und Aether mit (1 Mol.) Benzoylchlorid, bis zur neutralen Reaktion, fügt hierauf noch (1 At.) Natrium und (1 Mol.) Benzoylchlorid hinzu und kocht weiter (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 189). Entsteht, in geringer Menge, bei 6wöchentlichem Stehen von (24 g) Kupferbenzoylessigsäureäthylester mit (50 g) einer 20procentigen Lösung von Phosgen in Toluol (FEIST, *B.* 23, 3738). — Glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 140,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die alkoholische Lösung wird durch Natron gelb gefärbt. Beim Verseifen entsteht Benzoësäure. Wird von heifser. verd. Schwefelsäure nicht angegriffen.

2. Diresorcinphtalin $C_{20}H_{14}O_6 + 2H_2O = {(OH)_2.C_6H_2 \atop (OH)_2.C_6H_2}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Diresorcinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_6$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{14}O_7$) mit Zinkstaub und Natronlauge (LINK, *B.* 13, 1655; BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 186). — Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 138° unter Zersetzung. Löst sich in Alkalien farblos auf.

3. Diphenylolphenylmethandimethylsäure $C_{21}H_{16}O_6 = C_6H_5.CH[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$. **Nitrodioxycarboxyltriphenylmethan** $C_{21}H_{15}NO_8 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$.

a. o-Nitroderivat. *B.* Ein geschmolzenes Gemenge von 7,55 g o-Nitrobenzaldehyd und 13,8 g Salicylsäure wird auf 125° erhitzt und dann mit (1/3 Mol.) $H_2SO_4 + 2H_2O$ versetzt (VARDA, *G.* 21 [2] 348). — Kaffeebraun, amorph. Schmilzt bei 214—216°.

b. m-Nitroderivat. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd mit Salicylsäure und (1/3 Mol.) Vitriolöl bei 125° (VARDA, *G.* 21 [2] 346). — Amorph. Bräunt sich bei 200°.

c. p-Nitroderivat. *B.* Wie das m-Nitroderivat (VARDA). — Tiefroth; amorph. Bräunt sich oberhalb 200°.

M. Säuren $C_nH_{2n-30}O_6$.

1. Dinaphtylolmethandimethylsäure, Methylendi-β-Oxynaphtoësäure $C_{23}H_{16}O_6 = CH_2(OH.C_{10}H_5.CO_2H)_2$ ($CO_2H:OH = 2:3$). *B.* Beim Kochen einer Lösung von 3-Oxynaphtoësäure(2) in Eisessig mit Formaldehydlösung und einigen Tropfen verd. H_2SO_4 (HOSAEUS, *B.* 25, 3215). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

2. 1,3,5-Triphenylpentandion(1,5)-Dimethylsäure(2,4), Benzaldibenzoylessigsäure $C_{25}H_{20}O_6 = C_6H_5CH\left(CH\langle{CO_2H \atop CO.C_6H_5}\right)_2$. *B.* Die Ester dieser Säuren entstehen beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Diazoessigsäureester in (3 Mol.) auf 160—170° erhitzten

Benzaldehyd (BUCHNER, CURTIUS, *B.* 18, 2374). $2CHN_2.CO_2.C_2H_5 + 3C_6H_5.CHO = C_{25}H_{18}O_6(C_2H_5)_2 + 2N_2 + H_2O$. Der Aethylester entsteht beim Versetzen, unter Kühlung, von 10 g Benzoylessigester mit 3 g Benzaldehyd und 15 Tropfen Diäthylamin und Stehenlassen (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 55). — Lange, schmale Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. In den Estern können zwei Atome Wasserstoff durch Metalle vertreten werden.

Dimethylester $C_{27}H_{24}O_6 = C_{25}H_{18}O_6(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 113° (BUCHNER, CURTIUS). Sehr beständig gegen wässerige Alkalien, wird aber durch Natriumäthylat leicht verseift. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit rosenrother Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung dunkelbraun.

Diäthylester $C_{29}H_{28}O_6 = C_{25}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$. Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 95° (KNOEVENAGEL, SCHMIDT). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Beim Erhitzen mit NH_3O entsteht 2,4,6-Triphenylpyridin-3,5-Dicarbonsäureester. — $Na_2.C_{29}H_{26}O_6$. Fällt in Nadeln aus beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Diäthylesters mit Natriumäthylat (B., C.).

N. Säuren $C_nH_{2n-32}O_6$.

1. Naphtalfluoresceïnsäure $C_{24}H_{16}O_6$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 1—1½stündigem Erhitzen von 1 Thl. Naphtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Resorcin und etwas $ZnCl_2$ auf 215° (TERRISSE, *A.* 227, 136). $C_{12}H_6O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{24}H_{14}O_5 + 2H_2O$.

Anhydrid, Naphtalfluoresceïn $C_{24}H_{14}O_5 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{matrix}\right\rangle C.C_{10}H_6.CO$ (mit O-Brücke zwischen C und CO). *B.* Man löst das Produkt (s. o.) in verdünnter Natronlauge, fällt mit HCl und reinigt das Anhydrid durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit HCl. — Hellgelbe, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 308°. Die verdünnte Lösung in Alkalien ist rothgelb und fluorescirt grün. Durch Essigsäureanhydrid entsteht immer nur ein Monoacetylderivat. PCl_5 erzeugt ein **Chlorid** $C_{24}H_{12}Cl_2O_3$, das in Schuppen krystallisirt, bei 283° schmilzt und sich leicht in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig löst, aber nur sehr schwer in Alkohol, Aether oder Benzol.

Acetylderivat $C_{26}H_{16}O_6 + H_2O = C_{24}H_{13}O_5.C_2H_3O + H_2O$. *B.* Beim Kochen des Anhydrides mit Essigsäureanhydrid (TERRISSE, *A.* 227, 138). Man verdunstet das Produkt mit Alkohol und löst den Rückstand in wenig warmem Aceton. — Glänzende Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 191°. Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Wird durch Alkalien, schon in der Kälte, verseift.

Tetrabromderivat, Naphtaleosïn $C_{24}H_{10}Br_4O_5 + C_2H_6O$. *B.* Beim Eintragen von (4 Mol.) Brom in eine kalte, alkoholische Lösung des Anhydrides (TERRISSE, *A.* 227, 140). — Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in triklinen, flachen, goldgrün schimmernden Nadeln. Verliert bei 100° den Krystallalkohol, schmilzt aber nicht bei 310°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Soda und Alkalien mit gelbrother Farbe. Färbt Seide feurigroth.

2. Rhizocarpsäure $C_{26}H_{20}O_6$. *V.* In der Flechte Rhizocarpon geographicum *L.* (ZOPF, *A.* 284, 114). Neben Pleopsidsäure in Pleopsidium chlorophanum *Wahlenberg;* in Raphiosphora flavovirescens und in Biatora lucida *Ach.* (Z.). — *D.* Man extrahirt die Flechte mit $CHCl_3$. — Citronengelbe, glänzende, trimetrische Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 177—179°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether und Eisessig, reichlich in $CHCl_3$ und CS_2. Beim Kochen mit wenig Essigsäureanhydrid entsteht Acetyläthylpulvinsäure und dann Pulvinsäureanhydrid.

Pleopsidsäure. *V.* Neben Rhizocarpsäure im Pleopsidium chlorophanum (ZOPF, *A.* 284, 118). — Sehr dünne, silberglänzende, tetragonale Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Schwer löslich in kaltem, absol. Alkohol, leicht in Benzol.

O. Säuren $C_nH_{2n-34}O_6$ bis $C_nH_{2n-36}O_6$.

1. 9-Diphenyldiolfluorenmethylsäure $C_{26}H_{18}O_6 = [(OH)_2.C_6H_3]_2C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erhitzen auf 115—120° eines Gemisches Phenylenketoncarbonsäure $CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3.CO_2H\end{matrix}\right.$

(Schmelzp.: 227°), Resorcin und $SnCl_4$ (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 288). — Gelbbraunes, krystallinisches Pulver. Löst sich in Alkalien und in Soda mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz.

2. Säuren $C_{27}H_{18}O_6$.

1. ***Phenenyltribenzoësäure.*** *B.* Durch Schmelzen von Tribenzoylenbenzol (s. u.) mit Kali (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1008). $C_6(C_6H_4.CO)_3 + 3H_2O = C_{27}H_{18}O_6$. — Dicke Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 259—261°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol und CS_2. Wird, durch Natriumamalgam und durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 500°, nicht verändert. Zerfällt, beim Glühen mit Kali, in CO_2 und Triphenylbenzol. — $Na_3.C_{27}H_{15}O_6$. — $Ag_3.C_{27}H_{15}O_6$. Schleimiger Niederschlag.

o-Tribenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_3 = C_6(C_6H_4.CO)_3$. *B.* Bei $^3/_4$stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalylessigsäure mit 60 Thln. Vitriolöl auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1557). $3C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH.CO_2H = C_{27}H_{12}O_3 + 3CO_2 + 3H_2O$. *B.* Beim Kochen von Phtalsäureanhydrid mit Malonsäureäthylester (oder Acetessigester) und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 925). Bei der Oxydation von Truxen $C_{18}H_{12}$ durch Chromsäuregemisch (HAUSMANN, *B.* 22, 2023; LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 23, 318; KIPPING, *Soc.* 65, 285). — *D.* Aus Phtalylessigsäure und H_2SO_4. Man fällt die Lösung mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Kalilauge und krystallisirt ihn aus Nitrobenzol um. — Haarfeine, gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in siedendem Nitrobenzol.

2. ***Benzoltribenzoësäure*** $C_6H_3(C_6H_4.CO_2H)_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 160—180° von (1 Thl.) Tri-p-Tolylbenzol mit (5—6 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 408). — Krystallpulver (aus Alkohol). Sublimirt bei 280°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, schwerer in Aether und $CHCl_3$. — $K.C_{27}H_{17}O_6$. Schwer löslich in Wasser. — $K_2.C_{27}H_{16}O_6$. Gelbliches Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $K_3.C_{27}H_{15}O_6$. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser.

XXVIII. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

1. Phentrioläthyldiolmethylsäure $C_9H_{10}O_7 = (OH)_3.C_6H(CO_2H).CH(OH).CH_2.OH$.

Cotarnlaktonsäure $C_{11}H_{12}O_7 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H(OCH_3)\langle{CO_2H \atop CH(OH).CH_2.OH}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g $KMnO_4$ (gelöst 250 g H_2O) in ein Gemisch von 10 g Cotarnon und 1 l Wasser (ROSER, *A.* 254, 341). Man schüttelt wiederholt und säuert die filtrirte Lösung mit Essigsäure an, wobei das Anhydrid ausfällt. — Sehr unbeständig. Geht, beim Erwärmen, leicht in das Anhydrid über. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_6$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154° (ROSER). Löst sich unverändert in NH_3 und Soda. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_7 = C_8H_6O_3\langle{CO \atop CH} {>O \atop CH_2.O.C_2H_3O}$. *B.* Aus dem Anhydride und Essigsäureanhydrid (ROSER, *A.* 254, 344). — Glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 174°.

Benzoylderivat $C_{18}H_{14}O_7 = C_{11}H_9O_6.C_7H_5O$. Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 184° (ROSER). Schwer löslich in kaltem Eisessig.

2. Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$.

B. Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf Cholsäure; bei der Oxydation von Cholesterin durch Salpetersäure (aber nicht mit Chromsäuregemisch) (TAPPEINER, *A.* 194, 216; vgl. REDTENBACHER, *A.* 57, 160; SCHLIEPER, *A.* 58, 375). Bei der Oxydation von Hyoglykocholsäure durch HNO_3 (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 228). — *D.* Man trägt 50 g Cholsäure in ein Gemisch von 200 g $K_2Cr_2O_7$, 800 g H_2O und 300 g H_2SO_4 ein, filtrirt die noch warme Lösung, sobald die Reaktion nach-

gelassen hat, stumpft das Filtrat mit Na_2CO_3 ab und verdunstet bei niederer Temperatur (TAPPEINER). — Nadeln (aus Aether). In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; ziemlich leicht löslich in Aether. Giebt, mit Zucker und Schwefelsäure, keine Gallenreaktion. Zerfällt, beim Erhitzen über 100° und auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in CO_2 und Pyrocholesterinsäure. — Dreibasische Säure. Die Salze sind sind fast alle amorph. Die Alkalisalze lösen sich sehr schwer in Alkohol. — $K_3.C_{12}H_{13}O_7$ (TAPPEINER). — $Ca_3(C_{12}H_{13}O_7)_2$. Wird, aus der wässerigen Lösung, beim Kochen oder durch Alkohol gefällt (GUNDELACH, STRECKER). — $Ba_3(C_{12}H_{13}O_7)_2 + 6H_2O$. Kann nicht durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$ erhalten werden, sondern nur durch Kochen mit Barytwasser und Fällen des überschüssigen Baryts durch CO_2. Erhitzt man eine kaltgesättigte Lösung der Säure in Barytwasser auf 120°, so scheidet sich das Salz in langen Prismen ab (T., *B.* 12, 1628). Das durch Abdampfen der Lösung erhaltene Salz reagirt alkalisch und ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Geht oberhalb 100° langsam in pyrocholesterinsaures Salz über. — $Ag.C_{12}H_{15}O_7 + H_2O$. *D.* Durch Fällen der freien Säure mit Silbernitrat oder Silberacetat (T.). — Leicht löslich in Alkohol und daraus in hexagonalen Krystallen krystallisirend; viel weniger löslich in Wasser. — $Ag_3.C_{12}H_{13}O_7$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in Körnern (SCHLIEPER).

3. Säure $C_{13}H_{18}O_7$.

Campherylmalonsäureester $C_{17}H_{24}O_6 = C_8H_{14}\langle{}^{C:C(CO_2.C_2H_5)_2}_{CO.O}$. *B.* Beim Kochen von Natriumamalonsäureester mit Camphersäurechlorid (und Aether) (WINZER, *A.* 257, 299). — Stark glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 82°; Siedep.: 274° bei 40 mm. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von Natriumamalgam, in sauer gehaltener Lösung, zu Hydrocampherylmalonsäure $C_{13}H_{20}O_6$ reducirt. Ammoniakgas spaltet in Camphersäureamid und Malonsäureester. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Malonsäure, Camphersäure und wenig Acetocampherylcarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$. Kaltes Natriumäthylat spaltet allmählich in Malonsäure, Camphersäure und wesentlich den Ester der Acetocampherylcarbonsäure. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entweicht CO_2, und Wasser fällt jetzt, aus der Lösung, eine **Säure** $C_{21}H_{32}O_4$, die (aus Aether) in glänzenden Prismen krystallisirt und bei 224° schmilzt.

B. Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

1. Mekonsäure (Oxypyrondicarbonsäure) $C_7H_4O_7 + 3H_2O = OH.C_5HO_2(CO_2H)_2 + 3H_2O$. *V.* Im Opium. — *D.* Man zieht Opium mit Wasser aus, neutralisirt den Auszug mit $CaCO_3$, verdampft zum dünnen Syrup und setzt dann $CaCl_2$ hinzu, wodurch mekonsaures Calcium ausfällt. Den Niederschlag behandelt man dreimal mit einem Gemenge von 20 Thln. siedenden Wassers uud starker Salzsäure (GREGORY, *A.* 24, 43), löst die freie Säure in NH_3, krystallisirt das Ammoniaksalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es durch HCl (How, *A.* 83, 352). — Blättchen oder rhombische Tafeln (BURGHARDT, *J.* 1874, 619). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 399. Lösungswärme in Wasser = —9,1 Cal.; Neutralisationswärme durch Natron (für das 1. Mol. NaOH = 14,4; für das 2. = 13,6; für das 3. = 8,7; für das 4. = 0,7) = 37,4 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 199; GAL, WERNER, *Bl.* 47, 161). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CO_2 und Komensäure $C_6H_4O_5$ und dann in CO_2 und Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$. Schon beim Kochen mit Wasser, und noch leichter beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure, tritt Spaltung in CO_2 uud Komensäure ein. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 4 Thln. kochendem Wasser (ROBIQUET, *A.* 5, 94); leicht löslich in Alkohol, wenig in absolutem Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine charakteristische, blutrothe Färbung (Nachweis von Opium). Die Färbung wird (ähnlich wie jene des Eisenrhodanids) durch Oxalsäure und Phosphorsäure (namentlich HPO_3) zerstört (DUPRÉ, *J.* 1875, 907). Wird von Salpetersäure lebhaft zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Silberlösung und etwas Salpetersäure entstehen CO_2, Oxalsäure und ein Niederschlag von Cyansilber (LIEBIG, *A.* 5, 286). Beim Kochen mit Kalilauge tritt totale Zerstörung in CO_2, Oxalsäure u. a. Körper ein, während beim Kochen mit Ammoniak nur Komenaminsäure $C_6H_5NO_4$ gebildet wird. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Isoaminomekonsäure $C_7H_5NO_7$. Von Bromwasser wird Mekonsäure sofort in Komensäure übergeführt. Auch HJ erzeugt nur Komensäure, während Natriumamalgam zu Hydromekonsäure $C_7H_{10}O_7$ reducirt (KORFF, *A.* 138, 195).

Salze: How, *A.* 83, 352. — $NH_4.C_7H_3O_7 + H_2O$. Feine Nadeln, die sauer reagiren. — $(NH_4)_2.C_7H_2O_7 + xH_2O$. Krystalle, wenig löslich in Wasser. — $Pb_3(C_7HO_7)_2 + 2H_2O$. *D.* Durch Fällen der freien Säure mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser (Robiquet; Stenhouse, *A.* 51, 231). — Eisenoxydsalze: Stenhouse. — $Fe_2Ca_3(C_7HO_7)_4 + 5H_2O$ (Rennie, *J.* 1881, 937). — $Ag_3.C_7HO_7$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (Liebig, *A.* 26, 114). — $Ag_2.C_7H_2O_7$. Weifser Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ (L.).

Anilinsalz $2C_6H_7N.C_7H_4O_7$. Krystalle (Korff, *A.* 138, 195). — Mekonsaurer Harnstoff $3CH_4N_2O.C_7H_4O_7$ (Hlasiwetz, *J.* 1856, 699).

Monoäthylester $C_9H_8O_7 = OH.C_5HO_2(CO_2.C_2H_5).CO_2H$. *D.* Man leitet Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Thl. bei 120° entwässerter Mekonsäure in 2 Thln. absolutem Alkohol unter Erwärmen, bis ein Niederschlag sich bildet. Dann giefst man die warme Masse in eine Schale, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie wiederholt mit kaltem Alkohol und presst sie jedesmal aus. Sie werden hierauf über Kalk gestellt und die völlig salzsäurefreie Substanz zunächst aus absolutem Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt (Mennel, *J. pr.* [2] 26, 450; vgl. How, *A.* 83, 358). — Ziemlich grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179° (M.). Sehr leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und siedendem Wasser, weniger in absolutem Alkohol. Reagirt stark sauer. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. Bildet mit NH_3 Mekonamidsäure und mit Brom, schon in der Kälte, Dibromkomensäureester.

Salze: How. — $Ba(C_9H_7O_7)_2$ (bei 100°). Gelbe, rhombische Krystalle. — $Ba.C_9H_6O_7$. Kleine Nadeln. — $Ag.C_9H_7O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus siedendem Wasser). Wird durch Fällen der wässerigen Lösung des Esters mit $AgNO_3$ erhalten.

Mekonäthyläthersäure $C_9H_8O_7 + H_2O = C_2H_5O.C_5HO_2(CO_2H)_2 + H_2O$. *D.* Man kocht Triäthylmekonat zwei Tage lang mit Wasser und verdunstet die erhaltene Lösung (Mennel, *J. pr.* [2] 26, 456). — Warzenförmig vereinigte kleine Prismen. Schmilzt bei 200°, dabei in CO_2 und Aethylätherkomensäure zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Die wässerige, stark sauer reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Die Salze sind, bis auf das Cu- und Pb-Salz, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_9H_6O_7 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker. Krystallisirt (aus siedendem Wasser) in seideglänzenden Nadeln.

Mekonsäureäthylester $C_{16}H_{12}O_{14} = C_2H_5.C_7H_3O_7 + C_7H_4O_7$. *B.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Monoäthylesters, wenn statt absoluten Alkohols gewöhnlicher Weingeist angewandt wird (How). — Amorphes Pulver, ungemein löslich in heifsem Wasser. Löst sich in heifsem, wässerigem Ammoniak, ohne dass mekonamidsaures Ammoniak sich ausscheidet.

Diäthylester $C_{11}H_{12}O_7 = OH.C_5HO_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (How). *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung des Monoäthylesters, leitet aber so lange HCl ein, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Man lässt dann einige Stunden stehen und giefst die Lösung in wenig kaltes Wasser, wodurch der Diäthylester ausfällt, den man aus heifsem Wasser umkrystallisirt. In Lösung bleiben der Monoäthylester und Komensäureäthylester (Mennel). — Krystallisirt aus koncentrirter, heifser, wässeriger Lösung in wasserfreien Blättchen, aus etwas verdünnterer Lösung mit $^1/_2H_2O$ in langen Nadeln. Schmelzp.: 111,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. — $NH_4.C_{11}H_{11}O_7$. Gelbe Nadeln (aus Weingeist). — $Ba(C_{11}H_{11}O_7)_2$. Halbgallertartiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — Das Silbersalz bereitet man durch Versetzen einer Lösung des Esters in siedendem Wasser mit 1 Mol. $AgNO_3$ und 1 Mol. NH_3 (M.). — Gelber, voluminöser Niederschlag. Leicht löslich in NH_3 und NHO_3; wird aus der ammoniakalischen Lösung durch HNO_3 nicht gefällt.

Triäthylmekonat $C_{13}H_{16}O_7 = C_2H_5O.C_5HO_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *D.* Aus mekondiäthylestersaurem Silber und C_2H_5J (Mennel). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Aeufserst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Liefert, bei längerem Kochen mit Wasser Aethyläthermekonsäure. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen.

Mekonamidsäure $C_7H_5NO_6 + H_2O = OH.C_5HO_2(CO.NH_2).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Vermischen von Mekonsäuremonoäthylester mit Ammoniaklösung scheidet sich bald mekonamidsaures Ammoniak aus (How; Mennel, *J. pr.* [2] 26, 461). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Ammoniaksalzes durch HCl erhalten und krystallisirt (aus Wasser) in Rinden. Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält $1H_2O$ (M.). Durch Er-

wärmen mit Kalilauge oder Abdampfen mit NH_3 geht die Säure in Mekonsäure über. Auch beim Auflösen derselben in heifser konc. HCl wird Mekonsäure gebildet. Die Salze sind meist amorph. — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_6$. Gelber, gallertartiger Niederschlag, der zu einem gelben Pulver austrocknet. Leicht löslich in heifsem Wasser unter Zersetzung; unlöslich in kaltem Alkohol.

Mekondiamidsäure $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_5HO_2(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Mekonsäurediäthylester mit Ammoniak (How, *J.* 1855, 494). — Grauweifses Pulver; reagirt stark sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren. Wird durch Alkalien leicht zersetzt.

Isoaminmekonsäure $C_7H_5NO_7 + H_2O = C_7H_4(N.OH)O_6 + H_2O$. *B.* Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Mekonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin (ODERNHEIMER, *B.* 17, 2081). Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, saugt dann die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie rasch aus Wasser um. — Kleine Nadeln. Zersetzt sich plötzlich bei 190°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Ammoniak, schwer in Natron. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte. Spaltet, beim Kochen mit rauchender Salzsäure, Hydroxylamin ab. — $Na_2.C_7H_3NO_7$. Wird durch Neutralisation der Säure dargestellt. Unlöslich in Alkohol. Durch überschüssiges Natron entsteht ein grünes Salz. — $Ca(C_7H_4NO_7)_2 + 2H_2O$. Nädelchen, erhalten durch Versetzen einer wässerigen Lösung der Säure mit $CaCl_2$. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_7H_3NO_7 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird, erhalten aus dem Ammoniaksalz mit $CaCl_2$. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_7H_3NO_7 + 10H_2O$. Flockiger Niederschlag erhalten, der sich bald in Nadeln umwandelt. Schwer löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. — $Ag_2.C_7H_3NO_7 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer kalten, wässerigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. Sehr schwer löslich in (heifsem) Wasser, unlöslich in Alkohol. Verpufft, beim Erhitzen, unter heftigem Funkensprühen. Versetzt man eine Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak mit $AgNO_3$, so wird ein Silberspiegel gebildet.

2. Säuren $C_8H_6O_7$.

1. ***3,4,5-Phentrioldimethylsäure(1,2), Gallocarbonsäure*** $C_8H_6O_7 + 3H_2O = (OH)_3.C_6H(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Pyrogallocarbonsäure $C_7H_6O_5$, beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$, oder von Gallussäure $C_7H_6O_5$, mit Ammoniumcarbonat auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 468). Das Rohprodukt wird durch HCl zerlegt, die freien Säuren durch Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit $BaCO_3$ und Wasser geschüttelt, wodurch das unzersetzte Pyrogallol im Aether gelöst bleibt. Die gebildeten Baryumsalze kocht man mit Wasser aus und erhält zunächst Krystalle des viel schwerer löslichen gallocarbonsauren Baryums. — Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Verliert erst bei 180° alles Krystallwasser. Schmilzt oberhalb 270° unter Entwickelung von CO_2. Löslich in über 2000 Thln. Wasser von 0°, leichter in Aether und besonders in Alkohol; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Giebt, mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung, eine violette, mit koncentrirter eine grünbraune Färbung. Bleibt, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 140°, unverändert. Beim Erhitzen der Säure mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat (oder $MgCO_3$) färbt sich der Bodensatz rothviolett, mit $BaCO_3$ nur grau. — $K_2.C_8H_4O_7 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_7 + 6H_2O$. Röthliche, flache Prismen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_8H_4O_7 + H_2O$. Mikroskopische, graue Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. Beim Neutralisiren der Säure mit Barytwasser entsteht ein dunkelblaues Pulver $Ba_2.C_8H_2O_7$ (?). — $Ag_2.C_8H_4O_7$. Eine Lösung der Säure in wässerigem Alkohol giebt mit Silbernitrat einen weifsen, amorphen Niederschlag, der am Lichte rasch blaugrün wird.

Cotarnsäure $C_{10}H_8O_7$ = [Ring mit: CH_2 \ O (oben), O (links oben), CO_2H (rechts oben), CH_3O (links unten), CO_2H (rechts unten)]. Beim Schütteln von Cotarnon mit Chamäleonlösung (ROSER, *A.* 249, 165). Wird leichter erhalten durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Anhydrids der Cotarnlaktonsäure $C_{11}H_{12}O_7$ mit Chamäleonlösung (entsprechend 4 Atomen Sauerstoff) (ROSER, *A.* 254, 345). — Schiefwinkelige Täfelchen. Schmilzt bei 178°, dabei in das Anhydrid übergehend. Wenig löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 130° wird Methylenäthergallussäure gebildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (+ Phosphor) auf 160° entsteht Gallussäure.

Anhydrid $C_{10}H_6O_6$. *B.* Beim Schmelzen von Cotarnsäure (ROSER, *A.* 249, 166). — Schmelzp.: 161—162°.

2. ***Carbogallussäure.*** Triäthylester $C_{12}H_{14}O_7 = (OH)_3.C_6H(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von (Natrium-?) Gallussäureäthylester mit Chlorameisensäureester (DRECHSEL, MÖLLER, *J. pr.* [2] 17, 164). — Kleine Nadeln. Schmelzp: 116,5°. Löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

3. ***Phloroglucindicarbonsäure.*** Bromphloroglucindicarbonsäurediäthylester $C_{12}H_{13}BrO_7 = (OH)_3.C_6Br(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester in $CHCl_3$ (BALLY, *B.* 21, 1770). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°.

4. ***Phentetroläthylonsäure*** $(OH)_4C_6H.CO.CO_2H$. Apionylglyoxylsäure $C_{11}H_{10}O_7 = CH_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle C_6H(OCH_3)_2.CO.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Apiolsäure, bei der Oxydation von Isapiol mit Chamäleon (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2284). Man säuert die alkalische Lösung an, filtrirt von der abgeschiedenen Apiolsäure ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 160—172°, ohne zu schmelzen. Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, *G.* 22, [2] 30. Beim Kochen mit NH_3O entsteht das Nitril $CH_2.O_2.C_6H(OCH_3)_2.CN$. — $Ag.C_{11}H_9O_7$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{12}O_7 = C_{11}H_9O_7.CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 62° (GARELLI, *G.* 21 [2] 182). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim $C_{11}H_{11}NO_7 = CH_2:O_2.C_6H(OCH_3)_2.C(N.OH).CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Methylester und Kalilauge, in der Kälte (GARELLI, *G.* 21 [2] 184). — Silberglänzende Schuppen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Aether. Wird durch Säuren leicht in Apiolsäurenitril übergeführt.

Methylester $C_{12}H_{13}NO_7 = CH_2.O_2.C_6H(OCH_3)_2.C(N.OH).CO_2.CH_3$. *B.* Bei 2stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Apionylglyoxylsäuremethylester mit $NH_3O.HCl$ (GARELLI). Krystalle. Schmelzp.: 129°.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_7$.

1. ***3,4-Phendiol-1¹-Propylolsäure-Methylsäure(1²)*** $(OH)_2.C_6H_3.CH(OH).CH(CO_2H)_2$. β-Methoxylpiperonylmalonsäuredimethylester $C_{14}H_{16}O_7 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(O.CH_3).CH(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Piperonylmalonsäureester mit CH_3ONa (LIEBERMANN, *B.* 26, 1818). — $Na.C_{14}H_{15}O_7$.

β-Aethoxylpiperonylmalonsäurediäthylester $C_{17}H_{22}O_7 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(OC_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Wie das homologe Methylderivat $C_{14}H_{16}O_7$ (LIEBERMANN). — $Na.C_{17}H_{21}O_7$.

2. ***5,6-Phendiolpropylolsäure(2)-Methylsäure(1)*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H).CH(OH).CH_2.CO_2H$. Anhydrid, Normekoninessigsäure $C_{10}H_8O_6 = (OH)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CH-CH_2.CO_2H\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Mekoninessigsäure (s. u.) mit Jodwassersoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2293). — Lange Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 228°. Wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr — grün gefärbt. Reducirt, schon in der Kälte, Silberlösung. — $Ba(C_{10}H_7O_6)_2$ (bei 120°).

Aethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_{12}H_7O_6.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (LIEBERMANN, KLEEMANN). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 131°. Die wässerige Lösung reagirt sauer und bewirkt in Barytwasser eine Fällung.

Dimethyläthersäure, Opianylessigsäure $C_{12}H_{14}O_7 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Die Salze dieser Säure entstehen beim Erwärmen ihres Anhydrides $C_{12}H_{12}O_6$ (s. u.) mit Baryt u. s. w. (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2292). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig: beim Versetzen der Säure mit Mineralsäuren fällt sofort das Anhydrid aus. Auch die Ester scheinen nicht zu existiren, denn beim Behandeln des Silbersalzes mit CH_3J erhält man den Methylester des Anhydrides. — $Ba.C_{12}H_{12}O_7$ (bei 120°). Glänzende, kleine Säulen. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid, Mekoninessigsäure $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CH-CH_2.CO_2H\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Man erhitzt 10 Stunden lang im Wasserbade 3 Thle. Opiansäure mit 1½ Thl. Malonsäure, 2 Thln. Eisessig und 1½ Thl. Natriumacetat (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2290).

$(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + CH_2(CO_2H)_2 = C_{12}H_{12}O_6 + CO_2 + H_2O$. Man zieht das Produkt durch Wasser aus. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Nimmt direkt kein Brom auf. Geht, durch Kochen mit Baryt, in Opianylessigsäure $C_{12}H_{12}O_7$ über. — $Ca(C_{12}H_{11}O_6)_2$. Schwer in Wasser lösliche Nadeln. — Ag.Ā. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Wärzchen.

Methylester $C_{13}H_{14}O_6 = C_{12}H_{11}O_6.CH_3$. *B.* Aus opianylessigsaurem Silber und CH_3J bei 100° (LIEBERMANN, KLEEMANN). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, in glänzenden Plättchen gefällt. Schmelzp.: 124°.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_6 = C_{12}H_{11}O_6.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (LIEBERMANN, KLEEMANN). — Blättchen. Schmelzp.: 82,5°. Löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

3-Nitromekoninessigsäure $C_{12}H_{11}NO_8 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\langle{}^{CO>O}_{CH-CH_2.CO_2H}$. *B.* Beim Auflösen von Mekoninessigsäure in rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2295). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 176°. Die Lösung in Vitriolöl ist gelb und wird beim Erwärmen kirschroth. Wird durch Sn + HCl in das Anhydrid $C_{12}H_{11}NO_5$ der Dimethoxyloxyhydrostyrilcarbonsäure $C_{12}H_{13}NO_6$ übergeführt. — $Ca(C_{12}H_{10}NO_8)_2$ (bei 125°). Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend.

Aethylester $C_{14}H_{15}NO_8 = C_{12}H_{10}NO_8.C_2H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 129° (LIEBERMANN, KLEEMANN). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Dimethoxyloxyhydrocarbostyrilcarbonsäure $C_{12}H_{13}NO_6 = (CH_3O)_2.$ $C_6H(CO_2H)\langle{}^{CH(OH).CH_2}_{NH\text{——}CO}$. *B.* Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids $C_{12}H_{11}NO_5$ (s. u.) mit Barytwasser (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2297). — Beim Ansäuern des Baryumsalzes fällt sofort das Anhydrid $C_{12}H_{11}NO_5$ aus. — $Ba(C_{12}H_{12}NO_6)_2 + 6H_2O$. Glasglänzende Nadeln.

Anhydrid, Dimethoxylhydrocarbostyrillakton $C_{12}H_{11}NO_5 = (CH_3O)_2.$ $C_6H\langle{}^{CO>O}_{CH-CH_2.CO.NH}$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitromekoninessigsäure mit Sn und HCl (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2296). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Abgabe von CO_2, bei 256°. Mäfsig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol. Löst sich in Barytwasser; beim Kochen damit resultirt Dimethoxyloxyhydrocarbostyrilcarbonsäure. Liefert mit PCl_5 bei 170° das Anhydrid $C_{12}H_{10}ClNO_4$ (s. u.).

Dimethoxyldihydrooxychlorchinolindicarbonsäure $C_{12}H_{12}ClNO_5 = (CH_3O)_2$ $C_6H(CO_2H)\langle{}^{CH(OH)}_{N:CCl}\rangle CH_2$. *B.* Beim Kochen des Anhydrides $C_{12}H_{10}ClNO_4$ (s. u.) mit Barytwasser (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2298). — $Ba(C_{12}H_{11}ClNO_5)_2$. Krystallinisch; schwer löslich in Alkohol.

Anhydrid, Dimethoxyldihydrochlorchinolinlakton $C_{12}H_{10}ClNO_4 = (CH_3O)_2.$ $C_6H(CO)\overset{O}{}\langle{}^{CH}_{N:CCl}\rangle CH_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 165—175° von 1 Thl. Dimethoxylhydrocarbostyrillakton $C_{12}H_{11}NO_5$ (s. o.) mit 2 Thln. PCl_5 und etwas $POCl_3$ (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2298). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 218° unter Entwickelung von CO_2. Leicht löslich in Alkohol. Wird von HJ bei 120° in das Anhydrid $C_{10}H_7NO_4$ übergeführt.

Dioxydihydrochinolinlakton $C_{10}H_7NO_4 = (OH)_2.C_6H\langle{}^{CO>O}_{CH-CH_2.CH:N}$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 120° von Dimethoxyldihydrochlorchinolinlakton $C_{12}H_{10}ClNO_4$ mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2298). Man behandelt das ausgeschiedene Produkt mit Alkohol und krystallisirt das in Alkohol Unlösliche aus Wasser um. — Schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

3. ***Acetdiketohexamethylendicarbonsäure*** $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO.CH.CO_2H\\CO_2H.CH.CO.CH_2\end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben dem Körper $C_{10}H_8O_6$ (s. u.) und Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure, beim Erwärmen von (2 g) Oxydehydracetsäure mit (15 ccm) konc. HCl, im Rohr, auf 50—56° (FEIST, *B.* 25, 327). Man filtrirt von den ausgeschiedenen Verbindungen $C_{12}H_{12}O_8$ und

$C_{10}H_8O_6$ ab und schüttelt das Filtrat mit $CHCl_3$. — Gelbe Krystalle (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei 145°. Sublimirt z. Th. unzersetzt, in langen Nadeln. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Körper $C_{10}H_8O_6$. *B.* Siehe Acetdiketohexamethylendicarbonsäure (FEIST, *B.* 25, 334). Man trennt von Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, in welchem $C_{10}H_8O_6$ viel schwerer löslich ist. — Strohgelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 271°. Sehr schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser und Aether.

4. Ipecacuanhasäure $C_{14}H_{18}O_7$. *V.* In der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha (WILLIGK, *J.* 1850, 390). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit verd. Essigsäure behandelt. Die Lösung fällt man mit Bleiessig und etwas NH_3, vertheilt den Niederschlag in Aether und zerlegt ihn durch H_2S. — Amorph, röthlichbraun. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Reducirt Silber- und Quecksilbersalze. — $Pb.C_{14}H_{16}O_7 + H_2O$ u. a. Bleisalze. — Die freie Säure wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt.

C. Säuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

I. Säuren $C_9H_6O_7$.

1. ***4,5-Phendioläthylonsäure(2)-Methylsäure(1)*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H).CO.CO_2H$.

Hydrastininsäure $C_{11}H_9NO_6 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO.NH.CH_3}_{CO.CO_2H}$. *B.* Beim Schütteln von 10 g Hydrastinin (oder Oxyhydrastinin), vertheilt in 500 ccm Wasser und 20 ccm Kalilauge (von 30%), bei 20—30° mit 1100 ccm Chamäleonlösung (von 3%) (FREUND, *B.* 22, 1159, 2323; *A.* 271, 371). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 164°, unter Verlust von CO_2. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in $CHCl_3$. Liefert, bei 170°, 2 isomere Körper $C_{10}H_9NO_4$. Bei der Oxydation durch verd. HNO_3 oder CrO_3 entsteht das Methylimid $C_{10}H_7NO_4$ der Hydrastsäure. — $Ba(C_{11}H_8NO_6)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Verbindungen $C_{10}H_9NO_4$. *B.* Bei einige Minuten langem Erhitzen von Hydrastininsäure auf 170° entstehen 2 Verbindungen $C_{10}H_9NO_4$, die man durch (viel kochenden) absol. Alkohol trennt (FREUND, *A.* 271, 372).

a-Verbindung. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 211—212°. Leicht löslich, bei Siedehitze, in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$.

b-Verbindung. Entsteht nur in kleiner Menge. Schmelzp.: 280°. Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol; schwer löslich in Wasser.

2. ***5-Phenoltrimethylsäure(1,2,4), Oxytrimellithsäure*** $OH.C_6H_2(CO_2H)_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Sulfotrimellithsäure $(CO_2H)_3.C_6H_2.SO_3H$ mit Kali (JACOBSEN, *B.* 16, 192). — Glasglänzende Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 245°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Liefert, bei der Destillation mit Kalk, Phenol. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 230—240°, in CO_2 und m-Oxybenzoësäure. Wird durch Eisenchlorid intensiv dunkel braunroth gefärbt. — $Ba_3(C_9H_3O_7)_2 + 5H_2O$. Sehr kleine Prismen. Ist einmal ausgeschieden, äufserst schwer löslich in Wasser.

3. ***2-Phenoltrimethylsäure(1,3,5), o-Phenoltricarbonsäure, Oxytrimesinsäure)*** $C_9H_6O_7 = OH.C_6H_2(CO_2H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von basisch-salicylsaurem Natrium im Kohlensäurestrome über 300° (OST, *J. pr.* [2] 14, 95). $C_7H_6O_3 + 2CO_2 = C_9H_6O_7$. Beim Schmelzen von Sulfamidtrimesinsäure $(SO_2.NH_2).C_6H_2(CO_2H)_3$ mit Kali (JACOBSEN, *A.* 206, 204). — *D.* Man erhitzt scharf getrocknetes Natriumphenol $C_6H_5.ONa$ im Kohlensäurestrome zunächst auf 180° (um Salicylsäure zu bilden) und dann längere Zeit (bei 900 g $C_6H_5O.Na$ bis 80—90 Stunden) auf 360°, bis kein Phenol mehr überdestillirt (OST, *J. pr.* [2] 15, 302). Der Retorteninhalt wird in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, filtrirt und das Filtrat, nach dem genauen Neutralisiren mit NH_3, durch überschüssiges Chlorbaryum gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch einen grofsen Ueberschuss an heifser Salzsäure. Die freie Säure wird wieder mit NH_3 neutralisirt, mit $MgSO_4$ gefällt und der Niederschlag durch HCl zerlegt (OST, *J. pr.* [2] 17, 284). — Krystallisirt aus konc., heifsen, wässerigen Lösungen, mit $1H_2O$, in Warzen und aus verd. Lösungen, mit $2H_2O$, in langen, feinen Nadeln. Verliert bei 120° das Krystallwasser; oberhalb 180° tritt Zerlegung in CO_2, Salicylsäure, 4-Oxyisophtalsäure und Phenol ein. Löslich in 200 Thln.

Wasser bei 10°, bedeutend leichter in heifsem. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine röthlichbraune Färbung (JACOBSEN, *A.* 206, 205). Liefert mit PCl_5 zunächst das entsprechende Chlorid, beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorphosphor aber das Chlorid der Chlortrimesinsäure $C_9H_5ClO_6$. Vermag nicht mehr sich mit CO_2 zu verbinden. — Die neutralen Salze sind unlöslich oder schwer löslich (OST, *J. pr.* [2] 14, 113). — $Ca(C_9H_5O_7)_2 + 6H_2O$. *D.* Durch Erhitzen der freien Säure mit $CaCl_2$. — Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — $Ca_3(C_9H_3O_7)_2 + 8H_2O$. — $Ba_3(C_9H_3O_7)_2 + 8H_2O$. *D.* Durch Fällen der mit NH_3 neutralisirten Säure durch $BaCl_2$. — Krystallinisch; unlöslich in heifsem Wasser. — $Ag_3.C_9H_3O_7 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich in viel heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Diäthylester $C_{13}H_{14}O_7 + H_2O = OH.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2.CO_2H + H_2O$. Lange, breite Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 148° (OST). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. — $Na.C_{13}H_{13}O_7 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol.

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_9H_3O_7(C_2H_5)_3$. *D.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem Alkohol und HCl. — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° (OST). Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in 25 Thln. kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether — $Na(C_2H_5)_2.C_9H_2O_7$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit alkoholischer Natronlauge. — Der krystallinische Niederschlag geht bald in grofse, schiefwinkelige Prismen über. Unlöslich in Wasser, Aether und in kaltem Alkohol. Löst sich, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Bildung von diäthylestersaurem Natrium.

2. Phenpropylolsäure(2¹)-Aethylsäure(2¹)-Methylsäure(1) $C_{12}H_{12}O_7 = CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Phtalyldimalonsäureester mit (7 Mol.) Kalilauge (WISLICENUS, *A.* 242, 80). $\overline{CO.C_6H_4.C}[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$ (O-Brücke) $+ 7KOH = C_{12}H_9O_7.K_3 + 4C_2H_5.OH + 2K_2CO_3$. Man übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Die syrupförmige Säure geht, beim Stehen über H_2SO_4, allmählich in das Anhydrid über.

Anhydrid, Phtalyldiessigsäure $C_{12}H_{10}O_6 = \overline{CO.C_6H_4.C}(CH_2.CO_2H)_2$ (O-Brücke). Kurze, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 158° (WISLICENUS). Geht, durch Erhitzen mit Alkalien, in die Säure $C_{12}H_{12}O_7$ über. — $Ba.C_{12}H_8O_6 + 2H_2O$. Sehr kleine Prismen. — $Ag_2.C_{12}H_8O_6$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

3. Säure $C_{18}H_{24}O_7$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Benzoylglykolsäure (OTTO, *A.* 145, 350). $2CH_2(C_7H_5O_2).CO_2H + 10H = C_{18}H_{24}O_7 + H_2O$. — Dickflüssige, nach menschlichen Fäces riechende Masse. Unlöslich in Wasser und reinem Aether, leicht löslich in Benzol und Alkohol. — $Ba.C_{18}H_{22}O_7$. Gummiartig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. Cholansäure $C_{24}H_{36}O_7$ oder $C_{25}H_{38}O_7$ — s. S. 2016.

D. Säuren $C_nH_{2n-14}O_7$.

1. Phenäthylonsäure(2)-Dimethylsäure(1,3), 2-Phenylglyoxyl-1,3-Dicarbonsäure $C_{10}H_6O_7 = CO_2H.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Naphtalsäure $1,8\text{-}C_{10}H_6(CO_2H)_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (GRAEBE, BOSSEL, *B.* 26, 1797). — Schmilzt bei 238° (kor.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von HJ (+ Phosphor zu 1-Toluol-2,6-Dicarbonsäure reducirt. Chamäleonlösung oxydirt die freie Säure zu Hemimellithsäure. Beim Erhitzen auf 240—260° entstehen Benzaldehyddicarbonsäure $C_9H_6O_5$ und ein Anhydrid derselben.

2. Phenpropenylolsäure(2)-Dimethylsäure(1, 2²) $C_{11}H_8O_7 = CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(CO_2H)_2$. **Anhydrid, Phtalylmalonsäure** $C_{11}H_6O_6 = \overline{CO.C_6H_4.C}:C(CO_2H)_2$ (O-Brücke). **Diäthylester** $C_{15}H_{14}O_6 = C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben etwas Phtaloxydimalonsäureester $C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$ und Phtalyldimalonsäureester $C_{14}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$, aus Natriummalonsäureester und Phtalylchlorid (oder Phtalsäureanhydrid) (WISLICENUS, *A.* 242, 26).

I. $\overbrace{CCl_2.C_6H_4.CO}^{O} + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + \overbrace{CO.C_6H_4.CCl}^{O}.CH(CO_2.C_2H_5)_2$; $\overbrace{CO.C_6H_4.CCl}^{O}.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = \overbrace{CO.C_6H_4.CCl}^{O}.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$; — $\overbrace{CO.C_6H_4.CCl}^{O}.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + \overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}:C(CO_2.C_2H_5)_2$. II. $2C_6H_4(CO)_2O + 2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2 + C_6H_4(CO_2Na)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Entsteht auch beim Uebergiefsen des in Aether vertheilten Natriumsalzes des Phtalyldimalonsäureesters mit Brom (W.). $Na_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4 + Br_4 = C_{15}H_{14}O_6 + CBr_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaBr$. — *D.* In die Lösung von (2 Mol.) Malonsäureester in der 5—6fachen Menge absoluten Aethers trägt man (2 Atome) Natrium, als feinen Draht, ein, lässt 10 Stunden stehen und giefst dann, in 2—3 Portionen, (1 Mol.) Phtalylchlorid ein. Man löst das gefällte NaCl in Wasser, destillirt die abgehobene, ätherische Schicht und stellt den Rückstand in die Kälte. Alle zwei Tage saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab. Dieselben bestehen anfangs aus Phtalylmalonsäureester, später aus Phtaloxyldimalonsäureester. Im abgesogenen Oele befinden sich Malonsäureester und Phtalyldimalonsäureester. Den Phtalyldimalonsäureester krystallisirt man wiederholt aus Aether um. — Kurze, diamantglänzende, trikline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 74,5°. Schmilzt man den reinen Ester auf einem Uhrglase, so erstarrt er zu einzelnen Aggregaten von der Gestalt der Seerosen oder Aktinien. 1 Thl. löst sich bei 9° in 14 Thln. und bei 35° in 1,7 Thln. Aether. Etwas leichter löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, in Phtalsäure und Malonsäurediäthylester. Wässerige Kalilauge bewirkt, in der Hitze, Spaltung in Alkohol, Malonsäure und Phtalsäure. Kalilauge (von 10 %) liefert bei 0° bis 1° das Salz $\overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}(OH).CNa(CO_2.C_2H_5)_2$, aus welchen Säuren den öligen Ester $\overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}(OH).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ fällen, der aber, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Phtalsäureanhydrid und Malonsäureester zerfällt. Phtalylmalonsäureester verbindet sich mit Natriumäthylat zu der Verbindung $C_2H_5O.C_8H_4O_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2$. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Esters mit alkoholischem NH_3, erfolgt Spaltung in Malonamid und Phtalamid. Mit Zinkstaub und Essigsäure erfolgt Reduktion zu Benzylmalonorthocarbonsäureester $C_{11}H_8O_6(C_2H_5)_2$.

3. Säuren $C_{13}H_{12}O_7$.

1. ***Phen-4-Dimethoäthylsäure-Aethylonsäure(3)-Methylsäure(1), Iregenontricarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_3\left<\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO_2H\\CO.CO_2H\end{matrix}\right. + xH_2O$. *B.* Durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Trioxydehydroiren $C_{13}H_{16}O_3$ oder Iregenondicarbonsäure $C_{13}H_{14}O_5$ mit $KMnO_4$ (entsprechend 6 At. Sauerstoff) (Tiemann, Krüger, *B.* 26, 2685). Zur Reinigung stellt man die $NaHSO_3$-Verbindung dar. — Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann bei 227°, unter Zerfall in Joniregentricarbonsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_5$, CO und H_2O. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Benzol.

Trimethylester $C_{16}H_{18}O_7 = C_{13}H_9O_7(CH_3)_3$. Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 127—128° (T., Kr.).

2. ***Phen-4-Dimethoäthylon(4²)-Säure-Dimethylsäure(1,3), Jonegenontricarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_3(CO_2H).C(CH_3)_2.CO.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Beim Schütteln von Jonen $C_{13}H_{18}$ mit alkalischer Chamäleonlösung (Tiemann, Krüger, *B.* 26, 2697). — Krystallkörner (aus Wasser). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 140—145°. Wird bei 150° wieder fest und schmilzt dann gegen 207—208°. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. CrO_3 oxydirt zu Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$. — $Ag_3.C_{13}H_9O_7$. Niederschlag.

4. Phenbutylon(1^3)-Aethylsäure(1^1)-Dimethylsäure(1^1,1^2) $C_{14}H_{14}O_7 = C_6H_5.CH[CH(CO_2H)_2].CH(CO_2H).CO.CH_3$.

Malonsäureäthylesterbenzylidenacetessigsäureäthylester $C_{20}H_{26}O_7 = C_{14}H_{11}O_7.(C_2H_5)_3$. *B.* Bei 2tägigem Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Benzylidenacetessigester und (1 Mol.) Malonsäureester mit wenig Diäthylamin (Knoevenagel, *B.* 27, 2339). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Shemelzp.: 148°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Geht, mit alkoholischer Kalilauge, in 5-Phenyl-4,6-Dicarboxäthylcyclohexandion(1,3) $C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ über. HCl-Gas erzeugt eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$.

Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in Malonsäureäthylesterbenzylidenacetessigester, suspendirt in Alkohol (Knoevenagel, *B.* 27, 2341). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge.

3. Phen-l[2]-Aethylbutylonäthylsäure(l[1])-Dimethylsäure(l[1],l[2]) $C_{16}H_{18}O_7 = CH_3.CO.C(C_2H_5)(CO_2H).CH(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$. Aethylmalonsäureäthylesterbenzylidenacetessigsäurediäthylester $C_{22}H_{30}O_7 = C_{16}H_{15}O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Mol.) Aethylmalonsäureäthylester mit (1 Mol.) Benzylidenacetessigsäureäthylester und etwas Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* 27, 2342). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Fast unlöslich in Ligroïn.

E. Säuren $C_nH_{2n-16}O_7$.

I. Säuren $C_{16}H_{16}O_7$.

1. ***Diphenyldiolmethanol-1-Propylsäure*** $C_{16}H_{16}O_7 = [(OH)_2.C_6H_3]_2.C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. Succinylfluoresceïnsäure $O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C(OH).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei einstündigem Erhitzen von 20 g Resorcin mit 13 g Bernsteinsäure und 40 g Vitriolöl auf 190—195° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 153).

Anhydrid, Succinylfluoresceïn $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O = O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{C_2H_4 \atop O}\rangle CO$. *D.* Das Rohprodukt wird mit 3—5 procentiger Salzsäure ausgekocht, so lange noch in den Auszügen, durch Bromwasser, ein rother Niederschlag entsteht. Alle Auszüge werden mit NH_3 genau neutralisirt und das gefällte Anhydrid aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. — Krystallinisch; wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Säuren und Alkalien, aber unlöslich in Salzlösungen. Die alkalischen Lösungen fluoresciren stark.

Tetrabromanhydrid, Succinyleosin $C_{16}H_8Br_4O_5$. *D.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung des Anhydrids mit Bromwasser (N., S.). — Sehr kleine, rothe Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zweibasische Säure; die sauren Salze — durch Abdampfen der freien Säure mit Acetaten bereitet — krystallisiren besonders leicht. Färbt ähnlich wie Eosin. — $K.C_{16}H_7Br_4O_5$. Braunrothe, glänzende, rhombische Nadeln. — Die sauren Salze der Erden sind rothe, krystallinische Niederschläge. — Die Salze der schweren Metalle sind amorph, in Wasser unlöslich.

2. ***α-Naphtolglykuronsäure.*** *B.* Tritt im Harne auf beim Einnehmen von α-Naphtol (LESNIK, NENCKI, *B.* 19, 1537). Man fällt den Harn mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag mit Wasser, übergiefst ihn dann mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, die ausgeschiedene Säure mit $CHCl_3$ gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 202—203°. Wird durch verdünnte Mineralsäuren in α-Naphtol- und Glykuronsäure gespalten. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Vitriolöl vorübergehend smaragdgrün gefärbt.

3. ***β-Naphtolglykuronsäure*** $C_{16}H_{16}O_7 + 2H_2O$. *B.* Erscheint im Harne beim Einnehmen von β-Naphtol (LESNIK, NENCKI, *B.* 19, 1536). — *D.* Wie bei der α-Säure. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in Wasser (weniger als die α-Säure), leichter in Alkohol und Aether, sehr schwer in $CHCl_3$. $[\alpha] = -88°$. Beim Eingiefsen von Vitriolöl in die wässerige Lösung färbt sich die Berührungsstelle beider Schichten blaugrün. Wird von Mineralsäuren in β-Naphtol und Glykuronsäure gespalten. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$.

2. Hesperinsäure $C_{22}H_{28}O_7$. *V.* In den Pomeranzenschalen (TANRET, *Bl.* 46, 500). — *D.* Man zieht die Schalen durch Alkohol von 60° aus, verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit $CHCl_3$. Man verdunstet die Chloroformlösung und übergiefst den Rückstand mit kaltem Alkohol, wobei Hesperinsäure ungelöst bleibt. — Sehr feine, lanzenförmige Krystalle. Nicht flüchtig. Geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 60 Thln. $CHCl_3$ und in 100 Thln. kochendem Alkohol. Das Na-, K- und Ca-Salz sind amorph, löslich in Wasser und werden durch CO_2 zerlegt. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. — $Ca(C_{22}H_{27}O_7)_2$.

F. Säuren $C_nH_{2n-18}O_7$.

1. Glaukomelansäure $C_{12}H_6O_7$ (?). *B.* Eine Lösung von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ in mäfsig starker Kalilauge scheidet, beim Stehen an der Luft, schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium aus (WÖHLER, MERKLEIN, *A.* 45, 138). — $K_2.C_{12}H_4O_7 + H_2O$. Schwarzes, glänzendes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser mit dunkler Purpurfarbe;

unlöslich in Alkohol, löslich in heifser, koncentrirter Kalilauge mit tief smaragdgrüner Farbe. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Wasser, in ellagsaures Kalium um. Aus glaukomelansaurem Kalium scheidet sich, beim Erwärmen mit Salzsäure, Ellagsäure aus.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_7$.

1. ***Glaukohydroellagsäure*** $CH_2\left<\begin{matrix}C_6H(OH)_3\\ C_6H(OH)_2.CO_2H\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Beim Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (Rembold, *B.* 8, 1497; Cobenzl, *M.* 1, 671). — Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue und hierauf eine grüne Färbung; auch mit $FeSO_4$ entsteht eine blaue Färbung.

2. ***Katellagsäure*** $C_{14}H_{10}O_7$ oder $C_{14}H_8O_7$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Protokatechusäure mit trockner Arsensäure auf 160°. Entsteht, auch bei längerem Stehen einer Lösung von Protokatechusäure, in Soda, an der Luft (Schiff, *B.* 15, 2590). — Gleicht der Ellagsäure. Löst sich in Salpetersäure mit Orangefarbe.

3. Säuren $C_{16}H_{14}O_7$.

1. ***Säure*** $[(OH)_2.C_6H_3]_2.C(OH).C_2H_2.CO_2H$ (?). **Anhydrid, Maleïnfluoresceïnsäure** $= O\left<\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\ C_6H_3(OH)\end{matrix}\right>C(OH).C_2H_2.CO_2H$ (?). *B.* Ein Anhydrid (Maleïnfluoresceïn) dieser Säure $C_{16}H_{10}O_5 + H_2O$ entsteht bei zweistündigem Erhitzen von (1 Mol.) Maleïnsäureanhydrid mit (2 Mol.) Resorcin auf 150° (Lunge, Burckhardt, *B.* 17, 1598). — Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, besser in Alkohol u. s. w. Die alkoholische Lösung ist gelbröthlich und fluorescirt grünlich. Durch Bleizucker erhält man einen rothbraunen Niederschlag $C_{16}H_8O_5.Pb$.

Dimethyläthersäure $C_{18}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2.C_{16}H_{10}O_4$. *B.* Aus dem Anhydrid $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$ mit Kali, CH_3J und Holzgeist (Burckhardt, *B.* 18, 2864). — Rothe Nädelchen.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{16}H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Eisessiglösung des Anhydrides mit Acetylchlorid (Burckhardt, *B.* 18, 2865). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol. Schwer löslich in Alkohol.

2. ***Lecanorsäure*** s. S. 1754.

4. Säuren $C_{17}H_{16}O_7$.

1. ***2^2 - Aethophenyldiol (2^4, 2^5) - Aethanon (1) - Phenyldiol (1^3, 1^4) - Methylsäure (1^2)*** $C_2H_5.C_6H_2(OH)_2.CH_2.CO.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$.

Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6 = CH_2\left<\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right>C_6H\left<\begin{matrix}CH\diagdown\\ CH_3.N\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right.\ \begin{matrix}O\text{——}CO\\ CH\,C_6H_2\left<\begin{matrix}OCH_3\\ OCH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}$. *V.* Neben Berberin, in der Wurzel von Hydrastis canadensis (Perrins, *J.* 1862, 381; Mahla, *J.* 1863, 455; Power, *J.* 1884, 1396; Eykman, *R.* 5, 290; Freund, Will, *B.* 19, 2798). — *D.* Man zieht die Wurzel bei 100° mit essigsäurehaltigem Wasser aus, verdunstet den Ausgang zum dünnen Syrup und fällt, durch verd. H_2SO_4, das Berberin aus. Das Filtrat vom Berberinsulfat wird durch NH_3 gefällt und der Niederschlag wiederholt aus Essigäther umkrystallisirt (Wilhelm, *Privatmitth.*; vgl. Freund, Will, *B.* 19, 2798). — Glänzende, trimetrische (Wülfing, *B.* 19, 2798) Prismen. Schmelzp.: 132°. Fast unlöslich in Wasser. Bei 15° löst sich 1 Thl. in 1,75 Thln. $CHCl_3$; 15,7 Thln. Benzol; 83,46 Thln. Aether; 120,27 Thln. Alkohol (Power). Schmeckt bitter. Für die Lösung von 1,2759 g in 50 ccm $CHCl_3$ ist bei 17° $[\alpha]_D = -67,8°$; für die Lösung von 2,025 g in (2 Mol.) 50 ccm wässeriger Salzsäure ist $[\alpha]_D = +127,2°$ (Fr., W.). Bei der Destillation im Wasserstoffstrome bilden sich Trimethylamin und Mekonin (Kerstein, *Privatmitth.*). In einer Lösung von Hydrastinsulfat bewirken 2 Tropfen einer verdünnten Chamäleonlösung eine intensiv blaue Fluorescenz, welche durch mehr $KMnO_4$ verschwindet. Wird von $KMnO_4$ zu Opiansäure oxydirt; mit alkalischer Chamäleonlösung entstehen Hemipinsäure und Nikotinsäure. Beim Erhitzen mit Jod und Alkohol entstehen Opiansäure und Hydrastoninjodid

$C_{11}H_{10}NO_2J$. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entstehen Opiansäure, Hydrastinin und Apophyllensäure (FREUND, WILL, *B.* 20, 94). Beim Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure und Prokatechusäure gebildet. Liefert, mit CH_2J_2, eine Base $C_{22}H_{23}NO_7$ (?) (F. SCHMIDT, *Privatmitth.*). Verbindet sich nicht mit NH_3O. — *Reaktionen des Hydrastins:* HIRSCHHAUSEN, *Fr.* 24, 60; LYONS, *Fr.* 26, 645; VITALI, *Fr.* 31, 594. — $C_{21}H_{21}NO_6.HCl$ (*M.*). — $C_{21}H_{21}NO_6.HCl.SnCl_2$. Große, glänzende Krystalle (WILHELM). — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{21}H_{21}NO_6.2HCl.AuCl_3$. Amorph. Schmelzp.: 76° (WILHELM). $C_{21}H_{21}NO_6.HBr$. Pulver. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (KERSTEIN). — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ$ (K.). — $C_{21}H_{21}NO_6.H_2SO_4$. Amorph. — Pikrat $C_{21}H_{21}NO_6.C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Gelbe Nadeln (WILHELM).

Jodmethylat $C_{21}H_{21}NO_6.CH_3J$. Nadeln. Schmelzp.: 208° (FREUND, WILL, *B.* 19, 2799). Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Methylhydrasteïn; beim Kochen mit NH_3 entsteht aber Methylhydrastimid $C_{22}H_{26}N_2O_6$. Kalilauge erzeugt zunächst Hydrastinmethyloxyhydrat und wenig Methylhydrastin; beim Eindampfen mit überschüssiger Kalilauge resultirt Methylhydrasteïn. — $(C_{21}H_{21}NO_6.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Schmelzpunkt: 204—205° (SCHMIDT). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{21}H_{21}NO_6.CH_3Cl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag; feine, gelbrothe Nadeln (aus verd. HCl). Schmelzp.: 183—184° (SCHM.).

Hydrastinmethyloxyhydrat $C_{22}H_{25}NO_7 + H_2O = C_{21}H_{21}NO_6(CH_3).OH + H_2O$. *B.* Beim Versetzen mit Hydrastinchlormethylat mit Kalilauge (FREUND, ROSENBERG, *B.* 23, 405; F. SCHMIDT). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 242° (FR., R.); 214—215° (SCHM.). Verbindet sich mit HJ wieder zu Hydrastinjodmethylat. Löst man es in überschüssiger Säure und übersättigt dann mit Alkali, so entsteht Methylhydrastin. Wird, auch durch Kochen mit Wasser, in Methylhydrastin umgewandelt.

Hydrastinjodäthylat $C_{21}H_{21}NO_6.C_2H_5J$. Trimetrische (HÖFINGHOFF, *J.* 1889. 1910) Säulen. Schmelzp.: 205—206° (WILHELM, *Privatmitth.*; vgl. POWER, *J.* 1884, 1397). Kalilauge fällt, aus dem Jodäthylat, Aethylhydrastin, während Aethylhydrastinoxydhydrat $C_{21}H_{21}NO_6(C_2H_5).OH + 2^1/_2H_2O$ (bei 225—226° schmelzende Nadeln) gelöst bleibt. — $(C_{21}H_{21}NO_6.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Hellröthlich; amorph. Schmelzp.: 207° (W.). — $C_{21}H_{21}NO_6.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Amorph. Schmelzp.: 110° (W.).

Hydrastinjodallylat $C_{21}H_{21}NO_6.C_3H_5J$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 193° (FREUND, PHILIPS, *B.* 23, 2910).

Jodbenzylat $C_{21}H_{21}NO_6.C_6H_5.CH_2J$. Krystallmasse. Schmelzp.: 177° (FREUND, LUTZE, *B.* 26, 2488). — Die freie Base $C_{21}H_{21}NO_6.(C_7H_7).OH + H_2O$ schmilzt, nach dem Trocknen bei 100°, bei 194°.

Hydrastoninjodid $C_{11}H_{10}NO_2J$. *B.* Entsteht, neben Opiansäure, bei 10stündigem Kochen von 15 g Hydrastin mit 300 g Alkohol und 30 g Jod (KERSTEIN, *Privatmitth.*). Das hierbei ausfallende Perjodid wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und durch H_2S zerlegt. — Nadeln. — $C_{11}H_{10}NO_2Cl + H_2O$. Nadeln, erhalten aus dem Jodid mit AgCl. — $C_{11}H_{10}NO_2Cl.HgCl_2$. — $(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbrothe Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $C_{11}H_{10}NO_2Cl.AuCl$. Feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{11}H_{10}NO_2J_3$. Rothbraune Nadeln.

Methylhydrasteïn, Methylhydrastinhydrat $C_{22}H_{25}NO_7 + 2H_2O =$

$$CH_2\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C_6H_2\begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_2(CO_2H)(O.CH_3)_2\\CH_2.CH_2.N(CH_3)_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

B. Man löst Methylhydrastin in warmer, starker Kalilauge, dampft ein, bis die Masse zähflüssig geworden ist, löst dann in Wasser und neutralisirt mit Essigsäure (FREUND, ROSENBERG, *B.* 23, 408). Entsteht, neben dem Aethylester, beim Erwärmen einer konc. Lösung von Methylhydrastin in Alkohol (F. SCHMIDT, *Privatmitth.*). Beim Erkalten scheidet sich zunächst der Aethylester aus. Beim Kochen von Methylhydrastin oder Hydrastinmethyloxydhydrat mit Wasser (SCHM.). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 151—152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Wird, aus der Lösung in Soda, durch CO_2 gefällt. Beim Abdampfen mit verd. H_2SO_4 entsteht Methylhydrastin. — $C_{22}H_{25}NO_7.HCl$. Kleine Nadeln; Schmelzp.: 182—183° (SCH.). Krystallisirt, mit $2H_2O$, in kugeligen Aggregaten, die bei 290° schmelzen (FR., R.). — $(C_{22}H_{25}NO_7.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Schmelzpunkt: 208° (SCH.).

Aethylester $C_{24}H_{29}NO_7 = C_{22}H_{24}NO_7.C_2H_5$. *B.* Siehe Methylhydrasteïn (SCHMIDT). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. Beim Abdampfen mit HCl entsteht Methylhydrastin. — $(C_{24}H_{29}NO_7.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. Schmelzp.: 163—164°. — $C_{24}H_{29}NO_7.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 145—146°.

Jodmethylat $C_{22}H_{25}NO_7.CH_3J$. Amorph (SCHMIDT). — $(C_{22}H_{25}NO_7.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Flockiger, gelber Niederschlag. Schmelzp.: 166—167°.

Methylhydrastin $C_{22}H_{23}NO_6 = CH_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>$ [Ring: CH, $C_2H_4.N(CH_3)_2$] — [Ring: O—CO, C, OCH_3, OCH_3]. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, wässerigen Lösung von Hydrastinjodmethylat mit Kali, so lange noch eine Fällung entsteht (FREUND, ROSENBERG, *B.* 23, 406). Beim Versetzen einer sauren Lösung von Hydrastinmethyloxydhydrat mit überschüssigem Alkali (FR., R.). Beim Erwärmen von Methylhydrasteïn mit konc. HBr (FR., R.) oder beim Abdampfen mit verd. H_2SO_4 (SCHMIDT). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Lösungen des Methylhydrastins und seiner Salze fluoresciren grün. Nimmt direkt Brom auf. Wird von MnO_2 (+ verd. H_2SO_4) zu Hemipinsäure oxydirt. Liefert mit NH_3 das Imid $C_{22}H_{26}N_2O_6$. Verbindet sich mit Hydroxylamin. — $C_{22}H_{23}NO_6.HCl + H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. Das bei 100° entwässerte Salz schmilzt bei 233—234° (SCHM.), bei 241° (FR., R.), unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $(C_{22}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 199—200° (SCH.). — $C_{22}H_{23}NO_6.HCl.AuCl_3$. Niederschlag; kleine, braunrothe Nadeln (aus säurehaltigem, verd. Alkohol). Schmelzp.: 205—206° (SCHM.). — $C_{22}H_{23}NO_6.HNO_3$. Niederschlag, zersetzt sich bei 250° (FR., R.). Feine, gelbe Nadeln; Schmelzp.: 230—231° (SCHM.). — $(C_{22}H_{23}NO_6)_2.H_2SO_4$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCHM.). — $C_{22}H_{23}NO_6.H_2SO_4$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 250°.

Jodmethylat $C_{22}H_{23}NO_6.CH_3J$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 250° (FR., R.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (SCHM.). Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Trimethylamin und Hydrastonsäure $C_{20}H_{18}O_7$.

Methylhydrastamid $C_{22}H_{26}N_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO.NH_2\\CO.CH_2.C_6H_2(O_2.CH_2).CH_2.CH_2.\end{smallmatrix}$ $N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Hydrastinjodmethylat mit viel überschüssigem, höchst konc. NH_3 (FREUND, HEIM, *B.* 23, 2897). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Sehr schwer löslich in Aether, CS_2 und Benzol, leichter in $CHCl_3$. Löst sich in verd. Mineralsäuren, dabei in Methylhydrastimid übergehend. Dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen mit Kalilauge. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entstehen Nitromethylhydrastimid, Dioxymethylhydrastimid und Hemipinsäureimid $C_{10}H_9NO_4$. Beim Kochen mit CH_3J entsteht Methylhydrastimidjodmethylat. — $C_{22}H_{26}N_2O_6.HCl + 2H_2O$. Wird durch Kochen von Methylhydrastimid mit NH_4Cl erhalten. — Nadeln. Schmelzp.: 116 bis 118°. — Pikrat $C_{22}H_{26}N_2O_6.C_6H_3N_3O_7$. Gelber Niederschlag; mikroskopische Nadeln (aus Alkohol).

Methylhydrastimid $C_{22}H_{24}N_2O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO.NH\\C:CH.C_6H_2(O_2.CH_2).CH_2CH_2.N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Auflösen von Methylhydrastimid in verd. Mineralsäuren (FREUND, HEIM, *B.* 23, 2899). Man zerlegt die gebildeten Salze durch Alkali. Das Hydrojodid entsteht bei 1—2stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 1 Thl. Hydrastinjodmethylat mit 10 Thln. alkoholischem NH_3 (von 10%) (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $C_{22}H_{24}N_2O_5$. HCl. Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 227°. — $(C_{22}H_{24}N_2O_5.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag; braune Rhomboëder (aus heifser Salzsäure). Schmilzt bei 205° unter Zersetzung. — $C_{22}H_{24}N_2O_5.HJ$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 233°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. — $C_{22}H_{24}N_2O_5.HNO_3 + H_2O$. Hellgelbe, feine Nadeln. Zersetzt sich gegen 230°. — $C_{22}H_{24}N_2O_5.H_2SO_4$. Schmelzp.: 218°.

Jodmethylat $C_{22}H_{24}N_2O_5.CH_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Methylhydrastimid oder (leichter aus) Methylhydrastimid und CH_3J (FREUND, HEIM). Flache Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 240—245°. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in HJ, $N(CH_3)_3$ und Hydrastphtalimidin $C_{20}H_{17}NO_5$.

Nitromethylhydrastimid $C_{22}H_{23}N_3O_7$. *B.* Man löst 2 g Methylhydrastamid, mit sehr wenig Wasser angerieben, in 2 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,153), fügt 16 ccm der-

selben Säure hinzu und erwärmt bis die Lösung roth geworden ist und kühlt dann rasch ab (Freund, *A.* 271, 400). Man saugt nach $^1/_2$ Stunde ab, zerlegt den mit HCl-haltigem Wasser gewaschenen Niederschlag durch Soda und filtrirt. Der Filterrückstand giebt an verd. Essigsäure das Nitromethylhydrastimid ab und hinterlässt Hemipinsäureimid. Die essigsaure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann durch Soda gefällt. — Amorph. Unlöslich in Wasser. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $C_2H_5.OH$, in grofsen, hellrothen Krystallen, die gegen 95°, unter Zersetzung, schmelzen. Leicht löslich in Alkalien. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Hemipinsäureimid. — Die Salze lösen sich ziemlich in reinem Wasser, aber fast gar nicht in säurehaltigem. — $C_{22}H_{23}N_3O_7.HCl$. Gelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 202—203°. — $C_{22}H_{23}N_3O_7.HNO_3$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 212°. — $C_{22}H_{23}N_3O_7.H_2SO_4$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 250°. — $(C_{22}H_{23}N_3O_7)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 195—196°.

Jodmethylat $C_{22}H_{23}N_3O_7.CH_3J$. Orangerothe Tafeln (aus Alkohol). Verkohlt, ohne zu schmelzen, gegen 250° (Fr., *A.* 271, 404).

Dioxymethylhydrastimid $C_{22}H_{24}N_2O_7$. *B.* Man erwärmt je 2 g Methylhydrastamid mit 36 ccm Wasser und 12 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,153) bis die Lösung roth wird, kühlt dann rasch ab und saugt, nach 10—15 Minuten, ab. Das Filtrat scheidet, nach 10stündigem Stehen, einen Niederschlag ab, den man absaugt und durch Soda zerlegt. Man behandelt ihn dann mit verd. Essigsäure, filtrirt, fällt das Filtrat durch Soda und krystallisirt das Gefällte wiederholt aus Alkohol um (Freund, *A.* 271, 406). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Hemipinsäureimid. — $(C_{22}H_{24}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Niederschlag; Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 203—205°.

Jodmethylat $C_{22}H_{24}N_2O_7.CH_3J$ (bei 120°). Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 190° (Fr.).

Oxim $C_{22}H_{24}N_2O_6$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von 6 g Methylhydrasteïn mit einer mäfsig konc. Lösung von $NH_3O.HCl$ (Freund, *A.* 271, 391; Schmidt, *Privatmitth.*). Man verdunstet zur Trockne und zerlegt den Rückstand durch Soda. — Krystallisirt, aus absol. Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O in silberglänzenden Blättern. Schmelzp.: 158°. — $C_{22}H_{24}N_2O_6.HCl + 3H_2O$. Tafeln. Schmelzp: 221°. — $C_{22}H_{24}N_2O_6.HNO_3 + xH_2O$. Tafeln. Krystallisirt, aus absol. Alkohol, in wasserfreien Prismen. — $C_{22}H_{24}N_2O_6.H_2SO_4 + C_2H_5.OH$. Silberglänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 90°.

Jodmethylat $C_{22}H_{24}N_2O_6.CH_3J$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 155—156° (Fr., *A.* 271, 394). Kaum löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in HJ, $N(CH_3)_3$ und einen bei 184—185° schmelzenden Körper $C_{20}H_{17}NO_6$.

Oximhydrat $C_{22}H_{26}N_2O_7$. *B.* Scheidet sich aus, wenn die heifse Lösung des salzsauren Oxims $C_{22}H_{24}N_2O_6.HCl$ mit Soda stark übersättigt wird, und die filtrirte Lösung längere Zeit stehen bleibt (Schmidt). — Kleine Prismen. Schmilzt bei 202—203°, unter Aufschäumen. Unlöslich in Wasser und in siedendem absol. Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalien. Löst sich in HCl, dabei in das Oxim $C_{22}H_{24}N_2O_6$ übergehend.

Methylhydrastmethylamid $C_{23}H_{28}N_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.NH.CH_3\\CO.CH_2.C_6H_2(O_2CH_2).\end{matrix}\right.$ $CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrastinmethyljodid und Methylamin bei 100° (Freund, Heim, *B.* 23, 2904). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Hemipinmethylimid $C_{11}H_{11}NO_4$. — $C_{23}H_{28}N_2O_6.HCl$ (bei 100°). Nadeln. Schmelzp.: 193°.

Methylhydrastäthylamid $C_{24}H_{30}N_2O_6$. *B.* Aus Hydrastinjodmethylat und Aethylamin (Freund, Heim, *B.* 23, 2906). — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Hemipinäthylimid.

Methylhydrastisoamylamid $C_{27}H_{36}N_2O_6$. *B.* Aus Hydrastinjodmethylat und Isoamylamin (Freund, Heim, *B.* 23, 2906). — Feine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. — Liefert, beim Kochen mit verd. Salzsäure, **Methylhydrastisoamylimid**, dessen Platinsalz $(C_{27}H_{34}N_2O_5HCl)_2.PtCl_4$ ein gelber, krystallinischer Niederschlag ist.

Methylhydrastallylamid $C_{25}H_{30}N_2O_6$. *B.* Aus Hydrastinjodmethylat und Allylamin (Freund, Heim. *B.* 23, 2907). — Schmelzp.: 158°. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht **Methylhydrastallylimid** $C_{25}H_{28}N_2O_5$; — $(C_{25}H_{28}N_2O_5.HCl)_2$. Krystallinisch.

Aethylhydrasteïn $C_{23}H_{27}NO_7 + 2H_2O = CH_2.O_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2.N(CH_3).C_2H_5\\CH_2.CO.C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H\end{matrix}\right.$ $+ 2H_2O$. *B.* Beim Eindampfen einer gesättigten Lösung von Aethylhydrastin in verd. Alkohol (Schmidt, *Privatmitth.*) oder mit konc. Kalilauge (Freund, Rosenberg, *B.* 23, 412). — Nadeln. Schmilzt bei 130°; wird bei höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann bei 206—207°. Geht, beim Abdampfen mit verd. HCl, in Aethylhydrastin über. — $(C_{23}H_{27}NO_7.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 137—138°.

Aethylhydrastin $C_{23}H_{25}NO_6$. *B.* Entsteht, neben Hydrastinäthylhydroxyd, beim Behandeln von Hydrastinjodäthylat mit Kalilauge (FREUND, ROSENBERG, *B.* 23, 411). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 126—127° (FR., R.; vgl. EYKMAN, *R.* 5, 299). Leicht löslich in Wasser (KERSTEIN, *Privatmitth.*). — $C_{23}H_{25}NO_6.HCl$. — $(C_{23}H_{25}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. — $C_{23}H_{25}NO_6.HCl.AuCl_3$. Orangerothes, amorphes Pulver (K.). — $C_{23}H_{25}NO_6.HNO_3$.

Jodäthylat $C_{23}H_{25}NO_6.C_2H_5J$. Krystalle. Zersetzt sich bei 241° (FR., R.).

Aethylhydrastamid $C_{23}H_{28}N_2O_6$. *B.* Aus Hydrastinjodäthylat und überschüssigem, konc., wässerigem NH_3 (FREUND, HEIM, *B.* 23, 2902). — Blättchen. Schmelzp. 140°.

Aethylhydrastimid $C_{23}H_{26}N_2O_5$. *B.* Beim Auflösen von Aethylhydrastamid in verd. Mineralsäuren (FREUND, HEIM). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°.

Allylhydrasteïn $C_{24}H_{27}NO_7 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Allylhydrastin mit starker Kalilauge (FREUND, PHILIPS). — Schmelzp.: 136°.

Allylhydrastin $C_{24}H_{25}NO_6$. *B.* Analog dem Aethylhydrastin (FREUND, PHILIPS, *B.* 23, 2910). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°.

Jodallylat $C_{24}H_{25}NO_6.C_3H_5J$. Schmelzp.: 180° (FREUND, *A.* 271, 351).

Allylhydrastamid $C_{24}H_{28}N_2O_6$. *B.* Beim Kochen von Hydrastinjodallylat mit NH_3 (FREUND, PHILIPS, *B.* 23, 2912). — Schmelzp.: 156°.

Allylhydrastisoamylamid $C_{29}H_{38}N_2O_6$. Schmelzp.: 123—124° (FREUND, *A.* 271, 361).

Allylhydrastimid $C_{24}H_{26}N_2O_5$. *B.* Beim Kochen von Allylhydrastamid mit Kalilauge (FREUND, PHILIPS). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. — $C_{24}H_{26}N_2O_5.HCl$. Schmelzp.: 211°. — $C_{24}H_{26}N_2O_5.H_2SO_4$. Höchst feine, intensiv gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 235°.

Jodallylat $C_{24}H_{26}N_2O_5.C_3H_5J$. Schmelzp.: 207° (FREUND, PHILIPS). Zerfällt, beim beim Kochen mit Kalilauge, in Methyldiallylamin und Hydrastphtalimidin $C_{20}H_{17}NO_5$.

Benzylhydrasteïn $C_{28}H_{29}NO_7 + xH_2O$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Benzylhydrastin mit starker Kalilauge (FREUND, LUTZE, *B.* 26, 2489). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, nach dem Trocknen im Vakuum, bei 159°.

Benzylhydrasteïnoximanhydrid $C_{28}H_{28}N_2O_6$. *B.* Beim Kochen von Benzylhydrasteïn mit einer wässerigen Lösung von $NH_3O.HCl$ (FREUND, LUTZE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°.

Benzylhydrastin $C_{28}H_{27}NO_6 = C_{21}H_{20}(CH_2.C_6H_5)NO_6$. *B.* Bei mäſsigem Erhitzen einer wässerigen Lösung von Hydrastinjodbenzylat mit überschüssiger Kalilauge (FREUND, LUTZE, *B.* 26, 2489). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Beim Kochen mit konc. Kalilauge entsteht Kaliumbenzylhydrasteïn. — $C_{28}H_{27}NO_6.HCl$. Schmelzp.: 224°. — $C_{28}H_{27}NO_6.HBr$. Schmelzp.: 228°. — $C_{28}H_{27}NO_6.HNO_3$. Schmelzp.: 177°.

Jodmethylat $C_{28}H_{27}NO_6.CH_3J$. Schmelzp.: 240° (FREUND, *A.* 271, 351).

Benzylhydrastamid $C_{28}H_{30}N_2O_6$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Hydrastinjodbenzylat mit höchst konc. NH_3 (FREUND, LUTZE, *B.* 26, 2490). — Schmelzpunkt: 116°. Beim Erwärmen mit HCl oder starker Kalilauge entsteht Benzylhydrastimid.

Benzylhydrastimid $C_{28}H_{28}N_2O_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylhydrastamid mit HCl oder starker Kalilauge (FREUND, LUTZE, *B.* 26, 2490). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. — $C_{28}H_{28}N_2O_5.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 126°.

Das Jodmethylat schmilzt bei 230°, das Jodäthylat bei 232° (F., L.).

Hydrastphtalimidin $C_{20}H_{17}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CO.NH}_{C:CH.C_6H_2(C_2H_3)(O_2.CH_2)}$. *B.* Beim Kochen von Methylhydrastimidjodmethylat oder von Allylhydrastimidjodallylat mit Kalilauge (FREUND, PHILIPS, *B.* 23, 2914). — Intensiv gelbe Krystalle. Schmelzp.: 226°.

Bromid $C_{20}H_{17}Br_2NO_5$. *B.* Aus Hydrastphtalimid, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (FREUND, PHILIPS, *B.* 23, 2915). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 158°.

2. ***Evernsäure*** s. S. 1766.

5. β-Usninsäure (Cladoninsäure) $C_{18}H_{18}O_7$. *V.* In der Cladonia rangiferina (HESSE, *A.* 117, 346). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 175°. Verhält sich im allgemeinen wie α-Usninsäure. Giebt bei der trocknen Destillation β-Orcin $C_8H_{10}O_2$ (STENHOUSE, *A.* 155, 58).

6. Barbatinsäure $C_{19}H_{20}O_7$. *V.* Findet sich, neben viel Usninsäure, in der Flechte Usnea barbata (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 302). — *D.* Die von beigemengter Evernia

u. s. w. möglichst gereinigte Flechte (1 Thl.) wird viermal mit je 20 Thln. Wasser und $^1/_{10}$ Thl. CaO (vorher gelöscht) ausgezogen, die Lösungen sofort mit HCl gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und mit säurehaltigem Wasser stehen gelassen. Er wird dann abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit 40 Thln. Benzol ausgekocht. Die Benzollösung destillirt man auf $^1/_6$ des Volumens ab und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt mit kleinen Mengen Aether. Hierbei bleibt die in kaltem Aether wenig lösliche Usninsäure zurück. Die in Lösung gegangene Barbatinsäure krystallisirt man aus Benzol um, oder man löst sie in sehr verdünnter Kalilauge und fällt, durch Einleiten von CO_2, saures barbatinsaures Kalium. — Nadeln oder längliche Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 186°. Zerfällt, bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit Kalkmilch, in CO_2 und β-Orcin $C_8H_{10}O_2$.

7. Säure $C_{22}H_{26}O_7$. **Anhydrid, Campherfluoresceïn** $C_{22}H_{22}O_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 180° von 10 g Camphersäureanhydrid mit 12 g Resorcin und 10 g $ZnCl_2$ (Collie, *Soc.* 63, 963). — Braunes Pulver.

G. Säuren $C_nH_{2n-20}O_7$.

1. Säuren $C_{15}H_{10}O_7$.

1. *Quercetinsäure* $C_{15}H_{10}O_7 + 3H_2O$. *B.* Entsteht, neben Querciglucin, wenn 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. KOH nur solange erhitzt wird, bis eine in Wasser gelöste Probe an den Rändern eine purpurrothe Färbung annimmt (Hlasiwetz, *J.* 1859, 525; Hlasiwetz, Pfaundler, *J.* 1864, 560). — Feine, seideglänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauschwarze Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, nur Protokatechusäure $C_7H_6O_4$. Verbindet sich mit Harnstoff.

Diacetylquercetinsäure $C_{19}H_{14}O_9 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_7$. *B.* Aus Quercetinsäure und Acetylchlorid (Pfaundler, *A.* 119, 213). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Reducirt Silber- und Kupfersalze. Färbt sich kaum mit Eisenchlorid.

2. *Säure* $CO_2H.C_6H_3(OH).CO.C_6H_3(OH).CO_2H$. **4,5-Xanthondicarbonsäure** $C_{15}H_8O_6$ $= CO_2H.C_6H_3\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4,5-Dimethylxanthon mit $KMnO_4$ (Schöpff, *B.* 25, 3647). — Nädelchen (aus Aether). Schmilzt nicht bei 285°.

2. Benzhydroltricarbonsäure $C_{16}H_{12}O_7 = (CO_2H.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$.

B. Bei 2—3 Minuten langem Erhitzen auf 110—115° von 12 g Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ mit 100 g Natronlauge (von 40%) Graebe, Juillard, *A.* 242, 232). — Die freie Säure existirt nicht, fällt man die Lösung des Natriumsalzes mit HCl, so scheidet sich sofort das Anhydrid aus.

Anhydrid $C_{16}H_{10}O_6 = CO_2H.C_6H_4.\overline{C(CO_2H).C_6H_4.CO}$ (Brücke O zwischen C und CO). Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser und $CHCl_3$, reichlich in Aether, sehr leicht in starkem Alkohol. Schmilzt, bei sehr raschem Erhitzen, bei 170° unter Zersetzung, zerfällt aber, schon bei längerem Erhitzen auf 140—150° in CO_2 und das Anhydrid der Benzhydroldicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$. Wird von HJ (und Phosphor) bei 170° zu Diphenylmethantricarbonsäure $C_{16}H_{12}O_6$ reducirt. — Zweibasische Säure.

Dimethylester $C_{18}H_{14}O_6 = C_{16}H_8O_6(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und HCl (Graebe, Juillard). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in heifsem Holzgeist.

Diäthylester $C_{20}H_{18}O_6 = C_{16}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Säulen. Schmelzp.: 108° (Gr., J.). Reichlich löslich in Alkohol.

3. Säuren $C_{17}H_{14}O_7$.

1. *Säure* $(OH)_2.C_6H_2.C_4H_5O.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$.

Hydrastonsäure $C_{20}H_{18}O_7 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\{{}^{CH_2.CO-C_6H(CO_2H)(OCH_3)_2}_{CH:CH_2}$. *B.* Entsteht, neben Trimethylamin, beim Erwärmen von Hydrastinjodmethylat mit koncentrirtem Kali

(E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Tafeln (aus absol. Alkohol). Krystallisirt, aus Weingeist, mit $1 H_2O$. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Benzol, leicht löslich in absol. Alkohol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Hydrastonlakton $C_{10}H_8O_5$, Hydrastsäure $C_9H_6O_6$ und Hemipinsäure.

Oxim $C_{20}H_{19}NO_7$. — $Na.C_{20}H_{18}NO_7$. Krystalle (E. SCHMIDT).

2. ***Diphenyläthanol(1)-Trimethylsäure(1,1², 2²), α-Oxydibenzyl-o-o₁-α-Tricarbonsäure*** $C_{17}H_{14}O_7 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.C(OH,CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt.

Anhydrid $C_{17}H_{12}O_6 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.\underline{C(CO_2H).C_6H_4.CO.O}$. *B.* Beim Kochen des Laktons der α-Oxydibenzyl-o-o₁-α-Tricarbonamidsäure (s. u.) mit Kalilauge (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2502). Man fällt durch HCl. — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 204—207°. Zerfällt, beim Erhitzen auf 220°, in CO_2 und Hydrodiphtallaktonsäure $C_{16}H_{12}O_4$. — $Ba.C_{17}H_{10}O_6 + H_2O$. Blätter. — $Ag_2.C_{17}H_{10}O_6$. Flockiger Niederschlag.

Lakton der α-Oxydibenzyl-o-o₁-α-Tricarbonamidsäure $C_{17}H_{13}NO_5 + H_2O = C_6H_4\langle{CO.O \atop CH_2.C}\rangle \langle{CO.NH_2 \atop C_6H_4.CO_2H}$. Das Ammoniumsalz entsteht beim Stehen an der Luft von Dibenzyltricarbonsäureimid $C_{17}H_{13}NO_4$, gelöst in Ammoniak (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2500). — Krystallpulver. Schmilzt bei 128—130° unter Aufschäumen. Geht bei 160° in das Imid $C_{17}H_{11}NO_4$ über. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Ammoniak und α-Oxydibenzyltricarbonsäure. — $C_{17}H_{12}NO_5.NH_4$. Kreideähnliche Krystalle. Schmelzp.: 197—198°.

Imid $C_{17}H_{11}NO_4 = C_6H_4\langle{CO.OCO.NH \atop CH_2.C.C_6H_4.CO}$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen des Laktons der α-Oxydibenzyl-o-o₁-α-Tricarbonamidsäure auf 155° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2501). — Sechsseitige Täfelchen. Schmelzp.. 239—241°.

4. Säuren $C_{18}H_{16}O_7$.

1. ***α-Usninsäure.*** *V.* In Flechtenarten: Usneaarten (KNOP, *A.* 49, 104), Ramalina calicaris (var. fraxinea und chnaumatica) (STENHOUSE, *A.* 68, 98; HESSE, *A.* 117, 344), Cladonia rangiferina *Ach.* (ROCHLEDER. HELDT, *A.* 48, 8). In Usnea barbata var. ceratina (HESSE, *A.* 284, 158). In Parmelia perlata (HESSE, *A.* 284, 173). — *D.* Man macerirt die Flechten (Usnea florida, Cladonia, STENHOUSE; — Ramalina cal., HESSE) 20 Minuten lang mit verd. Sodalösung, fällt die Lösung mit HCl, digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und Wasser bei 40° und fällt das Filtrat mit HCl (STENHOUSE, *A.* 155, 51). Die freie Säure wird mit (10 Thln.) Wasser und überschüssigem Natron versetzt, die filtrirte Lösung durch Eintragen von festem Natriumdicarbonat gefällt und der Niederschlag mit Sodalösung (spec. Gew. = 1,14) gewaschen. Man löst ihn wieder in Natronlauge, fällt mit $NaHCO_3$, löst den Niederschlag in Alkohol und Natronlauge, fällt die Lösung mit Essigsäure oder HCl und krystallisirt die Säure aus Benzol um (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* 39, 234). Zur Reinigung wird das Kalisalz dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Schwefelgelbe Prismen. Schmelzp.: 195—196°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Aether, ziemlich löslich in siedendem Aether. Sehr schwache Säure: wird aus dem Natrium- und Calciumsalz durch CO_2 ausgetrieben. Giebt bei der trocknen Destillation kein β-Orcin (ST.). Wird, in alkoholischer Lösung, durch $FeCl_3$ dunkelbraunroth gefärbt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht α-Usninsäureanhydrid. Zerfällt, beim Erhitzen auf 150° mit Alkohol, in Decarbusneïn $C_{17}H_{18}O_6$ und CO_2. Beim Erhitzen mit Kalilauge (von 50%) entstehen CO_2, Aceton u. s. w. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Usnolsäure um. — $Na.C_{18}H_{15}O_7 + 2H_2O$. *D.* Man übergiefst 1 Thl. Säure mit 20 Thln. siedenden Wassers und so viel Natron, dass fast alle Säure sich löst. — Blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol (STENHOUSE, *A.* 155, 54). — $K.\bar{A} + 3H_2O$. *D.* Durch Kochen der Säure mit K_2CO_3. Blätter (aus Wasser), krystallisirt, aus Alkohol, mit $1 H_2O$. Schwer löslich in Wasser (HESSE). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich, mit gelber Farbe, in Kalkwasser; beim Kochen dieser Lösung scheidet sich ein gelbliches Salz aus. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzender Niederschlag (erhalten aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$), leicht löslich in starkem Alkohol. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz ist wasserfrei und löst sich, nur nach vorherigem Behandeln mit heifsem Wasser, wieder in Alkohol (KNOP). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Apfelgrüner, amorpher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in reinem Wasser und Alkohol.

Anhydrid $C_{36}H_{30}O_{13}$. *B.* Beim Erwärmen auf 85° von α-Usninsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (HESSE, *A.* 284, 160). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 189°.

Decarbusneïn $C_{17}H_{18}O_6$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen von α-Usninsäure mit Alkohol auf 150° (HESSE, *A.* 284, 165). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraunroth gefärbt. Liefert ein Acetylderivat.

Acetylderivat $C_{19}H_{20}O_7 = C_{17}H_{17}O_6.C_2H_3O$. Bei 10stündigem Erwärmen auf 85° von Decarbusneïn mit Essigsäureanhydrid (HESSE). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 112°. Wenig löslich in kaltem Aether. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ blauviolett gefärbt.

Usnolsäure $C_{18}H_{16}O_7$. *D.* Die Lösung von 1 Thl. Usninsäure in 3 Thln. kaltem Vitriolöl wird 3 Stunden lang auf 60° erwärmt, dann, nach dem Erkalten, in 15 Thle. Wasser gegossen und der abfiltrirte Niederschlag mit 30 Thln. Wasser übergossen, wieder filtrirt und mit 10 Thln. Alkohol gekocht. Man lässt nun 1 Tag lang stehen, filtrirt und löst den Niederschlag in 40 Thln. kochenden Alkohols (STENHOUSE, GROVES; HESSE, *A.* 284, 168). — Kleine, gelbliche Prismen. Schmelzp.: 213,5° (ST., GR.); 206—208° (HESSE, *A.* 284, 168). Fast unlöslich in Aether, CS_2, C_6H_6, leicht löslich in heifsem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraunroth gefärbt.

Ist nach PATERNÒ (*G.* 12, 247) nach der Formel $C_{26}H_{24}O_{10}$ zusammengesetzt.

2. ***Carbousninsäure, Usninsäure.*** *V.* In der (zuweilen auf Chinarinden vorkommenden) Flechte Usnea barbata *Hoffm.* (HESSE, *A.* 137, 241; SALKOWSKI, *B.* 8, 1459) und in Zeora sordida (PATERNÒ, *J.* 1875, 612; 1878, 830). In Usnea barbata var. florida und hirta (Südamerika) (HESSE, *A.* 284, 171). In Haematomma coccineum *Dickson*, neben Atranorsäure, Hämatommsäure und Zeorin (ZOPF, *A.* 288, 39). In Haematomma ventosum *L.* (ZOPF). — *D.* Man zieht die Flechte Zeora sordida mit Aether aus (P.). — Schwefelgelbe, monokline Prismen (STRÜVER, *J.* 1878, 831). Schmelzp.: 199—201°. Löslich in 334 Thln. Aether bei 20°; schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in CO_2 und Decarbousnin und beim Erhitzen mit Kali in CO_2, Pyrousnetinsäure und Pyrousninsäure.

In der Usnea barbata kommen abwechselnd Usninsäure und Carbousninsäure vor.

$Na.C_{18}H_{17}O_8 + 2H_2O$. Nadeln (SPICA, *G.* 12, 432). — $K.C_{18}H_{15}O_7$. Krystallisirt, aus Alkohol (von 93%); mit $1H_2O$ in gelben, platten Prismen und aus wässerigem Alkohol mit $3H_2O$ in blassgelben Blättern (HESSE, *B.* 10, 1325). Mit den Erden bildet Carbousninsäure farblose, neutrale Salze und gelbe, basische Salze. Letztere werden erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkwasser (u. s. w.) (SALKOWSKI). — $Cu(C_{18}H_{15}O_7)_2$. Apfelgrüner, flockiger Niederschlag (HESSE).

Anilid $C_{24}H_{21}NO_6 = C_{18}H_{15}O_6.NH.C_6H_5$. *D.* Man erwärmt Carbousninsäure mit Alkohol und Anilin (PATERNÒ, *G.* 12, 247). — Blasscitronengelbe, glasglänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder mit Acetylchlorid. Löst sich leicht in wässeriger Kalilauge; Säuren fällen aus dieser Lösung einen bei 169—171° schmelzenden Körper $C_{23}H_{23}NO_5$ (Decarbousninanilid?).

Decarbousnin $C_{17}H_{18}O_6$. *B.* Man erhitzt Carbousninsäure 3—4 Stunden lang mit 3—4 Thln. Alkohol auf 150° (PATERNÒ, *J.* 1875, 613; *G.* 12, 234). $C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{17}H_{18}O_6 + CO_2$. Man giefst den Röhreninhalt in Schalen, fügt nach 24 Stunden Aether hinzu, filtrirt den krystallinischen Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Aether, lässt ihn an der Luft trocknen und krystallisirt ihn aus kochendem Alkohol um. Entsteht auch beim Erhitzen von Carbousninsäure mit Wasser auf 150°, aber nicht mit Xylol. — Lange, dünne, hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung. Absorbirt, in Gegenwart von Alkali, lebhaft Sauerstoff. Liefert beim Erhitzen mit Kali Decarbousninsäure $C_{15}H_{16}O_5$.

Vielleicht identisch mit Usnetinsäure $C_9H_{10}O_3$ (S. 1581).

Decarbousninsäure $C_{15}H_{16}O_5$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 30 g Decarbousnin mit 30 g KHO und 75 g H_2O in, mit Wasserstoff gefüllten, Gefäfsen (PATERNÒ, *G.* 12, 236). $C_{17}H_{18}O_6 + H_2O = C_{15}H_{16}O_5 + C_2H_4O_2$ (Essigsäure). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt mit HCl, krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um und wäscht ihn mit Aether. — Kurze, citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198 bis 199°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, unlöslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{17}H_{18}O_6 = C_{15}H_{15}O_5(C_2H_3O.)$. *B.* Entsteht, neben dem Diacetylderivat, bei 4stündigem Kochen von Decarbousninsäure mit Essigsäureanhydrid. Man trennt beide Verbindungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei zunächst die Monoacetylverbindung auskrystallisirt (PATERNÒ). — Gelbe, grünschimmernde Krystalle. Schmelzpunkt: 147—148°.

Diacetylderivat $C_{19}H_{20}O_7 = C_{15}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$. *D.* Siehe das Monoacetylderivat (P.). — Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 130—131°. Löslich in Kalilauge.

Pyrousnetinsäure $C_{14}H_{14}O_6$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen von 10 g Carbousninsäure mit 25 g H_2O und 25 g KHO auf dem Wasserbade (PATERNÒ, *G.* 12, 238). Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. $C_{18}H_{16}O_7 + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_6 + C_3H_6O$ (Aceton) $+ CO_2$ oder $C_{18}H_{16}O_7 + 3H_2O = C_{14}H_{14}O_6 + 2C_2H_4O_2$. — Perlgraue Blättchen oder flache Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 183 bis 186°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in kochendem Alkohol, mäfsig in Aether und Benzol. Bleibt, beim Erhitzen mit Wasser auf 140°, unverändert. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Usnetol. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat, das in kleinen Nadeln krystallisirt, bei 168° schmilzt, sich sehr leicht in Alkohol und Benzol, aber nur wenig in Aether löst.

Usnetol $C_{13}H_{14}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrousnetinsäure in einem Strome von Wasserstoff (PATERNÒ). $C_{14}H_{14}O_6 = C_{13}H_{14}O_4 + CO_2$. — Lange, glänzende, gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 179°.

Pyrousninsäure $C_{12}H_{12}O_5$ (PATERNÒ), $C_9H_8O_4$ (SALKOWSKI) oder $C_{18}H_{18}O_8$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Carbousninsäure mit Kali (S., *B.* 8, 1461; P., *J.* 1875, 614). $C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{18}H_{18}O_8$. — *D.* Man kocht 1 Stunde lang 1 Thl. Carbousninsäure mit 2½ Thln. Wasser und 2½ Thln. KOH unter fortwährendem Durchleiten von Sauerstoff. Dann wird mit HCl übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt (P.). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 195—197°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlölich in Aether und Benzol, schwer löslich in $CHCl_3$. Die Lösung in Kali färbt sich, an der Luft, rasch grün und dann dunkel. Reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Usneol. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 205° schmelzendes Acetylderivat (PATERNÒ, *G.* 12, 242).

Aethylester. *D.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (SALKOWSKI). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 147°. Löst sich in Soda, wird aber aus dieser Lösung durch Aether ausgezogen.

Usneol $C_{11}H_{12}O_3$ oder $C_{16}H_{18}O_4$ (?). *B.* Bei der Sublimation von Pyrousninsäure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome (SALKOWSKI; PATERNÒ, *G.* 12, 243). $C_{12}H_{12}O_5 = C_{11}H_{12}O_3 + CO_2$. — Glänzende, gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$ und Benzol. Wird aus der alkalischen Lösung durch anhaltendes Durchleiten von CO_2 gefällt. Die wässerige Lösung reducirt Silbernitrat und giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig weifsen Niederschlag. Liefert, mit Acetylchlorid, ein in Nadeln krystallisirendes und bei 141—142° schmelzendes **Acetylderivat**. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 130° werden schwarze, unschmelzbare und unlösliche Nadeln $C_8H_8O_3$ (?) erhalten.

Zeorin und Sordidin. *V.* In geringer Menge in der Flechte Zeora sordida Z. sulphurea. Bleiben bei der Darstellung von Carbousninsäure, aus dieser Flechte, in der ätherischen Mutterlauge gelöst (PATERNÒ, *J.* 1875, 863; *G.* 7, 281; 24 [2] 325). — *D.* Die ätherische Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei Carbousninsäure zurückbleibt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt zunächst Zeorin, welches man, durch Waschen mit Chloroform, von beigemengter Carbousninsäure befreit.

Zeorin $C_{13}H_{22}O$. *V.* In der Flechte Physcia caesia *Hoffmann* und in Physcia endococcina (ZOPF, *A.* 284, 130). In Haematomma coccineum *Dickens*, Placodium saxicolum *Poll.* (ZOPF, *A.* 288, 39). — Hexagonale Pyramiden (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 249—251°. Unzersetzt flüchtig. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Indifferent; unlöslich in Alkalien. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol entsteht Zeorinin.

Zeorinin. *B.* Beim Kochen von Zeorin mit absol. Alkohol und wenig HCl (ZOPF, *A.* 288, 50). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—184°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Sordidin $C_{13}H_{10}O_8 = CH_3O.C_{12}H_7O_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether. 100 Thle. Alkohol lösen bei 22° 0,46 Thle.; 100 Thle. Aceton lösen bei 22° 4,34 Thle. Beim Kochen

mit Natriumäthylat entsteht eine Säure $C_{26}H_{28}O_{16}$. Mit Natriumamalgam (und Eisessig) entsteht die Verbindung $C_{15}H_{12}O_9$. Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat in eine polymere Modifikation übergeführt, während mit Benzoylchlorid, aufser Polysordidin, auch ein Benzoylderivat gebildet wird.

Polysordidin $(C_{13}H_{10}O_8)_3$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von Sordidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PATERNÒ, CROSA, *G.* 24 [2] 328). — Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 236—237°. Unlöslich in kaltem Alkohol. 100 Thle. Aceton lösen bei 22° 0,06 Thle.

Benzoylderivat $C_{20}H_{14}O_9 = C_{13}H_9O_8.C_7H_5O$. *B.* Entsteht, neben Polysordidin, beim Kochen von 1 Thl. Sordidin mit 5 Thln. Benzoylchlorid (PATERNÒ, CROSA, *G.* 24 [2] 330). — Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 222—223°.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_9$. *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Sordidin mit Natriumamalgam (PATERNÒ, CROSA, *G.* 24 [2] 332). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 180—181°. Liefert, mit Acetylchlorid, ein bei 149—150° schmelzendes Acetylderivat $C_{15}H_{11}O_9.C_2H_3O$.

Säure $C_{26}H_{28}O_{16}$. *B.* Beim Kochen von Sordidin mit Natriumäthylatlösung (PATERNÒ, CROSA, *G.* 24 [2] 334). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

5. Coccelsäure $C_{20}H_{20}O_7$. *V.* In Cladonia coccifera (HESSE, *A.* 284, 175). Man extrahirt mit Aether, verdampft den Auszug und wäscht den Rückstand mit schwachem Alkohol und dann mit $KHCO_3$. — Prismen und Säulen (aus Eisessig). Schmilzt bei 178° unter Schäumen. Leicht löslich in Aether, wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit $Sr(OH)_2$, in CO_2 und Mesorcin (?).

H. Säuren $C_nH_{2n-22}O_7$.

Säuren $C_{15}H_8O_7$.

1. ***Purpurin-1-Carbonsäure, Pseudopurpurin*** $C_{14}H_4(OH)_3O_2.CO_2H$. *V.* Im Krapp; bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Purpurins (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* 4, 13). — *D.* Rohes Purpurin (nach KOPP's Verfahren aus Krapp bereitet) wird mit kalter Sodalösung behandelt, die Lösung durch eine Säure gefällt und der Niederschlag wiederholt mit kaltem Alkohol behandelt, wobei zunächst Purpurin in Lösung geht (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 13, 256). — Oder: man zieht das rohe Pseudopurpurin zunächst wiederholt mit Chloroform aus und krystallisirt es dann daraus um (LIEBERMANN, PLATH, *B.* 10, 1618). — Kleine, rothe Blättchen. Schmelzp.: 218—220° (L., P.). Löst sich schwer, aber unzersetzt in kochendem Benzol oder Chloroform. Fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol; zerfällt, beim Kochen mit Wasser und rascher beim Kochen mit Alkohol, in CO_2 und Purpurin. Löst sich zum Theil in Alaunlösung, indem gleichzeitig ein unlösliches Thonerdesalz entsteht. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, rasch in CO_2 und Purpurin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhält man Triacetylpurpurin (PLATH, *B.* 10, 614). Versetzt man, in kochendem Wasser suspendirte, Purpurincarbonsäure mit Brom, so bildet sich Brompurpurin. Löst sich in Alkalicarbonaten mit orangerother Farbe; aus der Lösung werden durch Alkohol Alkalisalze gefällt, welche beim Uebergiefsen mit Wasser einen Theil der Purpurincarbonsäure in Freiheit setzen. Zerlegt die Carbonate der Erden und bildet mit ihnen unlösliche Salze, die sich, beim Kochen mit Wasser, nicht verändern. Färbt daher nicht gebeizte Zeuge in Gegenwart von $CaCO_3$ (Unterschied von Purpurin). Färbt gebeizte Zeuge schwer und nur aus destillirtem Wasser. Erhitzt man es auf 190°, so zerfällt es glatt in CO_2 und Purpurin, und das erhaltene Produkt (Purpurin) färbt nun auch aus kreidehaltigem Wasser (Erkennung von Pseudopurpurin) (LIEBERMANN).

2. ***5,7,8- oder 5,6,8-Purpurin-2-Carbonsäure.*** *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl Alizarin-β-Carbonsäure mit 1 Thl. Arsensäure und 10 Thln. Vitriolöl (PERKIN, COPE, *Soc.* 65, 848). — Rothe Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 315°. Unlöslich in kochendem Toluol. Wird durch Kochen mit Natron nicht versetzt. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Trimellithsäure.

I. Säuren $C_nH_{2n-24}O_7$.

I. Säuren $C_{20}H_{16}O_7$.

1. ***Diphenyldiolmethanolphenylmethylsäure(2)*** $[(OH)_2.C_6H_3]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

Fluoresceinsäure $C_{20}H_{14}O_6 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt; es existiren nur die Substitutionsprodukte $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ und $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$ dieser Säure. Das Anhydrid $C_{20}H_{12}O_5$ der Säure $C_{20}H_{14}O_6$ entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin (BAEYER, *A.* 183, 1). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Nur solche zweiatomige Phenole zeigen die Fluoresceïnreaktion, in welchen die Hydroxylgruppen sich in der m-Stellung zu einander befinden, und in welchen aufserdem die beiden Hydroxylen entsprechende m-Stelle **nicht** besetzt ist (KNECHT, *A.* 215, 83). Deshalb liefern Orcin und β-Orcin mit Phtalsäure keinen dem Fluoresceïn homologen Körper, wohl aber Kresorcin.

Anhydrid, Fluoresceïn, Dioxyfluoran $C_{20}H_{12}O_5$ = [Strukturformel: OH, O, OH, C, O, CO]. *D.* Man erhitzt 5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 7 Thle. Resorcin so lange auf 195—200°, bis die Masse fest wird, kocht das Produkt mit Wasser aus, wäscht es dann mit wenig Alkohol und löst es in Natron. Die Natronlösung fällt man mit H_2SO_4 und zieht das gefällte Fluoresceïn durch Aether aus. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als gelber, amorpher Niederschlag gefällt, der, beim Stehen oder Trocknen, in ein gelbrothes, fein krystallinisches Pulver übergeht. Scheidet sich, aus alkoholischer Lösung, in dunkelrothen Krystallkörnern aus. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 290°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Löst sich, im frisch gefällten Zustande, sehr leicht in Alkohol und Aether; das krystallisirte Fluoresceïn löst sich nur schwer und nur nach längerem Kochen. Die Lösung in Alkohol ist gelbroth und besitzt eine grüne Fluorescenz. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelrother Farbe; die Lösungen werden beim Verdünnen gelb und zeigen eine gelbgrüne Fluorescenz (Reaktion auf Resorcin). Absorptionsspektrum: ROYER, *A.* 238,360. Zerfällt, beim Schmelzen mit Natron, zunächst in Resorcin und die Säure $C_{14}H_{10}O_5$ und dann in Resorcin, CO_2 und Benzoësäure. I. $C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_{14}H_{10}O_5$ und II. $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + CO_2 + C_7H_6O_2$. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht die farblose Säure $C_{20}H_{14}O_5$ (Fluorescin). Schwache Oxydationsmittel wirken nicht ein. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wirken substituirend. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$ (s. u.) Beim Kochen mit Anilin und Anilinhydrochlorid entsteht Fluoresceïnanilid. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht die Verbindung $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$. Fluoresceïn verhält sich wie eine schwache Säure: aus seiner ätherischen Lösung wird durch NH_3 das Ammoniaksalz in rothgelben Flocken gefällt, das aber an der Luft das Ammoniak verliert. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 180—200° entsteht eine Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ (R. MEYER, OPPELT, *B.* 21, 3377; R. MEYER, *B.* 24, 1413), die in rothgelben, monoklinen (MUTHMANN, *B.* 24, 1414) Tafeln krystallisirt.

$Ca.C_{20}H_{10}O_5 + 4H_2O$. *D.* Durch Kochen von Fluoresceïn mit Kreide und Wasser (SCHREDER, *B.* 11, 1342). — Rothbraune, feine Nädelchen, mit grünem Schimmer. — $Ba.C_{20}H_{10}O_5 + 9H_2O$. Carmoisinrothe Blätter.

Methyläther $C_{21}H_{14}O_5 = CO_2H.C_6H_4.C\langle{C_6H_3(OCH_3) \atop C_6H_3:O}\rangle O$. *B.* Beim Kochen des gefärbten Fluoresceïndimethyläthers (Schmelzp.: 208°) mit verd. Natronlauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* 28, 397). — Trikline Tafeln und Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 262°. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Dimethyläther $C_{22}H_{16}O_5$. a. Gefärbter Dimethyläther $CH_3O.CO.C_6H_4.C\langle{}^{C_6H_3.OCH_3}_{C_6H_3:O}\rangle O$. *B.* Aus Fluoresceïn, KOH, Holzgeist und CH_3J (O. FISCHER, HEPP, *B.* 28, 297). — Orangegelbe Nadelbüschel (aus Essigester). Schmelzp.: 208°. Liefert, beim Kochen mit verd. Natronlauge, Fluoresceïnmonomethyläther.

b. Isodimethyläther. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 150° von 3 g Fluoresceïnaniliddimethyläther (s. S. 2062) mit 20 g Eisessig und 20 g konc. HCl (O. FISCHER, HEPP, *B.* 27, 2790). — Farblose Nadeln (aus Benzol und wenig Aether). Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün.

Aethylderivate $C_{22}H_{16}O_5$. a. Aethylester $O.C_6H_3\langle{}^{O}_{C}\rangle C_6H_3.OH$, $C.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Fluorescinäthyläther, gelöst in Soda (+ verd. Alkohol) mit rothem Blutlaugensalz (NIETZKI, SCHRÖTER, *B.* 28, 46). — Grünschillernde Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Mit Brom (+ Alkohol) entsteht Eosinäther (Erythrin).

b. Aethyläthersäurefluoresceïn $O.C_6H_3\langle{}^{O}_{C}\rangle C_6H_3.OC_2H_5$, $C.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von gelbem α-Fluoresceïndiäthyläther, gelöst in Alkohol, mit wenig Kalilauge (NIETZKI, SCHRÖTER, *B.* 28, 47). Entsteht, neben dem isomeren Aethylester und den zwei Diäthyläthern, aus Fluoresceïnkalium, gelöst in Alkohol, und C_2H_5Br (N., S.). Beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Soda und Aether gehen die Monoäthyläther in die Sodalösung, und die Diäthyläther in den Aether über. Man trennt die beiden Monoäthyläther durch fraktionnirte Krystallisation aus verd. Alkohol, wo sich der Aethyläther zuerst ausscheidet. — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 251°. Liefert, ein Acetylderivat vom Schmelzp.: 222°.

Diäthyläther $C_{24}H_{20}O_5$. a. α-Derivat $O.C_6H_3\langle{}^{O}_{C}\rangle C_6H_3.OC_2H_5$, $C.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus Fluoresceïnsilber und $C_2H_5.Br$; kann nicht aus Fluoresceïnkalium und $C_2H_5.Br$ dargestellt werden (BAEYER). Entsteht, neben dem β-Derivat, bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Fluoresceïnäthylester mit (1 Mol.) Natriumäthylat und überschüssigem C_2H_5Br (NIETZKI, SCHRÖTER, *B.* 28, 47). Man trennt die beiden Aether durch partielle Krystallisation aus Alkohol. Der α-Diäthylester ist darin viel leichter löslich. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird von verdünnter Natronlauge, beim Kochen, nicht angegriffen.

b. β-Isoderivat $(C_2H_5O)_2.C_{19}H_{10}O.CO$ (mit O-Brücke zwischen $C_{19}H_{10}O$ und CO). *B.* Wie der Isodimethyläther (O. FISCHER, HEPP). Siehe den α-Diäthyläther (NIETZKI, SCHRÖTER). Bei der Oxydation von Fluorescindiäthyläther mit CrO_3 (+ Eisessig (N., S.). — Farblose Blättchen und Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus Benzol und wenig Aether). Schmilzt bei 181—182° unter Gelbfärbung. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol. Liefert, mit HCl, eine in gelben Nadeln krystallisirende, sehr zersetzliche Verbindung. Mit Zinkstaub (+ alkoholischer Kalilauge) entsteht Fluorescindiäthyläther.

Chlorid $C_{20}H_{10}Cl_2O_3 = O(C_6H_3Cl)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *D.* Durch Erwärmen von Fluoresceïn mit (2 Mol.) PCl_5 (BAEYER, *A.* 183, 18). Das Produkt wird mit Natron gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und schliesslich aus Toluol umkrystallisirt. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 252°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, leicht in heissem Toluol und $CHCl_3$. Bleibt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, unverändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalk und Wasser auf 230°, glatt in Fluoresceïn und HCl. Beim Erhitzen mit HJ auf 150° entsteht das Anhydrid $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$ der Säure $C_{20}H_{14}Cl_2O_4$. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Natron und Zinkstaub, das Anhydrid $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$ der Säure $C_{20}H_{14}Cl_2O_4$.

Fluoresceinbisphenylcarbamat $C_{34}H_{22}N_2O_7 = O[NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_3]_2C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *B.* Aus Fluoresceïn und Phenylcarbonimid bei 130° (HALLER, GUYOT, *B.* 26 [2] 232). — Körner. Schmelzp.: 195°.

Fluoresceïnanilid $C_{26}H_{17}NO_4 = C_6H_4.C(CO.N.C_6H_5)<(C_6H_3(OH))_2>O$. *B.* Bei 6stünd. Kochen von 1 Thl. Fluoresceïn mit 1 Thl. Anilin und 2 Thln. Anilinhydrochlorid (O. FISCHER, HEPP, *B.* 26, 2236). — Blättchen oder Tafeln (aus Essigäther). Färbt sich oberhalb 200° roth. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit stark grüner Fluorescenz. Wird von verd. Säuren oder Alkalien, beim Kochen, nicht verändert.

Methyläther $C_{27}H_{19}NO_4 = N(C_6H_5):C.C_6H_4.C<\begin{matrix}C_6H_3.OCH_3\\ >O\\ C_6H_3.OH\end{matrix}$ (mit —O— Brücke). *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von Fluoresceïnmethyläther mit (2 Thln.) salzsaurem Anilin und (4 Thln.) Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 28, 397). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 280°. Löslich in Alkalien ohne Färbung und Fluorescenz. Löslich in Vitriolöl und alkoholischer HCl mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Dimethyläther $C_{28}H_{21}NO_4 = C_{26}H_{15}NO_4(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208° (FISCHER, HEPP).

Diäthyläther $C_{30}H_{25}NO_4 = C_{26}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. Krystallisirt, aus Alkohol, in alkoholhaltigen Prismen. Schmelzp.: 162—164° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 27, 2791).

Fluoresceïnsulfat $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Fluoresceïn (oder eines Gemenges von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Resorcin) mit Vitriolöl auf 100° (BAEYER, *A.* 183, 27). Das Produkt wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus Holzgeist umkrystallisirt. — Gelbrothe Prismen. Schmilzt bei 140—150°. Ziemlich unbeständig. Wird von heifsem Wasser und Alkalien sofort in H_2SO_4 und Fluoresceïn zerlegt.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_7 = C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. *D.* Man kocht Fluoresceïn mit Essigsäureanhydrid, giefst das Produkt in Alkohol, filtrirt nach 24 Stunden die Krystalle ab, löst sie dann in Eisessig und fällt die Lösung mit Alkohol (BAEYER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von alkoholischem Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Dibenzoat $C_{34}H_{20}O_7 = C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Benzoylchlorid auf 140° (BAEYER). — Farblose Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in heifsem Aceton.

Dichlorfluoresceïnsäure $C_{20}H_{12}Cl_2O_6 = O[C_6H_3.OH]_2.C(OH).C_6H_2Cl_2.CO_2H$ oder $[(OH)_2.C_6H_3]_2.C<\begin{matrix}O\\ C_6H_2Cl_2\end{matrix}>CO$ (?). *B.* Man erhitzt o-Dichlorphtalsäurechlorid $C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}CCl_2\\ CO\end{matrix}>O$ (Schmelzp.: 312—316°) mit (2 Mol.) Resorcin auf 200°, löst das Produkt in NH_3 und fällt die Lösung durch HCl (ROYER, *A.* 238, 357). — Geht, schon beim Kochen mit Wasser, in Dichlorfluoresceïn über.

Anhydrid, Dichlorfluoresceïn $C_{20}H_{10}Cl_2O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Dichlorfluoresceïnsäure auf 100° (ROYER). — Körnig. Leicht löslich in Alkalien, die Lösungen fluoresciren stark. Absorptionsspektrum: *A.* 238, 360.

Tetrachlorfluoresceïnsäure $C_{20}H_{10}Cl_4O_6 = O[C_6H_3.OH]_2.C(OH).C_6Cl_4.CO_2H$ oder $[(OH)_2.C_6H_3]_2.C<\begin{matrix}O\\ C_6Cl_4\end{matrix}>CO$ (?). *B.* Beim Auflösen des Anhydrides dieser Säure (s. u.) in Natronlauge (GRAEBE, *B.* 238, 333). Man fällt die Lösung durch HCl. — Röthlichgelbe Nadeln (aus Aether). Verändert sich kaum bei 150—160°, geht aber bei 180—200° in das Anhydrid über. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Anhydrid, Tetrachlorfluoresceïn $C_{20}H_8Cl_4O_5 = O<\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\ C_6H_3(OH)\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6Cl_4\\ O\end{matrix}>CO$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 200° von 13 Thln. Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit 10 Thln. Resorcin (GRAEBE, *A.* 238, 333). Man kocht das Produkt mit Wasser aus, löst das Ungelöste in NH_3 oder Soda und fällt durch HCl. — Gelbroth. Unlöslich in Aether. Wird von NH_3 oder Soda sehr langsam in Tetrachlorfluoresceïnsäure umgewandelt, von Natronlauge aber sofort. Absorptionsspektrum: *A.* 238, 300.

Diacetylderivat $C_{24}H_{12}Cl_4O_7 = C_{20}H_6Cl_4O_5(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorfluoresceïn mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, *A.* 238, 336). — Krystalle. Kaum löslich in Alkohol, wenig in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$.

Chlorid $C_{20}H_6Cl_6O_3 = O[C_6H_3Cl]_2.C\langle{}^{C_6Cl_4}_{O}\rangle CO$. *B.* Aus Tetrachlorfluoresceïn und PCl_5 (GRAEBE, *A.* 238, 336). — Krystalle. Schmelzp.: 259°. Wird, aus der Lösung in $CHCl_3$, durch Alkohol gefällt.

Dibromfluoresceïn $C_{20}H_{10}Br_2O_5$. *D.* Durch Vermischen von, in Essigsäure suspendirtem, Fluoresceïn mit einer Lösung von (4 Atomen) Brom in Eisessig (BAEYER). — Rothbraune, grünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 260—270°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_2O_7 = C_{20}H_8Br_2(C_2H_3O)_2O_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 208 bis 210°.

Tetrabromfluoresceïnsäure $C_{20}H_{10}Br_4O_6 = O(C_6HBr.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man löst 1 Thl. Eosinkalium in 2 Thln. Wasser, giebt 10 Thle. möglichst koncentrirter Kalilauge hinzu und erhitzt (15 Minuten lang) auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich gelöst hat. Aus der intensiv blauen Lösung fällen Mineralsäuren die freie Säure $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ als röthlichgelben Niederschlag (BAEYER). Dieselbe ist sehr unbeständig; sie löst sich in Alkalien mit blauer Farbe.

Anhydrid, Tetrabromfluoresceïn, Eosin $C_{20}H_8Br_4O_5 =$
$O\langle{}^{C_6HBr_2(OH)}_{C_6HBr_2(OH)}\rangle C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *D.* Man vermischt 1 Thl. Fluoresceïn mit 4 Thln. Eisessig und fügt eine 20procentige Lösung von Brom in Eisessig hinzu. Das ausgeschiedene Eosin bindet man an Kali, zersetzt das Kaliumsalz durch verdünnte Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus (BAEYER, *A.* 183, 38). Entsteht, neben Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen von 3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzoylbenzoësäure $(OH)_2.C_6HBr_2.CO.C_6H_4.CO_2H$, wenig über den Schmelzpunkt (R. MEYER, *B.* 28, 1576). — Technische Darstellungen von Eosin und Eosinsalzen: BINDSCHEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1185. — Krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, alkoholhaltigen Krystallen $C_{20}H_8Br_4O_5.C_2H_6O$; aus wässerigem, mit HCl versetztem Alkohol werden matt fleischfarbene, alkoholfreie Krystalle erhalten. Das frisch gefällte, amorphe Eosin ist in Alkohol bedeutend löslicher als das krystallisirte. Die Lösung ist rothgelb; durch die geringste Menge freien Alkalis erhält sie eine gelbgrüne Fluorescenz. Eosin ist fast unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol; sehr wenig löslich in siedendem Eisessig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Dibromresorcin und die Säure $C_{14}H_8Br_2O_5$ (Dibrommonoresorcinphtaleïn). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht ein Körper $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3$. Eosin geht, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge, in ein farbloses Reduktionsprodukt über, das sich an der Luft wieder oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht Fluoresceïn und dann Fluorescin $C_{20}H_{14}O_5$. Absorptionsspektrum: ROYER, *A.* 238, 360. — Eosin ist eine kräftige zweibasische Säure, deren Salze meist unlöslich in Wasser sind und von Essigsäure nur unvollständig zerlegt werden. — $(NH_4)_2.C_{20}H_6Br_4O_5$. Feine, rothe Nadeln. — $K_2.C_{20}H_6Br_4O_5 + 5H_2O$. Trikline Krystalle (aus 60procentigem Alkohol), die im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Löslich in 2 Thln. Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Aus der Lösung in absolutem Alkohol krystallisiren kleine, rothbraune Krystalle: $K_2.C_{20}H_6Br_4O_5 + C_2H_6O$. — Die koncentrirte, wässerige Lösung des Kaliumsalzes ist dunkelgelbroth, die verdünnte rothgelb, mit stark grüngelber Fluorescenz. Das Absorptionsspektrum der äufserst verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Grün. Natrium- (und Kalium-)Eosin bilden das käufliche „wasserlösliche“ Eosin. — Ca. $C_{20}H_6Br_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{20}H_6Br_4O_5 + 2H_2O$. *D.* Man erhitzt ein Gemisch von 2 Thln. Eosinkalium, 1 Thl. $BaCl_2$ und 60 Thln. H_2O zum Sieden. — Gelbrothe, rhombische Täfelchen, mit grünem Glanze. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{20}H_6Br_4O_5$. Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat. — Rother, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen grün und glänzend wird. — $C_{20}H_6Br_4O_5(Pb.OH)_2$. *D.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker. — Gleicht dem neutralen Salze. — $Ag_2.C_{20}H_6Br_4O_5$. Dunkelrother, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen grünglänzend wird. Etwas löslich in Wasser und Alkohol.

Methyläther, Methylerythrin $C_{21}H_{10}Br_4O_5 = C_{20}H_7Br_4O_5.CH_3$. Feine Nadeln oder kleine, rothe Krystalle mit grüner Oberflächenfarbe (BAEYER). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$.

Aethyläther $C_{22}H_{12}Br_4O_5 = C_{20}H_7Br_4O_5.C_2H_5$. a. Rother Monoäthyläther (Erythrin). *D.* Man erhitzt Eosinkalium mit (15 Thln.) Alkohol und Kaliumäthylsulfat $C_2H_5.KSO_4$ auf 140—150°, behandelt das Produkt mit Wasser und zerlegt die hierbei sich nicht lösenden Krystalle mit Alkohol und Essigsäure (BAEYER). — Rothe, warzige Krystalle (aus Alkohol). Löst sich reichlich in Alkohol bei längerem Sieden,

bedeutend leichter in $CHCl_3$, leicht in warmem Eisessig. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 150° wird daraus glatt Eosin regenerirt. — Einbasische Säure. — $K.C_{22}H_{11}Br_4O_5 + H_2O$. Grofse, grün glänzende Krystalle (Rhomboëder?). Sehr schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, aber leicht in warmem Alkohol von 50 %, sehr wenig löslich in verdünnter Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung. Giebt mit Silbernitrat einen rothen, amorphen Niederschlag, der, im durchfallenden Lichte, violett ist und beim Stehen oder Erwärmen krystallinisch wird. Das trockene Silbersalz hat einen grünen Metallglanz und ist im durchfallenden Lichte intensiv blau.

b. Farbloser Monoäthyläther. *D.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, beim Erhitzen von Eosinsilber mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° (Baeyer). — Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei zunächst der Monoäthyläther auskrystallisirt, und der meiste Diäthyläther ungelöst bleibt. Zur Reinigung kocht man den Monoäthyläther mit Alkohol (von 50 %) und Kali und fällt die Lösung mit Essigsäure. — Gelbe, haarfeine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in Essigsäure. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Eosin.

Diäthyläther $C_{24}H_{16}Br_4O_5 = C_{20}H_6Br_4O_5(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (Baeyer). — Kleine, rothe Rhomboëder (?). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether; leicht in $CHCl_3$ und Eisessig mit rothgelber Farbe.

Chlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3 = O(C_6HBr_2Cl)_2.C\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\O\end{smallmatrix}\rangle CO$. *D.* Man erhitzt gleiche Theile Eosin und PCl_5 eine Stunde lang auf 100°, giebt dann Wasser hinzu, kocht das Produkt mit verdünnter Natronlauge aus und erhitzt es dann mit der 70fachen Menge Vitriolöl auf 150°. Die filtrirte Lösung wird in das dreifache Volumen Alkohol gegossen, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und mit Wasser versetzt (Baeyer). — Fast farblose, feine Nadeln; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; ziemlich leicht lölich in Vitriolöl. Sublimirbar. Sehr beständig gegen Alkalien.

Diacetat (?). *D.* Durch Erhitzen von Eosin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (Baeyer). — Nadeln. Schmelzp.: 278°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, bedeutend leichter in siedendem Benzol und $CHCl_3$.

Verbindung $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$. *D.* Man kocht 5 Minuten lang 1 Thl. Eosin mit 20 Thln. Vitriolöl, fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in sehr verdünnter Kalilauge und giebt zur Lösung alkoholisches Kali. Es scheidet sich ein dunkelblaues Kaliumsalz aus, das man durch HCl zerlegt (Baeyer). $2C_{20}H_8Br_4O_5 = C_{40}H_{13}Br_7O_{10} + HBr + H_2$. — Dunkel-stahlblaue Nadeln (aus Aceton). Verkohlt beim Erhitzen. Schwer löslich, mit violetter Farbe, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, Aceton. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit grünblauer Farbe.

Dichloreosin $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_5$. *B.* Beim Eintragen einer Eisessiglösung von (acht Atomen) Brom in eine Lösung von Dichlorfluoresceïn in Holzgeist (Royer, *A.* 238, 358). — Absorptionsspektrum: *A.* 238, 360. — Das Natriumsalz kommt als „Ploxine" in den Handel. — $K_2.C_{20}H_4Cl_2Br_4O_5$. Dunkel gefärbte Blättchen.

Dichlortetrajodfluoresceïnsäure $C_{20}H_8Cl_2J_4O_6$. *B.* Man trägt in eine erwärmte, alkalische Lösung von Dichlorfluoresceïn eine Lösung von Jod in verdünntem Kali ein und fällt die erkaltete Lösung durch Jod (Royer, *A.* 238, 359). Man wäscht den Niederschlag mit Jodkaliumlösung. Röthlichgelbes Pulver. — Das Na- oder K-Salz kommen als „Rose bengale" in den Handel.

Dinitrofluoresceïnsäure $C_{20}H_{12}N_2O_{10} = O(C_6H_2.NO_2.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Kalilauge (von 15 %) und Fällen der Lösung mit HCl oder Essigsäure (Baeyer). — Rothe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Aether; löst sich sehr leicht in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe. Ziemlich beständig. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in das Anhydrid über.

Anhydrid, Dinitrofluoresceïn $C_{20}H_{10}N_2O_9 = C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5$. *D.* Durch Auflösen von 1 Thl. Fluoresceïn in 20 Thln. Vitriolöl und Versetzen der auf 0° abgekühlten Lösung mit 2 Thln. rauchender Salpetersäure (B.). — Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser, als rothgelber, amorpher Niederschlag erhalten. Löslich in Kali mit brauner Farbe, die beim Erhitzen in Blau übergeht [Bildung des Salzes $K_2.C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_6$]. Giebt mit Zinn und Salzsäure Diaminofluoresceïn (?).

Diacetat $C_{24}H_{14}N_2O_{11} = C_{20}H_8(NO_2)_2O_5(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Behandeln des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (B.). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Essigäther, leicht in warmem Eisessig.

Tetranitrofluoresceïn $C_{20}H_8N_4O_{13} = C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$. *D.* Man übergiefst Fluoresceïn mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen, fällt — sobald die heftige Reaktion vorüber ist — mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit wenig Alko-

hol und löst ihn durch längeres Kochen mit 50 Thln. Eisessig (BAEYER). — Krystallwarzen. Zersetzt sich beim Schmelzen; verpufft in höherer Temperatur heftig. Etwas löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol mit gelbrother Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit rothgelber Farbe ohne Fluorescenz. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. Giebt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein Acetylderivat, das in Nadeln krystallisirt und sich sehr schwer in Alkohol löst.

Dibromdinitrofluoresceïn $C_{20}H_8Br_2N_2O_9 = C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$. *D.* Durch Auflösen von Dibromfluoresceïn in kalter, rauchender Salpetersäure; durch Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsaure Lösung von Tetranitrofluoresceïn (BAEYER). — Derbe, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung gelb, und Säuren fällen dann einen fast farblosen Körper [die Säure $C_{20}H_{10}Br_2(NO_2)_2O_6$?].

Fluoresceïnsulfonsäure $C_{20}H_{12}SO_8 = C_{20}H_{11}O_5.SO_3H$. *B.* Aus 4-Phtalsulfonsäure u. s. w. (GRAEBE, *B.* 18, 1129). — Röthlichgelbe Nadeln oder Säulen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung der freien Säure fluorescirt schwach; die alkalischen Lösungen fluoresciren intensiv grün. Verliert bei 100° 1 H_2O. — $Ca_3(C_{20}H_9SO_8)_2$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. ***Säure*** $C_{20}H_{16}O_7$. **Anhydrid, Brenzkatechinphtaleïn** $C_{20}H_{14}O_6$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_3(OH)_2]_2}{CO}>O$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 140—150° von (3 Thln.) Phtalsäureanhydrid mit (2 Thln.) Brenzkatechin und (3 Thln.) Chlorzink (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* 22, 2196). Man löst die Schmelze in heifsem Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit sehr verdünnter Natronlauge, bis eben schwache Blaufärbung eintritt. Man extrahirt nun mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung, kocht den Rückstand mit Wasser und Thierkohle und extrahirt die wässerige Lösung mit Aether. — Gelbe Masse (aus Aether). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Mit rother Farbe löslich in kaltem Vitriolöl. Die Lösung in Alkalien ist blau, die in Alkalicarbonaten violett.

Tetrabenzoylderivat $C_{48}H_{30}O_{10} = C_{20}H_{10}O_6(C_6H_5.CO)_4$. Nadeln (aus Alkohol + Essigäther). Schmelzp.: 201—202° (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* 22, 2197). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigäther.

Brenzkatechinmonomethylätherphtaleïn, Guajakolphtaleïn $C_{22}H_{18}O_6$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_3(OH,OCH_3)]_2}{CO}>O$. *B.* Bei 3—4stünd. Erhitzen auf 110—115° von (15 g) Phtalsäureanhydrid mit (25 g) Guajakol und (30 g) $SnCl_4$ (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* 22, 2199). Man wäscht die Schmelze mit wenig warmem Wasser, löst sie dann in sehr verdünnter Natronlauge und filtrirt. Das Filtrat fällt man mit verd. Schwefelsäure und kocht den gewaschenen Niederschlag mit (8 Thln.) Alkohol und Thierkohle. Man filtrirt, dampft das Filtrat auf $^2/_3$ seines Volumens ein und fällt mit (10 Thln.) Wasser. — Graugelbe Flocken. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Unverändert löslich, mit kirschrother Farbe, in kaltem Vitriolöl. Die Lösung in Alkalien und Alkalicarbonaten ist violett.

Dibenzoylderivat $C_{36}H_{26}O_8 = C_{22}H_{16}O_6(C_6H_5.CO)_2$. Gelbliche, kleine Würfel (aus Alkohol).

3. ***Hydrochinonphtaleïnsäure*** $[(OH)_2.C_6H_3]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Hydrochinon und Vitriolöl auf 130—140° (GRIMM, *B.* 6, 507). — Die freie Säure erhält man beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Anhydrids mit Wasser. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen und geht bei 160—180° wieder in das Anhydrid über.

Anhydrid; Hydrochinonphtaleïn $C_{20}H_{12}O_5 = O\left\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}\right\rangle C.C_6H_4.$ (mit $O.CO$ unter $C.C_6H_4$). *D.* Man erhitzt (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Hydrochinon und der 2—3fachen Menge $SnCl_4$ 12—14 Stunden lang auf 120—130°. Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (EKSTRAND, *B.* 11, 714). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 226—227°. Löst sich sehr wenig in heifsem Wasser; beim Erkalten krystallisirt Hydrochinonphtaleïnsäure. Leicht löslich in Weingeist, Eisessig und Aceton; wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Geht, beim Lösen in Weingeist in den Aethylester und beim Lösen in verdünntem Alkohol, in die Säure über. Löst sich in Alkalien mit tief violetter Farbe. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge, in die Säure $C_{20}H_{14}O_5$ über.

Aethylester $C_{22}H_{18}O_6 = C_{20}H_{13}O_6.C_2H_5$. *D.* Durch Auflösen des Anhydrids in Alkohol (G.). — Nadeln. Zerfällt bei 110° in Alkohol und das Anhydrid.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_7 = C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Farblose Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 210° (Ekstrand).

Pentabromhydrochinonphtaleïn $C_{20}H_7Br_5O_5$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Hydrochinonphtaleïn (Ekstrand). — Kleine Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich in Alkalien farblos.

2. Säuren $C_{22}H_{20}O_7$.

1. *Säure* $[(OH)_2.C_6H_2(CH_3)]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Orcinphtaleïnsäure** $C_{22}H_{18}O_6 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(CH_3).OH\\C_6H_2(CH_3).OH\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Orcin und Vitriolöl (E. Fischer, *A.* 183, 63). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_7H_6(OH)_2 = C_{22}H_{16}O_5 + 2H_2O$.

Anhydrid, Orcinphtaleïn $C_{22}H_{16}O_5 = O[C_6H_2(CH_3).OH]_2.C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$. *D.* Man erhitzt 2 Stunden lang 3 Thle. Phtalsäureanhydrid mit 5 Thln. destillirtem Orcin und 5 Thln. Vitriolöl auf 135°, wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, löst es in verdünnter Kalilauge, kocht die Lösung einige Zeit und fällt dann mit Essigsäure. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht und aus trockenem Aceton umkrystallisirt. — Farblose, kleine Prismen. Bräunt sich von 230° an. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aceton und heifser Essigsäure; unlöslich in Aether und Benzol. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien mit intensiv dunkelrother Farbe. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge, in die Säure $C_{22}H_{18}O_4$ (Orcinphtalin) über. Bildet mit Mineralsäuren intensiv roth gefärbte Verbindungen, welche in Wasser löslich sind. — $C_{22}H_{16}O_5.HCl$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Orcinphtaleïn mit überschüssiger, koncentrirter Salzsäure. — Dunkelrothe Flocken. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aceton. Verliert, beim Erwärmen für sich oder mit Wasser, die Salzsäure.

Monoacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{22}H_{15}O_5(C_2H_3O)$. *D.* Durch Erhitzen von Orcinphtaleïn mit Essigsäure auf 155° (Fischer). — Gelbrothe Krystalle. Löslich in Alkalien; in Essigsäure schwerer als Orcinphtaleïn.

Diacetat $C_{26}H_{20}O_7 = C_{22}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen von Orcinphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (Fischer). — Seideglänzende, schwach bläulich schillernde Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton. Unlöslich in wässerigen Alkalien. Wird von alkoholischem Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Orcinphtaleïnanilid $C_{28}H_{21}NO_4 = C_6H_4.C\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)(OH)\\C_6H_2(CH_3)(OH)\end{matrix}\right\rangle O$ (mit $CO-N.C_6H_5$ zwischen C_6H_4 und C). *B.* Beim Kochen von Orcinphtaleïn mit Anilin und salzsaurem Anilin (Albert, *B.* 26, 3078). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Die Lösung in Natronlauge ist farblos, die Lösung in Vitriolöl ist gelbroth.

Dimethyläther $C_{30}H_{25}NO_4 = C_{28}H_{19}NO_4(CH_3)_2$. Feine Nadeln (aus Holzgeist). Schmilzt nicht bei 300° (Albert). Schwer löslich in Holzgeist.

Tetrabromorcinphtaleïn $C_{22}H_{12}Br_4O_5$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsaure Lösung von Orcinphtaleïn (Fischer). — Gelbes Krystallpulver. Verkohlt beim Erhitzen. Löst sich nur in einem Gemisch von CS_2 und Aceton und leicht in Alkalien. Die alkalische Lösung ist fast schwarz, im verdünnten Zustande dunkelbraun mit schwärzlich-grüner Fluorescenz. Beim Kochen mit Alkalien tritt keine Zersetzung ein.

Pentabromorcinphtaleïn $C_{22}H_{11}Br_5O_5$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Orcinphtaleïn in absolutem Alkohol mit Brom (F.). — Gelbes, unlösliches Pulver.

2. *Säure* $(OH)_2.C_6H_2(CH_3)]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Kresorcinphtaleïnsäure.** Das Anhydrid $C_{22}H_{16}O_5$ dieser Säure entsteht bei 2—3stündigem Erhitzen von Kresorcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ mit Phtalsäureanhydrid auf 195—200° (Knecht, *A.* 215, 95). — Ziegelrothes Pulver. Verhält sich wie Fluoresceïn.

Diacetat $C_{26}H_{20}O_7 = C_{22}H_{14}(C_2H_3O)_2O_5$. Glasglänzende Kryställchen. Schmilzt gegen 200° zu einem schwarzen Harze (Knecht).

K. Säuren $C_nH_{2n-21}O_7$ bis $C_nH_{2n-50}O_7$.

1. Säure $\frac{(OH)_2.C_6H_2}{(OH)_2.C_6H_2}>C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Nicht im freien Zustande existirend.

Anhydrid, Diresorcinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_6 + 3^1/_2 H_2O = \frac{(OH)_2.C_6H_2}{(OH)_2.C_6H_2}>C<\frac{C_6H_4}{O}>CO + 3^1/_2 H_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von 10 Thln. Diresorcin $C_{12}H_6(OH)_4$ mit 7,5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 12 Thln. $SnCl_4$ auf 110—115° (LINK, *B.* 13, 1654). — *D.* Man erhitzt 10 Thle. (bei 120° getrockneten) Diresorcins mit 6,8 Thln. Phtalsäureanhydrid und 20 Thln. Vitriolöl 2 Stunden lang auf 120° und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst und das beim Erkalten zunächst sich abscheidende Anhydrid der Säure $C_{32}H_{22}O_{10}$ abfiltrirt (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 182). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 245°, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkalien mit indigoblauer Farbe. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge, in die Säure $C_{20}H_{16}O_7$ über. Liefert mit Brom ein Tetrabromderivat $C_{20}H_8Br_4O_6$.

2. Säure $C_{30}H_{26}O_7$.

Anhydrid, β-Truxillfluoresceïn $C_{30}H_{24}O_6 = C_{16}H_{14}<\frac{[C.C_6H_3(OH)_2]_2}{O>O}$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 240° von (1 Thl.) β-Truxillsäureanhydrid mit 1—$1^1/_2$ Thln. Resorcin (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 26, 835). Man entfernt überschüssiges Resorcin durch Auskochen mit Wasser, entzieht dem Rückstande das Truxillsäurefluoresceïn durch Barytwasser und fällt die Lösung durch HCl. — Amorphes braunrothes Pulver. Aeufserst löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Benzol. Die alkalische Lösung fluorescirt.

3. Säure $C_{36}H_{22}O_7 = O(C_{10}H_6.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$ (?). *B.* Bei 4—6stündigem Erhitzen von 1 Thl. o-β-Oxynaphtoylbenzoësäure mit 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 210—230° (WALDER, *B.* 16, 305). Man wäscht das Produkt mit HCl, kocht es dann mit Alkohol aus, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um. — Kleine, glasglänzende Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 149°. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und $CHCl_3$, Alkalien und Alkalicarbonaten.

XXIX. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

Säuren $C_{13}H_{18}O_8$. 1. *α-Säure.* *B.* Entsteht, neben Oxalsäure, beim Eintragen innerhalb 8 Tagen von 7,5 l Chamäleonlösung (von 5 %) in ein Gemisch aus 100 g Santonsäure, 3 l H_2O und 10 g Soda bei 3—6° (FRANCESCONI, *G.* 22 [1] 197; 23 [2] 457). Man erwärmt schliefslich 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade, übersättigt die filtrirte Lösung mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird durch kalte Kalkmilch von der Oxalsäure befreit. — Schmilzt bei 176°, dabei in das Anhydrid $C_{13}H_{16}O_7$ übergehend. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in $CHCl_3$. Für eine Lösung von 0,708 g in 25 ccm Wasser ist $[\alpha]_D = +28,56°$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Anhydrid $C_{13}H_{14}O_6$. Beim Erhitzen mit Jod (+ Eisessig) auf 200° entsteht eine Säure $C_{13}H_{14}O_8$. Beim Erhitzen mit festem Natron auf 280° entstehen CO_2, Essigsäure und eine Säure $C_{10}H_{16}O_6$ und bei 400° ein Oel $C_8H_{14}O$. — Das Calciumsalz ist in heifsem Wasser viel weniger löslich, als in kaltem. — $Ag_4.C_{13}H_{14}O_8$. Flockiger Niederschlag.

Der **Tetramethylester** ist harzig; $[\alpha]_D = 56,02°$ (FR., *G.* 23 [2] 459).

Anhydrid $C_{13}H_{16}O_7$. *B.* Durch Erhitzen der Säure auf 190° (FRANCESCONI, *G.* 22 [1] 200). — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 192—193°. Verbindet sich langsam mit Wasser zu der isomeren β-Säure $C_{13}H_{18}O_8$ (s. u.).

Dianhydrid $C_{13}H_{14}O_6$. *B.* Beim Kochen der Säure $C_{13}H_{18}O_8$ oder des Anhydrids $C_{13}H_{16}O_7$ mit (5 Thln.) Essigsäureanhydrid (FRANCESCONI, *G.* 22 [1] 201). — Tafeln oder

Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Unlöslich in Aether, löslich in Essigsäureanhydrid. Verbindet sich langsam mit Wasser zu der isomeren Säure $C_{13}H_{18}O_8$.

Säure $C_{10}H_{16}O_6$. *B.* Entsteht, neben CO_2 und Essigsäure, beim Erhitzen von 5 g *α*-Säure $C_{13}H_{18}O_8$ mit 20 g festem NaOH auf 280—300° (Francesconi, *G.* 23 [2] 462). — Mikroskopische Nadeln (aus absol. Aether). Schmelzp.: 125—126°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Beim Erhitzen mit Natron auf 400° entsteht ein Körper $C_8H_{14}O$. — $Ba_3(C_{10}H_{13}O_6)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Verliert bei 150° 1 H_2O. In kaltem Wasser löslicher, als in heifsem. — $Ag_3.C_{10}H_{13}O_6$. Niederschlag.

Verbindung $C_8H_{14}O$. *B.* Bei 4—5 stündigem Erhitzen auf 380—400° von 1 Thl. *α*-Säure $C_{13}H_{18}O_8$ mit 4 Thln. NaOH (Francesconi, *G.* 23 [2] 456). — Flüssig. Siedepunkt: 169—171°. Riecht nach Menthol.

2. *β-Säure.* *B.* Beim Abdampfen der Anhydride $C_{13}H_{16}O_7$ oder $C_{13}H_{14}O_6$ mit Wasser (Francesconi, *G.* 22 [1] 202). — Verhält sich ganz wie die *α*-Säure $C_{13}H_{18}O_8$, krystallisirt aber schwer, geht schon bei 140° in das Anhydrid $C_{13}H_{16}O_7$ über und liefert mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid $C_{13}H_{14}O_6$.

Tetramethyläther $C_{17}H_{26}O_8 = C_{13}H_{14}O_8(CH_3)_4$. Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100° (Fr.). Inaktiv.

Isodianhydrid $C_{13}H_{14}O_6$. *B.* Beim Auflösen der isomeren Säure $C_{13}H_{18}O_8$ mit (5 Thln.) Essigsäureanhydrid (Francesconi). Man fällt sofort mit Aether. — Lange Nadeln. Schmilzt bei 135—135°, dabei in das Dianhydrid $C_{13}H_{14}O_6$ übergehend. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung, in der Kälte, entsteht wesentlich die *α*-Säure $C_{13}H_{18}O_8$ neben kleinen Mengen der *β*-Säure.

B. Säuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. Phentetroldimethylsäure (1,4), Tetroxyterephtalsäure $C_8H_6O_8 = (OH)_4.C_6(CO_2H)_2$.

B. Bei längerem Einleiten von von SO_2 in eine schwach alkalische Lösung von Dioxychinonterephtalsäureester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$ (Löwy, *B.* 19, 2388).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_8 = C_8H_4O_8(C_2H_5)_2$. Dioxychinonhydrodicarbonsäurediäthylester $(OH)_2.C_6H_2O_2.(CO_2.C_2H_5)_2$. Goldgelbe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 178° (Löwy). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in Natron und NH_3. Verbindet sich mit Basen. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Tetracetylderivat. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin. Wird von kalter Natronlauge in Dioxychinondicarbonsäureester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$ umgewandelt (Böniger, *B.* 22, 1285). Liefert mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin dieselben Derivate wie Dioxychinondicarbonsäureester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$. Verbindet sich direkt mit 4 Mol. Phenylcarbonimid.

Tetracetylderivat $C_{20}H_{22}O_{12} = (C_2H_3O)_4.C_8O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit Essigsäureanhydrid (Hantzsch, Zeckendorf, *B.* 20, 2798). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 202°.

Dioxychinonhydrodicarbonsäureesterdioxim $C_{12}H_{16}N_2O_8 = (OH)_2.C_6H_2(N.OH)_2.(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Tetroxyterephtalsäurediäthylester, gelöst in koncentrirtem, wässerigem NH_3 und salzsaurem Hydroxylamin (Hantzsch, Zeckendorf, *B.* 20, 2798). — Gelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 156—157°. Löslich in Natron und in NH_3.

Tetracarbanilidotetraoxyterephtalsäurediäthylester $C_{40}H_{34}N_4O_{12} = (CO_2.C_2H_5)_2.C_6(O.CO.NH.C_6H_5)_4$. *B* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Tetraoxyterephtalsäurediäthylester mit 4 Mol. Phenylcarbonimid und etwas $CHCl_3$ auf 170° (Goldschmidt, Meissler, *B.* 23, 267). — Orangegelbes Pulver. Schmelzp: 258—260°.

2. Säuren $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_6(CO_2H)_4$.

1. *Hydropyromellithsäure* $C_6H_6(CO_2H)_4 + 2H_2O$. *B.* Man löst 10 g Pyromellithsäure in 100 ccm H_2O und Natronlauge (bis zu alkalischer Reaktion) und trägt 1 kg Natriumamalgam (mit 3% Na), in Portionen von 100 g, unter Eiskühlung ein (Baeyer, *A. Spl.* 7, 38; 166, 337; 258, 205). Man lässt 1 Tag stehen, verdünnt stark mit Wasser, neutralisirt mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Gemisch von amorpher Hydropyromellithsäure und krystallisirter Isohydropyromellithsäure.

Die Isohydropyromellithsäure krystallisirt in Nadeln, welche bei 220° das Krystallwasser verlieren und oberhalb 200°, unter Bildung von Tetrahydrophtalsäure,

schmelzen. Beim Erhitzen mit (6 Thln.) Vitriolöl werden Trimellithsäure $C_9H_6O_6$, Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ und Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ gebildet. — Die freie Säure giebt nur beim Erwärmen mit Barytwasser einen krystallinischen Niederschlag, während mit Bleiacetat sofort ein unlöslicher, flockiger Niederschlag ausfällt.

Der **Methylester** wird aus dem Silbersalz mit Methyljodid erhalten. Er bildet kurze Nadeln, die bei 156° schmelzen und unzersetzt destilliren (BAEYER).

2. ***Hydroprehnitsäure*** $C_{10}H_{10}O_8$ (?). *B.* Bei längerem Behandeln von Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 166, 333). — Syrup; trocknet zur gummiartigen Masse ein. Leicht löslich in Wasser. Giebt, beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl, CO_2, Isophtalsäure und etwas Prehnitsäure.

3. ***Hydromellophansäure*** $C_{10}H_{10}O_8$ (?). *B.* Beim Behandeln von Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 166, 337).

3. Säure $C_{12}H_{14}O_8$.

Chinäthonsäure $C_{14}H_{18}O_8 = C_2H_5O.C_6H_4.C_6H_9O_7$. *B.* Phenetol $C_6H_5.OC_2H_5$, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als Chinäthonsäure über (KOSSEL, *H.* 4, 296). — *D.* Der eingedampfte Harn wird mit H_2SO_4 stark angesäuert und mit Essigäther geschüttelt. Man versetzt den Essigäther mit $BaCO_3$, destillirt ihn dann ab und kocht den Rückstand mit Wasser (LEHMANN, *H.* 13, 181). — Lockere Masse (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 146° (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Linksdrehend. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Liefert, beim Kochen mit Schwefelsäure, p-Oxyphenetol $OH.C_6H_4.O.C_2H_5$. HJ erzeugt Hydrochinon. Durch Oxydationsmittel entsteht Chinon.

Salze: LEHMANN, *H.* 13, 183. — $K.C_{14}H_{17}O_8 + H_2O$. Monokline (SCHEIBE, *H.* 13, 183) Tafeln. Krystallisirt (aus absol. Alkohol) in wasserfreien Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt schwer. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Die wässerige Lösung giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der durch CO_2 zerlegt wird. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Kleine Nadeln.

Die Chinäthonsäure bildet Doppelsalze mit den Phenolschwefelsäuren. Von diesen Salzen zeichnen sich die Baryumsalze durch sehr geringe Löslichkeit aus. Beim Verarbeiten von chinäthonsäurehaltigem Harn werden Doppelsalze dieser Säure mit Phenol- und Kresolschwefelsäure erhalten (KOSSEL, *H.* 7, 292).

Verbindung mit Phenolschwefelsäure $C_{14}H_{17}O_8.Ba(C_6H_5SO_4) + H_2O$ (bei 110°). Krystalle (KOSSEL).

Verbindung mit Kresolschwefelsäure $C_{14}H_{17}O_8.Ba(C_7H_7.SO_4) + H_2O$. Krystalle.

Verbindung mit Indoxylschwefelsäure $C_{14}H_{17}O_8.Ba.C_8H_6NSO_4$. Blättrige und spiefsige Krystalle (G. HOPPE, *H.* 7, 424).

4. Helianthsäure $C_{14}H_{18}O_8$.

V. In den entschälten Samen der Sonnenblume (LUDWIG, KROMAYER, *J.* 1859, 590). — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in gährungsfähigen Zucker und einen violetten, sauren Farbstoff.

C. Säuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

I. 2,5-Chinondioldimethylsäure(3,6), Dioxychinondicarbonsäure, Dioxychinonterephtalsäure

$C_8H_4O_8 = CO\langle\begin{matrix}C(CO_2H):C(OH)\\C(OH):C(CO_2H)\end{matrix}\rangle CO$. Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Kocht man den Diäthylester mit schwacher Natronlauge und giebt dann koncentrirte Natronlauge hinzu, so fällt ein Salz $Na_4.C_8O_8 + Na_4.C_8HO_8 + 2H_2O$ als ein amorphes Pulver aus (LÖWY, *B.* 19, 2386). Aeufserst schwer löslich in Wasser. Mineralsäuren greifen das Salz, in der Kälte, nicht an; beim Kochen mit HCl erfolgt Spaltung in CO_2 und Dioxychinon. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitranilsäure $(OH)_2.C_6(NO_2)_2.O_2$. Bromwasser erzeugt aus dem Natriumsalz Bromanilsäure.

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Man leitet N_2O_3 (zunächst über festes KNO_3 und P_2O_5 und dann) in ein Gemisch aus 1 Thl. Chinonhydrodicarbonsäurediäthylester $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$ und 30 Thle. absoluten Alkohol. Sobald eine Probe der Lösung, nach Abdunsten des Aethers, sich durch Natronlauge nicht mehr violett färbt, wird die gelöste salpetrige Säure durch Einleiten von CO_2 entfernt und die Lösung, über H_2SO_4, im Vakuum verdunstet (HANTZSCH, LÖWY, *B.* 19, 27, 2385). Entsteht auch beim Auflösen

von Dichlorchinondicarbonsäureester $C_8Cl_2O_6(C_2H_5)_2$ in koncentrirter Natronlauge (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1311). Beim Stehen von Tetraoxyterephtalsäureester $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$ mit verd. Natronlauge (BÖNIHER, *B.* 22, 1286). — Krystallisirt (aus Alkohol) in intensiv grüngelben, monoklinen Prismen, aus siedendem Xylol in blassgelben, trimetrischen Blättchen (LEHMANN, *Ph. Ch.* 1, 49). Schmelzp.: 151°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, noch schwieriger in Aether, am leichtesten in $CHCl_3$. Die Lösungen sind intensiv gelbroth; die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. Giebt, mit wenig Zinnsalz, eine bald verschwindende, intensiv rothe Färbung (LÖWY, *B.* 19, 2392). Wird von SO_2 zu Tetraoxyterephtalsäureester $C_8H_4O_8(C_2H_5)_2$ reducirt. Beim Einleiten von Chlor, in mit Wasser angerührten Dioxychinondicarbonsäureester entsteht der Ester $C_6Cl_4O_6(C_2H_5)_2$. Verbindet sich nicht mit Phenylcarbonimid. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_{10}$ (s. u.). Phenylhydrazin erzeugt die Verbindung $(OH)_2.C_6O_2(CO_2.C_2H_5)_2.2C_6H_8N_2$. — $Na_2.C_{12}H_{10}O_8 + 2H_2O$. Gelbes Pulver, unlöslich in Natronlauge. Beim Uebergiefsen des Diäthylesters mit Natriumäthylat erhält man die Alkoholverbindung $Na_2.C_{12}H_{10}O_8 + C_2H_6O$. — $Mg.C_{12}H_{10}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangefarbener, pulveriger Niederschlag. — $Mn.C_{12}H_{10}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$. Fleischrother Niederschlag. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$.

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}O_{10} = (C_2H_3O)_2:C_{12}H_{10}O_8$. *B.* Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 174° (BÖNIGER, *B.* 22, 1287). Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_{10} = (CO_2.C_2H_5)_2.C_6O_2(O.NH_3O)_2$ *B.* Beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Dioxychinondicarbonsäurediäthylester mit salzsaurem Hydroxylamin (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 2799). Entsteht ebenso aus Tetroxyterephtalsäureester $C_8H_4O_8(C_2H_5)_2$ und Hydroxylamin (BÖNIGER, *B.* 22, 1289). — Pulver. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol, kaum in Aether, ziemlich leicht in heifsem $CHCl_3$ und Eisessig.

2. Säuren $C_{10}H_8O_8$.

1. ***Phendioläthylsäuredimethylsäure, Dioxyphenylessigdicarbonsäure*** $CO_2H.CH_2.C_6H(OH)_2(CO_2H)_2$. **Triäthylester** $C_{16}H_{20}O_8 = C_{10}H_5O_8(C_2H_5)_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 21 g Natrium in 100 g abgekühlten Acetondicarbondiäthylester (CORNELIUS, PECHMANN, *B.* 19, 1448). $2(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{16}H_{20}O_8 + C_2H_5.OH + H_2O$. Man erwärmt schliefslich bis auf 120°, dann rasch auf 145°, lässt bis auf 80° erkalten, giefst 500 g Alkohol hinzu und kocht, bis Lösung eingetreten ist. Dann säuert man mit verdünnter H_2SO_4 an, filtrirt heifs und versetzt das Filtrat mit Wasser, bis zu Trübung. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natron. Wird durch Alkalien oder Barytwasser in CO_2, Alkohol und Dioxyphenylessigsäure $C_8H_8O_4$ zerlegt.

2. ***Dihydrophentetramethylsäure*** $C_6H_4(CO_2H)_4$. **Diaminohydropyromellithsäuretetäthylester** $C_{18}H_{26}N_2O_8 = (NH_2)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_4$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Diaminopyromellithsäureester in möglichst wenig Alkohol mit viel Zinkstaub und dann allmählich mit verd. H_2SO_4 (1 : 3) (NEF, *A.* 258, 274) Die farblos gewordene Lösung versetzt man mit viel Wasser und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird mit Sodalösung (von 10%), dann mit verd. Natronlauge gewaschen und verdunstet. Den Rückstand krystallisirt man aus Alkohol um. Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Schmelzen von p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester mit Ammoniumacetat (N.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 213°. Leicht löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Versetzen der Lösung in Vitriolöl mit etwas Wasser, in NH_3 und p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester. Die Lösung in Vitriolöl liefert, auf Zusatz von Brom, Diaminopyromellithsäureester.

3. Phenpropyldiol(3¹,3¹)-säure-Dimethylsäure(1,3²) $C_{11}H_{10}O_8 = CO_2H.C_6H_4.C(OH)_2.CH(CO_2H)_2$.

Phtalyloxymalonsäure $C_{11}H_8O_7 = \overset{\ulcorner\ \ O\ \ \urcorner}{CO.C_6H_4.C}(OH).CH(CO_2H)_2$. **Aethyläthersäurediäthylester** $C_{17}H_{20}O_7 = \overset{\ulcorner\ \ O\ \ \urcorner}{CO.C_6H_4.C}(OC_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Das Salz $C_8H_4O_2(OC_2H_5)CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ scheidet sich allmählich aus beim Vermischen einer Lösung von (1 Mol.) Phtalylmalonsäureester $\overset{\ulcorner\ \ O\ \ \urcorner}{CO.C_6H_4.C}:C(CO_2.C_2H_5)_2$ mit der Lösung von (1 Atom) Natrium in (12 Thln.) absolutem Alkohol (WISLICENUS, *A.* 242, 46). Man zerlegt das Salz durch Säuren. — Dickflüssig. Verbindet sich mit (löst sich in) Natron. Zerfällt, beim

Kochen mit Natron, in Alkohol, Phtalsäure und Malonsäure. — $Na.C_{17}H_{19}O_7$. Glasglänzende Prismen. Aeufserst löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol. Wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung, durch Natron, zunächst als ein Oel gefällt, das nach einiger Zeit fest wird. — $Cu(C_{17}H_{19}O_7)_2 + 2H_2O$. Grüner Niederschlag. Krystallisirt, aus heifsem Alkohol, in grünen Prismen, die unterhalb 90° schmelzen. Beim Erhitzen des Salzes auf 100° hinterbleibt Kupferbenzoat.

4. Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure $C_{12}H_{12}O_8 = \begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO.CH.CO_2H \\ CO_2H.CH.CO.CH.CO.CH_3 \end{matrix}$ (?).

B. Siehe Acetodiketohexamethylendicarbonsäure $C_{10}H_{10}O_7$ (s. S. 2045) (FEIST, *B.* 25, 327). Entsteht auch beim Kochen von Oxydehydracetsäure mit verd. Schwefelsäure (FEIST). — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich, unter Schäumen, bei 246°. Elektrische Leitfähigkeit: BARTH, *B.* 25, 329. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Beim Kochen mit konc. Salzsäure entsteht Acetdiketohexamethylendicarbonsäure. Leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Ueberschüssiges alkoholisches NH_3 erzeugt einen Körper $C_{24}H_{27}N_3O_{13}$. Mit NH_3O entsteht ein Körper $C_{12}H_{10}O_8$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — Das NH_3-Salz schmilzt, unter Schäumen, bei 185° (F.). — $Ba_3(C_{12}H_9O_8)_2 + 2BaO + 4H_2O$ (?).

Körper $C_{24}H_{27}N_3O_{13}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von (1 g) Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure mit (60 ccm) konc. alkoholischem NH_3 (FEIST, *B.* 25, 331). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 280—285°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. $FeCl_3$ erzeugt eine blaue Färbung.

Körper $C_{12}H_{10}O_8$. *B.* Durch Vermischen von Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge (FEIST, *B.* 25, 332). Man fällt, nach einigem Stehen, durch HCl. — Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 251—252°. Subilmirt z. Th. unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Natron und Soda, unlöslich in Aether. Wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt.

5. Säuren $C_{13}H_{14}O_8$.

1. ***Butyldiol(2¹, 2¹)-Phentrimethylsäure(1, 2², 2²)*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH)_2.C(CO_2H)_2.C_2H_5$. **Phtalyloxyäthylmalonsäure** $C_{13}H_{12}O_7 = \overline{CO.C_6H_4.C}(OH).C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ (Ring über O). *B.* Siehe den Aethyläthersäurediäthylester $C_{19}H_{24}O_7$ (s. u.) (WISLICENUS, *A.* 242, 52). Man zerlegt dieses Derivat durch (5 Mol.) alkoholischer Kalilösung (von 10%), in der Kälte. — Die freie Säure ist äufserst unbeständig und zerfällt, im Momente des Freiwerdens, in Phtalsäure und Aethylmalonsäure. — $K_3.C_{13}H_9O_7$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in äufserst zerfliefslichen Blättchen gefällt. — $Ag_3.C_{13}H_9O_7$. Amorpher Niederschlag.

Aethyläthersäurediäthylester $C_{19}H_{24}O_7 = \overline{CO.C_6H_4.C}(OC_2H_5).C(C_2H_5).(CO_2.C_2H_5)_2$ (Ring über O). *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz des Phtalyloxymalonäthyläthersäurediäthylesters $\overline{CO.C_6H_4.C}(OC_2H_5).CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ (Ring über O) und C_2H_5J bei 100° (WISLICENUS). Uebergiefst man jenes Natriumsalz mit absolutem Alkohol und C_2H_5J, so erhält man nur Aether, NaJ und Phtalylmalonsäureester. — Flüssig.

2. ***Säure*** $C_{13}H_{14}O_8$. *B.* Bei 10stünd. Erhitzen auf 200—210° von 3 g α-Säure $C_{13}H_{18}O_8$ mit 15 g Jod und 30 ccm Eisessig (FRANCESCONI, *G.* 23 [2] 460). — Hexagonale Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Bräunung, bei 250—251°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser, sehr schwer in $CHCl_3$ und Ligroïn. Für die Lösung von 3,833 g in 100 ccm absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = 42,80°$. — $Ba.C_{13}H_{12}O_8 + H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln.

6. Kaffeegerbsäure $C_{15}H_{18}O_8$.

V. An Magnesia und Kalk gebunden in den Kaffeebohnen (ROCHLEDER, *A.* 59, 300). In der Caïncawurzel (von Chiococca racemosa) (ROCHLEDER, HLASIWETZ, *J.* 1850, 387). — *D.* Kaffeebohnen werden mit Alkohol (von 40°) ausgekocht, die filtrirte Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und die abermals filtrirte und dann zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol vertheilt und durch H_2S zerlegt (ROCHLEDER, *A.* 66, 35). — Gummiartige Masse; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Silberlösung. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft grün durch Sauerstoffabsorption. Das

Calcium- und Baryumsalz sind gelb, färben sich aber an der Luft rasch grün. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ einen braunen, gelatinösen Niederschlag ($2Cr_2O_8 . C_{42}H_{60}O_{78}$?) (ROCHLEDER, *J.* 1857, 311). Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Kocht man Kaffeegerbsäure mit koncentrirter Kalilauge, so zerfällt sie in einen syrupförmigen Zucker $C_6H_{10}O_4$ (bei 40°) und in Kaffeesäure (HLASIWETZ, *A.* 142, 220). $C_{15}H_{18}O_8 = C_6H_{10}O_4 + C_9H_8O_4$.

Nach ROCHLEDER (*A.* 60, 39) findet sich Kaffeegerbsäure auch in den Blättern von Ilex paraguayensis und liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin (*J.* 1851, 410). Beides fanden GRAHAM, STENHOUSE, CAMPBELL (*J.* 1856, 815) nicht bestätigt. Auch ARATA (*J.* 1877, 938) erklärt die Gerbsäure der Ileyblätter für verschieden von jener der Kaffeebohnen.

Salze: ROCHLEDER, *A.* 59, 300; 66, 35. — $Ba(C_{15}H_{17}O_8)_2$ (bei 100°). Amorph, leicht löslich in Wasser; mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein gelber Niederschlag. — $Pb.C_{15}H_{16}O_8$. Hellgelber Niederschlag. — $Pb_3(C_{15}H_{15}O_8)_2$. — $Pb_2.C_{15}H_{14}O_8$ (bei 100°).

Viridinsäure. *V.* In den Kaffebohnen; die grüne Farbe der Bohnen rührt von einem Gehalte an viridinsaurem Calcium her (ROCHLEDER, *A.* 63, 197). — *B.* Durch Oxydation von Kaffeegerbsäure an der Luft, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak (ROCHLEDER). Man neutralisirt die grüne Lösung mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Amorphe, braune Masse; leicht löslich in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit carminrother Farbe; Wasser fällt aus der Lösung blaue Flocken. Die wässerige Lösung der Viridinsäure wird durch Alkalien grün gefärbt und giebt mit Barytwasser einen bläulichgrünen Niederschlag. — $Ba_2.C_{14}H_{16}O_{11}$. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$ und $Pb.C_{14}H_{14}O_9$ — blaue Niederschläge.

Nach VLAANDEREN und MULDER (*J.* 1858, 261) enthalten der gelbe und blaue Javakaffee sechs verschiedene Säuren.

D. Säuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

I. Säure $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$.

1. ***Phentetramethylsäure(1,2,3,4), Prehnitsäure, v-Benzoltetracarbonsäure*** $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben CO_2, Trimesinsäure und Mellophansäure, beim Erhitzen eines Gemenges von Hydro- und Isohydropyromellithsäure mit 4 bis 5 Thl. Vitriolöl (BAEYER, *A.* 166, 325). $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2SO_4 = C_{10}H_6O_8 + 2SO_2 + 4H_2O$. Bei der Oxydation von 1,2,3,4-Tetraäthylbenzol mit $KMnO_4$ (GALLE, *B.* 16, 1746). Bei anhaltendem Behandeln von 1,2,3,4-Tetramethylbenzol mit Chamäleonlösung (TÖHL, *B.* 21, 907). — *D.* Man erhitzt das Gemenge von Hydro-, Isohydropyromellithsäure und Vitriolöl, bis etwa die Hälfte der Schwefelsäure abdestillirt ist, dann giebt man Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, wobei Trimesinsäure zurückbleibt. Durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen in Wasser wird alle Trimesinsäure entfernt. Dann neutralisirt man die Säuren mit NH_3, fällt mit Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung der freien Säuren krystallisirt zunächst Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9$. Die Mutterlauge erhitzt man mit $BaCl_2$, lässt kurze Zeit stehen und filtrirt die gefällten Baryumsalze der Prehnitsäure und Prehnomalsäure ab. Das Filtrat befreit man durch H_2SO_4 vom Baryt, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und erwärmt wieder mit $BaCl_2$, wodurch eine neue Menge der Baryumsalze gefällt wird. Die Barytniederschläge werden endlich in verdünnter Salzsäure gelöst, durch H_2SO_4 alles Baryum ausgefällt und die Lösung so lange mit kleinen Mengen Aether geschüttelt, bis derselbe beim Verdunsten nicht mehr schwer lösliche Prehnomalsäure hinterlässt. Die wässerige Lösung giebt endlich, beim Verdunsten, Prehnitsäure, während Mellophansäure gelöst bleibt. — Sehr grofse, undeutliche Prismen, welche dem Mineral Prehnit ähnlich sehen. Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser und fängt bei 237°, unter Anhydridbildung, zu schmelzen an. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch Aether nur langsam aufgenommen. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydrohprehnitsäure $C_{10}H_{10}O_8$ über. — $K.C_{10}H_5O_8 + H_2O$. Grofse Drusen (TÖHL).

Die freie Säure giebt mit $BaCl_2$ in der Kälte langsam, beim Erwärmen sogleich, einen krystallinischen Niederschlag. Der in der Kälte erzeugte Niederschlag $Ba(C_{10}H_5O_8)_2 + 3H_2O$ besteht aus rhombischen Prismen. Das in der Hitze gefällte Salz $Ba.C_{10}H_4O_8 + H_2O$ krystallisirt in Nadeln. — $Pb_2.C_{10}H_2O_4$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleiacetat in kleinen, kurzen Nadeln erhalten. Unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{12}H_{10}O_8 = C_{10}H_4O_8(CH_3)_2$. *B.* Aus Prehnitsäure mit Holzgeist und HCl (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 1591). — Schmelzp.: 176—177°. — $Ag_2.C_{12}H_8O_8$. Niederschlag.

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_{10}H_2O_8.(CH_3)_4$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (BAEYER). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 104—108°. Destillirt unzersetzt.

Das **Anhydrid** krystallisirt, schmilzt bei 239° und destillirt unzersetzt.

2. ***Phentetramethylsäure(1,2,3,5), α-Mellophansäure, a-Benzoltetracarbonsäure*** $C_6H_2(CO_2H)_4$. *B.* und *D.* Siehe Prehnitsäure. Ist das schliefsliche Oxydationsprodukt des 1,2,3,5-Tetramethylbenzols durch $KMnO_4$ (JACOBSEN, *B.* 17, 2517). — Die Mutterlauge von der Darstellung der Prehnitsäure wird mit HCl verschmolzen. Trockener Aether entzieht der geschmolzenen (und pulverisirten) Substanz Beimengungen und hinterlässt Mellophansäureanhydrid (BAEYER, *A.* 166, 327). — Kleine, undeutliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 238° vollständig, unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Wasser; wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung durch HCl in kurzen Prismen gefällt. Wird von Natriumamalgam in Hydromellophansäure $C_{10}H_{10}O_8$ übergeführt.

Eine koncentrirte, wässerige Lösung der Säure giebt mit Calciumacetat, erst in der Hitze, einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erkalten völlig löst (J.). Die freie Säure wird durch $BaCl_2$, selbst in der Wärme, nicht gefällt. Barytwasser erzeugt aber einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in kleine, platte Nadeln umwandelt, die unlöslich in heifsem Wasser sind (B.). — Mit Bleizucker entsteht ein flockiger, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag.

Anhydrid. Entsteht beim Schmelzen der Säure. Die geschmolzene Masse erstarrt zu Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge undeutlich werden. Sehr geringe Verunreinigungen in der Mellophansäure verhindern die Bildung von Eisblumen beim Erstarren (BAEYER, *A.* 166, 335). Schmelzp.: 238° (JACOBSEN).

3. ***Phentetramethylsäure(1,2,4,5), Pyromellithsäure, s-Benzoltetracarbonsäure*** $C_{10}H_6O_8 + 2H_2O$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Mellithsäure (ERDMANN, *A.* 80, 281). $C_{12}H_6O_{12} = C_{10}H_6O_8 + 2CO_2$. Ist das schliefsliche Oxydationsprodukt des 1,2,4,5-Tetramethylbenzols durch $KMnO_4$ (JACOBSEN, *B.* 17, 2517). — *D.* Man destillirt langsam ein Gemenge von pyromellithsaurem Natrium und Vitriolöl. — Trikline Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 264° und geht dabei in Anhydrid über (BAEYER, *A. Spl.* 7, 37). 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 14,2 Thle. wasserfreie Säure; leicht löslich in Alkohol. Mol.-Verbrennungswärme = 777,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 141). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 398. Giebt, beim Behandeln von Natriumamalgam, ein Gemenge von Hydro- und Isohydropyromellithsäure.

Salze: ERDMANN. — $Ca_2.C_{10}H_2O_8 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Erwärmen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$. — $Pb_2.C_{10}H_2O_8 + H_2O$. *D.* Durch Fällen der Säure mit Bleizucker. — $Ag_4.C_{10}H_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag.

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_{10}H_2O_8(CH_3)_4$. Grofse Blätter. Schmelzp.: 138° (BAEYER, *A.* 166, 339). Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_8 = C_{10}H_2O_8(C_2H_5)_4$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (BAEYER). — Kurze, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 35°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_2O_4.Cl_4$. *D.* Durch längeres Erwärmen der Säure mit PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* 7, 36). — Krystallinisch; leicht löslich in absolutem Aether. Geht, beim Kochen mit Wasser, allmählich wieder in Pyromellithsäure über.

Anhydrid $C_{10}H_2O_4.O_2$. *D.* Durch Sublimation der Säure (BAEYER, *A. Spl.* 7, 37). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 286° (*A. Spl.* 7, 39). Löst sich leicht in Wasser, unter Bildung von Pyromellithsäure.

α-Naphtol und Pyromellithsäure (GRABOWSKI, *B.* 6, 1065). a. **Verbindung** $C_{30}H_{18}O_8$. *B.* Beim Schmelzen von Naphtol mit Pyromellithsäureanhydrid (GRABOWSKI, *B.* 4, 726). $C_{10}H_6O_8 + 2C_{10}H_7(OH) = C_{30}H_{18}O_8 + 2H_2O$. — Braunes Pulver; sehr leicht löslich, mit grüner Farbe, in Kali.

b. **Verbindung** $C_{40}H_{24}O_8$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. Naphtol auf 250°. $C_{10}H_6O_8 + 3C_{10}H_7(OH) = C_{40}H_{24}O_8 + 3H_2O$. — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 245°. Sehr leicht löslich in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), in Alkohol, Aether und Aceton.

c. **Verbindung** $C_{40}H_{22}O_7$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. Naphtol auf 280—300°. — Kleine, ziegelbraune Körner (aus Holzgeist). Ziem-

lich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether; löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe.

d. **Verbindungen** $C_{50}H_{28}O_7$. Die α- und β-Modifikation dieser Verbindung entstehen, neben dem Körper $C_{50}H_{26}O_6$, beim Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 4 Mol. Naphtol über 300°, bis kein Wasser mehr entweicht. $C_{10}H_6O_8 + 4C_{10}H_8O = C_{50}H_{28}O_7 + 5H_2O$. Das Produkt wird mit Aceton ausgekocht und der unlösliche Antheil in heißem Phenol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst der Körper $C_{50}H_{26}O_6$.

α-$C_{50}H_{28}O_7$. Sehr feine, dünne Blättchen. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol. Löslich in Phenol; aus der Lösung krystallisirt $2C_{50}H_{28}O_7.C_6H_5(OH)$.

β-$C_{50}H_{28}O_7$. Sehr feine, kleine Nadeln. Löslichkeit wie bei α-$C_{50}H_{28}O_7$. Schmilzt oberhalb 360°.

γ-$C_{50}H_{28}O_7$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$, beim Erhitzen von Pyromellithsäure mit α-Naphtol auf 300°. — Bräunliche, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 265°. In Aceton viel löslicher als die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$

e. **Verbindung** $C_{50}H_{26}O_6$. *B.* Siehe die Verbindungen α- und β-$C_{50}H_{28}O_7$. — Löst sich in Phenol; aus der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6.C_6H_6O$ in glänzenden, mikroskopischen Krystallen, die bei 200° das Phenol verlieren. Die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$ schmilzt, unter Zersetzung, weit über 360°. Unlöslich in Aether, Aceton, Benzol.

Dinitropyromellithsäure $C_{10}H_4N_2O_{12} = C_6(NO_2)_2(CO_2H)_4$. *B.* Entsteht, neben Methyl-p-Dinitropyromellithsäure $CH_3.C_6(NO_2)_2(CO_2H)_3$, beim Behandeln einer Lösung von 20 g Dinitrodurylsäure in 2 l Wasser und 50 g K_2CO_3 mit 72 g $KMnO_4$ (NEF, *A.* 237, 20). Nach 4—5tägigem Stehen filtrirt man vom Braunstein ab, säuert das Filtrat stark an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser und $CaCO_3$ gekocht und die ziemlich koncentrirte Lösung des Kalksalzes so lange mit Alkohol versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte Salz wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und dann mit HCl und Aether behandelt. — Sehr lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert oberhalb 100° Wasser und zersetzt sich unter Gasentwickelung bei 208—225°. Leicht löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in Aether. Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $Ca_2.\bar{A}$ (bei 180°). — $Ag_4.\bar{A}$. Goldgelber, amorpher Niederschlag.

Tetramethylester $C_{14}H_{12}N_2O_{12} = C_{10}N_2O_{12}(CH_3)_4$. Lange, flache Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 180,6° (NEF, *A.* 258, 317).

Teträthylester $C_{18}H_{20}N_2O_{12} = C_{10}N_2O_{12}(C_2H_5)_4$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (NEF, *A.* 237, 23). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Aether. Liefert mit Reduktionsmitteln den Ester der Diaminopyromellithsäure.

Diaminopyromellithsäure $(NH_2)_2.C_6(CO_2H)_4$. **Tetramethylester** $C_{14}H_{16}N_2O_8 = (NH_2)_2.C_6(CO_2.CH_3)_4$. *B.* Wie der Teträthylester (s. u.) (NEF, *A.* 258, 317). — Chromrothe, lange, flache Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 149,6°.

Teträthylester $C_{18}H_{24}N_2O_8 = C_6(NH_2)_2.(CO_2.C_2H_5)_4$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine warme, eisessigsaure Lösung von Dinitropyromellithsäureteträthylester (NEF, *A.* 237, 25). Man fällt die filtrirte Lösung mit Wasser. — Feuerrothe, monokline (MUTHMANN, *Soc.* 53, 444) Prismen (aus Aether) Schmelzp.: 134°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die ätherische Lösung ist roth und fluorescirt gelbroth. Wird, durch Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter H_2SO_4, zu Diaminohydropyromellithsäureester und p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester $C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$ reducirt. Wird von konc. HNO_3 zu Chinontetracarbonsäureester $C_{10}O_{10}(C_2H_5)_4$ oxydirt. Brom erzeugt Diiminopyromellithsäureester. Bildet mit koncentrirter Salzsäure ein farbloses Salz, das durch Wasser zerlegt wird.

Diacetylderivat $C_{22}H_{28}N_2O_{10} = (NH.C_2H_3O)_2.C_6(CO_2.C_2H_5)_4$. *B.* Aus Diaminopyromellithsäureester und Essigsäureanhydrid bei 140° (NEF, *A.* 237, 27). — Glänzende, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton und $CHCl_3$, schwerer in Aether. Wird, durch Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge, nicht zerlegt.

Diiminopyromellithsäureteträthylester $C_{18}H_{22}N_2O_8 = NH:C\langle{C(CO_2.C_2H_5):\atop C(CO_2.C_2H_5):}$ ${C(CO_2.C_2H_5)\atop C(CO_2.C_2H_5)}\rangle C:NH$. *B.* Bei 12stündigem Stehen einer Lösung von 2 g Diaminopyro-

mellithsäuretetrāthylester mit 1,8 g Brom, gelöst in 10 g $CHCl_3$ (NEF, *Am.* 11, 5). Man verdunstet das Chloroform, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Lange, orangegelbe Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 161°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol. Wird durch Kochen mit konc. HCl oder Kalilauge nicht verändert. Wird, durch Zinkstaub und Essigsäure, sofort in Diaminopyromellithsäureester übergeführt.

2. Phendiäthylsäure-Dimethylsäure $C_{12}H_{10}O_8 = C_6H_4[CH(CO_2H)_2]_2$. s-Trinitrophenylendimalonsäure $C_{12}H_7N_3O_{14} = C_6H(NO_2)_3[CH(CO_2H)_2]_2$. Tetrāthylester $C_{20}H_{23}N_3O_{14} = C_{12}H_3N_3O_{14}(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Bromtrinitrophenylmalonsäureester und Natriummalonsäureester (JACKSON, MOORE, *Am.* 12, 20). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 123°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in CS_2.

Trinitrophenylennitrodimalonsäuretetrāthylester $C_{20}H_{22}N_4O_{16} = \frac{C(NO_2)(CO_2.C_2H_5)_2}{C_6H(NO_2)_3.CH(CO_2.C_2H_5)_2}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Trinitrophenylendimalonsäureester mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,38) (JACKSON, BENTLEY, *Am.* 14, 356). — Citronengelbe Tafeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 111°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und CS_2, leicht in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$; unlöslich in Ligroïn.

3. Capsuläscinsäure $C_{18}H_{12}O_8$. *V.* In den Fruchtschalen der Rosskastanie (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 83). — *D.* Man kocht die Fruchtschalen mit Alkohol aus, destillirt die filtrirte Lösung ab und fällt den Rückstand, nach dem Lösen in Wasser, mit Bleizucker. Der mit warmer, verdünnter Essigsäure gewaschene Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Farblose Krystalle. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkel grünlichblaue Färbung.

4. Säuren $C_{14}H_{14}O_8$.

1. ***1,2-Phendipropylsäure-1²,2²-Dimethylsäure*, *o-Xylylendimalonsäure*** $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$. Tetrāthylester $C_{22}H_{30}O_8 = C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Bei sehr allmählichem Eintragen von Zinkstaub in die Lösung von 10—15 g o-Xylylendichlordimalonsäureester (s. u.) in 80—100 ccm Eisessig (PERKIN, *Soc.* 53, 16; vgl. BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 452). Die dick gewordene Masse wird ½ Stunde lang, mit etwas Wasser, auf dem Wasserbade erwärmt. Dann giefst man die Lösung in das dreifache Volumen Wasser und schüttelt 3—4 mal mit Aether aus. Auch das Zink wird mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wäscht man mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und entwässert sie über K_2CO_3. — Oelig. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Alkohol und o-Phenylendipropionsäure $C_{12}H_{14}O_4$. — $Na_2.C_{22}H_{28}O_8$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung des Tetrāthylesters mit $C_2H_5O.Na$. Liefert, mit Jodlösung, Tetrahydronaphtalintetracarbonester $C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$.

o-Xylylendichlordimalonsäuretetrāthylester $C_{22}H_{28}Cl_2O_8 = C_6H_4[CH_2.CCl.(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Digeriren einer alkoholischen Lösung von Natriumchlormalonsäurediäthylester mit 1¹,2¹-Dibromxylol (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 452). $2CClNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6H_4(CH_2Br)_2 = C_{22}H_{28}Cl_2O_8 + 2NaBr$. Man löst 2 Mol. Chlormalonsäureester in (2 Mol.) $C_2H_5O.Na$, verdünnt das Gemisch mit dem gleichen Volum absoluten Aethers und fügt allmählich (1 Mol.) 1¹,2¹-Dibrom-o-Xylol hinzu. Nach dreistündigem Digeriren giefst man Wasser hinzu, hebt die Aetherschicht ab, wäscht dieselbe mit Wasser und entwässert sie über $CaCl_2$ (PERKIN, *Soc.* 53, 14). — Dickflüssig. Erstarrt, bei langem Stehen, zu grofsen Krystallen. Nicht destillirbar. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Alkohol und o-Phenylendiakrylsäure $C_{12}H_{10}O_4$.

2. ***m-Xylylendimalonsäure*** $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$. Tetrāthylester $C_{22}H_{30}O_8 = C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von m-Xylylendichlordimalonsäureester mit Zinkstaub (KIPPING, *B.* 21, 31). — Dickes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. — $Na_2.C_{22}H_{28}O_8$. Behandelt man das Natriumsalz, in Gegenwart von Aether, mit Jod oder Brom, so wird m-Xylylendimalonsäure zurückgebildet.

m-Xylylendichlordimalonsäuretetrāthylester $C_{22}H_{28}Cl_2O_8 = C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Die Lösung von 4,4 g Natron in möglichst wenig absolutem Alkohol wird mit dem 10fachen Volum absoluten Aethers gemischt, dann die Lösung von 37,8 g Chlormalonsäurediäthylester in 500 ccm Aether und hierauf 25,5 g 1¹,3¹-Dibromxylol zugegeben (KIPPING, *B.* 21, 30). — Gelbes, dickes Oel.

3. ***p-Xylylendimalonsäure*** $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$. *B.* Siehe den Tetrâthylester (KIPPING, *B.* 21, 39). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Krystallpulver. Schmilzt gegen 195°, dabei in CO_2 und p-Xylylendipropionsäure zerfallend. — $Ag_4.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Teträthylester $C_{22}H_{30}O_8 = C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Durch Behandeln von p-Xylylendichlordimalonsäureteträthylester mit Zinkstaub und Eisessig (KIPPING, *B.* 21, 34). — Krystalle. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. — $Na_2.C_{22}H_{28}O_8$. Liefert mit Brom Xylylendibromdimalonsäureester, während Jod Xylendimalonsäureester regenerirt.

Xylylendichlordimalonsäureteträthylester $C_{22}H_{28}Cl_2O_8 = C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Chlormalonsäureester, Natriumäthylat und 1[1],4[1]-Dibrom-p-Xylol (KIPPING, *B.* 21, 33). — Durchsichtige, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Aether, Ligroïn u. s. w.

Xylylendibromdimalonsäureteträthylester $C_{22}H_{28}Br_2O_8 = C_6H_4[CH_2.CBr(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des p-Xylylendimalonsäureteträthylesters und Brom (KIPPING). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 107—108°.

4. ***Phendioldipropylondimethylsäure*** $(OH)_2.C_6H_2[CH(CO_2H).CO.CH_3]_2$. p-Dichlorhydrochinondiacetessigsäurediäthylester $C_{18}H_{20}Cl_2O_8 = (OH)_2.C_6Cl_2[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dichlorchinondiacetessigsäureester $C_{14}H_8Cl_2O_8(C_2H_5)_2$ mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 (IKUTA, *J. pr.* [2] 45, 72). — Rhomboëder (aus Benzol). Schmelzp.: 154°. Geht, durch Kochen mit Eisessig und etwas Vitriolöl, in Dichlorbenzodifurandimethyldicarbonsäureester $C_{14}H_6Cl_2O_6(C_2H_5)_2$ über.

5. ***Rhodotannsäure*** $C_{14}H_{14}O_8$ (?). *V.* In den Blättern von Rhododendron ferrugineum (SCHWARZ, *J.* 1852, 685). Kann aus den Blättern, durch Auskochen mit Wasser und Fällen mit Bleiacetat, erhalten werden. — Bernsteingelbe Masse. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Giebt mit Zinnchlorür einen gelben Niederschlag. Scheidet beim Erwärmen mit Mineralsäuren rothgelbes Rhodoxanthin $C_{14}H_{14}O_8$ (?) aus.

5. Hexylphentetramethylsäure, Aethylbenzyldicarboxylglutarsäure $C_{16}H_{18}O_8 = (CO_2H)_2.C(CH_2.C_6H_5).CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. Teträthylester $C_{24}H_{34}O_8 = C_{16}H_{14}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Erwärmen von Aethyldicarboxylglutarsäureteträthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und Benzylchlorid (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 23, 3184). — Dickes Oel. Siedep.: 210—230° bei 12 mm.

6. Biliansäure $C_{25}H_{36}O_8 + 1/4 H_2O$ oder $C_{25}H_{36}O_9$ oder $C_{24}H_{34}O_8 = C_{19}H_{31}(CO)_2(CO_2H)_3$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{25}H_{40}O_5$ mit Chromsäuregemisch oder mit $KMnO_4$ (CLÈVE, *Bl.* 25, 379, 429). Man neutralisirt eine Lösung der rohen Säure in schwachem Alkohol zu $^2/_3$ mit Baryt, erhitzt das gefällte Salz mit Alkohol und C_2H_5J, krystallisirt den gebildeten Diäthylester um und verseift ihn durch Barytwasser (LATSCHINOW, *B* 19, 480). MYLIUS (*B.* 20, 1982) fällt die Lösung der rohen Säure in absol. Alkohol mit alkoholischem Kali, zerlegt das abfiltrirte Salz durch verd. HCl und führt die freie Säure, durch Alkohol und HCl, in den Ester über. — Diamantglänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und daraus in glänzenden Krystallen oder in amorphen Kugeln sich ausscheidend. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Essigsäure. Schmeckt nicht bitter. Rechtsdrehend (in alkoholischer Lösung). Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Giebt nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion.

Salze: CLÈVE. — CLÈVE ertheilt der Biliansäure die Formel $C_{25}H_{36}O_9$. — $Ca_3(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 5H_2O$ (bei 100°). Mikroskopische Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_{25}H_{34}O_8 + 2H_2O$. Hexagonale Täfelchen. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol (LATSCHINOW). Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Wasser. — $Ba_3(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 17H_2O$. Prismen. Hält bei 100° noch $1H_2O$. Ist nach LATSCHINOW $Ba_3(C_{25}H_{33}O_8)_2 + 16H_2O$ zusammengesetzt. Das aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällte Salz hält $12H_2O$ (L.). — $Pb_3(C_{25}H_{33}O_9)_2$. Amorpher Niederschlag oder mikroskopische Tafeln und Blättchen. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat erhalten. — $Pb.C_{25}H_{34}O_9$ (bei 100°). Hexagonale Blättchen; wird durch Fällen einer sehr schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleinitrat erhalten. — $Ag_2.C_{25}H_{34}O_9$. Nadelförmiger Niederschlag. — $Ag_3.C_{25}H_{33}O_9$. Mikrokrystallinischer Niederschlag.

Trimethylester $C_{28}H_{42}O_8 = C_{25}H_{33}O_8(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (LATSCHINOW, *B.* 19, 482). — Diamantglänzende Täfelchen oder dicke Säulen. Schmelzp.: 126—127°. Wird durch Kochen mit Soda leicht und total verseift.

Diäthylester $C_{29}H_{44}O_8 + \frac{1}{4}H_2O = (C_2H_5O)_2.C_{25}H_{33}O_5.OH + \frac{1}{4}H_2O$. Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193° (LATSCHINOW, *B.* 19, 481). In Aether schwerer löslich als Cholansäurediäthylester. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag.

Isonitrosobiliansäure $C_{24}H_{36}N_2O_8$. *B.* Beim Versetzen einer schwach alkalischen Lösung von Biliansäure mit Hydroxylamin (MYLIUS, *B.* 20, 1984). Man fällt die Lösung durch HCl. — Glänzende Täfelchen. Unlöslich in Wasser und in absolutem Alkohol, löslich in verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Erwärmen mit HCl leicht in Biliansäure und NH_3O gespalten. — $Na.C_{24}H_{35}N_2O_8$ (bei 100°). Blättchen. Unlöslich in Wasser.

Isobiliansäure $C_{25}H_{36}O_8 + H_2O$ oder $C_{24}H_{34}O_8 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Biliansäure, bei der Oxydation von Cholsäure (LATSCHINOW, *B.* 19, 1530; MYLIUS, *B.* 20, 1986). Man trennt die Säure von der Biliansäure durch Lösen in Barytwasser und Kochen der Lösung, wobei nur isobiliansaures Baryum ausfällt. — Flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 234—237°. Löslichkeit wie bei Isocholansäure. — $K.C_{25}H_{35}O_8$. Wird durch Sättigen $\frac{1}{3}$ der Säure bereitet. Schiefe, seideglänzende Plättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Ba_3(C_{25}H_{33}O_8)_2 + 6H_2O$. Gummiartig. Fast unlöslich in heifsem Wasser, reichlich löslich in kaltem. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_3.C_{25}H_{33}O_8$. Amorpher Niederschlag.

Trimethylester $C_{28}H_{42}O_8 = C_{25}H_{33}O_8(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (LATSCHINOW, *B.* 19, 1531). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 98°.

E. Säuren $C_nH_{2n-16}O_8$.

I. Säuren $C_{14}H_{12}O_8$.

1. ***Phen-1³-Pentenylsäure-Trimethylsäure(1²,1²,1⁴), Benzyldicarboxylglutakonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_2.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester dieser Säure entsteht bei 4stündigem Erhitzen von (7 g) der Natriumverbindung des Dicarboxylglutakonsäureteträthylesters $CNa(CO_2.C_2H_5)_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ mit (3 g) Benzylchlorid und (20 ccm) absolutem Alkohol auf 140—150° (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 260).

Teträthylester $C_{22}H_{28}O_8 = C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$. Glasglänzende Rechtecke (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (C., G.). Siedep.: 240° bei 11—12 mm (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 23, 3183). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Vitriolöl. Liefert, beim Kochen mit konc. Natronlauge, Benzylglutakonsäure $C_{12}H_{12}O_4$. Wird von Zinkstaub (und Eisessig) nur wenig angegriffen. Wird von konc. wässerigem NH_3 in Benzylmalonsäureamid und Aminoäthylendicarbonsäureester zerlegt (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 59, 748). Phenylhydrazin erzeugt 1-Phenyl-5-Pyrazolon-4-Carbonsäureester und Benzylmalonsäureester.

2. ***1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure (2, 2, 3, 3)*** $C_6H_4\langle{CH_2.C(CO_2H)_2 \atop CH_2.C(CO_2H)_2}$. *B.* Der Teträthylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Acetylentetracarbonsäureester mit (2 Mol.) Natriumäthylat, 1¹.2¹-Dibromxylol und Alkohol auf 130° (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 450). $(CO_2.C_2H_5)_2.CNa.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6H_4(CH_2Br)_2 = 2NaBr + C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$. Derselbe Ester entsteht beim Behandeln der Natriumverbindung des o-Xylylendimalonsäureesters mit einer ätherischen Jodlösung (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 452). $C_6H_4[CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 2J = 2NaJ + C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$. — *D.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Thl. 1¹,2¹-Dibrom-o-Xylol, gelöst in 5 Thln. Alkohol, (1 Mol.) Acetylentetracarbonsäureester $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$, gelöst in der fünffachen Menge Alkohols und (2 At.) Natrium, gelöst in der 15fachen Menge Alkohols, 6 Stunden lang auf 150°. Man lässt das Produkt 12 Stunden mit einer koncentrirten, alkoholischen Lösung von (8 Mol.) KOH stehen, erwärmt dann einige Zeit gelinde, versetzt mit Wasser, verdunstet die klare Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt zehnmal mit alkoholfreiem Aether aus (PERKIN, *Soc.* 53, 12). — Die freie Säure ist ein Syrup, der bei 185° in CO_2 und Tetrahydronaphtalindicarbonsäure $C_{12}H_{12}O_4$ zerfällt.

3. ***Säure*** $O_2.C_6H_2[CH(CO_2H).CO.CH_3]_2$. **p-Dichlorchinondiacetessigsäureäthylester** $C_{18}H_{18}Cl_2O_8 = C_6Cl_2O_2[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Aus (2 Mol.) Natriumacetessigsäureester und Chloranil (IKUTA, *J. pr.* [2] 45, 71). — Gelbe Rhomboëder oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, weniger in Alkohol und Aether. Löst sich in verd. Alkalien und Soda mit tief blauvioletter Farbe. Wird von Zinkstaub (+ H_2SO_4) zu Dichlorhydrochinondiacetessigsäureester reducirt

Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Geht, beim Kochen mit Eisessig und etwas H_2SO_4, in einen isomeren Ester (s. u.) über.

Chinon-p-Difuran-α-Dimethyl-β-Dicarbonsäureäthylesterdihydrochlorid $C_{18}H_{18}Cl_2O_8 = \begin{matrix} C_2H_5O.CO.C \quad CH.CO.CCl.O.C.CH_3 \\ CH_3.\ddot{C}.O.\dot{C}Cl.CO.\dot{C}H \quad -\ddot{C}.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. p-Dichlorchinondiacetessigester mit 3 Thln. Eisessigsäure (von 95%) und einigen Tropfen verd. H_2SO_4 (1 : 5) auf dem Wasserbade und fällt die fast farblos gewordene Lösung durch Wasser (Ikuta, *J. pr.* [2] 45, 75). — Blättchen oder Prismen (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 171°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Sodn. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine tief blaugrüne Färbung.

Die aus dem Ester abgeschiedene Säure $C_{14}H_{10}Cl_2O_8$ krystallisirt (aus Wasser) in Nadeln und zersetzt sich bei 220°, unter Verlust von CO_2.

2. Dipyrogallopropionsäure $C_{15}H_{14}O_8 = [(OH)_3.C_6H_2]_2.C(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g Pyrogallol in eine stark gekühlte Lösung von 3 ccm Brenztraubensäure in 50 ccm Vitriolöl (Böttinger, *B.* 16, 2404). $CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_3(OH)_3 = C_{15}H_{14}O_8 + H_2O$. Man lässt die Lösung 15° warm werden, giefst sie dann in Eiswasser und schüttelt mit Essigäther aus. Die Essigätherlösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und die filtrirte wässerige Lösung an der Luft, in der Kälte, verdunstet. — Rothe, harzglänzende Masse. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in CS_2, sehr wenig in Aether; unlöslich in $CHCl_3$. Geht schon bei 100° in das Anhydrid über. Löst sich in NH_3 mit violetter, in Soda oder Natron mit blauer Farbe. Eisenchlorid erzeugt, in der wässerigen Lösung der Säure, eine schwärzliche Färbung. — $Ba(C_{15}H_{13}O_8)_2$ (bei 100°). Dunkelblauer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_{15}H_{12}O_7$. *B.* Beim Erhitzen von Dipyrogallopropionsäure auf 100° (Böttinger). — Roth. Löslich in Wasser. Geht bei 155° in das **Anhydrid** $C_{15}H_{10}O_6$ über, das in kaltem Wasser unlöslich ist.

Diacetylderivat $C_{19}H_{16}O_9 = C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_7$. *B.* Entsteht, neben dem Tetracetylderivat, beim Kochen von Dipyrogallopropionsäure mit Essigsäureanhydrid (Böttinger). Man giefst das Produkt in Aether, wobei das Tetracetylderivat gefällt wird, das Diacetylderivat aber gelöst bleibt. — Graues Pulver. Schmilzt bei 110° zur rothgelben Flüssigkeit. Ist, frisch gefällt, leicht löslich in Aether, nach dem Trocknen aber nicht mehr. Leicht löslich in Alkohol und verdünnter Natronlauge, unlöslich in verdünnter Sodalösung.

Tetracetylderivat $C_{23}H_{20}O_{11} = C_{15}H_8(C_2H_3O)_4O_7$. *D.* Siehe das Diacetylderivat (B.). — Braungelb. Zersetzt sich gegen 200°. Unlöslich in Aether.

Tribromdipyrogallopropionsäure $C_{15}H_{11}Br_3O_8$. *B.* Entsteht, neben Pentabromdipyrogallopropionsäure, beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dipyrogallopropionsäure mit Brom. Aether nimmt aus dem Gemisch die Pentabromsäure auf (Böttinger). — Braunes Pulver. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Acetylderivat $C_{19}H_{13}Br_3O_9 = C_{15}H_7Br_3(C_2H_3O)_2O_7$. *D.* Man erwärmt Tribromdipyrogallopropionsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (B.). — Hellbraun. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, löslich in verd. Natronlauge.

Pentabromdipyrogallopropionsäure $C_{15}H_9Br_5O_8$. *D.* Siehe die Tribromsäure (B.). — Braunes Pulver. Verliert schon unter 100° HBr. Leicht löslich in Aether.

Acetylderivat $C_{19}H_{11}Br_5O_9 = C_{15}H_5Br_5(C_2H_3O)_2O_7$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dipyrogallopropionsäurediacetat mit Brom (B.). — Braunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther.

Anhydrodipyrogallopropionsäure $C_{15}H_{12}O_7$. *B.* Entsteht, neben Dipyrogallopropionsäure, bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf ein Gemisch von Brenztraubensäure und Pyrogallol. Bleibt beim Auflösen der rohen Dipyrogallopropionsäure in Wasser ungelöst (Böttinger, *B.* 16, 2410). — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Essigäther, leicht in NH_3 mit violetter Farbe. Löst sich langsam in heifsem Wasser. Liefert, in Eisessig gelöst, mit Brom ein Tribrom- und ein Pentabromderivat. Die dreifach-gebromte Säure $C_{15}H_9Br_3O_7$ ist in Aether löslich, die fünffach-gebromte Säure nicht.

F. Säuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

1. Säuren $C_{14}H_{10}O_8$.

1. ***Hydrorufigallussäure, Tetrahydroellagsäure.*** *B.* Beim Behandeln einer wässerigen, mit H_2SO_4 angesäuerten, Lösung von Gallussäure mit $KMnO_4$ (OSER, FLOEGL, *B.* 9, 135). Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und das Ungelöste aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Verkohlt oberhalb 180°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in verd. Kalilauge mit grüner Farbe, die an der Luft rasch in Blau und dann mit der Zeit in Gelb übergeht. Wandelt sich, beim Schmelzen mit Kali, in einen isomeren Körper um. Giebt, beim Glühen mit Zinkstaub, Fluoren $C_{13}H_{10}$ (OSER, BÖCKER, *J.* 1879, 684).

Isomere Verbindung $C_{14}H_{10}O_8$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Tetrahydroellagsäure mit 5 Thln. Kali (OSER, KALMANN, *M.* 2, 50). Man schmilzt, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 einen grünlichgelben Niederschlag liefert, fällt dann die Schmelze mit H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Wasser um. — Grünlichgelbe, mikroskopische Nadeln. Beginnt bei 200—220° zu sublimiren; zersetzt sich völlig oberhalb 230°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, mit Eisenvitriol eine olivengrüne Färbung. Löst sich in überschüssiger Natronlauge mit olivengrüner Farbe, die beim Schütteln mit Luft rasch karminroth wird. CO_2 ändert die Rothfärbung nicht, durch den geringsten Säureüberschuss geht aber die karminrothe Färbung in Gelb über (Anwendung des Körpers $C_{14}H_{10}O_8$ als Indikator in der Alkalimetrie). Auch Alkalicarbonate, $MgCO_3$ und $CaCO_3$ bewirken eine Rothfärbung (Bestimmung der gebundenen Kohlensäure im Brunnenwasser).

2. ***Dehydrodiprotokatechusäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H).C_6H_2(CO_2H)(OH)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Dehydrodivanillin $[(OCH_3.OH).C_6H_2(COH)-]_2$ in 10 Thle. geschmolzenes Kalihydrat (TIEMANN, *B.* 18, 3495). Man schmilzt noch 5 Minuten lang, zersetzt dann die (erkaltete) Schmelze mit verdünnter HCl und stellt, durch Kochen der gefällten Säure mit $CaCO_3$, das Calciumsalz dar. — Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in Aether, etwas löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, auf weiteren Zusatz von sehr verd. NH_3 blau und schliefslich rothviolett.

3. ***Diresorcindicarbonsäure*** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H).C_6H_2(CO_2H)(OH)_2$. *B.* Bei 13 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Diresorcin mit 4 Thln. K_2CO_3 und 4 Thln. Wasser auf 130° (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2105). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Ganz unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. — $K_2.\bar{A}$. Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. Mäfsig löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

2. Säuren $C_{15}H_{12}O_8$.

1. ***Diphenyldiolmethandimethylsäure, Tetraoxydiphenylmethandicarbonsäure, Methylendiresorcylsäure*** $CH_2[C_6H_2(OH)_2.CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von (3 Thln.) β-Resorcylsäure in (10 Thln.) Salzsäure (1 Thl. konc. Säure, 5 Thle. Wasser) mit (1 Thl.) einer 30 procentigen Formaldehydlösung (CARO, *B.* 25, 944). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 236°.

2. ***Phenyltrioläthylonphenyldiolmethylsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CH_2.CO.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. **Narceïn** $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O = CH_2\langle{O \atop O}\rangle \dot{C}_6H(OCH_3).CH_2.CO\langle C_6H(CO_2H)(OCH_3) \rangle OCH_3$ [mit $CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ am $\dot{C}_6$; Ring mit CO_2H, OCH_3] $+ 3H_2O$. *V.* Im Opium. — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Morphiums, nach GREGORY, wird mit NH_3 versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, der Niederschlag sofort abfiltrirt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlage durch H_2SO_4 entbleit. Man neutralisirt nun mit NH_3, verdampft zur Krystallisation und reinigt das ausgeschiedene Narceïn durch Krystallisation aus Wasser und Alkohol (ANDERSON, *A.* 86, 181). — Lange, weifse Prismen (aus Wasser (HESSE, *B.* 7, 105). Schmilzt bei 170° (FREUND, FRANKFORTER, *A.* 277, 31); das wasserfreie Narceïn schmilzt bei 145,2° (kor.) (HESSE, *A.* 129, 251). Löst sich in 769 Thln. kalten Wassers (PETIT, *Bl.* 18, 535); bei 13° in 1285 Thln. Wasser, in 945 Thln. Alkohol (von 80%) (HESSE). Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$, unlös-

lich in Aether und Benzol. Etwas löslich in Ammoniak und Kalilauge, unlöslich in koncentrirter Kalilauge. Inaktiv (Hesse, A. 176, 198). Erhitzt man Narceïn mit CH_3J auf 100° und kocht das Produkt mit konc. Kalilauge, so entstehen Trimethylamin und Narceonsäure $C_{21}H_{20}O_8$. Liefert, bei der Oxydation mit konc. Salpetersäure, Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Methylamin und Hemipinsäure (Beckett, Wright, *Soc.* 29, 467); sehr wenig Hemipinsäure entsteht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit Braunstein und Schwefelsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht Narceïnsäure $C_{15}H_{15}NO_8$ (S. 2081). Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° verkohlt Narceïn. Beim Erwärmen von Narceïn mit verdünnter H_2SO_4 auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung violettroth und später kirschroth (Plugge, *R.* 6, 209). Beim Kochen mit Kalilauge werden NH_3, Dimethylamin, Trimethylamin erhalten und daneben eine kleine Menge einer **Säure** $C_{23}H_{23}NO_8$, die aus Alkohol in kleinen Krystallen anschiefst. Sie schmilzt bei 210° unter geringer Zersetzung und löst sich mäfsig in kaltem Wasser und Alkohol. Die Salze $Hg.C_{23}H_{21}NO_8$ und $Pb.C_{23}H_{21}NO_8$ sind Niederschläge (Beckett, Wright). Beim Schmelzen mit Kalk liefert Narceïn Protokatechusäure. Mit Zink und Salzsäure entsteht eine kleine Menge einer amorphen, in Wasser löslichen Base $C_{23}H_{29}NO_6$ (?) (Beckett, Wright, *Soc.* 28, 701). — Von allen Opiumalkaloïden wirkt Narceïn am meisten schlafbringend.

Reaktionen. Festes Narceïn wird durch verdünnte Jodlösung blau gefärbt (Stein, *Fr.* 9, 390: vgl. Pelletier, *A.* 16, 48). — Uebergiefst man Narceïn mit Chlorwasser und setzt dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine blutrothe Färbung (A. Vogel, *B.* 7, 906). Reaktion auf Narceïn: Plugge, *Fr.* 30, 387.

$C_{23}H_{27}NO_8.HCl + 5^1/_2 H_2O$. Krystalle (Freund, Franforter). Krystallisirt, aus heifser Salzsäure (spec. Gew. = 1,1), mit $3H_2O$ (vgl. Wright, *Soc.* 27, 109). Das entwässerte Salz schmilzt bei 190—192°. Krystallisirt, aus Holzgeist, mit $1CH_3.OH$, in Rhomboëdern. — $C_{23}H_{27}NO_8.HCl + C_2H_5.OH$. Tafeln. Schmelzp.: 158—159°. Verliert den Alkohol nicht bei 100° (Fr., Fr.). — $(C_{23}H_{27}NO_8.HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ (Hesse, *A.* 129, 253; Claus, Meixner, *J. pr.* [2] 37, 2). Goldgelbe Nadeln, die bei 195° schmelzen und sich schwer in Wasser und Salzsäure lösen. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 118—122° (Roser, *A.* 247, 175). — $(C_{23}H_{27}NO_8.HJ)_2J$. Bronzefarbene, feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (Jörgensen, *J. pr.* [2] 2, 457). — $C_{23}H_{27}NO_8.HJ.J_2$. Braune Nadeln (J.). — $C_{23}H_{27}NO_8.HNO_3 + H_2O$ (bei 60°). Nadeln (Fr., Fr.). — $C_{23}H_{27}NO_8.H_2SO_4 + 10H_2O$. Krystalle; zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von basischen Salzen: $(C_{23}H_{27}NO_8)_3.H_2SO_4$ u. a. (Beckett, Wright, *Soc.* 28, 699). — $(C_{23}H_{27}NO_8)_2.H_2Cr_2O_7$ (Plugge, *J.* 1887, 2176).

Methylester $C_{24}H_{29}NO_8 = C_{23}H_{26}NO_8.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Narceïn mit Holzgeist und HCl (Freund, *A.* 277, 48). — Amorph. — $C_{24}H_{29}NO_8.HCl$. Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 149°. — $(C_{24}H_{29}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$. Kurze Säulen. Schmelzpunkt: 205—206°. — $C_{24}H_{29}NO_8.HBr$. Prismen. Schmelzp.: 148°. — $C_{24}H_{29}NO_8.HJ$. Schmelzp.: 139°.

Jodmethylat $C_{25}H_{32}NO_8J = C_{23}H_{26}NO_8.CH_3 + CH_3J$. *B.* Aus Natriumnarceïn mit Holzgeist und CH_3J (Freund, *A.* 277, 41). — Schmelzp.: 193—194°.

Jodäthylat $C_{24}H_{29}NO_8.C_2H_5J$. *B.* Aus Natriumnarceïn, Holzgeist und C_2H_5J (Fr.). — Schmelzp.: 203.

Aethylester $C_{25}H_{31}NO_8 = C_{23}H_{26}NO_8.C_2H_5$. — $C_{25}H_{31}NO_8.HCl$. Schmelzp.: 206—207° (Freund). — $(C_{25}H_{31}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallpulver. Schmelzp.: 194—195°. — $C_{25}H_{31}NO_8.HBr$. Prismen. Schmelzp.: 215—216°. — $C_{25}H_{31}NO_8.HJ$. Prismen. Schmelzp.: 212°.

Jodmethylat $C_{26}H_{34}JNO_8 = C_{23}H_{26}NO_8.C_2H_5 + CH_3J$. Krystallpulver. Schmelzp.: 203° (Fr.).

Jodäthylat $C_{25}H_{31}NO_8.C_2H_5J$. Schmelzp.: 131—132° (Fr.).

Jodallylat $C_{25}H_{31}NO_8.C_3H_5J$. Pulver. Schmelzp.: 154—155° (Fr.).

Narceïnamid $C_{23}H_{28}N_2O_7 + H_2O = CH_2:O_2.C_6H(OCH_3)[CH_2.CH_2.N(CH_3)_2].CH_2.CO.C_6H_2(OCH_3)_2.CO.NH_2 + H_2O$. *B.* Scheidet sich aus bei mehrtägigem Stehen von Narkotinjodmethylat (aus 25 g Narkotin) mit (1 l) alkoholischem NH_3 (Freund, Michaels, *A.* 286, 250). — Säulen. Schmilzt (wasserfrei) bei 178°. Unlöslich in Wasser. Wandelt sich, bei kurzem Kochen mit verd. HCl, in Narceïnimid (s. u.) um. — $C_{23}H_{28}N_2O_7.HCl$. Schmelzp.: 236—237°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Narceïnimid $C_{23}H_{26}N_2O_6 = CH_2:O_2.C_6H(CH_2.CH_2.N(CH_3)_2,OCH_3).CH:\dot{C}\,.\,\dot{C}_6H_2(OCH_3)_2$ (mit $\dot{C}$ … $\dot{C}$ verbunden durch NH.CO). *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich aus bei kurzem Kochen von Narceïnamid $C_{23}H_{28}N_2O_7$ mit verd. HCl (Freund, Michaels, *A.* 286, 251). — Gelbe Stäbchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 150°. — $C_{23}H_{26}N_2O_6.HCl$. Schmelzp.: 239—240°. — $C_{23}H_{16}N_2O_6.HNO_3$.

Schmelzp.: 224—225°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{23}H_{26}N_2O_6.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 194—195°.

Jodmethylat $C_{23}H_{26}N_2O_6.CH_3J$. Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 244—245° (Fr., M.. *A.* 286, 252). Fast unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Trimethylamin und Narceonsäureimid.

Narceïnoxim $C_{23}H_{28}N_2O_8 + H_2O = C_{23}H_{27}NO_7:N.OH + H_2O$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids $C_{24}H_{26}N_2O_7$ (s. u.) mit starker Kalilauge (Freund, *A*, 277, 52). Man fällt durch Essigsäure. — Prismen (aus Weingeist). Geht bei 110° in das Anhydrid über und zersetzt sich bei 167°.

Anhydrid $C_{23}H_{26}N_2O_7$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von 3 g Narceïn mit 3 g $NH_3O.HCl$ und 100 ccm Wasser (Freund). Man fällt durch NH_3. Entsteht auch durch Kochen von Narceïnoxim mit HCl. — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—173°.

Narceïnsäure $C_{15}H_{15}NO_8 + 3H_2O$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Narceïn durch $KMnO_4$, in saurer Lösung (Claus, Meixner, *J. pr.* [2] 37, 3). — *D.* Man löst Narceïn in verdünnter H_2SO_4 und giebt (9 Mol.) $KMnO_4$ in 2procentiger Lösung hinzu. Die Temperatur ist auf 20—23° zu halten. Man neutralisirt die filtrirte Lösung genau, dampft auf 100—150 ccm (bei 20 g Narceïn) ein, übergiefst die Lösung mit Aether und tröpfelt mäfsig starke Schwefelsäure ein, wobei jedesmal umgeschüttelt wird. Der gröfste Theil der Narceïnsäure geht in den Aether über. Den Rest gewinnt man durch Neutralisiren der sauren Lösung, Koncentriren und Ausfällen der Alkalisulfate durch das 2—3fache Volumen Alkohol. Das alkoholische Filtrat wird verdunstet, der Rückstand durch $AgNO_3$ gefällt und das Silbersalz durch H_2S zerlegt. — Glänzende, rhombische oder monokline Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 184°. Zerfällt, bei 180 bis 200°, fast glatt in CO_2, Dimethylamin und Dioxynaphtalindicarbonsäure $C_{12}H_8O_6$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. — Dreibasische Säure. — $Na.C_{15}H_{14}NO_8 + 4^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{15}H_{13}NO_8 + 5H_2O$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Wasser. — $Na_3.C_{15}H_{12}NO_8$. Sehr leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. — $Ba_3(C_{15}H_{12}NO_8)_2 + 5H_2O$. Feine, verfilzte Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. — $Ag_3.C_{15}H_{12}NO_8$. Pulveriger Niederschlag.

3. ***Diphenyldiol(1⁵,1⁶,2⁵,2⁶)-Aethandimethylsäure(1²,2²), Tetraoxydibenzyldicarbonsäure*** $C_{16}H_{14}O_8 = (OH)_2.C_6H_2(CO_2H).CH_2.CH_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von 3 g Tetramethoxylhydrodiphtalyllaktonsäure $C_{20}H_{12}O_8$ mit überschüssiger HJ und rothem Phosphor (Löwy, *M.* 14, 139). — Gelbe Krystallmasse (aus Alkohol). Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol, schwerer in Ligroïn. Oxydirt sich an der Luft. Wird von wenig $FeCl_3$ kornblumenblau gefärbt. — $Ba.C_{16}H_{12}O_8 + H_2O$. Krystallinisch.

G. Säuren $C_nH_{2n-20}O_8$.

1. Naphtentetramethylsäure (1,4,5,8), Naphtalintetracarbonsäure $C_{14}H_8O_8 = C_{10}H_4(CO_2H)_4$. *B.* Bei der Oxydation von Pyrensäure $C_{15}H_8O_5$ durch $KMnO_4$ (Bamberger, Philip, *A.* 240, 182). — *D.* Man versetzt die Lösung von 2,5 g Pyrensäureanhydrid in wenig verdünnter Natronlauge mit einer (5procentigen) Lösung von 5,5 g $KMnO_4$, unter Abkühlen. Zuletzt erwärmt man, 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, entfärbt die Lösung durch Alkohol und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch HCl. — Glänzende Blättchen oder Nadeln oder glänzende, breite, flache Spiefse. Mäfsig löslich in heifsem Eisessig und Wasser, sehr schwer in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Alkohol, ziemlich leicht in wässerigem Aceton. Unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) wirkt, selbst bei 160°, nur wasserentziehend ein. Verhält sich, beim Erhitzen mit Resorcin, ganz wie Phtalsäure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalkhydrat, glatt in CO_2 und Naphtalin. Zerfällt, bei langsamem Erhitzen auf 140—150°, in Wasser und das Anhydrid $C_{14}H_4O_6$. Bei raschem Erhitzen auf 200—250° wird CO_2 abgespalten. — $Ba_2.C_{14}H_4O_8$ (bei 130°). Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_4.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Dianhydrid $C_{14}H_4O_6 = C_{10}H_4(CO)_4O_2$. *B.* Beim allmählichen Erhitzen der Naphtalintetracarbonsäure auf 140—150° oder beim Umkrystallisiren derselben aus heifsem Eisessig (B., Ph., *A.* 240, 185). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Sublimirt oberhalb 300° in langen, glänzenden Nadeln. Verbindet sich leicht mit NH_3 zu dem Diimid $C_{14}H_4O_4(NH)_2$.

Diimid $C_{14}H_6N_2O_4 = C_{10}H_4\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH\right)_2$. *B.* Beim Uebergiefsen des Dianhydrides $C_{14}H_4O_6$ mit NH_3 (B., Ph., *A.* 240, 188). — Blättchen. Bleibt bei 270° unverändert; sublimirt in höherer Temperatur in glänzenden, gelben Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Aceton. Wird durch Natronlauge citronengelb gefärbt, ohne sich zu lösen, durch Bildung eines Natriumsalzes, das schon durch Wasser zersetzt (entfärbt) wird.

2. Laccainsäure $C_{16}H_{12}O_8$. *V.* Im Lac-dye, einem aus Gummilack dargestellten Färbelack (Schmidt, *B.* 20, 1288). — *D.* Man behandelt Lac-dye mit überschüssiger, mäfsig starker Salzsäure, filtrirt, kocht den gewaschenen Rückstand mit Wasser (30 Thle. auf 1 Thl. Lac-dye) und fällt die Lösung, in der Wärme, mit Bleiacetat. Der Bleiniederschlag wird, unter Wasser, durch H_2S zerlegt, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Man fällt die alkoholische Lösung mit dem 20—40fachen Volumen Aether und verdunstet die filtrirte Lösung langsam. Die ersten Krystallisationen der Laccainsäure sind aschehaltig, die späteren rein. — Bräunlich rothes Pulver, aus mikroskopischen Tafeln bestehend. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 180°. Reichlich, aber langsam löslich in Alkohol, leicht in Holzgeist, Aceton und Eisessig, etwas weniger in Wasser, kaum in Aether. Unlöslich in Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch Aether. Kann der wässerigen Lösung durch Fuselöl entzogen werden. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien fuchsinroth gefärbt. Wird durch Baryt völlig als violetter Lack gefällt. Wird durch $FeSO_4$ völlig als schwarzer Niederschlag gefällt. Eisenchlorid bewirkt Schwarzfärbung ohne Fällung. Wird durch SO_2 nicht verändert. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehling'sche Lösung. Die alkalische Lösung besitzt das gleiche Absorptionsspektrum wie die Carminsäure, die Lösung in Vitriolöl zeigt aber ein abweichendes Spektrum (vgl. *B.* 20, 1294). Wird von Salpetersäure zu Pikrinsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° entsteht ein Körper $C_{26}H_{16}O_{11}$. Färbt Zeuge wie Carminsäure. — $K_3.C_{16}H_9O_8$ (bei 100°). Feinflockiger, rothbrauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. — $Ba.C_{16}H_{10}O_8$ (bei 100°). Braunrother Niederschlag, erhalten aus der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$.

3. Säure $C_{17}H_{14}O_8$. Narceonsäure $C_{21}H_{20}O_8 = CH_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>C_6H(C_2H_3,OCH_3).CH_2.CO.C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H$. *B.* Man erhitzt 10 g Narceïn mit CH_3J, im Rohr, 3 Stunden lang auf 100° und kocht das Produkt mit 50 ccm Kalilauge (von 30%) (Freund, *A.* 277, 56). Das Imid entsteht beim Kochen von Narceïnimidjodmethylat (s. u.) mit Kalilauge (Freund, Michaels, *A.* 286, 253). — Säulen und Tafeln (aus absol. Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 208—209°. Unlöslich in Wasser. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag (Fr., M.).

Imid $C_{21}H_{19}NO_6 = CH_2:O_2.C_6H(C_2H_3,OCH_3).CH:\overset{NH.CO}{C \quad C_6}H_2(OCH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Narceïnimidjodmethylat mit Kalilauge (von 30%) (Freund, Michaels, *A.* 286, 253). $C_{23}H_{26}N_2O_6.CH_3J + KOH = C_{21}H_{19}NO_6 + N(CH_3)_3 + KJ + H_2O$. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 175,5—178,5°.

Oxim $C_{21}H_{19}NO_7 = CH_2:O_2.C_6H(C_2H_3,OCH_3).CH_2.\overset{NO.CO}{C \,.\, C_6}H_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei 3stündigem Kochen einer eisessigsauren Lösung von Narceonsäure mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (Freund, Michaels, *A.* 286, 254). — Blätter und Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 201 bis 202°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Phenylhydrazid $C_{27}H_{24}N_2O_6 = CH_2:O_2.C_6H(C_2H_3,OCH_3).CH_2\overset{N.N(C_6H_5).CO}{C \quad C_6}H_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Narceonsäure mit (1 Mol.) Phenylhydrazin (Freund, Michaels, *A.* 286, 253). — Säulen (aus Alkohol + Eisessig). Schmelzp.: 181—182°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Bromnarceonsäure $C_{21}H_{19}BrO_8$. *B.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Narceonsäure und (2 At.) Brom (Freund, Michaels, *A.* 286, 254). — Schmelzpunkt: 171—172°.

Tribromnarceonsäure $C_{21}H_{19}Br_3O_8$ (?). *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Bromnarceonsäure mit überschüssigem Brom (Fr., M.). — Schmelzpunkt: 231—232°.

4. Cetrarsäure $C_{18}H_{16}O_8$ oder $C_{30}H_{30}O_{12}$ (Hilger, Buchner, *B.* 23, 464). *V.* Findet sich, neben Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$, im isländischen Moos (Cetraria islandica) (Knop,

Schnedermann, *A.* 55, 144). — *D.* s. Bd. I, S. 625. Man reinigt die Säure durch Auflösen in kalter Kaliumcarbonatlösung, Fällen der Lösung mit HCl und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol. — Glänzende, haarfeine Krystalle. Schmeckt intensiv und rein bitter. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem und in Aether. Die Lösungen der Säure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft. — Die trockene Säure absorbirt Ammoniakgas gemäfs der Formel $(NH_4)_2.C_{18}H_{14}O_8$. — $Pb.C_{18}H_{14}O_8$. *D.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiacetat. — Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

5. Atranorsäure $C_{19}H_{18}O_8$ oder $C_{20}H_{18}O_9$ (?). *V.* Findet sich, neben β-Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$ (?), in der Flechte Lecanora atra (Paternò, Oglialoro, *J.* 1877, 811). In der Flechte Stereocaulon vesuvianum (Paternò, *G.* 10, 157), neben Bernsteinsäure (Coppola, *G.* 12, 19). In der Flechte Cladonia rangiformis *Schaer*, neben Rangiformsäure (Paternò, *G.* 12, 256). In den Flechten: Haemotomma coccineum *Dickson* (Zopf, *A.* 288, 39); in Placodium saxicolum Poll.; in Placodium melanaspis (Acharius) *Th. Fries*; in Terecaulon-Arten (Z.); in Cladonia rangiformis Hoffmann; in Physcia caesia (Hoffmann) Nylander; in Physcia pulverulente Schreb.; in Physcia endococcina Körber; in Physcia tenella Ach.; in Physcia aipolia Ach.; in Anaptychia ciliaris (L.) Körber; in Anaptychia speciosa (Wulf) Th. Fries; in Parmelia encausta Sommerfelt; in Parmelia pertusa Schrk.; in Parmeliopsis hyperofta (Ach.) Nyl. — *D.* Man kocht die getrockneten Flechten mit $CHCl_3$ aus. Die Flechte wird mit Aether erschöpft und die ausgezogenen Säuren mit Chloroform behandelt, in welchem die Atronsäure schwer löslich ist. — Trimetrische (Lüdecke, *A.* 288, 42) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 195—197°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, schwer in kaltem Aether, $CHCl_3$, Xylol und Eisessig, reichlich in kochendem $CHCl_3$ und kochendem Xylol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe, und wird daraus durch CO_2 gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ purpurroth gefällt. Beim Erhitzen auf 150°, wie auch beim Kochen mit Holzgeist, entsteht Hämatommsäure. Beim Erhitzen mit Propylalkohol auf 150° entsteht **Ammatinsäure** (Prismen vom Schmelzp.: 75°). Beim Kochen mit Anilin und Alkohol entsteht eine in gelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, die bei 156° schmilzt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in CO_2, Atranorinsäure und Atrarsäure.

Atranorinsäure $C_9H_{10}O_4$ (?). *B.* Entsteht, neben Atrarsäure, bei einstündigem Erhitzen von Atranorsäure mit Wasser, im Rohr, auf 150° (Paternò, *G.* 12, 257). $C_{19}H_{18}O_8 + 4H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{10}H_{16}O_8$. Man trennt beide Säuren durch kochendes Wasser, in welchem sich nur Atranorsäure löst. — Nadeln. Schmelzp.: 100—101°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser. Wird durch Eisenchlorid dunkelgrün und durch Chlorkalk blutroth gefärbt. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe.

Atrarsäure $C_{10}H_{16}O_8$. *B.* Siehe Atranorinsäure (P.). — Glimmerartige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, wird aber durch Chlorkalk blutroth gefärbt.

Hämatommsäure $C_{11}H_{12}O_5$. *V.* In der Flechte Haematomma coccineum Dickson (Zopf, *A.* 288, 39); in Physcia caesia Hoffm.; in Stereocaulon ramulosum Ach. — *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 150° (oder auch bei längerem Kochen) von (1 g) Atranorsäure mit 40 ccm absol. Alkohol (Zopf, *A.* 288, 44). — Seideglänzende Nadeln und Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Aeufserst leicht löslich in heifsem Alkohol.

Hämatommsäure $C_{21}H_{22}O_{10}$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 150° von $^1/_2$ g Atranorsäure mit ca. 20 ccm absol. Holzgeist (Zopf, *A.* 288, 46). — Feine Nadeln (aus Holzgeist + $CHCl_3$). Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Löslich in Alkalien und Soda mit gelbgrüner Farbe und daraus durch CO_2 fällbar.

Placodin. *V.* Neben Atranorsäure, in der Flechte Placodium melanaspis (Acharius) Th. Fries (Zopf, *A.* 288, 53). — Täfelchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt oberhalb 245° unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in Benzol. Löslich in verd. Natronlauge mit violettbrauner Farbe.

Stereocaulsäure. *V.* Neben Atranorsäure, in Stereocaulon alpinum Laurer (Zopf, *A.* 288, 56). Neben Valpinsäure, in Lepra cholerina Acharius (Z.). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ violett gefärbt.

6. β-Salylsäure $C_{21}H_{22}O_8$ s. Salicyldehyd.

H. Säuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

1. Ellagsäure $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O = CO\langle\begin{smallmatrix}C_6H(OH)_2\\ \cdot >O\\ C_6(OH)_2.CO_2H\end{smallmatrix} + 2H_2O$. *V.* In einigen orientalischen Bezoaren, die sich von den lithofellinsäurehaltigen Bezoaren dadurch unterscheiden, dass sie beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern verkohlen und sich dabei mit glänzenden, gelben Krystallen bedecken, während die lithofellinsäurehaltigen Bezoare beim Erhitzen leicht schmelzen (Wöhler, Merklein, *A.* 55, 129). Im Castoreum (?) (Wöhler, *A.* 67, 361). In den Dividivi-Schoten (Löwe, *Fr.* 14, 40) und Mirobolanen (s. Ellagengerbsäure S. 2085). In der Eichenrinde (Etti, *M.* 1, 266). In der Fichtenrinde (Strohmer, *M.* 2, 539). — *B.* Die Gerbsäure der Granatwurzelrinde zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Ellagsäure (Rembold, *A.* 143, 288). Entsteht, unter verschiedenen Verhältnissen, aus Gallussäure. $2C_7H_6O_5 = C_{14}H_6O_8 + 2H_2O + H_2$. So beim Erhitzen von Gallussäure mit Arsensäure (Löwe, *Z.* 1868, 603); bei längerem Digeriren von Gallussäure mit Wasser und Jod (Griessmayer, *A.* 160, 55); beim Erwärmen von Gallussäureäthylester mit Sodalösung (Ernst, Zwenger, *A.* 159, 32). Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise von Gallussäure, durch Schimmeln eines wässerigen Gallläpfelauszuges, wird immer nebenbei Ellagsäure gebildet. Zieht man die gebildete Gallussäure mit heifsem Wasser aus, so bleibt Ellagsäure zurück. — *D.* Aus Dividivi. Die zerkleinerten Schoten werden mit kaltem Weingeist digerirt, der alkoholische Auszug verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen. Es fällt ein Theil der Ellagsäure aus; das wässerige Filtrat hält Ellagengerbsäure, die in Ellagsäure übergeführt werden kann. Beim Abdampfen der Lösung und Uebergiefsen des Rückstandes mit Wasser wird eine neue Menge Ellagsäure abgeschieden (Barth, Goldschmiedt, *B.* 11, 846). — Man digerirt die gepulverten Schoten einige Tage lang mit Wasser, verdampft die wässerige Lösung, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, zum Syrup und versetzt diesen mit kochendem Wasser, wobei Ellagsäure ausfällt (Cobenzl, *M.* 1, 671). — Aus Gallussäure. Man erwärmt eine mit Soda versetzte wässerige Lösung von Gallussäureäthylester auf 60° (Schiff, *B.* 12, 1533). — Gelbliches Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 bei 18° (Wöhler, Merklein). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser nur oberhalb 100°. Die bei 120° entwässerte Säure nimmt an feuchter Luft wieder $2H_2O$ auf, die auf 200° erhitzte Säure zieht aber nur äufserst langsam Wasser an (W., M.; Barth, Goldschmiedt, *B.* 12, 1239). Löst sich in Kalilauge mit tiefgelber Farbe; die Lösung färbt sich an der Luft tief rothgelb und scheidet schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium $K_2.C_{12}H_4O_7$ aus (W., M.). Färbt sich mit Eisenchlorid grün und dann blauschwarz. Kalk- und Barytwasser geben gelbe, rasch grün werdende Niederschläge. Uebergiefst man Ellagsäure mit salpetrige Säure haltiger Salpetersäure und giefst etwas Wasser hinzu, so entsteht eine blutrothe Lösung (charakteristische Reaktion) (Griessmayer). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen die Säuren $C_{14}H_{10}O_7$, $C_{14}H_{10}O_6$, $C_{14}H_{10}O_9$ und zuletzt γ-Hexaoxybiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$ (Cobenzl). Jodwasserstoffsäure ist ohne Wirkung, ebenso koncentrirte Salzsäure bei 280°. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge wird Hexaoxybiphenylenketon $C_{13}H_8O_7$ gebildet; beim Schmelzen mit Kali entsteht β-Hexaoxybiphenyl und beim Schmelzen mit Natron wenig desselben Hexaoxybiphenyls, neben mehr γ-Hexaoxybiphenyl (Barth, Goldschmiedt, *B.* 12, 1242). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Fluoren $C_{14}H_{10}$ (Rembold, *B.* 8, 1494; Barth, Goldschmiedt, *B.* 11, 846). — $Na_2.C_{14}H_4O_8 + H_2O$. *D.* Durch Kochen von Ellagsäure mit Soda oder durch Lösen in Natronlauge und Fällen der Lösung mit CO_2 (W., M.). — Hellgelbes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 100° (B., G.). Das feuchte Salz färbt sich an der Luft grün. — $Na.C_{14}H_5O_8 + H_2O$ (bei 100°). *D.* Durch Erwärmen von Gallussäureäthylester mit Sodalösung (Ernst, Zwenger). — Citronengelb, seideglänzend. Etwas löslich in siedendem Wasser. — $K_2.C_{14}H_4O_8$ (bei 150°). Mikroskopische Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser (W., M.). — $K_3.C_{14}H_5O_9 = K_2.C_{14}H_4O_8.KOH$. *D.* Entsteht aus dem Dikaliumsalz oder auch aus der Säure durch Uebergiefsen mit alkoholischem Kali (W., M.). — Tief citronengelbes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, unlöslich in Alkohol. Wird an der Luft rasch schwarzgrün und ist nach einiger Zeit in Dikaliumsalz und K_2CO_3 verwandelt. — $Ba_3(C_{14}H_5O_9)_2$ (bei 140°). Gelb, unlöslich in heifsem Wasser (W., M.). — $Pb.C_{14}H_4O_8 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag (W., M.).

Tetracetylellagsäure $C_{22}H_{14}O_{12} = C_{14}H_2O_8(C_2H_3O)_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ellagsäure (Schiff, *A.* 170, 79; Barth und Goldschmiedt, *B.* 12,

1241; GOLDSCHMIEDT, JAHODA, *M.* 13, 51). — Gelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Tetrabenzoylellagsäure $C_{42}H_{22}O_{12} = C_{14}H_2O_8(C_7H_5O)_4$ Krystallinisch (GOLDSCHMIEDT, JAHODA, *M.* 13, 54).

Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$. *V.* In den Dividivi-Schoten (LÖWE, *Fr.* 14, 40); in den Myrobalanen (LÖWE, *Fr.* 14, 44). Neben einem anderen Gerbstoffe in der Algarobilla (Früchte von Caesalpina brevifolia *Benth.*, Chili) (ZÖLFFEL, *Privatmitth.*). — *D.* Man zieht Dividivi-Schoten wiederholt mit kaltem Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab, vermischt den Rückstand mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit NaCl. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch gleicher Volume gesättigter Kochsalzlösung und Wasser behandelt und die Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt (LÖWE, *Fr.* 14, 36). — Hellgelbes Pulver, leicht löslich in Wasser. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 110°, in Ellagsäure über. — $2C_{14}H_{10}O_{10}.5PbO$ (bei 100°). *D.* Durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleiacetat.

Pentacetylderivat $C_{24}H_{20}O_{15} = C_{14}H_5O_{10}(C_2H_3O)_5$. Graues Pulver. Sehr unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther (ZÖLFFEL).

2. Biphenyltetramethylsäure $C_{16}H_{10}O_8 = (CO_2H)_2.C_6H_3.C_6H_3(CO_2H)_2$.

Benzidintetracarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_8 = NH_2.C_6H_2(CO_2H)_2.C_6H_2(CO_2H)_2.NH_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Kochen von Azophtalsäure mit konc. Zinnchlorürlösung (CLAUS, HEMMANN, *B.* 16, 1759).

Das Anhydrid $C_{16}H_8N_2O_6 = O\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2(NH_2).C_6H_2(NH_2)\langle{CO \atop CO}\rangle O$ bildet ein hellgelbes Pulver, das unlöslich ist in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, sich aber in Alkalien mit bräunlicher Farbe löst. Schmilzt oberhalb 300°, unter Entwickelung von CO_2 und Bildung der Verbindung $C_{14}H_8N_2O_2$. Durch Kochen mit Soda oder K_2CO_3 entstehen Salze $Me_2.C_{16}H_8N_2O_7$. — $NH_4.C_{16}H_9N_2O_7$. Durchsichtige, prismatische Prismen, erhalten durch Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids. — $Na_2.C_{16}H_8N_2O_7 + xH_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $K_2.C_{16}H_8N_2O_7 + 5H_2O$. Grofse, bernsteingelbe Säulen. — $Pb.C_{16}H_8N_2O_7$. Schwefelgelbes, amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleilösung. — $Ag_2.C_{16}H_8N_2O_7$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$. Zersetzt sich rasch am Lichte. — $Ag_4.C_{16}H_8N_2O_8$. Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids mit $AgNO_3$.

Verbindung $C_{14}H_8N_2O_2 = NH\langle{C_6H_3.C_6H_3 \atop CO \quad CO}\rangle NH$ (?). *B.* Wird als Sublimat erhalten bei starkem Erhitzen des Anhydrides $C_{16}H_8N_2O_6$ (CLAUS, HEMMANN). $C_{16}H_8N_2O_6 = C_{14}H_8N_2O_2 + 2CO_2$. — Kleine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 283°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit dunkelgelber Farbe. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 100—200° unverändert.

3. Diphenylpentantetramethylsäure(2,2,4,4), Dibenzyldicarboxylglutarsäure

$C_{21}H_{20}O_8 = CH_2[C(CH_2.C_6H_5)(CO_2H)_2]_2$. **Teträthylester** $C_{29}H_{36}O_8 = C_{21}H_{16}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Dicarboxylglutarsäureteträthylester $C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$ mit alkoholischem Natriumäthylat und Benzylchlorid (DRESSEL, *A.* 256, 191). — Dickes Oel. Siedet, auch im Vakuum nicht ganz unzersetzt, bei 230—250°.

4. Diphenylhexantramethylsäure(2,2,5,5), Dibenzylbutantetracarbonsäure

$C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Siehe den Teträthylester (LEAN, *Soc.* 65, 1019). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 166—167° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. — $Ca.C_{22}H_{20}O_8 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{22}H_{20}O_8$. Niederschlag.

Teträthylester $C_{30}H_{38}O_8 = C_{22}H_{18}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 35 g Butentetracarbonsäureester $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.C_2H_4.CH(CO_2.C_2H_5)_2$, Natriumäthylat (4,6 g Natrium, gelöst in 60 ccm absol. Alkohol) und 30 g Benzylchlorid (LEAN, *Soc.* 65, 1018). — Täfelchen. Schmelzp.: 126—127°.

5. Diphenylheptantetramethylsäure(2,2,6,6), 5-Dibenzylpentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure

$C_{23}H_{24}O_8 = CH_2[CH_2.C(CH_2.C_6H_5)(CO_2H)_2]_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht aus 1 g 1,1,5,5-Pentantetracarbonsäureester, 1,2 g Natrium (gelöst in 15 g absol.

Alkohol) und 9 g Benzylchlorid (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 843). — Zerfällt bei 205 bis 207° in CO_2 und Dibenzylpimelinsäure. — $Ag_4.\bar{A}$. Niederschlag.

Teträthylester $C_{31}H_{40}O_8 = C_{23}H_{20}O_8.(C_2H_5)_4$. Schmelzp.: 57—77° (P., P.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

I. Säuren $C_nH_{2n-24}O_8$.

Säuren $C_{20}H_{16}O_8$.

1. ***Säure*** $[(OH)_3.C_6H_2]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. **Gallin** $O[C_6H_2(OH)_2]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (s. Säure $C_{20}H_{12}O_8$) mit Ammoniak und Zinkstaub (BUCHKA, *A.* 209, 268). Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nädelchen (aus Aether). Röthet sich schnell an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton; etwas schwerer in Wasser. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, in Cörulin $C_{20}H_{12}O_6$ übergeführt. Ziemlich leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Liefert, beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, Gallol $C_{20}H_{16}O_6$ (S. 1124). Zerlegt kohlensaure Salze.

Tetracetylgallin $C_{28}H_{22}O_{11} = C_{20}H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_4$. *D.* Durch Kochen von Gallin mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Zerlegt Carbonate.

2. ***Säure*** $[(OH)_3C_6H_2]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$.

Phloroglucinphtalin $C_{20}H_{14}O_7 = O\langle{C_6H_2(OH)_2 \atop C_6H_2(OH)_2}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phloroglucinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_7$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{14}O_8$) mit Zinkstaub und Natronlauge (LINK, *B.* 13, 1653). — Amorphe, röthlich gelbe, glänzende Masse. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Die Lösung in Alkalien ist farblos, wird aber an der Luft hell orangefarben, infolge der Bildung von Phloroglucinphtaleïn.

K. Säuren $C_nH_{2n-26}O_8$.

I. Säuren $C_{17}H_8O_8$.

1. ***Anthrachinon-1,2,4-Tricarbonsäure*** $C_6H_4.C_2O_2.C_6H(CO_2H)_3$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen auf 200—230° von 1,2,4-Trimethylanthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) ELBS, *J. pr.* [2] 41, 126). — Gelbliche Warzen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 320°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird von Zinkstaub (und NH_3) zu Anthracendicarbonsäure $C_{17}H_{10}O_6$ reducirt. — $Na.C_{17}H_7O_8 + 2H_2O$. Kleine, hellgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_{17}H_6O_8 + 3H_2O$. Gelblichrothe Blättchen. In Wasser viel löslicher als das Mononatriumsalz. — $Ag_3.C_{17}H_5O_8$. Röthlicher, pulveriger Niederschlag.

Triäthylester $C_{23}H_{20}O_8 = C_{17}H_5O_8(C_2H_5)_3$. Kleine, glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125° (ELBS).

Nitroanthrachinon-1,2,4-Tricarbonsäure $C_{17}H_7NO_{10} = C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(CO_2H)_3$. a. α Derivat. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 210—220° von α-Nitro-1,2,4-Trimethylanthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 131). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 308—310°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und Benzol. — $Na.C_{17}H_6NO_{10}$. Hellrothe Krystallkruste. Leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{17}H_5NO_{10}$. Purpurrothe Krystallkruste. — $Cu_3(C_{17}H_4NO_{10})_2 + 12H_2O$. Kleine, grüne Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in NH_3 mit grüner Farbe. — $Ag_3.C_{17}H_4NO_{10}$. Orangerother Niederschlag.

b. β-Derivat. *B.* Aus β-Nitro-1,2,4-Trimethylanthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) bei 215° (ELBS). — Undeutliche Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 360—370°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $Na.C_{17}H_6NO_{10}$ (bei 100). Hellrothe Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{17}H_5NO_{10}$ (bei 120°). Rothe Krystallkruste. — $Cu_3(C_{17}H_4NO_{10})_2 + 18H_2O$ (?). — Feine, rothe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in NH_3 mit rother Farbe. — $Ag_3.C_{17}H_4NO_{10}$. Niederschlag.

Aminoanthrachinon-1,2,4-Tricarbonsäure $C_{17}H_9NO_8 = C_{12}H_4(NH_2)(CO)_2(CO_2H)_3$. a. α-Derivat. *B.* Bei der Reduktion von (2 g) α Nitroanthrachinontricarbonsäure mit (4 g) krystallisirtem $SnCl_2$, beide gelöst in Kali (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 133). — Dunkelrothe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

b. β-Derivat. *B.* Bei der Reduktion von β-Nitroanthrachinontricarbonsäure mit $SnCl_2$ und Kalilauge (ELBS). — Tiefrothe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 255°). Löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***Anthrachinon-1,3,6-Tricarbonsäure*** $(CO_2H)_2.C_6H_2.(CO)_2.C_6H_3.CO_2H$. *B.* Man erhitzt (0,5 g) 1,3,6-Trimethylanthracen mit (15 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1.1) 10 Stunden lang auf 180°, dann 10 Stunden auf 210—220° (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 144). — Gelbe Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. — $Ba_3(C_{17}H_5O_8)_2$. Kirschrother, krystallinischer Niederschlag.

2. Säure $C_{20}H_{14}O_8$ (?). *B.* Entsteht, neben Phenylglyoxylcarbonsäure $C_9H_6O_5$, bei der Oxydation von α-Naphtol durch alkalische Chamäleonlösung bei höchstens 35—40° (HENRIQUES, *B.* 21, 1614). Man säuert die filtrirte Lösung durch HCl an und kocht die gefällte Säure mit Eisessig und Alkohol aus. — Pulver. Schmilzt bei 246° unter Verlust von CO_2. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von sauren Oxydationsmitteln schwer angegriffen; alkalische Chamäleonlösung oxydirt zu Phenylglyoxylcarbonsäure. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2, Biphtalyl $C_{16}H_8O_4$ und einen Körper $C_{19}H_{10}O_6$ (?) (Schmelzp.: 162—163°). — $Ba.C_{20}H_{12}O_8$. Schüppchen; sehr leicht löslich in Wasser.

Phenylhydrazinderivat $C_{26}H_{18}N_2O_6$. *B.* Beim allmählichen Eintragen der Säure $C_{20}H_{14}O_8$ in eine kochende alkoholische Lösung von Phenylhydrazin (HENRIQUES, *B.* 21, 1615). Die Lösung wird in Wasser gegossen und mit HCl angesäuert. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol.

3. Säure $C_{21}H_{16}O_8 = OH.C_6H_4.C(OH)[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$.

Auridincarbonsäure $C_{21}H_{14}O_7 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C[C_6H_3(OH).CO_2H]_2\\ \dot{O}\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches von Dioxydiphenylmethandicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_6$ und Phenol in eine Lösung von $NaNO_2$ in Vitriolöl (CARO, *B.* 25, 943). — $Ca_4(C_{21}H_{10}O_7)_2$. Unlöslich in Wasser.

L. Säuren $C_nH_{2n-28}O_8$.

1. Pyrogallinphtaleïnsäure $C_{20}H_{12}O_8$. *B.* Das Anhydrid $C_{20}H_{10}O_7$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol (BAEYER, *B.* 4, 457 u. 663; BUCHKA, A. 209, 261). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_3(OH)_3 + O = C_{20}H_{10}O_7 + 3H_2O$. — Durch Lösen des Anhydrids in koncentrirter Pyrogallollösung und Fällen der Lösung mit Wasser entsteht die freie Säure. Sie geht bei 180° in das Anhydrid über.

Anhydrid, Galleïn $C_{20}H_{10}O_7 = O_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\C_6H_2(OH)\end{matrix}\right\rangle O \rangle C \left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O.\dot{C}O\end{matrix}\right. =$
$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C_6H_2(OH)_2\\CO.C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\right\rangle O$ (?). *D.* Man erhitzt einige Stunden lang 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Pyrogallol auf 190—200°, löst die Schmelze in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Galleïn führt man in die Acetylverbindung über, krystallisirt diese wiederholt um und zerlegt sie mit alkoholischem Kali (BUCHKA). — Braunrothes Pulver oder kleine, metallgrüne Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol mit dunkelrother Farbe. Krystallisirt, aus Alkohol, mit Krystallalkohol. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Aceton und Eisessig. Verkohlt bei starkem Erhitzen. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure. Löst sich in kaltem Vitriolöl unverändert mit dunkelrother Farbe; beim Erhitzen auf 190° entsteht Cöruleïn $C_{20}H_{10}O_7$. Löst sich in wenig Kalilauge oder Natronlauge mit rother Farbe; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen metallgrün glänzende Krystalle. Durch überschüssiges Alkali entsteht eine blaue Lösung, aus welcher Säuren (auch SO_2, welches hierbei zum Theil mit Galleïn verbunden bleibt) wieder Galleïn fällen. Galleïn löst sich in NH_3, Kalk- oder Barytwasser mit violetter Farbe; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Erhitzen unverändert. Liefert, mit Zinkstaub und Kali, erst Hydrogalleïn (S. 2093) dann Gallin. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Gallol $C_{20}H_{12}O_7$ reducirt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entsteht Hydrogalleïntetracetat. Brom erzeugt Dibromgalleïn. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, das Anhydrid eines Pyrogallolketons $O[C_6H_2(OH)_2]_2.CO$. Färbt Beizen wie Rothholz.

Tetrachlorgalleïn $C_{20}H_6Cl_4O_7 + 2H_2O$ (bei 100°). Beim Erhitzen von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit Pyrogallol auf 190—200° (GRAEBE, *A.* 238, 337). — Violettes Krystallpulver. Liefert ein Tetracetylderivat.

Dibromgalleïn $C_{20}H_8Br_2O_7$. *D.* Man giefst eine Lösung von Brom in Eisessig in ein Gemisch von 1 Thl. Galleïn und 20 Thln. Eisessig (BUCHKA). — Goldgrünglänzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in NH_3 mit dunkelvioletter, in Natron mit kornblumenblauer Farbe.

Galleïnanilid $C_{26}H_{15}NO_6 = \begin{matrix} C_6H_4.C(C_6H_2.OH)_2O_3 \\ CO \quad N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 12stündigem Kochen von 5 g Galleïn mit 10 g salzsaurem Anilin und 30 g Anilin (ALBERT, *B.* 27, 2794). — Glänzende Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°.

Dimethyläther $C_{28}H_{19}NO_6 = C_{26}H_{13}NO_6(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von Galleïnanilid mit CH_3J (ALBERT, *B.* 27, 2794). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 205°.

Dibenzolsulfonat $C_{32}H_{20}S_2O_{11} = C_{20}H_8(OH)_2O_3(SO_3.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Galleïn, gelöst in Alkali, und (2 Mol.) $C_6H_5.SO_2Cl$ (GEORGESCU, *Bulet.* 1, 215). — Amorph. Löslich in Alkalien; leicht löslich in $CHCl_3$ (Trennung von Galleïn) und Aether.

Tetrabenzolsulfonat $C_{44}H_{28}S_4O_{15} = C_{20}H_8O_3(SO_3.C_6H_5)_4$. *B.* Aus Galleïn, Alkali und überschüssigem $C_6H_5.SO_2Cl$ (GEORGESCU). — Krystallinisch. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Natronlauge, löslich in $CHCl_3$.

Cöruleïn $C_{20}H_8O_6 = C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CO.C_6H(OH).O \\ C \quad C_6H(OH)O \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix} \right.$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Galleïn mit 20 Thln. Vitriolöl auf 200° und Fällen der Masse mit viel Wasser (BAEYER, *B.* 4, 556, 663). Bei der Oxydation von Cörulin (BUCHKA, *A.* 209, 272). — Bläulichschwarze Masse; nimmt beim Reiben etwas Metallglanz an. Aeufserst wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leichter in Eisessig mit schmutzig-grüner Farbe. Löslich in Alkalien mit grüner, in Vitriolöl in olivenbrauner Farbe. Leicht löslich in Anilin mit indigoblauer Farbe. Krystallisirt aus heifsem Vitriolöl in Warzen. Wird von Zinkstaub und NH_3 in Cörulin übergeführt; mit Alkalidisulfiten entstehen in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen. Beim Glühen von Cöruleïn mit Zinkstaub wird Phenylanthracen gebildet.

Triacetat $C_{26}H_{16}O_9 = C_{20}H_7O_3(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Cöruleïn mit Essigsäureanhydrid; beim Erwärmen von Tetracetylcörulin mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (BUCHKA, *A.* 209, 273). — Rothe Nadeln. Löslich in Aceton, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Aeufserst leicht zersetzlich; sersetzt sich schon beim Abdampfen der Lösungen auf dem Wasserbad. Liefert mit SO_2 ein farbloses Additionsprodukt, das beim Erwärmen SO_2 verliert und das Triacetat regenerirt. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein äufserst beständiges Reduktionsprodukt, das rasch wieder in das Triacetat übergeht.

Cörulin $C_{20}H_{12}O_6 = C_6H_4\left\langle \begin{matrix} C.C_6H_2(OH)_2 \\ C(OH).C_6H(OH)_2 \end{matrix} \right\rangle O$. *B.* Bei der Reduktion von Cöruleïn mit Zinkstaub und Ammoniak (BAEYER, *B.* 4, 556, 663). Aus Gallin und Vitriolöl, in der Kälte (BUCHKA, *A.* 209, 274). — Rothbraune Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbgrüner Fluorescenz. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Oxydirt sich an der Luft sehr leicht zu Cöruleïn.

Tetracetat $C_{28}H_{20}O_{10} = C_{20}H_8O_2(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Beim Behandeln von Cöruleïn mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Feine, gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, etwas leichter in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Geht, bei gelinder Oxydation, in Cöruleïnacetat über.

2. Säure $C_{21}H_{14}O_8 = CO_2H.C_6H_3[CO.C_6H_3(OH)_2]_2$. **Fluoresceïncarbonsäure** $C_{21}H_{12}O_7 = CO_2H.C_6H_3\left\langle \begin{matrix} CO.C_6H_3(OH) \\ CO.C_6H_3(OH) \end{matrix} \right\rangle O$. *B.* Durch Erhitzen von (2 Mol.) Resorcin mit Trimellithsäureanhydrid, im Wasserstoffstrome, auf 200° (SCHREDER, *B.* 11, 1340). $2C_6H_6O_2 + C_9H_4O_5 = C_{21}H_{12}O_7 + 2H_2O$. — Hellockergelbes, amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Eisessig, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ca_3(C_{21}H_9O_7)_2$ (bei 200°). *D.* Durch anhaltendes Kochen der Säure mit $CaCO_3$. —

Braunrothes, amorphes Pulver. Ungemein löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_{21}H_9O_7)_2$ (bei 200°). Wird, durch Alkohol, als ein orangerothes, amorphes Pulver gefällt.

Diacetylderivat $C_{25}H_{16}O_9 = C_{21}H_{10}O_7(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. — Hellgelbe Flocken (Sch.).

Dibromfluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_{10}Br_2O_7$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung der Säure mit (2 Mol.) Brom (Schreder.). — Ziegelrothe Nadeln (aus Eisessig). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Tetrabromfluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_8Br_4O_7$. *D.* Wie die Dibromsäure, unter Anwendung von 4 Mol. Brom (Sch.). — Dunkelorangerothes, amorphes Pulver. — $K_3.C_{21}H_5Br_4O_7$. Cantharidenartig glänzende Nädelchen, ganz wie Eosinkalium.

M. Säure $C_nH_{2n-34}O_8$.

1,3,5-Triphenylpentandion(1,5)-Diäthylonsäure(2,4), Benzylidendibenzoylbrenztraubensäure $C_{27}H_{20}O_8 = C_6H_5.CH[CH(CO.C_6H_5).CO.CO_2H]_2$. Diäthylester $C_{31}H_{28}O_8 = C_{27}H_{18}O_8(C_2H_5)_2$. Man trägt 1 g Benzaldehyd in 4 g geschmolzenen Benzoylbrenztraubensäureäthylester ein und setzt einige Tropfen Diäthylamin (oder Piperidin) zu (Knoevenagel, Schmidt, *A.* 281, 54). — Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzoylbrenztraubensäureester, Alkohol und Ketophenylparakophenon $C_{17}H_{12}O_4$.

XXX. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-12}O_9$.

1. Phloroglucintricarbonsäure $C_9H_6O_9 = (OH)_3.C_6(CO_2H)_3$.

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_9 = C_9H_3O_9(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol. Malonsäurediäthylester mit (1 Atom) Natrium auf 140° (Baeyer, *B.* 18, 3457). $3CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 + Na_3 = C_9Na_3O_9(C_2H_5)_3 + 3C_2H_5.OH + H_3$. Entsteht auch beim Uebergiefsen von Malonsäureester mit Zinkmethyl oder Zinkäthyl (Lang, *B.* 19, 2038). — *D.* Man löst 14,4 g Natrium in 200 g auf 100° erwärmten Malonsäureester, erhitzt die Lösung hierauf 6 Stunden lang auf 145° und löst, nach dem Erkalten, in möglichst wenig Wasser. Hierdurch wird der meiste Phloroglucintricarbonsäureester gefällt. Das Filtrat fällt man mit verd. H_2SO_4, wodurch noch etwas Phloroglucintricarbonsäureester ausgezogen wird, während das Anhydrid $C_{13}H_{12}O_8$ zurück bleibt (Bally, *B.* 21, 1767). — Kurze, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und in Alkalien. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Phloroglucin, CO_2 und Alkohol. Verbindet sich mit drei Mol. Hydroxylamin. Beim Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung des Esters und nachherigen Zusatz von NH_3 entsteht Trichloracetamid (Bally, *B.* 21, 1771). Beim Eintragen von Brom in die Lösung des Esters in $CHCl_3$ entsteht der Ester $C_8H_3BrO_7(C_2H_5)_2$. Beim Erwärmen mit Benzenylamidin entsteht Trioxyphenylchinazolin $C_{14}H_{10}N_2O_3$.

Triacetylderivat $C_{21}H_{24}O_{12} = (C_2H_3O_2)_3.C_6(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Phloroglucintricarbonsäureester mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (Bally, *B.* 21, 1768). — Nadeln. Schmelzp.: 75—76°.

Trioxim $C_{15}H_{21}N_3O_9 = (N.OH)_3.C_6H_3(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Phloroglucintricarbonsäureester mit salzsaurem Hydroxylamin (Bally, *B.* 21, 1768). Man zerlegt das ausgeschiedene Ammoniaksalz durch verd. Essigsäure. — Feine, röthliche Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 169—171°.

Anhydrid $C_{13}H_{12}O_8 = (CO_2.C_2H_5)C\langle{}^{CO.C(CO).C(OH)}_{C(OH).C(CO_2.C_2H_5)}$ (?). *B.* Siehe den Triäthylester (Bally, *B.* 21, 1767). — Schmelzp.: 168—170°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tricarbanilinophloroglucintricarbonsäuretriäthylester $C_{36}H_{33}N_3O_{12} = (CO_2.C_2H_5)_3.C_6(O.CO.NH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus (1 Mol.) Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester mit (3 Mol.)

Phenylcarbonimid und etwas Benzol bei 200° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 271). — Pulver. Zersetzt sich von 155° an und ist bei 195° geschmolzen.

2. Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9 = OH.C_6H_3(CO_2H)_4$. *B.* Entsteht, neben Prehnitsäure u. s. w., beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit Vitriolöl, namentlich wenn die Einwirkung nur kurze Zeit (6—8 Stunden) andauert (BAEYER, *B.* 4, 275). $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2SO_4 = C_{10}H_8O_9 + 2SO_2 + 3H_2O$. — *D.* Siehe Prehnitsäure (S. 1314) (BAEYER, *A.* 166, 325). — Nadeln. Verliert bei 100° Wasser und geht in ein **Anhydrid** $C_{20}H_{14}O_{17}$ über, das bei 210° schmilzt. Wandelt sich leicht in Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$ um: durch Erhitzen mit Vitriolöl und durch wässeriges Brom. Sogar beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 100° entsteht Prehnitsäuremethylester. — $Ag_4.C_{10}H_4O_9$.

B. Säure $C_nH_{2n-14}O_9$.

Callutansäure $C_{14}H_{14}O_9$ (?). *V.* In Calluna vulgaris (Erica vulgaris *L.*) (ROCHLEDER, *J.* 1852, 682). — *D.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag behandelt man mit sehr verdünnter Essigsäure, fällt die filtrirte Lösung, bei Siedehitze, mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Bernsteingelbe Masse. Giebt mit Zinnchlorid einen eigelben, in überschüssigem Zinnchlorid löslichen Niederschlag. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Reducirt Silberlösung. Oxydirt sich rasch in Gegenwart von Alkalien. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird amorphes, gelbes Calluxanthin $C_{14}H_{10}O_7$ abgeschieden, das in kaltem Wasser unlöslich ist, sich aber in heifsem Wasser löst.

C. Säuren $C_nH_{2n-16}O_9$.

1. Phen-2[1]-Butylonsäure-1,2[2],2[2]-Trimethylsäure, Benzoylorthocarbonäthenyltricarbonsäure $C_{13}H_{10}O_9 = CO_2H.C_6H_4.CO.C(CH_2.CO_2H)(CO_2H)_2$. *B.* Bei $1^1/_2$ tägigem Erhitzen auf 100° des trockenen Natriumsalzes des Aethylätherphtalyloxymalonsäure-

⌐ O ¬

diäthylesters $CO.C_6H_4.C(OC_2H_5).CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Chloressigester entsteht der ölige

⌐ O ¬

Ester $CO.C_6H_4.C(OC_2H_5).C(CO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$, der mit (10procentigem) alkoholischem Kali das Salz $CO_2K.C_6H_4.CO.C(CO_2K)_2.CH_2.CO_2K$ liefert (WISLICENUS, *A.* 242, 59). — Die aus diesem Salze, durch HCl, abgeschiedene freie Säure zerfällt sofort in Phtalsäure und Aethenyltricarbonsäure. $C_{13}H_{10}O_9 + H_2O = C_8H_6O_4 + C_5H_6O_6$. — $Ag_4.C_{13}H_6O_9$. Amorpher Niederschlag.

2. Diphenyltriolmethanolmethylsäure(1) $C_{14}H_{12}O_9 = [(OH)_3.C_6H_2]_2.C(OH).CO_2H$.

Hexamethoxylbenzilsäure $C_{20}H_{24}O_9 = [(CH_3O)_3.C_6H_2]_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen von (1 Thl.) Hexamethoxylbenzil $[(CH_3O)_3.C_6H_2.CO—]_2$ mit (1 Thl.) KOH und (20 Thln.) Wasser (MARX, *A.* 263, 255). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die tiefblaue Lösung in Vitriolöl geht rasch in ein schmutziges Grün über.

D. Säuren $C_nH_{2n-18}O_9$.

1. Säuren $C_{14}H_{10}O_9$.

1. *Gallaktinsäure* $C_{14}H_{10}O_9$ (?). *B.* Ist das Haupt- und Endprodukt der Einwirkung von Kupferoxyd und Alkali auf Milchzucker (BOEDEKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 267). — *D.* Man versetzt 200 g Milchzucker mit 1200 g Kupfervitriol und so viel Natron, dass sich ein Theil des Kupferoxyds löst, und kocht. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 nahezu neutralisirt, das meiste Glaubersalz durch Auskrystallisiren entfernt und dann die Lösung mit Baryumacetat von Schwefelsäure befreit. Das Filtrat vom Baryumsulfat fällt man mit Bleiacetat, wobei der zuerst ausfallende, gefärbte Niederschlag beseitigt wird. Das gewaschene Bleisalz wird dann mit H_2S zerlegt. — Gelber Syrup, in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird nicht gefällt durch Barytwasser, wohl aber durch überschüssiges Kalk-

wasser. Die freie Säure giebt mit Eisenoxydacetat einen rothbraunen Niederschlag; sie wird durch Bleizucker gefällt. — Vierbasische Säure. — $Ca_2.C_{14}H_6O_9 + 3H_2O$. *D.* Durch Fällen der Säure mit Kalkwasser. — Flockiger Niederschlag. — $Hg_2.C_{14}H_6O_9 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus der freien Säure und $Hg(NO_3)_2$. — $Pb_2.C_{14}H_6O_9 + 6H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

2. ***Fluorenheptolmethylsäure*** $CH(OH)\langle{}^{C_6H(OH)_3}_{C_6(OH)_3.CO_2H}$. *B.* Beim Behandeln von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (COBENZL, *M.* 1, 631). — Feine Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung.

3. ***Diphenyltriolmethanonmethylsäure*** $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H(OH)_3.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{15}H_{12}O_9 = CH_3O.C_6H_2(OH)_2.CO.C_6H(OH)_3.CO_2H$. *B.* Bei 3—4tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 30 g Ketongerbsäure (s. u.) mit 200 g Wasser und 100 g konc. HCl (ETTI, *M.* 10, 662). Man verdunstet auf dem Wasserbade und behandelt den Rückstand mit wässerigem Alkohol (von 5%), der Beimengungen ungelöst lässt. — Intensiv gelb.

Dimethyläthersäure, Ketongerbsäure $C_{16}H_{14}O_9 = (CH_3O)_2.C_{13}H_7O_5.CO_2H$. *V.* Neben Ellagensäure in der Rinde der slovenischen Stieleiche (ETTI, *M.* 10, 651). — *D.* Man fällt das wässerige Extrakt der Rinde mit (nicht überschüssiger) Salzsäure, filtrirt nach einigen Tagen den Niederschlag ab und trocknet ihn, nach dem völligen Auswaschen (mit Wasser). Man löst ihn dann in Alkohol von 95%, versetzt die Lösung mit $1^1/_4$ ihres Volumens Wasser und verdunstet die abfiltrirte Lösung. Aus dem Rückstande zieht man die Ketongerbsäure durch Alkohol von 40—45% aus. — Braunrothe, amorphe Kügelchen. Unlöslich in Wasser und in absol. Aether. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht das Anhydrid $C_{32}H_{24}O_{16}$; erhitzt man mit verd. H_2SO_4 auf 120°, so resultiren die Anhydride $C_{32}H_{20}O_{14}$, $C_{32}H_{18}O_{13}$ und Gallussäure. Verbindet sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. — $Mg(C_{16}H_{13}O_9)_2$. Braungelb, amorph. Leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{32}H_{24}O_{16}$. *B.* Beim Kochen von Ketongerbsäure mit Schwefelsäure (von 10%) (ETTI, *M.* 10, 659). — Rother Niederschlag. Leicht löslich in Weingeist und in Kalilauge. Entwickelt, beim Kochen mit HJ, kein CH_3J.

Anhydrid $C_{32}H_{20}O_{14}$. *B.* Entsteht, neben Gallussäure und dem Anhydrid $C_{32}H_{18}O_{13}$, bei 6stündigem Erhitzen von Ketongerbsäure mit Schwefelsäure (von 10%) auf 120—130° (ETTI). In Alkohol von 96% löst sich nur das Anhydrid $C_{32}H_{20}O_{14}$. Das Anhydrid $C_{32}H_{18}O_{13}$ ist schwarz. Beide Anhydride entwickeln mit HJ kein CH_3J.

Oxim $C_{16}H_{15}O_9 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).C(N.OH).C_6H(OH)_3.CO_2H$. *B.* Man vermischt 3 g MgO, vertheilt in 200 ccm Wasser, mit der Lösung von 7 g Ketongerbsäure in 50 ccm Weingeist (von 45%), leitet Wasserstoff durch das Gemisch, giefst die Lösung von 4,5 g $NH_3O.HCl$ in 50 ccm Wasser hinzu und erwärmt 4 Stunden lang auf 60—70°, unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff. Das warme Gemisch wird mit verd. HCl übersättigt (ETTI, *M.* 10, 656). — Brauner, amorpher Niederschlag. Löslich in Alkohol von 45%.

2. Diphenyldiol(2⁵,2⁶,1⁵,1⁶)-Äthanol(1)-Dimethylsäure(2²,1²) $C_{16}H_{14}O_9$.

Tetramethoxylhydrodiphtalyllaktonsäure $C_{20}H_{20}O_8$ = [Strukturformel: Benzolring mit OCH_3, CH_3O, CO_2H und CH_2— verbunden mit CH, das über O an CO gebunden ist (Laktonring) an zweitem Benzolring mit OCH_3, OCH_3].

B. Beim Erwärmen von 2,7 g Tetramethoxyldiphtalyl mit 6 g Zink und einer Lösung von (5 g) KOH in Wasser (LÖWY, *M.* 14, 137). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 186—187°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Geht, beim Kochen mit HJ, in Tetraoxydibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_8$ über.

3. Trimethyltricumarinsäure $C_{18}H_{18}O_9 = (OH)_3.C_6[C(CH_3):CH.CO_2H]_3$.

B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Dioxymethylcumarin (s. S. 1953), bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von 1 Mol. Phlorogluein und 3 Mol. Acetessigäther in Vitriolöl (HANTZSCH, ZÜRCHER, *B.* 20, 1330). Man fällt mit Wasser und kocht das gefällte Anhydrid mit Alkohol aus. Es löst sich in Alkalien, dabei in die Säure $C_{18}H_{18}O_9$ übergehend. — Amorph. Verliert, schon an der Luft, langsam Wasser. Geht bei 140° rasch in das Anhydrid über. — $Na_3.\bar{A} + 6H_2O$. Körniges Pulver. Wird aus der wässerigen Lösung, durch NaOH, gefällt.

Anhydrid, Trimethyltricumarin $C_{18}H_{12}O_6 = C_6\left[\begin{matrix}-C(CH_3):CH\\-O \quad\quad CO\end{matrix}\right]_3$. Amorph. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich in Natron (H., Z.).

E. Säuren $C_nH_{2n-20}O_9$ bis $C_nH_{2n-26}O_9$.

1. Phtaloxyldimalonsäure $C_{14}H_4O_9$ s. S. 2103.

2. Säure $C_{19}H_{14}O_9 = (OH)_6.C_{19}H_8O_3$.

Eupittonsäure $C_{25}H_{26}O_9 = (CH_3O)_6.C_{19}H_8O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogalloldimethyläther mit C_2Cl_6 und alkoholischer Kalilauge auf 160—170° (HOFMANN, *B.* 11, 1455). $3C_6H_3(OH)(OCH_3)_2 + C_2Cl_6 + 7KOH = C_{25}H_{26}O_9 + 6KCl + K.CHO_2 + 5H_2O$. Beim Erhitzen eines Gemisches von Pyrogalloldimethyläther und Methylpyrogalloldimethyläther mit etwas Natron auf 200—220° (HOFMANN, *B.* 12, 1377). $2C_6H_3(OH)(OCH_3)_2 + CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2 + 2NaOH = C_{25}H_{24}Na_2O_9 + H_6 + 2H_2O$. Entsteht daher auch bei der Oxydation von hochsiedenden Buchenholztheerölen, in denen die Pyrogallol- und Methylpyrogalloläther vorkommen (GRÄTZEL, *B.* 11, 2085; LIEBERMANN, *B.* 9, 334). — Lange, haarfeine, orangegelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht (mit brauner Farbe) in Eisessig. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe; durch überschüssiges Alkali werden blaue Salze gefällt, und die Lösung wird farblos. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, in Methylchlorid und Pyrogallol. Beim Erhitzen mit (2 Thln.) Wasser auf 260—270° werden Pyrogalloldimethyläther und ein krystallisirter Körper erhalten (HOFMANN, *B.* 12, 2221). — Zweibasische Säure.

$Na_2.C_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). Beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit NaOH entsteht ein flockiger, blauer Niederschlag, der sich nach 24 Stunden in kleine, grüne, prismatische Krystalle umwandelt. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *B.* 12, 1380). — $Ba.C_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). Nadeln; erhalten durch Eintragen der Säure in eine ammoniakalische Lösung von $BaCl_2$ (H., *B.* 12, 2217).

Jodür $C_{25}H_{26}O_9.J_4$. *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Eupittonsäurelösung mit alkoholischer Jodlösung (HOFMANN, *B.* 12, 2220). — Braune, glänzende Prismen. Durch starke Säuren und Alkalien wird Eupittonsäure zurückgebildet.

Das Additionsprodukt mit Brom ist sehr unbeständig.

Dimethylester $C_{27}H_{30}O_9 = C_{25}H_{24}O_9(CH_3)_2$. *D.* Aus dem Natriumsalz und Methyljodid bei 100° (H., *B.* 12, 2219). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 242°. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter.

Diäthylester $C_{29}H_{34}O_9 = C_{25}H_{24}O_9(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 201—202° (H.).

Diacetat $C_{29}H_{30}O_{11} = C_{25}H_{24}O_9.(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen des Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Wird durch Alkalien leicht verseift.

Beim Erhitzen der freien Eupittonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht, neben dem Diacetat, ein amorpher, in Alkohol, Aether und Eisessig löslicher Körper, welcher weder durch Säuren, noch durch Alkalien in Eupittonsäure zurückverwandelt werden kann.

Dibenzoat $C_{39}H_{34}O_{11} = C_{25}H_{24}O_9(C_7H_5O)_2$. *D.* Durch Zusammenschmelzen des Natriumsalzes mit Benzoësäureanhydrid (H.). — Kleine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 232°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$.

Mit Benzoylchlorid liefert Eupittonsäure ein farbloses Krystallpulver.

Triamin $C_{25}H_{31}N_3O_7$. *B.* Beim Erhitzen von Eupittonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° (HOFMANN, *B.* 11, 1459). $C_{25}H_{26}O_9 + 3NH_3 = C_{25}H_{31}N_3O_7 + 2H_2O$. — Breite, farblose Nadeln. Löst sich in koncentrirten Säuren mit gelbrother Farbe, die beim Verdünnen blau wird. Alkalien schlagen das freie Triamin aus den sauren Lösungen nieder. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 250°, in NH_3 und Eupittonsäure (H., *B.* 12, 2222).

Säure $C_{29}H_{34}O_9 = C_{19}H_8(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4O_3$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Pyrogalloldiäthyläther und Methylpyrogalloldimethyläther mit Natron (HOFMANN, *B.* 12, 1383). — Ziegelrothe, kleine Prismen, löslich in Aether. Giebt mit Ammoniak ein, schon durch Kochen mit Wasser zerlegbares, Salz. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 150—160° entsteht ein Triamin, das undeutliche Krystallflocken bildet.

3. Säuren $C_{20}H_{16}O_9$.

1. *Säure* $[(OH)_3.C_6H_2]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Phloroglucinphtaleïnsäure** $C_{20}H_{14}O_8 = O\langle{}^{C_6H_2(OH)_2}_{C_6H_2(OH)_2}\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure (**Phloroglucinphtaleïn**) $C_{20}H_{12}O_7 = O\langle{}^{C_6H_2(OH)_2}_{C_6H_2(OH)_2}\rangle C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ entsteht bei 6—8stündigem Erhitzen gleicher Theile Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid auf 160—170° (LINK, *B.* 13, 1652). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_3(OH)_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2H_2O$. — Die trockene Reaktionsmasse wird in wenig Natron gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Wasser ausgekocht und der wässerige Auszug verdunstet. Die ausgeschiedene Masse kocht man mit Benzol aus und krystallisirt sie dann aus Wasser um. — Wenig orangegelb gefärbte Krusten. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser mit gelber, in Alkalien mit orangerother Farbe. Leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol und Aether; unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Natron, in die Säure $C_{20}H_{14}O_7$ über.

2. *Säure* $[(OH)_3.C_6H_2]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Hydrogalleïnsäure** $C_{20}H_{14}O_8 = O[C_6H_2(OH)_2]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure, Hydrogalleïn, entsteht beim Behandeln von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (s. u.) mit Zinkstaub und Kalilauge, in der Kälte (BUCHKA, *A.* 209, 266). Durch Erhitzen von Galleïn mit Essigsäureanhydrid bildet sich Hydrogalleïntetracetat (B.).

Hydrogalleïn $C_{20}H_{12}O_7 = O[C_6H_2(OH)_2]_2C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. Krystallinisch. Unlöslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Oxydirt sich langsam an der Luft. Löst sich allmählich in Alkalien mit blauer Farbe; die Lösung färbt sich bei längerem Kochen, durch Oxydation, roth. Sehr beständig gegen Säuren.

Hydrogalleïntetracetat $C_{28}H_{20}O_{11} = C_{20}H_8O_3(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Beim Kochen von Hydrogalleïn mit Essigsäureanhydrid; beim Kochen von 1 Thl. Galleïn mit 1 Thl. Natriumacetat und 3—4 Thln. Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen (aus Benzol); kleine Rhomboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 247—248°. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, verseift; ebenso bei längerem Kochen mit Wasser. Liefert beim Behandeln, in essigsaurer Lösung, mit Brom Dibromgalleïn.

Tetrabenzoat $C_{48}H_{28}O_{11} = C_{20}H_8O_3(C_7H_5O_2)_4$. *B.* Durch Kochen von Galleïn mit Benzoylchlorid (BUCHKA). — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 231°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Wasser nicht verseift, aber leicht in Kalilauge.

Dibromhydrogalleïntetracetat $C_{28}H_{18}Br_2O_{11} = C_{20}H_6Br_2O_3(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Durch Erhitzen von Dibromgalleïn mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 234°.

3. ***Rheumsäure*** — s. Rheumgerbsäure.

4. Psoromsäure $C_{20}H_{14}O_9$.

V. In Stereocaulon coralloïdes Fries (ZOPF, *A.* 288, 59). Nicht (SPICA) in Placodium crassum. In Stereocaulon vesuvianum Persoon; Stereocaulon denudatum Fries. — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 263° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Benzol, fast unlöslich in heifsem, schwer loslich in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in Alkalien und in Vitriolöl mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ purpurviolett gefärbt.

5. Diphenylolphenyldiolmethanoldimethylsäure $C_{21}H_{16}O_9$.

Anhydrid, Oxyaurindicarbonsäure $C_{21}H_{14}O_8 = {}^{O}_{C_6H_3(OH)}\rangle C\langle{}^{C_6H_3(OH).CO_2H}_{C_6H_3(OH).CO_2H}$.
B. Man trägt eine gekühlte Lösung von (1 Mol.) Methylendisalicylsäure und (1 Mol.) Resorcin in 4 Thln. Vitriolöl in ein Gemisch aus 4 Thln. Vitriolöl und ½ Thl. $NaNO_2$ (CARO, *B.* 25, 2671). Man giefst in Wasser, löst den entstandenen Niederschlag in Natron und versetzt die Lösung mit $NaHSO_3$ bis zur Entfärbung. Man neutralisirt nahezu mit HCl und erwärmt den entstandenen Niederschlag 2 Stunden lang auf 100°. — Rothes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 140°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ca.C_{21}H_{12}O_8$. Niederschlag.

XXXI. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

A. Säure $C_nH_{2n-6}O_{10}$.

Opheliasäure $C_{13}H_{20}O_{10}$ (?). *V.* Im Kraute von Ophelia chirata (HÖHN, *J.* 1869, 771). — *B.* Chiratin (s. Glykoside) zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Chiratogenin und Opheliasäure (HÖHN). — Gelbbrauner Syrup. Löslich in Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. — $3PbO.C_{13}H_{20}O_{10}$. Niederschlag.

B. Säure $C_nH_{2n-12}O_{10}$.

Cyclohexandion(2,5)-Tetramethylsäure(1,3,4,6), p-Diketohexamethylentetracarbonsäure, Dioxydihydropyromellithsäure $C_{10}H_8O_{10} = \frac{CO_2H.CH.CO.CH.CO_2H}{CO_2H.CH.CO.CH.CO_2H} = (OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_4$.

Tetramethylester $C_{14}H_{16}O_{10} = C_{10}H_4O_{10}(CH_3)_4$. *B.* Analog dem Teträthylester (NEF, *A.* 258, 317). — Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 175°.

Teträthylester $C_{18}H_{24}O_{10} = C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (2 g) Hydrochinontetracarbonsäureester $C_{10}H_2O_{10}(C_2H_5)_4$ mit (10 g) Zinkstaub und konc. HCl (NEF, *A.* 237, 35). Beim Versetzen einer Lösung von Diaminohydropyromellithsäureester $(NH_2)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_4$ in Vitriolöl mit etwas Wasser (NEF, *A.* 258, 276). $(NH_2)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_4 + 2H_2O = 2NH_3 + C_{18}H_{24}O_{10}$. — Krystallisirt (aus verdünntem Alkohol) in wasserhaltigen Nadeln oder Prismen, welche das Krystallwasser bei 110° (nicht aber im Vakuum) verlieren und dann bei 142—144° schmelzen. Der wasserfreie Ester löst sich schwer in Alkohol, Aether und CS_2; der wasserhaltige löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen fluoresciren schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Liefert mit Natriumäthylat ein Salz $Na_2.C_{18}H_{22}O_{10}$ (bei 100°) (NEF, *Am.* 11, 14). Wird von Brom zu Hydrochinontetracarbonsäureester oxydirt. Beim Schmelzen mit Ammoniumacetat entsteht etwas Diaminohydropyromellithsäureester. Verbindet sich mit NH_3O und mit Phenylhydrazin.

Diacetyltetramethylester $C_{18}H_{20}O_{12} = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_2(CO_2.CH_3)_4$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Tetramethylesters und Acetylchlorid (NEF, *Am.* 12, 404); beim Behandeln einer Lösung von Diacetyldioxypyromellithsäuretetramethylester $(C_2H_3O_2)_2.C_6(CO_2.CH_3)_4$ in Holzgeist mit Zinkstaub und konc. HCl (NEF). — Scheidet sich, aus Holzgeist, pulverförmig ab; zuweilen entstehen lange Nadeln, die aber leicht in die pulverförmige Modifikation übergehen. Schmelzp.: 173°. Wird von trockenem Brom zu Dioxypyromellithsäuretetramethylester oxydirt.

Diacetylteträthylester $C_{22}H_{28}O_{12} = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_4$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Teträthylesters und Acetylchlorid (NEF, *Am.* 11, 14). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Löst sich in verd. Natron und in Soda.

Dibenzoylteträthylester $C_{32}H_{32}O_{12} = (C_7H_5O_2)_2.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_4$. *B.* Beim Behandeln von Dibenzoyldioxypyromellithsäureteträthylester (gelöst in Alkohol) mit Zinkstaub und HCl. — Monokline (MUTHMANN, *Soc.* 12, 406) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (NEF, *A.* 258, 295).

C. Säuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$.

1. Pyrontetracarbonsäure $C_9H_4O_{10} = \frac{CO_2H.C.O.C.CO_2H}{CO_2H.C.CO.C.CO_2H}$.

Teträthylester $C_{17}H_{20}O_{10} = C_9O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Dinatriumacetondicarbonsäurediäthylester (gelöst in Benzol) und $C_2H_5O.C_2O_2Cl$ (PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 302). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Wenig löslich in kaltem Aether, leicht in kochendem. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Liefert mit NH_3 die Verbindung $C_{17}H_{21}NO_9$ (s. u.). Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entstehen Chelidonsäure $C_7H_4O_6$ und Pyron $C_5H_4O_2$.

Pyridontetracarbonsäuretetrāthylester $C_{17}H_{21}NO_9$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von Pyrontetracarbonsäureester mit verd. wässerigem NH_3 (PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 203). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°.

2. Säuren $C_{10}H_6O_{10}$.

1. ***2,6-Phendioltetramethylsäure, Hydrochinontetracarbonsäure, Dioxypyromellithsäure*** $C_{10}H_6O_{10} + 1^1/_2H_2O = (OH)_2.C_6(CO_2H)_4 + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). *B.* Siehe den Teträthylester (NEF, *A.* 237, 32). Man erhitzt je 2 g des Teträthylesters mit der Lösung von 4 g KOH 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, neutralisirt dann mit Essigsäure und fällt mit Bleiacetat. Der Niederschlag wird durch H_2S, in Gegenwart von H_2O, zerlegt, die Lösung stark eingeengt und durch konc. HCl gefällt. — Gelbe, breite, platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.; die Lösungen sind gelb und fluoresciren grün. Ueberschüssiges Bromwasser oxydirt zu Chinon und Bromanil. — Das **Natriumsalz** bildet Prismen, die sich sehr schwer in Natron lösen. — $Ag_4.\bar{A}$. Citronengelber, flockiger Niederschlag.

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_{10} = C_{10}H_2O_{10}(CH_3)_4$. Analog dem Teträthylester (NEF, *A.* 258, 318). — Gelbe Körner. Schmelzp.: 207°.

Teträthylester $C_{18}H_{22}O_{10} = C_{10}H_2O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Chinontetracarbonsäureester $C_{10}O_{10}(C_2H_5)_4$ mit Zinkstaub (NEF, *A.* 237, 29). Beim Behandeln von Dioxydihydropyromellithsäureester mit Brom (NEF). — Krystallisirt in zwei verschiedenen, monoklinen Formen (MUTHMANN, NEF, *Soc.* 53, 449); gelblichgrüne Nadeln (a) oder hellgelbe Tafeln (b). Beide Formen schieden sich im Winter aus einer Lösung in CS_2 aus, während im Sommer nur a entstand. Wird a auf 111—115° erhitzt, so erleidet es eine Umwandlung und schmilzt bei 133,2—133,6°. b wandelt sich durch Erhitzen auf 64° um: es fängt dann bei 123—124° zu schmelzen an, erstarrt theilweise und schmilzt endlich bei 128,5°. Beide Modifikationen liefern dieselben Derivate beim Oxydiren u. s. w. Bei 300° entsteht das Anhydrid $C_{10}H_2O_8$. Sublimirbar. Leicht löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol, Aether und Eisessig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Löslich in verdünnter Natronlauge. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu Chinontetracarbonsäureester oxydirt, ebenso durch Natronlauge und Brom. Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure entsteht p-Diketomethylencarbonsäureester $C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Brom. Phenylhydrazin erzeugt bei 130° den Körper $C_{26}H_{22}N_4O_6$. — $Na_2.C_{18}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Vermischen einer Benzollösung des Esters mit Natriumäthylat (NEF, *Am.* 11, 10). Schwer löslich in Alkohol.

Methyläthertetrāthylester $CH_3O.C_6(OH)(CO_2.C_2H_5)_4$. Das Salz $CH_3O.C_6(ONa)(CO_2.C_2H_5)_4$ findet sich im Produkte der Einwirkung von CH_3J auf das Dinatriumsalz des Teträthylesters (NEF, *A.* 258, 288). — Gelbe, grün fluorescirende Tafeln.

Dimethyläthertetramethylester $C_{16}H_{18}O_{10} = (CH_3O)_2.C_6(CO_2.CH_3)_4$. Farblose, rhombische Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 135° (NEF, *A.* 258, 290). Unzersetzt flüchtig.

Dimethyläthertetrāthylester $C_{20}H_{26}O_{10} = (CH_3O)_2.C_6(CO_2.C_2H_5)_4$. *B.* Aus Hydrochinoncarbonsäuretetrāthylester, Natriumäthylat und CH_3J (NEF, *Am.* 11, 12). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95°. Unzersetzt flüchtig. Verbindet sich weder mit Brom, noch NH_3O oder Phenylhydrazin.

Diacetyltetramethylester $C_{18}H_{18}O_{12} = (C_2H_3O_2)_2.C_6(CO_2.CH_3)_4$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 147° (NEF, *A.* 258, 291). Unzersetzt flüchtig.

Diacetylteträthylester $C_{22}H_{26}O_{12} = (C_2H_3O_2)_2.C_6(CO_2.C_2H_5)_4$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz des Teträthylesters und Acetylchlorid (NEF, *Am.* 11. 13). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°.

Dibenzoylteträthylester $C_{32}H_{30}O_{12} = (C_7H_5O_2)_2.C_6(CO_2.C_2H_5)_4$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (NEF, *A.* 258, 294).

Anhydrid $C_{10}H_2O_8 = (OH)_2.C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O\right)_2$. *B.* Bei 10—15 Minuten langem Erhitzen auf 300—350° von Dioxypyromellithsäure (NEF, *A.* 258, 282). — Gelbe, roth fluorescirende Prismen (aus Essigäther). Unzersetzt flüchtig. Etwas löslich in Aether; die Lösung wird, auf Zusatz einer Spur Wasser, tief purpurfarben und blau. Geht, durch Erwärmen mit Wasser, sofort in die Säure über. Liefert ein Diacetylderivat. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), oxydirt zu Nitranilsäure.

2. ***Cyclohexendion(2,5)-Tetramethylsäure(1,1,4,4), Hydrochinontetracarbonsäure*** $\begin{matrix}CO.C(CO_2H)_2.CH\\ \cdot\\ CH.C(CO_2H)_2.CO\end{matrix}$. Teträthylester $C_{18}H_{22}O_{10} = C_{10}H_2O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Kochen von Succinylbernsteinsäure-Dicarbonsäureteträthylester $C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_2$ mit Brom ($+ CS_2$) (KISHNER, *Ж.* 25, 130). Aus Hydrochinondicarbonsäureester mit Natriumäthylat und Chlorameisenester (K.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Durch Phenylhydrazin oder durch Kochen mit Natriumäthylat wird wieder Hydrochinondicarbonsäureester abgespalten.

3. Phendiol(4,6)-Diäthylsäure(1,3)-Dimethylsäure(1¹,3¹) $C_{12}H_{10}O_{10} = (OH)_2.C_6H_2[CH(CO_2H)_2]_2$. Dichlorhydrochinondimalonsäureteträthylester $C_{20}H_{24}Cl_2O_{10} = (OH)_2.C_6Cl_2[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Dichlorchinondimalonsäureester mit Zinkstaub und Eisessig (STIEGLITZ, *Am.* 13, 39). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in Kalilauge ist dunkelviolett. Wird von $FeCl_3$ zu Dichlorchinondimalonsäureester oxydirt.

4. Diphenyldioläthandioldimethylsäure $C_{16}H_{14}O_{10} = CO_2H.C_6H_2(OH)_2.CH(OH).CH(OH).C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. Tetramethoxydiphtalyldibromid $C_{20}H_{16}Br_2O_8$ =

OCH₃ OCH₃
CH₃O–[Benzolring]–CBr>O O<CBr–[Benzolring]–OCH₃
–CO CO–

. *B.* Man kocht 3 g Tetramethoxyldiphtalyl, vertheilt in $CHCl_3$, mit überschüssigem Brom (LÖWY, *M.* 14, 142). — Citronengelbe Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 260°, zersetzt sich jedoch schon von 100° an. Unlöslich in Aether und Ligroïn, sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

5. Patellarsäure $C_{17}H_{20}O_{10}$. *V.* In der Flechte Parmelia scruposa (Patellaria scruposa) (WEIGELT, *J.* 1869, 768). — *D.* Man zieht die Flechte mit Aether aus und krystallisirt die gewonnene Säure wiederholt aus Aether um. — Mikrokrystallinische Aggregate. Schmilzt oberhalb 100° unter Bildung von Oxalsäure und Orcin. Schmeckt intensiv bitter. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Giebt, mit sehr verdünntem Eisenchlorid, eine hellblauviolette, mit koncentrirtem Eisenchlorid eine dunkel purpurblaue Färbung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Baryt werden Orcin, CO_2 und Oxalsäure gebildet. Die Salze sind meist unlöslich und sehr unbeständig. Das Ammoniaksalz zersetzt sich bald unter Bildung von Orcin und Orceïn. In Barytwasser löst sich die Säure mit blauvioletter Farbe; aus der Lösung wird durch HCl β-Patellarsäure gefällt, die in Wasser leichter löslich als Patellarsäure ist, und deren Salze beständiger sind.

6. Pseudocholoïdansäure $C_{25}H_{36}O_{10}$ (?) s. Bd. I, S. 727.

D. Säuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

1. Chinontetracarbonsäure $C_{10}H_4O_{10} = \dfrac{CO_2H.C.CO.C.CO_2H}{CO_2H.\ddot{C}.CO.\ddot{C}.CO_2H}$.

Tetramethylester $C_{14}H_{12}O_{10} = C_{10}O_{10}(CH_3)_4$. *B.* Analog dem Teträthylester (NEF, *A.* 258, 318). — Krystallisirt aus Holzgeist, mit 2 Mol. $CH_3.OH$, in farblosen Nadeln. Verliert bei 150° den Holzgeist; sublimirt in gelben Nadeln, die bei 208° schmelzen.

Teträthylester $C_{18}H_{20}O_{10} = C_{10}O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Bei 2stündigem Stehen, in der Kälte, von 5 g Diaminopyromellithester $C_6(NH_2)_2(CO_2.C_2H_5)_4$ mit 40 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (NEF, *A.* 237, 28). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Sublimirt leicht und unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Hydrochinontetracarbonsäureester reducirt. Ebenso wirken alkoholisches Ammoniak, NH_3O und Phenylhydrazin. Nimmt nicht direkt Brom auf (NEF, *Am.* 11, 8). Beim Verseifen mit Kali oder Schwefelsäure entsteht Hydrochinontetracarbonsäure.

2. Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10} = C_6H(CO_2H)_5 + 6H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Pentamethylbenzol $C_6H(CH_3)_5$ durch Chamäleonlösung, in der Kälte (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 473). Entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von Holzkohle mit Vitriolöl (VERNEUIL, *Bl.* [3] 11, 123). — Amorph. Zersetzt sich beim Schmelzen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser. — Das ölige Kaliumsalz ist unlöslich in Alkohol. — $Ca_5(C_{11}HO_{10})_2$ (bei 175°). Kleine Nadeln. — Ag_5.Ā. Amorpher Niederschlag.

3. Chinon-Bis-Aethylsäuremethylsäure $C_{12}H_8O_{10} = O_2.C_6H_2[CH(CO_2H)_2]_2$.

3,6-Dichlorchinon-2,5-Dimalonsäuretetraäthylester $C_{20}H_{22}Cl_2O_{10} = C_6Cl_2O_2[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chloranil (in Gegenwart von Benzol) mit (4 Mol.) Natriummalonsäureester (gelöst in absol. Alkohol) (STIEGLITZ, *Am.* 13, 38). Aus (1 Mol.) Diphenoxyldichlorchinon, gelöst in Alkohol, (2 Mol.) Natriummalonsäureester und (2 Mol.) Natriumäthylat (GRINDLEY, JACKSON, *B.* 26, 398). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 132° (GR., J.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$. Die Lösung in Kalilauge ist dunkelviolett. Hierbei erfolgt rasch Verseifung und es entstehen Chloroxychinon und dann p-Dioxychinon. Wird von SO_2 u. s. w in den Ester $C_{20}H_{24}Cl_2O_{10}$ umgewandelt. Mit NH_3 entsteht der entsprechende Ester der Diaminosäure. — $Na_2.C_{20}H_{20}Cl_2O_{10}$. Blau.

p-Diaminochinondimalonsäuretetraäthylester $C_{20}H_{26}N_2O_{10} = (NH_2)_2C_6O_2[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus p-Dichlorchinondimalonsäureester und alkoholischem NH_3, in der Kälte (STIEGLITZ, *Am.* 13, 40). Man fällt mit verd. H_2SO_4. — Rothe Nadeln. Schmelzpunkt: 159—160°.

4. Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$. *V.* In der Cochenille, den getrockneten, ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus (Coccus cacti coccinelliferi (*L.*). (In Mexiko einheimisch; wird in West- und Ostindien, sowie auf Java gezüchtet.) Die Männchen sind geflügelt; die Zahl der Weibchen beträgt das 200fache von jener der Männchen. Die Weibchen dringen mit dem Rüssel in die Pflanze eine und verharren fast regungslos. Sie werden gesammelt und durch Wärme oder Wasserdampf getödtet. Die feinste Cochenille kommt von Mesticha in Honduras. Die wilde oder unechte Cochenille, welche sich auf wildwachsenden Cactusarten aufhält, ist ärmer an Farbstoff. — *D.* Man kocht fein gepulverte Cochenille mit Wasser aus, fällt mit Bleizucker und zersetzt den, mit Alkohol (von 98%) verriebenen, Niederschlag mit der genau nöthigen Menge Vitriolöl. Die alkoholische Lösung wird bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird in absol. Alkohol aufgenommen und die filtrirte Lösung durch viel Aether gefällt. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit $CHCl_3$ oder Benzol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 27, 2981; vgl. SCHALLER, *J.* 1864, 410). — Rothe, kleine Prismen (aus kaltem, absol. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, sehr schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erwärmen mit Brom (+ verd. Essigsäure) entstehen α-Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$ (s. u.) und β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ (s. Methylnaphtochinon). Beim Schmelzen von Carminsäure mit Kali entstehen Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 130° werden Ruficoccin und ein Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ gebildet. Von konc. Salpetersäure wird Carminsäure in Nitrococcussäure $C_8H_5(NO_2)_3O_8$ übergeführt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Färbt Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen violett. Liefert, mit Anilin, ein Anilid $C_{17}H_{13}NO_3$. — Carminsäure ist eine schwache, zweibasische Säure. Die Salze sind meist roth und wenig löslich. Das Silbersalz ist äußerst unbeständig und zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Silber. — $Na_2.C_{17}H_{16}O_{10}$ (SCHALLER). — $K_2.C_{17}H_{16}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 130°). Wird durch Fällen der Säure mit alkoholischem Kali als dunkelviolette Masse erhalten (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 388). — $Ba.C_{17}H_{16}O_{10}$ (bei 130°). Schwärzlich violetter Niederschlag (H., G.). — $Cu(C_{17}H_{17}O_{10})_2$ (?). Bronzefarbig (DE LA RUE, *A.* 64, 22).

Anilid $C_{17}H_{13}NO_3 + 3H_2O$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Carminsäurelösung mit Anilin (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 27, 2983). — Rubinrothe, mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 189—190° unter Zersetzung. Schwer löslich in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

α-Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$ = [Strukturformel: Ring mit CH_3, Br, CO, HO, CBr_2, Br, CO]. *B.* Entsteht, neben β-Brom-

carmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ (s. Methylnaphtochinon), beim Erwärmen einer allmählich mit 100 g Brom versetzten Lösung von 50 g Carminsäure in 1000 g Essigsäure (von 5 %) (Miller, Rohde, *B.* 26, 2661; W. Will, Leymann, *B.* 18, 3181). Beim Erwärmen von β-Bromcarmin, vertheilt in Essigsäure (von 50 %), mit einer Lösung von überschüssigem Brom in Essigsäure (von 50 %) (M., R.). Man reinigt das Produkt durch Auskochen mit Alkohol. Beim Erwärmen von Methyltetrabromdioxyindoncarbonsäure $C_{11}H_6Br_4O_5$ mit Brom und Essigsäure (von 50 %) (M., R.). — Nadeln. Schmilzt bei 248—249° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und in $NaHCO_3$, leicht löslich in Natron, schwer in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig. Liefert, beim Kochen mit Kali, α-Oxybromcarmin. Zerfällt, beim Erwärmen mit Sodalösung, z. Thl. in $CHBr_3$ und Dibromoxymethylphtalsäure $C_9H_6Br_2O_5$.

α-**Oxybromcarmin** $C_{10}H_6Br_2O_5 + H_2O$. *B.* Bei kurzem Kochen von α-Bromcarmin mit starker Kalilauge (Will, Leymann, *B.* 18, 3183). Man fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei; schmilzt, unter Gasentwickelung, bei 207—208°. Liefert, mit alkalischer Chamäleonlösung die Säure $C_9H_6Br_2O_4$ und das Anhydrid $C_9H_4Br_2O_4$ einer Säure $C_9H_6Br_2O_5$.

Methylester $C_{11}H_8Br_2O_5 = C_{10}H_5Br_2O_5.CH_3$. *B.* Durch Behandeln von α Oxybromcarmin mit Holzgeist und HCl (W., L., *B.* 18, 3183). — Krystalle. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Sehr leicht löslich in Aetzkali, unlöslich in $NaHCO_3$.

Methyläthersäure $C_{11}H_8Br_2O_5$. Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln des Methylesters $C_{10}H_5Br_2O_5.CH_3$ mit Kali, Holzgeist und CH_3J (Will, Leymann, *B.* 18, 3184). — Krystallflocken. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol.

Methylester $C_{12}H_{10}Br_2O_5 = C_{11}H_7Br_2O_5.CH_3$. Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in Alkohol (W., L.).

Coccinin $C_{14}H_{12}O_5$ oder $C_{16}H_{14}O_6$ (?). *B.* Beim Schmelzen von Carminsäure (oder Carminroth) mit 4—5 Thln. Kali (Hlasiwetz, Grabowski, *A.* 141, 340). Man erhitzt, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser mit goldbrauner Farbe löst. Dann löst man in Wasser, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Gelbe Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen absorbiren Sauerstoff und werden grün, zuletzt purpurroth. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid gefärbt. Die gelbe Lösung des Coccinins in Vitriolöl wird beim Erwärmen, oder auf Zusatz von etwas Braunstein, indigblau. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. — $C_{14}H_{12}O_5.NH_3$. Entsteht beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Coccinin. Leicht löslich in Wasser; die Lösung färbt sich beim Schütteln mit Luft violett.

Acetylderivat $C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_5$ oder $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Aus Coccinin und Acetylchlorid (H. Fürth, *B.* 16, 2169). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Carminsäure (oder Carminroth, mit 25 Thln. Vitriolöl auf 130—140° Liebermann, Dorp. *A.* 163, 105). $C_{17}H_{18}O_{10} + O_2 = C_{16}H_{10}O_6 + CO_2 + 4H_2O$. Man giefst das Produkt in Wasser und entzieht dem Niederschlage, durch kochenden Alkohol, das Ruficoccin; ungelöst bleibt der Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$. — Ziegelrothes Pulver. Wenig löslich in warmem Wasser und Aether, leichter in Alkohol; die Lösung in Aether hat eine grüngelbe Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 200—215° werden orangerothe Nadeln erhalten. Löslich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Acetylchlorid wirkt bei 160° wenig ein. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Färbt Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen violett. — $Ca.C_{16}H_8O_6$. Dunkelviolettrother Niederschlag, nach dem Trocknen fast schwarz.

Verbindung $C_{32}H_{20}O_{13}$. *B.* und *D.* siehe Ruficoccin (L., D.). — Schwarzes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Kalilauge und Vitriolöl mit violetter Farbe. Liefert, beim Behandeln mit starker Salpetersäure, Oxalsäure und Nitrococcussäure. Giebt, beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit wässerigem Barythydrat, auf 180° einen säureartigen Körper, der, beim Glühen mit Zinkstaub, denselben Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ liefert, wie Ruficoccin.

Ruficarmin $C_{16}H_{12}O_6$. *B.* Beim Erhitzen von Carminroth mit Wasser auf 200° (Liebermann, Dorp). — Carminrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol.

Der Cochenillecarmin des Handels wird durch Kochen von Cochenille mit Wasser und Fällen der filtrirten Lösung mit Alaun und Kalk dargestellt. Die käufliche Waare hält etwa 56% Farbstoff, 17% Wasser, 20% Albuminate und 7% Asche (Al_2O_3, CaO) (LIEBERMANN, *B.* 18, 1973). Er ist fast unlöslich in Wasser, meist völlig löslich in Alkohol und leicht löslich in Ammoniak. Eine ammoniakalische Lösung von Cochenille wird als rothe Tinte benutzt.

Werthbestimmung der Cochenille. 2 g Cochenille werden 1 Stunde lang mit $3\frac{1}{2}$ l und dann noch einmal $\frac{3}{4}$ Stunden lang mit 1 l Wasser gekocht. Die filtrirten Flüssigkeiten werden auf 2 l gebracht und je 100 ccm davon auf $\frac{3}{4}$—1 l verdünnt und mit Indigcarmin, Säure und $KMnO_4$ titrirt, ganz ebenso wie Tannin. Als Vergleichsmaterial, zum Titerstellen, benutzt man eine reine Cochenille (LÖWENTHAL, *Fr.* 16, 179). Man erschöpft die Cochenille mit heifsem Wasser, fällt die Lösung mit Bleizucker und bestimmt im gewogenen Niederschlage das Blei (LIEBERMANN, *B.* 18, 1970).

E. Säuren $C_nH_{2n-18}O_{10}$.

I. Säuren $C_{14}H_{10}O_{10}$.

1. ***Phen-1,4-Dipropylonsäure-1²,4²-Dimethylsäure, Terephtaldimalonsäure*** $C_6H_4[CO.CH(CO_2H)_2]_2$. **Teträthylester** $C_{22}H_{26}O_{10} = C_{14}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Aus (1 Mol.) Dinatriummalonsäureester und (1 Mol.) Terephtalsäurechlorid (INGLE, *B.* 27, 2526). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht p-Diacetylbenzol.

2. ***Ellagengerbsäure*** s. S. 2085.

2. Diphenyltriolmethandimethylsäure, Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäure, Methylengallussäure

Methylengallussäure $C_{15}H_{12}O_{10} = CH_2[C_6H(OH)_3.CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen von (2 Mol.) Gallussäure mit (1 Mol.) Formaldehyd und (15 Thln.) HCl (1 Thl. konc. Säure, 5 Thln. Wasser) (CARO, *B.* 25, 946; vgl. BAEYER, *B.* 5, 1096). — Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol.

F. Säuren $C_nH_{2n-20}O_{10}$.

I. Diphenyldiol(1⁵,1⁶,2⁵,2⁶)-Aethendioldimethylsäure(1²,2²)

Diphenyldiol(1⁵,1⁶,2⁵,2⁶)-Aethendioldimethylsäure(1²,2²) $C_{16}H_{12}O_{10} = CO_2H.C_6H_2(OH)_2.C(OH):C(OH).C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. **Tetraoxydiphtalyl** $C_{16}H_8O_8$ =

```
   OH                           OH
OH/\  -C ———————— C-  /\OH
  |  |   \          /   |  |
  |  |    \        /    |  |
   \/ —CO.O      O.CO— \/
```

. *B.* Beim Kochen von Tetramethoxyldiphtalyl (s. u.) mit konc. HJ (GOLDSCHMIEDT, EGGER, *M.* 12, 67). — Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Aethylacetat). Schmilzt nicht bei 300°. Sehr schwer löslich.

Tetramethoxyldiphtallaktonsäure $C_{20}H_{18}O_9$ =

```
     OCH3 OH            OCH3
CH3O/\  —C ————— C—  /\OCH3
    |  |        O<     |  |
    |  |               |  |
     \/ —CO2H    OC—  \/
```

. *B.* Man erwärmt 3 g Tetramethoxyldiphtalyl kurze Zeit, in einer Wasserstoffatmosphäre, mit einer Lösung von 2 g KOH in Alkohol bis zur völligen Lösung, versetzt, nach dem Erkalten, mit verd. HCl, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Wasser (LÖWY, *M.* 14, 133). Den Niederschlag krystallisirt man, in einer Wasserstoffatmosphäre, aus absol. Alkohol um. — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 284—292°, unter Zersetzung. — $Cu(C_{20}H_{17}O_9)_2$ (bei 110°). Grünlichblauer Niederschlag.

Tetramethyläther, Tetramethoxyldiphtalyl $C_{20}H_{16}O_8 = C_{16}H_4O_4(OCH_3)_4$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$stündigem Kochen von je 5 g Opiansäureester mit 5 g KCN und 55 g absol. Alkohol (G., E., *M.* 12, 53). $2(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2.C_2H_5 = C_{20}H_{16}O_8 + 2C_2H_5.OH$. — Gelbe, grünlich fluorescirende Nädelchen. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen, kalten Lösungsmitteln. Löst sich mit rothgelber Farbe in Vitriolöl; durch eine Spur HNO_3 wird die Lösung grün, blau und zuletzt roth. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine **Säure** $C_{20}H_{18}O_{10}$ und, bei überschüssigem Kali, die **Säure**

$C_{20}H_{20}O_{11}$. Beim Schmelzen mit Kali wird Methylnorhemipinsäure gebildet. Wird von Zink (+ Kalilauge) zu Tetramethoxylhydrodiphtalyllaktonsäure $C_{20}H_{20}O_8$ reducirt.

Tetramethoxyldiphtalylimid $C_{20}H_{17}NO_7$ = (Strukturformel: CH_3O, OCH_3 — C, -CO >O O< C—, C—, NH — OCH_3, OCH_3).

B. Beim Erhitzen von Tetramethoxyldiphtalyllaktonsäure mit konc. NH_3 auf 100° (Löwy, *M.* 14, 144). — Citronengelbe Krystalle (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, löslich in $CHCl_3$.

2. Hämatomminsäure $C_{21}H_{22}O_{10}$ s. S. 2083.

G. Säuren $C_nH_{2n-22}O_{10}$.

1. Diphenyldiol(1⁵,1⁶,2⁵,2⁶)-Aethandiondimethylsäure $C_{16}H_{10}O_{10}$ = $CO_2H.C_6H_2(OH)_2.CO.CO.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. Tetramethoxyldiphtalylsäure $C_{20}H_{18}O_{10}$ = (Strukturformel: CH_3O, CH_3O —CO, —CO_2H; CO—, CO_2H—, OCH_3, OCH_3). *B.* Beim Erhitzen von 2 Thln. Tetramethoxyldiphtalyl mit 1 Thl. KOH und 30 Thln. Alkohol (Goldschmiedt, Egger, *M.* 12, 68). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270°. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, in Hemipinsäure und Tetramethoxyldiphtalyl. — $Ba.C_{20}H_{16}O_{10} + 3H_2O$. Orangelbe Krystalle.

Bisphenylhydrazon $C_{32}H_{30}N_4O_8$ = $C_{20}H_{18}O_{10}(N_2H.C_6H_5)_2$. Orangegelbe Flocken (G., E.). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

2. Säure $C_{19}H_{16}O_{10}$.

Hexaoxyaurin, Pyrogallaurin $C_{19}H_{14}O_9$ = $[C_6H_2(OH)_3]_2C{<}{C_6H_2(OH)_2 \atop O}$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 80° von (3 Thln.) Pyrogallol mit (1 Thl.) Ameisensäure und (1 Thl.) $ZnCl_2$ (Caro, *B.* 25, 2675). — Rothes, äufserst hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

H. Säuren $C_nH_{2n-26}O_{10}$ bis $C_nH_{2n-28}O_{10}$.

1. Diphenylpropandiontetramethylsäure(1²,2,2,3²) $C_{19}H_{12}O_{10} = (CO_2H)_2.C(CO.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Natriummalonsäureester in eine Benzollösung von Phtalsäureäthylesterchlorid $C_2H_5O.CO.C_6H_4.COCl$ (Zelinsky, *B.* 20, 1012). Man kocht auf, filtrirt, destillirt aus dem Filtrat, im Vakuum, Benzol und Malonester ab und verseift den Rückstand durch alkoholisches Kali. — $K_4.C_{19}H_8O_{10}$.

Aethylester $C_{21}H_{16}O_{10}$ = $(C_2H_5O).C_{19}H_8O_6(OH)_3$. *B.* Das Salz $C_{21}H_{13}O_{10}.K_3$ entsteht beim Verseifen des Teträthylesters durch alkoholisches Kali, in der Kälte (Zelinsky). — Schmilzt oberhalb 180°, unter Abgabe von CO_2. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. Diphenyldiolmethanolphenyloldimethylsäure $C_{21}H_{16}O_{10}$ = $OH.C_6H_4.C(OH)[C_6H_2(OH)_2.CO_2H]_2$. Dioxyaurindicarbonsäure $C_{21}H_{14}O_9$ = ${C_6H_4 \atop O}{>}C{<}{C_6H_2(OH)_2.CO_2H \atop C_6H_2(OH)_2.CO_2H}$. *B.* Aus (1 Mol.) Methylenresorcylsäure, (1 Mol.) Phenol, Vitriolöl und $NaNO_2$ (Caro, *B.* 25, 2672). — $Ca.C_{21}H_{12}O_9$.

3. Triphenylolmethanoltrimethylsäure $C_{22}H_{16}O_{10} = OH.C[C_6H_3(OH).CO_2H]_3$. **Aurintricarbonsäure** $C_{22}H_{14}O_9$ = $OH.CO.C_6H_3{<}{C[C_6H_3(OH).CO_2H]_2 \atop O}$. *B.* Man trägt, unter

heftigem Rühren, ein Gemisch aus (2 Thln.) Dioxydiphenylmethandicarbonsäure $CH_2[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$ und (1 Thl.) Salicylsäure in eine Lösung von (1 Thl.) $NaNO_2$ in 13 Thln. Vitriolöl ein (Caro, *B.* 25, 941). Man fällt durch Wasser und reinigt den Niederschlag wie bei Aurin (*A.* 202, 200). — Rothes, metallglänzendes Pulver (aus verd. Alkohol). — $Ca_3(C_{22}H_{11}O_9)_2$. — $Ca_5(C_{22}H_9O_9)_2$.

XXXII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-12}O_{11}$ bis $C_nH_{2n-16}O_{11}$.

1. Säure $C_{14}H_{12}O_{11} = CO_2H.C_6H_4.C(OH)[CH(CO_2H)_2]_2$. **Phtalyldimalonsäure** $C_{14}H_{10}O_{10}$

┌ O ┐
$= CO.C_6H_4.C[CH(CO_2H)_2]_2$. **Teträthylester** $C_{22}H_{26}O_{10} = C_{14}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$. Entsteht, neben anderen Produkten, aus Natriummalonsäureester und Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid (Wislicenus, *A.* 242, 80). $C_8H_4O_2Cl_2 + 2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = 2NaCl + C_{14}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$. Das Natriumsalz scheidet sich aus bei halbstündigem Kochen von Natriummalonsäureester mit Phtalylmalonsäureester, gelöst in Aether (W.). $C_{11}H_{14}O_6(C_2H_5)_2 + 2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = Na_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. — *D.* Siehe Phtalylmalonsäure $C_{11}H_6O_6$ (S. 2047). Man trägt das Gemisch des trocknen Natriumsalzes des Malonsäureesters und viel absoluten Aether allmählich und unter Umschütteln in die theoretische Menge Phtalylchlorid ein, fügt dann Wasser hinzu und verdunstet die ätherische Lösung. Den Rückstand lässt man stehen, solange noch Phtalylmalonsäureester auskrystallisirt. Das von diesem Ester abfiltrirte Oel wäscht man mit lauwarmer Sodalösung und fügt das gleiche Volum Alkohol (von 90%) hinzu. Den nach einiger Zeit ausgeschiedenen Phtalyldimalonsäureester krystallisirt man aus Alkohol um. — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48,5°. Kaum löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Aether und noch leichter in warmem Weingeist. Wird durch Spuren von Alkalien intensiv gelb gefärbt. Liefert, mit alkoholischem Kali das Salz $K_2.C_{22}H_{24}O_{10}$. Durch Erwärmen mit überschüssiger, wässeriger Kalilauge erfolgt Spaltung in Alkohol, CO_2 und die Säure $C_{12}H_{12}O_7$. — $Na_2.C_{22}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Citronengelb. Leicht löslich in Wasser; die Lösung scheidet schon bei 80° Malonsäureester aus, indem gleichzeitig phtalsaures Natrium und etwas Phtalyldimalonsäureester entstehen. Diese Reaktionen deuten darauf hin, dass das Natriumsalz ein Gemisch zweier isomerer

┌ O ┐ ┌ O ┐
Verbindungen ist. I. $CO.C_6H_4.C[CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 2H_2O = CO.C_6H_4.C[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 2NaOH$. — II. $C_6H_4[CO.CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 2H_2O = C_6H_4(CO_2Na)_2 + 2CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Liefert mit C_2H_5J bei 100° ein **Diäthylderivat** $C_{26}H_{34}O_{10} = (C_2H_5)_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$, das von alkoholischem Kali in Phtalsäure und Aethylmalonsäure zerlegt wird; beim Kochen dieses Diäthylderivates mit Wasser wird Aethylmalonsäureester gebildet. Das entwässerte Natriumsalz $Na_2.C_{22}H_{24}O_{10}$ wird von Essigsäureanhydrid, Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid leicht zerlegt, unter Bildung von Phtaloxyldimalonsäureester $C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$. Essigsäure bewirkt aber Spaltung in Malonsäureester, Phtalylmalonsäureester $C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2$ und wenig Phtalyldimalonsäureester. Eine ätherische Jodlösung ist ohne Wirkung auf das Natriumsalz, aber Brom zerlegt das in Aether vertheilte Salz unter Bildung von Phtalylmalonsäureester $C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2$ und Dibrommalonsäureester. — $K.C_{22}H_{25}O_{10}$. Scheidet sich in orangegelben Nädelchen aus, wenn eine Lösung von 3,5 g Phtaloxyldimalonsäureester in 50 ccm warmem, absolutem Alkohol mit der Lösung von 0,91 g KOH in 10 ccm absolutem Alkohol vermischt wird. — $K_2.C_{22}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Scheidet sich in hellorangefarbenen Nädelchen aus, wenn eine Lösung von 4,5 g Phtalyldimalonsäureester in absolutem Alkohol mit 1,12 g KHO (gelöst in absolutem Alkohol) und dann mit dem doppelten Volumen Aether vermischt wird. Säuren scheiden aus dem Salze wieder Phtalyldimalonsäureester ab.

$CO\ .\ C(CO_2H)_2$
Phtaloxyldimalonsäure $C_{14}H_8O_9 = \dot{C}_6H_4.\dot{C}:C(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht, neben anderen Körpern, aus Natriummalonsäurediäthylester und Phtalylchlorid

┌ O ┐
oder Phtalsäureanhydrid (Wislicenus, *A.* 242, 61). I. $CO.C_6H_4.CCl_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$

┌ O ┐ ┌ O ┐
$= NaCl + CO.C_6H_4.CCl.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. — II. $CO.C_6H_4.CCl.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.$

┌ O ┐ ┌ O ┐
$C_2H_5)_2 = CO.C_6H_4.CCl.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + CO.C_6H_4.C:C(CO_2.$

$C_2H_5)_2$. — III. $\overline{CO.C_6H_4.C}$:$C(CO_2.C_2H_5)_2$ + $2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ = $C_6H_4[CO.CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2$ + $CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. — IV. $2C_6H_4[CO.CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2$ + $\overline{CO.C_6H_4.CCl_2}$ = $2C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$ + 2NaCl + $C_6H_4(CO_2.Na)_2$. Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Phtalyldimalonsäureesters mit Essigsäureanhydrid, Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid (W.). $Na_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$ + $(C_2H_3O)_2O$ = $C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$ + $2Na.C_2H_3O_2$. — *D.* Siehe Phtalylmalonsäure $C_{11}H_6O_6$ (S. 2047). Man erhitzt das Gemisch von Natriummalonsäureester und Aether zum Sieden, fügt die Hälfte des Phtalylchlorids tropfenweise hinzu, er wärmt einige Zeit und giefst dann die andere Hälfte des Phtalylchlorids hinzu. Man lässt erkalten, giebt Wasser hinzu, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet dieselbe über entwässertem Glaubersalz und verdunstet. Der Rückstand wird aus Aether umkrystallisrt.

Teträthylester $C_{22}H_{24}O_9 = C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$. Nadeln (aus Aether); Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erbitzen, bei 116,5°. Bringt man die Substanz in ein erhitztes Bad, so schmilzt sie bereits bei 106°, erstarrt aber nach einiger Zeit und schmilzt dann bei 116,5°. Wird die bei 116,5° schmelzende Modifikation in siedendem Alkohol gelöst und dann rasch abgkühlt, so scheiden sich Nadeln ab, die bald in die Prismen (Schmelzp.: 106°) übergehen. 1 Thl. löst sich bei 9° in 184 Thln. Aether und bei 14° in 174 Thln. absoluten Alkohols. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien, NH_3 und in kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe (charakteristisch). Wird von Zinkstaub und Eisessig in eine zähflüssig Verbindung $C_{22}H_{28}O_9$ umgewandelt. Verbindet sich mit Kali zu dem Salze $K.C_{14}H_5O_{10}(C_2H_5)_4$ des Phtalyldimalonsäureesters.

2. Cholecamphersäure $C_{25}H_{38}O_{11}$ (?) s. Bd. I, S. 727.

B. Säuren $C_nH_{2n-20}O_{11}$.

I. Diphenyldiol(5,6,5¹,6¹)-Methanoltrimethylsäure(1,2,2¹) $C_{16}H_{12}O_{11}$ = $CO_2H.C_6H_2(OH)_2.C(OH,CO_2H).C_6H_2(OH)_2.CO_2H$.

Tetramethyläthersäure $C_{20}H_{20}O_{11}$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe mit OCH_3, CH_3O, $-C(OH)(CO_2H)-$, $-CO_2H$, CO_2H-, OCH_3, OCH_3].

B. Bei ½stündigem Kochen von 1 Thl. Tetramethoxyldiphtalyl mit 5 Thln. KOH und 50 g Alkohol (GOLDSCHMIEDT, EGGER, *M.* 12, 72). — Krystalle. Schmelzp.: 140°. Wird von Vitriolöl scharlachroth gefärbt. — $Ba_3(C_{20}H_{17}O_{11})_2 + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

2. Säuren $C_{19}H_{18}O_{11}$.

1. ***Euxanthinsäure*** $OH.C_6H_3<^{O}_{CO}>C_6H_3.O.CH(OH).[CH.OH]_4.CO_2H + 2H_2O$. *V.* Kommt, an Magnesia und Kali gebunden, im Piuri (Purrée) vor. Dieser Stoff kommt aus Monghyr (Bengalen), wo er durch Erhitzen des Harns von Kühen bereitet wird, die man mit Mangoblättern füttert. Piuri dient zur Darstellung einer gelben Malerfarbe (jaune indien, indian yellow) (STENHOUSE, *A.* 51, 423; ERDMANN, *J. pr.* 33, 190; BAEYER, *A.* 155, 257; GRAEBE, *A.* 254, 267). — *B.* Euxanthon $C_{13}H_8O_4$, einem Kaninchen innerlich eingegeben, geht zu einem kleinen Theile in den Harn als Euxanthinsäure über (KOSTANECKI, *B.* 19, 2919). — *D.* Man kocht Piuri mit Wasser aus, wobei nur wenig euxanthinsaure Magnesia gelöst wird, und behandelt den Rückstand mit heifser, verd. Salzsäure. Die freie Euxanthinsäure wird in Ammoniumcarbonat aufgenommen, das auskrystallisirte Ammoniaksalz durch HCl zerlegt und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisirt (ERDMANN). — Glänzende, strohgelbe Nadeln; krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Schmilzt bei 156—158° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen auf 160—180°, in CO_2, H_2O und Euxanthon; auch durch Behandeln mit Salzsäure und Alkohol entsteht Euxanthon. Liefert, bei der Destillation mit HCl, Furfurol (TOLLENS u. A., *B.* 25, 2569). Zerfällt, beim Erhitzen mit 3procentiger Schwefelsäure auf 140°, in Euxanthon und das Anhydrid $C_6H_8O_6$ der Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. Beim Behandeln mit Vitriolöl werden Euxanthon und Glykuronsulfonsäure gebildet. Chlor, Brom und kalte

Salpetersäure wirken substituirend. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Trinitroeuxanthon und dann Trinitroresorcin. Euxanthinsäure reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure (W. SCHMID, *A.* 93, 88). — Die Salze sind meist unlöslich; die Alkalisalze lösen sich sehr leicht in Wasser, werden aber durch überschüssiges Alkalicarbonat gefällt.

Salze: ERDMANN. — $(NH_4).C_{19}H_{17}O_{11}$. Kleine, flache, gelbe Nadeln. — K.Ā. — $Mg.C_{19}H_{16}O_{11} + 5H_2O$. Ist im Purrée enthalten. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Euxanthinsäurelösung mit Magnesiamixtur als gelbrother, gallertartiger Niederschlag erhalten, der beim Stehen sich in gelbe, mikroskopische Krystallnadeln umwandelt. Kaum löslich in kochendem Wasser. — $Pb(C_{19}H_{17}O_{11})_2$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleinitrat. — $Pb.C_{19}H_{16}O_{11}$. Orangegelber, gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Euxanthinsäurelösung mit Bleiacetat (STENHOUSE).

Dichloreuxanthinsäure $C_{19}H_{16}Cl_2O_{11}$ (bei 130°). *D.* Man leitet Chlor durch, in Wasser suspendirte, Euxanthinsäure (ERDMANN, *J. pr.* 37, 392). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert, beim Auflösen in Vitriolöl, Dichloreuxanthon. — Alle Salze sind gallertartig.

Dibromeuxanthinsäure $C_{19}H_{16}Br_2O_{11}$. Sehr feine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) (ERDMANN). Liefert, mit Vitriolöl, Dibromeuxanthon. Die Salze sind meist gallertartig.

Nitroeuxanthinsäure $C_{19}H_{17}(NO_2)O_{11}$. *D.* Man lässt Euxanthinsäure 24 Stunden lang mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,31) in Berührung und krystallisirt dann den Niederschlag aus Alkohol um (ERDMANN). — Hellgelbe, mikroskopische Blättchen. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol. Die Alkalisalze bilden mikroskopische Krystalle, die übrigen Salze sind gelatinöse Niederschläge. — $Pb.C_{19}H_{15}(NO_2)O_{11}$ (bei 120°).

2. ***Diphenyldiol(1³, 1⁴, 5³, 4⁴)-Pentanon(3)-diol(1,5)-Dimethylsäure(1², 5²)*** $CO_2H.C_6H_2(OH)_2.CH(OH).CH_2.CO.CH_2.CH(OH).C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. **Dimekonindimethylketon** $C_{23}H_{22}O_9$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe mit je CH_3O / OCH_3 und OCH_3, verbunden über CH.CH_2.CO.CH_2.CH—, Lactonringe CO.O und O.CO]. *B.* Entsteht, neben Mekonindimethylketon $C_{13}H_{14}O_5$ (s. S. 2008) aus Opiansäure, Aceton und verd. Natronlauge (GOLDSCHMIEDT, *M.* 12, 475). — Glänzende, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in kalter Natronlauge, unlöslich in kalter Soda. Beim Kochen mit konc. Barytwasser entstehen Opiansäure, Aceton und eine Säure $C_{23}H_{26}O_{11}$ (HEMMELMAYER, *M.* 14, 398).

C. Säuren $C_nH_{2n-26}O_{11}$ bis $C_nH_{2n-28}O_{11}$.

1. Triphenyldiolmethanoldimethylsäure $C_{21}H_{16}O_{11} = (OH)_2.C_6H_3.C(OH)[(OH)_2C_6H_2.CO_2H]_2$.

Trioxyaurindicarbonsäure $C_{21}H_{14}O_{10} = \overset{C_6H_3(OH)}{\dot{O}}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2.CO_2H\\C_6H_2(OH)_2.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von (1 Mol.) Methylendiresorcylsäure und (1 Mol.) Resorcin in Vitriolöl in $NaNO_2$, gelöst in Vitriolöl (CARO, *B.* 25, 2673). — Blättchen. Unlöslich in Aether und Benzol. — $Ca.C_{21}H_{12}O_{10}$.

2. Phenyldioldiphenylolmethanoltrimethylsäure $C_{22}H_{16}O_{11} = (OH)_2.C_6H_2(CO_2H).C(OH)[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$.

Oxyaurintricarbonsäure $C_{22}H_{14}O_{10} = OH.CO.C_6H_2(OH){<}\begin{matrix}C[C_6H_3(OH).CO_2H]_2\\\dot{O}\end{matrix}$. *B.* Man trägt ein Gemisch aus (1 Mol.) Dioxydiphenylmethandicarbonsäure $CH_2[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$ und (1 Mol.) β-Resorcylsäure, unter starkem Rühren, in eine Lösung von 1 Thl. $NaNO_2$ in 13 Thln. Vitriolöl ein (CARO, *B.* 25, 942). — Rothes, metallglänzendes Pulver. — $Ca_6(C_{22}H_8O_{10})_2$.

XXXIII. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

A. Säure $C_nH_{2n-8}O_{12}$.

Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$. *V.* In kleiner Menge in den Kotyledonen der reifen Samen der Rosskastanie. — *B.* Entsteht, neben Propionsäure, beim Kochen von Argyräscin mit Kalilauge, und, neben Buttersäure, beim Kochen von Aphrodäscin mil Kali (Rochleder, *J.* 1862, 489; 1867, 751). $C_{27}H_{42}O_{12} + 2KOH = K.C_{24}H_{39}O_{12} + K.C_3H_5O_2$ und $C_{52}H_{82}O_{23} + 3KOH = 2K.C_{24}H_{39}O_{12} + K.C_4H_7O_2$. — Gelatinöse Masse; wird bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol zum Theil krystallinisch. Zerfällt, beim Behandeln mit HCl, in Zucker und Teläscin. $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{30}O_7$. — $K.C_{24}H_{39}O_{12} + C_{24}H_{40}O_{12}$. Seideglänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich.

B. Säuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$ und $C_nH_{2n-18}O_{12}$.

1. Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$. *B.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Mellithsäurelösung mit Natriumamalgam (Baeyer, *A. Spl.* 7, 15). Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung wird mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Hygroskopischer Syrup, der zu undeutlichen Krystallen erstarrt. Mol.-Verbrennungswärme = 923,9 Cal. bei konst. Druck (Stohmann, Kleber, *J. pr.* [2] 43, 542). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Alkohol. Schmilzt beim Erhitzen unter Wasserverlust. Wird von Oxydationsmitteln wenig angegriffen. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Salzsäure, in die isomere Isohydromellithsäure um. Beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl entweichen CO_2 und SO_2, es entstehen Trimesinsäure $C_9H_6O_6$, Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$, Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$ und Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9$. — Die freie Säure giebt mit Calciumacetat, beim Kochen, einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. — Die Alkalisalze sind amorph, firnissartig, sehr leicht löslich in Wasser (Unterschied von Mellithsäure). — $Pb_3.C_{12}H_6O_{12}$ (bei 150°). Amorpher Niederschlag, etwas löslich in reinem Wasser. — $Ag_6.C_{12}H_6O_{12}$. Amorpher Niederschlag, aus dem Ammoniaksalz und $AgNO_3$. Die freie Säure wird von Silbernitrat nicht gefällt.

Der **Aethylester** wird durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl als ein dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel erhalten. Er zersetzt sich bei der Destillation.

Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen von Hydromellithsäure mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure auf 180°; auch bei langem (9monatlichem) Aufbewahren findet die Umwandlung in Isohydromellithsäure statt (Baeyer, *A. Spl.* 7, 43). — Ziemlich grofse, vierseitige Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch HCl gefällt. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr beständig. Bleibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 300° unverändert; ebenso beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Verhält sich beim Erhitzen mit Vitriolöl wie Hydromellithsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden CO_2 und Essigsäure gebildet. — $Pb_3.C_{12}H_6O_{12}$. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Hexamethylester $C_{18}H_{24}O_{12} = C_{12}H_6O_{12}(CH_3)_6$. *D.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (Baeyer). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. Phenhexamethylsäure, Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$. *V.* An Thonerde gebunden, als „Honigstein" in Braunkohlenlagern (Klaproth, [1799] *Allgem. Journ. d. Chem. v. Scherer*, 3, 461; Klaproth, *Beiträge* 3, 114). — *B.* Bei der Oxydation von Kohle (Schulze, *B.* 4, 802 und 806) oder von Hexamethylbenzol (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 470) mit alkalischer Chamäleonlösung, in der Kälte. Entsteht, neben Hydromellithsäure und Pyromellithsäure (Bartoli, Papasogli, *G.* 12, 113), bei der Elektrolyse von verdünnten Mineralsäuren und besonders von Alkalien, unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle. Wendet man Säuren an (HCl, HNO_3, H_2SO_4, Oxalsäure), so entsteht nur wenig Mellithsäure, dafür aber mehr Mellogen (Bartoli, Papasogli, *G.* 11, 468). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung einer alkalischen Lösung von NaClO auf Braunkohle, Steinkohle, Thierkohle und Lampenrufs (Bartoli, Papasogli, *G.* 15, 446). Beim Erwärmen von Holzkohle mit Vitriolöl (Verneuil, *Bl.* [3] 11, 121). — *D.* Man erwärmt gepulverten Honigstein mit Ammoniumcarbonat, kocht den Ueberschuss des Ammoniaksalzes weg, neutralisirt die sauer gewordene Lösung mit NH_3, filtrirt die Thonerde ab, verdunstet und krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz um. Es wird dann

mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (WÖHLER, *A.* 37, 264). — Ist die Lösung des Ammoniaksalzes sehr stark gefärbt, so verdunstet man sie zur Trockne und erhitzt den Rückstand einige Stunden lang auf 120—130°. Durch Wasser wird dann farbloses (saures) Ammoniaksalz ausgezogen (CLAUS, *B.* 10, 560). — Der Bleiniederschlag fällt leicht ammoniakhaltig aus. Es ist daher gerathener, das Ammoniaksalz durch Kochen mit Baryt zu zerlegen und dann das Baryumsalz mit H_2SO_4 zu behandeln (ERDMANN, MARCHAND). Oder man gießt das Ammoniaksalz in überschüssige, kochende Silberlösung und zerlegt den Niederschlag durch HCl (SCHWARZ, *A.* 66, 47). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln. Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen, bei 286—288° (MICHAEL, *B.* 28, 1631). Lösungswärme in Wasser bei 20° = 3,58 Cal. (WERNER, *Ж.* 17, 415), = 3,67 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 195). Neutralisationswärme (durch 6 Mol. NaOH) = 84,03 Cal. (W., *J.* 1886, 220), = 82,68 Cal. (B.). Molekulare Verbrennungswärme = 788,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 143). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 398. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Sehr beständig; löst sich unzersetzt in kochendem Vitriolöl. Wird von Chlor, Brom, koncentrirter Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2 und Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$, und bei starkem Erhitzen mit Glycerin in CO_2 und Trimesinsäure $C_9H_6O_6$. Wird beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Benzol gespalten (BAEYER, *A. Spl.* 7, 5). Wird von Natriumamalgam in Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ übergeführt. Bei der Elektrolyse von wässeriger Mellithsäurelösung werden nur CO_2, Wasserstoff, Sauerstoff und sehr wenig CO erhalten (BUNGE, *Ж.* 12, 421).

Salze: ERDMANN, MARCHAND, *A.* 68, 327; KARMRODT, *A.* 81, 164. — $(NH_4)_2.C_{12}H_4O_{12} + 4H_2O$. Rhombische Krystalle (E., M.). — $(NH_4)_6.C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHWARZ, *A.* 66, 47). Verliert, schon beim Kochen mit Wasser, Ammoniak. Beim Erhitzen des trockenen Salzes werden Paramid und Euchronsäure gebildet. — $Na_6.C_{12}O_{12} + 12H_2O$ und $18H_2O$ (E., M.). — $K_6.C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Rhombische Krystalle (E., M.). — $K_4.C_{12}H_2O_{12} + 8H_2O$. Perlmutterglänzende, breite Krystalle (E., M.). — $K_3.C_{12}H_3O_{12} + 6H_2O$. Große Säulen (WÖHLER). — $K_3.C_{12}H_3O_{12} + KNO_3$. Unsymmetrische, sechsseitige Säulen, sehr schwer löslich in Wasser (WÖHLER). — $Mg_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$ und $+ 21H_2O$ (K.). — $Mg_2(NH_4)_2.C_{12}O_{12} + 15H_2O$ (CLAUS). — $Ba_3.C_{12}O_{12} + 3H_2O$ (SCHWARZ). Bildet nach dem Trocknen, eine silberglänzende, blätterige Masse; wenig löslich in Wasser. — $Zn_3.C_{12}O_{12} + 15H_2O$. Krystallpulver; in kaltem Wasser löslicher, als in Wasser von 55—60°; wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt und hält dann nur $9H_2O$ (K.). — $Hg_3.C_{12}O_{12} + 6H_2O$. Niederschlag. — $Hg_6.C_{12}O_{12} + 6H_2O$. Feinkörniger Niederschlag (KARMRODT). — $Al_2.C_{12}O_{12} + 18H_2O$. Findet sich natürlich als „Honigstein". Tetragonale Krystalle. — $Pb_3.C_{12}O_{12} + 3H_2O$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag. — $Mn_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$. Krystallpulver; in kaltem Wasser löslicher, als in heißem (K.). Löslich in 800 Thln. heißen Wassers. — $Fe_3.C_{12}O_{12} + 3FeO + 9H_2O$ (K.). — $Co_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$ (K.). — $Ni_3.C_{12}O_{12} + 24H_2O$ (K.). Bildet mit $9H_2O$ ein viel leichter lösliches, in rhombischen Prismen krystallisirendes Salz. — $Cu_2.C_{12}H_2O_{12} + 11H_2O$. *D.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Kälte (E., M.). — $Cu_3.C_{12}O_{12} + 12H_2O$. *D.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Hitze (M., E.). — Flockiger Niederschlag, der beim Auswaschen krystallinisch wird. — $Cu_2(NH_4)_2.C_{12}O_{12} + 12H_2O$. *D.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ (E., M.). — $Ag_6.C_{12}O_{12}$. Pulveriger, mikrokrystallinischer Niederschlag. Das reine Salz zersetzt sich erst oberhalb 130°; beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht es aber schon bei 100° in Silberoxydulsalz über (WÖHLER, *A.* 30, 1). — $C_{12}O_{12}.Pd_3.12NH_3 + 6H_2O$. Farblose, rhombische Prismen (K.).

Anilinsalz $5C_6H_7N.C_{12}H_6O_{12}$ (?). Blättchen (K.).

Hexamethylester $C_{18}H_{18}O_{12} = C_{12}O_{12}(CH_3)_6$. *D.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (KRAUT, *J.* 1862, 281). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 187° (KRAUT, BUSSE, *A.* 177, 273). Mol.-Verbrennungswärme = 1825,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 353).

Hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12} = C_{12}O_{12}(C_2H_5)_6$. Rautenförmige Krystalle. Schmelzp.: 72,5—73° (KRAUT, BUSSE). Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirtem Ammoniak auf 175°, mellithsaures Ammoniak. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen in Wasser unlösliche Krystalle $C_{48}H_{36}N_6O_6$ (?) $= C_{12}H_6O_{12} + 6C_6H_7N - 6H_2O$.

Hexaisoamylester $C_{42}H_{66}O_{12} = C_{12}O_{12}(C_5H_{11})_6$. Nicht erstarrendes Oel (KRAUT).

Mellithsäurechlorid $C_{12}O_6Cl_6$. *B.* Bei längerem Digeriren von Mellithsäure mit überschüssigem PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* 7, 13). — Glasglänzende, prismatische Krystalle (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 190° (CLAUS, *B.* 10, 561). Sublimirt bei 240° in Blättchen. Leicht löslich in Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, langsam in HCl und Mellithsäure.

Ein **Oxychlorid** $C_{12}O_8Cl_2$ kann gleichfalls durch Einwirkung von PCl_5 auf Mellithsäure erhalten werden (CLAUS).

Paramid $C_{12}H_3N_3O_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH\right)_3$. *B.* Entsteht, neben euchronsaurem Ammoniak, beim Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak auf 150—160°, so lange noch NH_3 entweicht (WÖHLER, *A.* 37, 268). Durch kaltes Wasser wird das Euchronsäuresalz ausgezogen. — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Königswasser. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in saures mellithsaures Ammoniak um. $C_{12}H_3N_3O_6 + 6H_2O = C_{12}H_6O_{12} + 3NH_3$. — $Ag_3.C_{12}N_3O_6 + 3NH_3$. *D.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Paramidlösung mit $AgNO_3$. — Voluminöser Niederschlag; wandelt sich beim Trocknen in gelbe Stücke um.

Triphenylparamid $C_{30}H_{15}N_3O_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_5\right)_3$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak mit überschüssigem Anilin auf 170°; bei 6stündigem Erhitzen von Mellithsäure mit (6 Mol.) Anilin auf 160° (HÖTTE, *J. pr.* [2], 32, 238). — Amorph. Indifferent. Löslich in Vitriolöl.

Paramidsäure $C_{12}H_5N_3O_7 = CO_2H.C_6\!<\!\begin{matrix}(C_2O_2.NH)_2\\CO.NH_2\end{matrix}$ (?). *B.* Bildet sich, wenn eine Lösung von Paramid in kaltem Ammoniak sofort in HCl gefällt wird (SCHWARZ, *A.* 66, 53). — Krystallpulver, wenig löslich in heifsem Wasser. Löslich in NH_3, geht aber beim Erwärmen damit sofort in mellithsaures Ammoniak über.

Euchronsäure $C_{12}H_4N_2O_8 + 2H_2O = (CO_2H)_2.C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH\right)_2 + 2H_2O$. *B.* Siehe Paramid (WÖHLER). $C_{12}H_6O_{12} + 2NH_3 = C_{12}H_4N_2O_8 + 4H_2O$. — *D.* Das rohe Gemenge von Paramid und euchronsaurem Ammoniak wird wiederholt mit wenig Wasser von 30 bis 40° digerirt und die Lösung sofort in Salzsäure gegossen. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünnter Salz- oder Salpetersäure um (SCHWARZ). — Vierseitige Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser. Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Reagirt stark sauer. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in saures mellithsaures Ammoniak über. Zink, in eine wässerige Euchronsäurelösung getaucht, bedeckt sich mit tiefblauem Euchron (empfindliche und charakteristische Reaktion). Vielleicht ist die Paramidsäure nur saures euchronsaures Ammoniak. — $(NH_4)_2.C_{12}H_2N_2O_8$. — $NH_4.C_{12}H_3N_2O_8$(?). — $Pb.C_{12}H_2N_2O_8 — 4H_2O$. *D.* Durch Fällen einer heifsen Lösung der Säure mit Bleiacetat. — Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 160° $3H_2O$, den Rest bei 200°. — $Ag_4.C_{12}N_2O_8 + H_2O$. Blassschwefelgelber, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$. — Unlöslich in Ammoniak. Hält bei 150° noch $1H_2O$.

Euchron. *B.* Der blaue Körper, welcher sich auf dem Zink niederschlägt, wenn dieses Metall in wässerige Euchronsäurelösung gebracht wird, lässt sich durch Eintauchen in sehr verdünnte Salzsäure ablösen. Er ist nach dem Trocknen schwarz, wird aber beim gelindesten Erwärmen weifs und ist dann in Euchronsäure umgewandelt. In Alkalien löst er sich mit tiefer Purpurfarbe; durch Schütteln mit Luft wird die Lösung sofort farblos (WÖHLER, *A.* 37, 275; vgl. SCHWARZ, *A.* 66, 54).

Mellogen $C_{11}H_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Bei der Elektrolyse von reinem oder durch HCl, KNO_3, H_2SO_4 angesäuertem Wasser (durch einen Strom von 1200 DANIELL'schen Elementen), unter Anwendung von Elektroden aus gereinigter Retortenkohle (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 11, 468; 13, 37). — *D.* Das Mellogen findet sich theils in der Flüssigkeit gelöst, theils im gebildeten Niederschlage. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade fast zur Trockene verdunstet und der Rückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser sich zu färben beginnt. Den Niederschlag extrahirt man so oft mit kaltem Wasser, als sich dieses noch färbt, und fällt dann die Auszüge durch HCl (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 12, 117). — Schwarze, amorphe, der Steinkohle gleichende Masse mit muscheligem Bruche. Leicht pulverisirbar. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $1^1/_2H_2O$, von denen $1H_2O$ bei 100° entweicht. Ist bei 140° wasserfrei. Nicht schmelzbar. Spec. Gew. = 1,7. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Löslich mit schwarzer Farbe in Wasser, NH_3, ätzenden Alkalien und Soda. Löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Die wässerige Lösung reagirt neutral; sie wird gefällt durch verdünnte Säuren und Salze. Schwer verbrennlich; schwillt beim Erhitzen nicht auf. Oxydirt sich, in wässeriger Lösung, allmählich an der Luft zu Mellithsäure. Alkalische Natriumhypochloritlösung wirkt lebhaft ein und erzeugt Mellithsäure, Pyromellith-, Hydromellith- und Hydropyromellithsäure (?). Daneben entstehen eine Säure $C_{11}H_6O_9$, eine Säure $C_{11}H_6O_7$ (s. u.) und ein Körper, der sich gut in Wasser und Alkohol löst, aber in Aether unlöslich ist. Die letzteren 3 Körper resultiren auch bei der Einwirkung von

Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) auf Mellogen (Bartoli, Papasogli, *G.* 15, 464). — $Ba(C_{11}HO_4)_2$ (bei 200°). Schwarzer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer wässerigen Mellogenlösung mit Barytwasser. Mellogen unterscheidet sich um die Elemente des Wassers von der Graphitsäure Brodie's. Graphitsäure wird aber von Natriumhypochloritlösung gar nicht angegriffen.

Säure $C_{11}H_6O_7 + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Bei der Elektrolyse von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36—1,40) mit Kohleelektroden; beim Behandeln von Mellogen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) oder mit NaClO (Bartoli, Papasogli, *G.* 15, 468). — Amorphe, dem Gummilack ähnliche Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen sind roth und fluoresciren grün. Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Schmelzbar. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $2^1/_2 H_2O$; bei 100° $2H_2O$; ist bei 150° wasserfrei. Geht bei 210° in einen Körper $C_{22}H_{10}O_{13}$ über. Wird von NaOCl zu Mellithsäure oxydirt. — $Ba_3(C_{11}H_3O_7)_2$. Niederschlag; etwas löslich in Wasser. — $Ag_3.C_{11}H_3O_7$. Flockiger, dunkler Niederschlag.

Phosphomellogen. *B.* Bei der Elektrolyse einer wässerigen Phosphorsäurelösung, unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle. Wendet man Graphitelektroden an, so entsteht ein anderer phosphorhaltiger Körper, aber keine Graphitsäure (Bartoli, Papasogli, *G.* 12, 125). — Schwarz, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien, Vitriolöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Liefert, mit alkalischer Hypochloritlösung, Mellithsäure und Pyromellithsäure.

Stibiomellogen entsteht bei der Elektrolyse von Kaliumantimoniat, unter Anwendung von Kohleelektroden. In gleicher Weise entsteht bei der Elektrolyse von HFl ein fluorhaltiges Mellogen (Bartoli, Papasogli, *G.* 13, 22).

C. Säuren $C_nH_{2n-20}O_{12}$ bis $C_nH_{2n-28}O_{12}$.

1. Luteïnsäure $C_{20}H_{20}O_{12}$ (?). *V.* In den Blüthen von Euphorbia Cyparissias *L.* (Höhn, *J.* 1870, 872). — *D.* Die Blüthen werden mit Alkohol von 60% ausgezogen, der Alkohol gröfstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Bleiessig gefällt und den Niederschlag durch H_2S zerlegt. Die freie Säure wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. — Feine, gelbe Nädelchen; sublimirt bei 220° in gelben Flocken. Schmelzp.: 273—274°. Löslich in 11000 Thln. kaltem und in 3400 Thln. siedendem Wasser; in 23,7 Thln. kaltem, absolutem Alkohol und in 272 Thln. Aether. Reducirt, in der Wärme, Fehling'sche Lösung, Silber- und Quecksilberoxydullösung. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert.

2. Säure $C_{21}H_{16}O_{12}$.

Tetraoxyaurindicarbonsäure $C_{21}H_{14}O_{11} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{O}— \end{matrix} > C \Big\langle \begin{matrix} C_6H(OH)_3.CO_2H \\ C_6H(OH)_3.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Methylendigallussäure und (1 Mol.) Phenol in Vitriolöl in $NaNO_2$, gelöst in Vitriolöl (Caro, *B.* 25, 2673). — Rothviolettes Pulver. — $Ca.C_{21}H_{12}O_{11}$.

3. Säuren $C_{22}H_{16}O_{12}$.

Dioxyaurintricarbonsäure $C_{22}H_{14}O_{11}$.

a. Säure $OH.CO.C_6H(OH)_2 \Big\langle \begin{matrix} C[C_6H_3(OH).CO_2H]_2 \\ \dot{O} \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches aus gleichen Mol. Dioxydiphenylmethandicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_6$ und Gallussäure in eine Lösung von $NaNO_2$ in Vitriolöl (Caro, *B.* 25, 943). — $Ca_7(C_{22}H_7O_{11})_2$.

b. Säure $OH.CO.C_6H_3 \Big\langle \begin{matrix} C[C_6H_2(OH)_2.CO_2H]_2 \\ \dot{O} \end{matrix}$. *B.* Aus Methylendiresorcylsäure und Salicylsäure, wie die isomere Dioxyaurintricarbonsäure (Caro, *B.* 25, 944). — $Ca_7(C_{22}H_7O_{11})_2$.

XXXIV. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.

1. Galsäure $C_{14}H_{12}O_{13}$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, bei $^1/_2$stündigem Kochen von 150 g Gallussäure, gelöst in 1 l kochenden Wassers, mit 1,5 kg Kupfervitriol (gelöst in 3 l heifsem Wasser) und 1800 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,28) (Böttinger, *A.* 260, 338). — Kaum löslich in kaltem Wasser oder verd. HCl; unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Verliert, im Exsiccator getrocknet, bei 100° 1 H_2O und dann bei 170° noch 1 H_2O. Wird durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ völlig gefällt. Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte, wässerige Lösung der Säure entsteht ein brauner Niederschlag $C_{14}H_8Br_2O_{12} + 4H_2O$. Ueberschüssiges Brom erzeugt **Tetrabromgalsäure** $C_{14}H_8Br_4O_{13}$. — $Ba_3(C_{14}H_9O_{12})_2 + 4H_2O$ (bei 100°). Brauner Niederschlag. — $Pb_3(C_{14}H_9O_{12})_2 + 7H_2O$. Niederschlag.

2. Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13} = (OH)_7.C_{12}H_{14}O_4.C_7H_6.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Amygdalin mit Barytwasser (Liebig, Wöhler, *A.* 22, 11). $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O$. — $C_{20}H_{28}O_{13} + NH_3$. — Sehr hygroskopische, zerfliefsliche, krystallinische Masse (Schiff, *A.* 154, 348). — Unlöslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4: CO_2, Ameisensäure und Benzaldehyd. — Die Salze sind meist gummiartig. — $Ba.C_{20}H_{26}O_{13}$ (bei 190°) (Schiff).

Tetracetylamygdalinsäure $C_{28}H_{36}O_{17} + H_2O = C_{20}H_{24}(C_2H_3O)_4O_{13} + H_2O$. *D.* Aus Amygdalinsäure und Essigsäureanhydrid bei 70—80° (Schiff). — Blätterige Glasmasse. Etwas löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether.

Heptacetylamygdalinsäure $C_{34}H_{42}O_{20} = C_{20}H_{21}(C_2H_3O)_7O_{13}$. *D.* Durch Kochen von Amygdalinsäure mit Essigsäureanhydrid (Schiff). — Stärkemehlartiges Pulver. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heifsem Weingeist.

3. Granatgerbsäure $C_{20}H_{16}O_{13}$ s. Glykoside.

4. Säure $C_{21}H_{16}O_{13}$.

Pentaoxyaurindicarbonsäure $C_{21}H_{14}O_{12} = \begin{matrix} C_6H_3(OH) \\ \dot{O} \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H(OH)_3.CO_2H \\ C_6H(OH)_3.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus (1 Mol.) Methylendigallsäure und (1 Mol.) Resorcin, gelöst in 1 Thl. Vitriolöl + 1 Thl. Eisessig, und HNO_2 bei 5° (Caro, *B.* 25, 2673). — $Ca.C_{21}H_{12}O_{12}$.

5. Säure $C_{22}H_{16}O_{13}$.

Trioxyaurintricarbonsäure $C_{22}H_{14}O_{12} = OH.CO.C_6H_2(OH) < \begin{matrix} C[C_6H_2(OH)_2.CO_2H]_2 \\ \dot{O} \end{matrix}$. *B.* Aus (1 Mol.) Methylendiresorcylsäure und (1 Mol.) β-Resorcylsäure, wie bei Dioxyaurintricarbonsäure (Caro, *B.* 25, 945). Aus (3 Mol.) β-Resorcylsäure mit (1 Mol.) Formaldehyd und $NaNO_2$, gelöst in Vitriolöl (Caro). — Rothes, metallglänzendes Pulver. — $Ca_3(C_{22}H_6O_{12})_2$.

6. Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$ s. Jalapin (Glykoside).

7. Thujetsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$ s. Thujetin (Glykoside).

XXXV. Säuren mit vierzehn und mehr Atomen Sauerstoff.

1. Säure $C_{22}H_{16}O_{14}$.

Tetraoxyaurintricarbonsäure $C_{22}H_{14}O_{13} = OH.CO.C_6H(OH)_2 < \begin{matrix} C[C_6H_2(OH)_2CO_2H]_2 \\ \dot{O} \end{matrix}$. *B.* Aus Methylendiresorcylcarbonsäure und Gallussäure, wie Dioxyaurintricarbonsäure (Caro, *B.* 25, 945). — Rothes metallglänzendes Pulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ca_3(C_{22}H_5O_{13})_2$.

2. Rheumgerbsäure $C_{26}H_{26}O_{14}$ s. Glykoside.

3. Carmufelsäure $C_{12}H_{20}O_{16}$ (?). *B.* Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den wässerigen Auszug von Gewürznelken (MUSPRATT, DANSON, *J.* 1851, 431). — Krystalle.

4. Säure $C_{22}H_{16}O_{16}$.

Hexaoxyaurintricarbonsäure $C_{22}H_{14}O_{15} = OH.CO.C_6H(OH)_2 \langle {C[C_6H(OH)_3.CO_2H]_2 \atop \dot{O}}$.

B. Aus (3 Mol.) Gallussäure mit (1 Mol.) Formaldehyd und $NaNO_2$, gelöst in Vitriolöl (CARO, *B.* 25, 946). — Rothviolettes Pulver. — $Ca_{11}(C_{22}H_3O_{15})_2$.

5. Paracotoïnsäure $C_{19}H_{14}O_{17}$ s. Cotoïn.

6. Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$ s. Glykoside.

7. Turpethinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$ s. Glykoside.

XXXVI. Einzelne Säuren.

1. Atractylsäure $C_{30}H_{54}S_2O_{18}$. *V.* An Kali gebunden in der Wurzel von Atractylis gummifera LEFRANC, *Z.* 1869, 94). — *D.* Die gepulverte Wurzel wird mit Wasser ausgezogen, der wässerige Auszug zum Syrup verdunstet und dieser mit Alkohol von 85 % behandelt. Aus dem Alkohol krystallisirt das Kaliumsalz, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 56 %) reinigt. — Die freie Säure ist sehr löslich in Wasser. Sie wird durch basisches Bleiacetat gefällt. Durch Kali wird sie gespalten; es entstehen erst β-Atractylsäure und Valeriansäure: $C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18} + 2KHO = C_{20}H_{35}K_3S_2O_{16}$ (β-Atractylsäure) $+ 2C_5H_9O_2.K$ (Valeriansäure), und dann wird die β-Atractylsäure weiter zerlegt in Atractylin und Schwefelsäure: $C_{20}H_{38}S_2O_{16} = 2H_2O + C_{20}H_{30}O_6 + 2H_2SO_4$. — $K_3.C_{30}H_{51}S_2O_{18}$. Kurze, prismatische Nadeln. Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Schmeckt bitter. Linksdrehend.

Atractylin $C_{20}H_{30}O_6$. Gummiartig; süfs schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Reagirt schwach sauer. Bildet mit Alkalien und Erden in Wasser lösliche, unbeständige Verbindungen. Wird von verdünnter Kalilauge in Atractylgenin und einen zuckerartigen Körper gespalten (LEFRANC, *J.* 1873, 846).

2. Chebulinsäure $C_{14}H_{14}O_{10}$ (?). In den Steinfrüchten von Terminalia Chebula (FRIDOLIN, *J.* 1884, 1443). — Rhombische Prismen. Schmeckt süfs. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blauschwarze Fällung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Gallussäure und eine Gerbsäure.

3. Düngersäure $C_{30}H_{30}N_2O_{11}$. *V.* Im gegohrenen Dünger (THÉNARD, *J.* 1857, 631). — *D.* Wird aus der wässerigen Lösung des Düngers durch Fällen mit HCl dargestellt. — Schwarze, der Steinkohle ähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, äufserst wenig löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen Basen unlösliche, schwarze Salze.

4. Equinsäure? *V.* In der Stutenmilch, an eine flüchtige Base gebunden (DUVAL, *B.* 9, 442). — Kleine Nadeln.

5. Fleischsäure $C_{10}H_{15}N_3O_5$. *V.* Im Fleische, gepaart an Phosphorsäure (SIEGFRID, *Privatmitth.*). — *B.* Bei der tryptischen Verdauung (SIEGFRID, *B.* 27, 2763). — Flocken. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Einleiten von H_2S in die wässerige Lösung entsteht ein schwefelhaltiger Körper. — $Ba(C_{10}H_{14}N_3O_5)_2 + 2H_2O$. — $Zn(C_{10}H_{14}N_3O_5)_2$. — $Cu(C_{10}H_{14}N_3O_5)_2$. — $Ag_2.C_{10}H_{13}N_3O_5 + 2H_2O$. Schwer löslich.

6. Hydrotinsäure $C_5H_9NO_7$. *V.* Im Schweifse (FAVRE, *J.* 1852, 705). Ist in dem in Alkohol löslichen Antheile des Schweifses enthalten. — Syrupartig, löslich in absolutem

Alkohol. Die Salze sind fast alle löslich. — $Ag.C_6H_8NO_7$. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

7. **Inosinsäure** $C_{10}H_{13}N_4PO_8$. *V.* Im Muskelfleisch (LIEBIG, *A.* 62, 317). Hühnerfleisch hält 0,11 % Inosinsäure. Das Fleisch von Tauben, Rochen und vom Kabeljau hält keine Inosinsäure (GREGORY, *A.* 64, 106). Im Menschenfleisch fand SCHLOSSBERGER (*A.* 66, 82) keine Inosinsäure. Im Fleische der Hornfische und zuweilen in den Häringen (LIMPRICHT, *A.* 133, 301). — *D.* Man kocht je 1 kg Fleischextrakt 4 mal (je 3—4 Stunden lang) mit absol. Alkohol aus, und übergiefst den an der Luft getrockneten Rückstand mit 2—3 l warmem Wasser. Aus der filtrirten Lösung wird die Phosphorsäure durch $Ba(OH)_2$-Lösung vorsichtig ausgefällt. Man neutralisirt das Filtrat mit verd. HNO_3 und fällt durch $AgNO_3$. Der abfiltrirte Niederschlag wird durch H_2S zerlegt, und die freie Säure mit $BaCO_3$ neutralisirt. Die Lösung des Baryumsalzes wird bei 80° auf 250 ccm eingedampft und 12 Stunden stehen gelassen (HAISER, *M.* 16, 191). — Die freie Säure hinterbleibt, beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung, als ein dicker Syrup, der mit Akohol in Berührung pulverig wird. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol in Flocken gefällt. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Sarkin. Zerfällt, bei der Reduktion mit Sn + HCl, unter Abspaltung von Sarkin und Phosphorsäure. — $K_2.\bar{A} + 7H_2O$. Vierseitige, lange Prismen. Unlöslich in Alkohol (LIEBIG). — $Ca.\bar{A} + 6^1/_2 H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (H.). — $Ba.\bar{A} + 7^1/_2 H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Verliert bei 100° $6^1/_2 H_2O$. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 2,5 Thle. Salz; leichter löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol (LIEBIG). Eine wässerige Lösung scheidet beim Kochen einen Theil des Salzes harzartig aus. — $Ba_3(C_{10}H_{10}N_4PO_8)_2 + 2H_2O$. Niederschlag, erhalten aus dem neutralen Salz und Aetzbaryt (H.).

8. **Kryptophansäure** $C_5H_9NO_5$. *V.* Im menschlichen Harne (THUDICHUM, *Z.* 1870, 378). — *D.* Der mit Kalkmilch alkalisch gemachte Harn wird filtrirt und eingedampft, die auskrystallisirten Salze entfernt und die Mutterlauge mit dem vierfachen Vol. Alkohol (von 95 %) gefällt. Den Niederschlag löst man in Wasser, fällt mit überschüssigem Bleizucker und giebt zum Filtrat Alkohol, wodurch kryptophansaures Blei gefällt wird. — Amorph, gummiartig. In jedem Verhältniss in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $Pb.C_5H_7NO_5$. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Bei anhaltendem Waschen mit Wasser geht es in das Salz $4Pb.C_5H_7NO_5 + PbO$ über. — $2Cu.C_5H_7NO_5$ *B.* Durch Fällen des Calciumsalzes mit Kupferacetat und Alkohol. — Grünblauer, flockiger Niederschlag.

Identisch mit Thiergmmi (?) s. Bd. I, S. 1102.

9. **Lanuginsäure** (?). *B.* Beim Kochen von Wolle mit koncentrirtem Barytwasser (CHAMPION, *J.* 1871, 857; KNECHT, APPLEYARD, *B.* 22, 1120). — Löslich in Wasser. Schlägt alle substantiven Farbstoffe nieder. Wird von Gerbsäure und Metalloxyden (Cr_2O_3 . . . .) gefällt. Zusammensetzung: C = 41,6; H = 7,3; N = 16,3; S = 3,4 %. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$.

10. **Lepidopterinsäure** $C_{11}H_{12}N_8O_{10}$. *V.* In den Flügeln der Lepidopteren (GRIFFITHS, *B.* 26 [2] 7). — Grün. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Alloxan und Harnstoff. Wird von kochender Salzsäure in CO_2 und Harnsäure zerlegt. — $Ag_2.C_{11}H_{10}N_8O_{10}$. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D = 29°$.

11. **Lithursäure** $C_{15}H_{19}NO_9$ (?). *V.* Als Magnesiumsalz in den Harnsteinen einiger mit grünen Maisstengeln gefütterter Ochsen (ROSTER, *A.* 165, 104). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204,5—205°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $Mg(C_{15}H_{18}NO_9)_2$. Mikroskopische, klinorhombische Prismen. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol.

12. **Lupulinsäure** $C_{50}H_{70}O_8$ (?). *V.* Im Hopfen (den weiblichen Früchten von Humulus Lupulus L.) (BUNGENER, *Bl.* 45, 489; LERMER, *J.* 1863, 598). — *D.* Man zieht Lupulin (die abgesiebten gelben Drüschen des Hopfens) wiederholt mit Ligroïn aus, verdunstet die Lösung, rührt den Rückstand mit etwas Ligroïn an und saugt die Krystalle ab. Dieselben werden erst aus Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Prismatische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—93° (B.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, äufserst löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, viel weniger in Ligroïn. Sehr unbeständig; die Lösung in Ligroïn oxydirt sich bald an der Luft und verharzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — $Cu.C_{50}H_{68}O_8$. Grünes Krystallpulver, erhalten

durch Schütteln einer ätherischen Lösang von Lupulinsäure mit Kupferacetat (U.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heifsem Aether.

Lässt man eine, mit Wasser versetzte, ätherische Lupulinsäurelösung an der Luft verdunsten, so wandelt sie sich rasch in amorphes Hopfenbitter um, identisch mit dem Hopfenbitter des Hopfens (Rungener). Dieses entsteht auch, wenn man in ein kochendes Gemenge von Lupulinsäure Wasser und Luft einleitet. Es ist amorph, etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien; die Lösungen schmecken sehr bitter. Verhält sich wie eine schwache Säure.

Nach Issleib (*J.* 1880, 1068) soll das Hopfenbitter ein Glykosid sein.

13. Nartheciumsäure. *V.* In Narthecium ossifragum *Huds.* (Walz, *J.* 1860, 545). — *D.* Die Pflanze wird mit natronhaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der letztere Niederschlag wird mit (Wasser und) H_2S zerlegt, die Lösung zum Syrup verdunstet und dann mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallnadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze der Alkalien und Erden sind amorph, in Wasser leicht löslich. Alle anderen Salze sind unlöslich.

14. Ornithursäure, Dibenzoylornithin, Dibenzoylaminovaleriansäure(?) $C_{19}H_{20}N_2O_4$ = $(NH.C_7H_5O)_2.C_4H_7.CO_2H$ (?). *B.* Findet sich in den Exkrementen von Hühnern, die mit Benzoësäure gefüttert werden (Jaffé, *B.* 10, 1925; 11, 406). — *D.* Die Exkremente werden mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit heifsem, absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung wieder verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser angerührt und mit Aether ausgeschüttelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder mit Aether geschüttelt. In den Aether geht eine kleine Menge Ornithursäure über, die sich beim Koncentriren der Lösung abscheidet. Den in Aether unlöslichen Rückstand löst man in wässerigem Ammoniak, kocht die Lösung mit Kalkmilch und entfärbt sie mit etwas $KMnO_4$. Sie wird hierauf mit HCl angesäuert, die nach 24 Stunden abgeschiedene Ornithursäure abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 182°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Aether, leichter löslich in Essigäther, am leichtesten in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit starker Salzsäure, in Benzoylornithin und Benzoësäure und dann in Ornithin und Benzoësäure. Schwache Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. — $Ca(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$. Eine mit $CaCl_2$ versetzte Lösung von ornithursaurem Ammoniak scheidet, erst beim Kochen, einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich nicht in Alkohol und nur äufserst wenig in heifsem Wasser löst. — $Ba(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$. Pulver, äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzoylornithin $C_{12}H_{16}N_2O_3$ = $NH(C_7H_5O).C_4H_7(NH_2).CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure, bis Auflösung erfolgt (Jaffé, *B.* 11, 408). — Sehr zarte Nadeln. Schmelzp.: 225—230°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Mineralsäuren sehr leicht lösliche Salze. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Benzoësäure und Ornithin.

Ornithin $C_5H_{12}N_2O_2$ (= Diaminovaleriansäure $C_4H_7(NH_2)_2.CO_2H$?). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure (Jaffé). $C_{19}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O = C_5H_{12}N_2O_2 + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). Pyromucinornithursäure zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Brenzschleimsäure und Ornithin (Jaffé, Cohn, *B.* 21, 3464). $C_{15}H_{16}N_2O_6 + 2H_2O = 2C_5H_4O_3 + C_5H_{12}N_2O_2$. — Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt stark alkalisch. Löst Ag_2O und CuO. — $2C_5H_{12}N_2O_2.3HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol in kleinen Nadeln gefällt. — $C_5H_{12}N_2O_2.HCl$. Entsteht aus dem sauren Salz durch Neutralisiren mit NH_3 und Fällen mit Alkohol und etwas Aether. — Blättchen. — $C_5H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Breite Blättchen. — Oxalat. $3C_5H_{12}N_2O_2.2C_2H_2O_4$ (?). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Aetheralkohol, in kleinen Nadeln und Blättchen gefällt.

Pyromucinornithursäure $C_{15}H_{16}N_2O_6$ = $(C_4H_3O.CO.NH)_2.C_4H_7.CO_2H$ (?). *B.* Der Harn von Hühnern, denen Furfurol eingegeben ist, enthält Brenzschleimsäure und Pyromucinornithursäure (Jaffé, Cohn, *B.* 21, 3461). — Sehr kleine Nadeln oder kurze, dünne Prismen. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Brenzschleimsäure und Ornithin.

15. Oxyprotsulfonsäure $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{26}$ (?). *B.* Bei der Oxydation der verschiedenen Modifikationen von Albuminaten (Eiweifs, Fibrin, Caseïn, aber nicht von Pepton oder Propepton) mit $KMnO_4$ (Maly, *M.* 6, 111; vgl. Brücke, *M.* 2, 23, 28, 122). — *D.* Man

versetzt die wässerige Lösung von 300 g Eiweifs mit der Lösung von 160—180 g $KMnO_4$ in 7—8 l Wasser, lässt 2—3 Tage in der Kälte stehen, filtrirt dann und fällt das Filtrat mit Salzsäure oder Schwefelsäure. — Flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser; die wässerige Lösung giebt aber dennoch eine sehr schwache Biuretreaktion. Leicht löslich in Alkalien, Soda und Erden. Unzersetzt löslich in koncentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Löst sich in Salzen organischer Säuren (Natriumacetat, Ammoniumoxalat, auch in Na_2HPO_4), aber nicht in NaCl oder Na_2SO_4. Linksdrehend; für die Lösung in verdünntem Alkali ist $\alpha = -75{,}8^0$. Wird durch MILTON's Reagenz nicht geröthet. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Peroxyprotsäure. Beim Erhitzen mit Baryt, im Rohr, auf 130—170° entstehen SO_2, CO_2, NH_3, Pyrrol, Leucin (aber kein Tyrosin), Essigsäure und Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden SO_2, Ameisensäure und homologe Säuren, Oxalsäure, p-Oxybenzoësäure und Benzol gebildet. Löst sich (wird verdaut) durch Pepsin.

Zusammensetzung: C = 51,21; H = 6,89; N = 14,59; S = 1,77; O = 25,54 %.

Das Natriumsalz hält 4 % Na. — Das Baryumsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Es hält 11,7 % Ba. — Das Kupfersalz (mit 5,5 % Cu) ist ein Niederschlag, der, nach dem Trocknen, dunkelgrün ist.

Peroxyprotsäure. *B.* Bei mehrwöchentlichem Behandeln einer alkalischen Lösung von Oxyprotsulfonsäure (oder Eiweifs) mit $KMnO_4$ (MALY, *M.*, 9, 258). Man zerstört das überschüssige $KMnO_4$ durch Alkohol, neutralisirt die filtrirte Lösung durch Essigsäure und fällt mit Bleizucker, Bleiessig oder Quecksilberacetat. Das Bleisalz wird durch H_2SO_4 (das Quecksilbersalz durch H_2S) zerlegt und die freie Säure an Baryt gebunden. — Gummiartig. Mit Wasser und verd. Alkohol mischbar. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, flockig gefällt. Giebt die Eiweifsreaktion mit MILLON's Reagenz. Giebt die Biuretreaktion. Beim Erwärmen mit Barytwasser entweicht NH_3, es entsteht viel Oxalsäure und daneben SO_2, Isoglycerinsäure $C_3H_6O_4$, Ameisensäure, Benzoësäure, Leucin, Glutaminsäure und Aminovaleriansäure. — Starke Säure.

Zusammensetzung: C = 46,2; H = 6,4; N = 12,3; S = 1,0; O = 34,1 %. — Das Baryumsalz hält 33 % Ba.

16. Phyllinsäure $C_{36}H_{64}O_8$ (?). *V.* In den Blättern des Kirschlorbeers (und anderer Rosaceen) (BOUGAREL, *Bl.* 28, 148). — *D.* Die Blätter werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether und erwärmt den Rückstand mit verdünnter, wässeriger Kalilauge. Die Lösung scheidet, beim Koncentriren, das Kaliumsalz ab, das man durch Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit Kalilauge reinigt. — Die freie Säure ist harzig. Das Ammoniak- und Natriumsalz krystallisiren. Das Kaliumsalz bildet Nadeln, die sich schwer in Wasser und gar nicht in koncentrirter Kalilauge lösen.

17. Physcinsäure. *V.* In der auf Obstbäumen wachsenden Flechte Physcia parietina *Schaer* (PATERNÒ, *G.* 12, 255). Wird aus der Flechte durch Auskochen mit Akohol gewonnen. — Braunrothe Krystalle. Schmelzp.: 204—204,5°. Aehnelt der Chrysophansäure. Löst sich leicht in Kali und Potasche mit rother Farbe. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff. Hält: C = 67,5; H = 4,9 %.

18. Phytolaccsäure. *V.* Findet sich, an Kali gebunden, in den Früchten von Phytolacca Kaempferi und in kleinerer Menge auch in den Früchten von Phyt. decandra (TERREIL, *Bl.* 34, 676). — *D.* Die Früchte werden mit Alkohol (von 40—50 %) zerrieben, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Alkohol (von 90 %) ausgezogen. Hierbei löst sich phytolaccsaures Kalium, das man mit Bleiessig fällt; der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Hellbrauner, durchsichtiger Firniss. Sehr leicht löslich in Wasser und starkem Alkohol, sehr wenig in Aether. Die wässerige Lösung, nach dem Zusatz von etwas HCl zum Kochen erhitzt, scheidet eine gallertartige Modifikation der Säure aus, die unlöslich in Wasser ist, aber sehr leicht löslich in Alkohol (von 90 %). Dieselbe löst sich unverändert in Alkalien. — Die Salze der Phytolaccsäure sind amorph und gröfstentheils löslich in Wasser.

19. Psoromsäure $C_{20}H_{14}O_9$ (oder $C_{20}H_{16}O_{10}$) (?). *V.* Findet sich, neben Carbousninsäure $C_{18}H_{16}O_7$, in der Flechte Psoroma crassa var. caespitosa (*Schaer*) (Sicilien) (SPICA, *G.* 12, 431). Neben Rhizocarpsäure in der Flechte Rhizocarpon geographicum var. lecanoria *Flörke* (ZOPF, *A.* 284, 129). — *D.* Man erschöpft die Flechte durch Aether und reinigt die aus dem Aether auskrystallisirte Säure durch Behandeln mit Benzol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus Alkohol. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung

bei 263—264°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; unlöslich in Benzol. Löst sich in kohlensauren Alkalien. Wird durch wenig $FeCl_3$ roth bis rothbraun gefärbt. — Ag. $C_{20}H_{15}O_{10}$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$.

20. Rhizopogonsäure $C_{14}H_{18}O_2$ (?). *V.* In der Schweinetrüffel (Rhizopogon rubescens *Corda*) (OUDEMANS, *R.* 2, 155). — *D.* Man entwässert die zerkleinerte Trüffel durch Maceriren mit Alkohol, extrahirt dann mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. 1 Thl. löst sich bei 16° in 49,2 Thln. Alkohol (von 90,3%). Löst sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe; die gebildeten Alkalisalze werden beim Erhitzen mit Wasser zerlegt. — $K.C_{28}H_{35}O_4$ (?). Dunkelviolette, mikroskopische Krystalle.

21. Rubichlorsäure. *V.* In der Krappwurzel (ROCHLEDER, *J.* 1851, 547); identisch mit SCHUNCK's (*J.* 1851, 535) Chlorogenin (?). Im Kraute von Asperula odorata (SCHWARZ, *J.* 1851, 417). In den Blättern von Rubia tinctorum (WILLIGK, *J.* 1852, 680). Im Kraut von Galium verum und Gal. aparine (SCHWARZ, *J.* 1852, 681). In der Wurzel von Oldenlaudia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1182). — Farblos, amorph; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Ameisensäure und Chlororubin, ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver. Rubichlorsäure wird nicht durch Bleizucker gefällt, schwach durch Bleiessig, reichlich durch Bleiacetat und NH_3.

22. Sericinsäure $C_{15}H_{30}N_4O_7$. *B.* Beim Kochen von Fibroïn (gereinigter Seide) mit koncentrirtem Barytwasser (CHAMPION, *J.* 1871, 857). Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, fällt dann mit Bleinitrat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Zerfliefsliche, durchscheinende, nicht krystallisirbare Masse. Löslich in Alkohol und Essigsäure. — $Ba(C_{15}H_{29}N_4O_7)_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag.

23. Urocaninsäure $C_{12}H_{12}N_4O_4 + 4H_2O$. *V.* Zuweilen im Hundeharn (JAFFÉ, *B.* 7, 1669). — *D.* Der Harn wird im Wasserbade zum Syrup eingedampft, dann mit heifsem Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und der Rückstand, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt. Aus der sauren Flüssigkeit scheidet sich, nach dem Abgiefsen des Aethers, das schwefelsaure Salz aus, das man aus Wasser umkrystallisirt und dann genau mit Baryt zerlegt. Oder man behandelt das Sulfat mit NH_3 und dann mit Essigsäure. — Nadeln oder dünne Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 105°. Schmilzt bei 212—213°, dabei völlig in CO_2 und Urocanin zerfallend. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren und Basen — $C_{12}H_{12}N_4O_4.2HCl$. Feine Nadeln, äufserst leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.2HNO_3$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Alkohol, leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Urocanin $C_{11}H_{10}N_4O$. *B.* Beim Schmelzen von Urocaninsäure (JAFFÉ, *B.* 8, 811). $C_{12}H_{12}N_4O_4 = C_{11}H_{10}N_4O + CO_2 + H_2O$. — Amorphe Flocken. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich. — $C_{11}H_{10}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag; wandelt sich, bei längerem Stehen, in ein rothes Krystallpulver um. Aeufserst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt in heifsem Wasser zur rothbraunen Flüssigkeit.

REGISTER.

REGISTER.

Bei der Benutzung des Registers ist Folgendes zu berücksichtigen. Bei Verbindungen eines Radikals mit Elementen ist das Element stets an das Ende des Namens gesetzt; bei Substitutionsprodukten geht das substituirende Element voran. C_2H_5J = Aethyljodid (nicht Jodäthyl); $C_2H_4Cl_2$ = Aethylenchlorid; C_2H_3Cl = Chloräthylen.

Sind mehrere Atome Wasserstoff in einer Verbindung durch Elemente oder Radikale vertreten, so erfolgt die Bezeichnung nach der Reihenfolge: Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, Azo-, Oxy-, Thio-, Sulfo. $C_2H_4Cl.NO_2$ = Chlornitroäthan.

Schwefelverbindungen, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind stets Thioverbindungen benannt. Die Bezeichnung Sulfo- wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, und zwar stets das Alkoholradikal (C_nH_m) vor das Säureradikal ($C_nH_mO_o$). Bei Radikalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere voran. $NH(C_3H_5).C_3H_7$ = Allylpropylamin. Bei isomeren Radikalen (Normal-Butyl, Isobutyl) kommt erst das primäre, dann das sekundäre und schliefslich das tertiäre Radikal. In zweifelhaften Fällen wird nach dem Alphabete geordnet.

Die Ester der Säuren suche man bei den Säuren. Nur solche Ester, die nicht bei den Säuren beschrieben sind, finden sich im Register.

Die Bezeichnung Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Die Bezeichnungen Alpha, Beta u. s. w. sind nicht bei der Einreihung der Namen ins Register berücksichtigt worden.

Berichtigungen zu Band I.

Seite	102	Zeile	21	v. o.	statt: 0,9 Thle. lies: 9,9 Thle.
,,	103	,,	15	v. o.	statt: *A.* 10, 236 lies: *B.* 10, 236.
,,	108	,,	8	v. u.	statt: $C_{27}H_{58}$ lies: $C_{27}H_{56}$.
,,	118	,,	19	v. u.	statt: 13, 272 lies: 113, 272.
,,	122	,,	11	v. o.	statt: *A.*, lies: *Z.*,
,,	125	,,	23	v. u.	statt: *B.* 67, . . . lies: *A.* 67, . . .
,,	134	,,	22	v. u.	statt: 5-Methyl- lies: 4-Methyl-.
,,	143	,,	11	v. o.	statt: 242 lies: 142.
,,	147	,,	6	v. u.	statt: *J.* 1880, . . . lies: *J.* 1870, . . .
,,	155	,,	11	v. o.	statt: *B.* 36 lies: *B.* 6, 36.
,,	156	,,	14	v. u.	statt: $C_9H_{16}Cl$ lies: $C_9H_{19}Cl$.
,,	157	,,	1	v. o.	statt: $C_{10}H_{20}Cl_3$ lies: $C_{10}H_{19}Cl_3$.
,,	161	,,	11	v. u.	statt: $(CH_3)_2CH$: lies: $(CH_3)_2.C$:
,,	162	,,	12	v. u.	statt: *A.* 102, . . . lies: *A.* 103,
,,	163	,,	3	v. u.	statt: Perchlorpropadiën lies: Perchlorbutadiën.
,,	164	,,	2	v. o.	statt: Butadiën lies: Pentadiën.
,,	164	,,	14	v. o.	statt: $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ \vdots \\ CCl_2.CCl_2 \end{matrix} \!\!>\! CCl_2$ lies: $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \vdots \\ CCl.CCl_2 \end{matrix} \!\!>\! CCl_2$.
,,	169	,,	10	v. u.	statt: $C_2H_2ClBr_2$ lies: $C_2H_2ClBr_3$.
,,	178	,,	22	v. o	statt: $C_6H_{11}Br_8$ lies: $C_6H_{11}Br_3$.
,,	180	,,	8	v. o.	statt: $C_9H_{14}Br_4$ lies: $C_8H_{14}Br_4$.
,,	183	,,	12	v. o.	statt: *A.* 218, . . . lies: *A.* 216, . . .
,,	192	,,	29	v. o.	statt: *J.* 1853, . . . lies: *J.* 1854, . . .
,,	195	,,	3	v. o.	statt: *A.* 213, 332 lies: *A.* 223, 322.
,,	195	,,	4	v. o.	statt: Jodheptan lies: Jodhexan.
,,	198	,,	22	v. u.	statt: *B.* 1, . . . lies: *R.* 1, . . .
,,	198	,,	13	v. u.	statt: C_3H_8JBr lies: $C_8H_3JBr_3$.
,,	199	,,	19	v. o.	statt: $C_9H_{19}J$ lies: $C_9H_{17}J$.
,,	212	,,	4	v. u.	statt: *B.* 21, . . . lies: *B.* 25, . . .
,,	212	,,	25	v. u.	statt: $C_6H_9.NH_2$ lies: $C_5H_9.NH_2$.
,,	232	,,	15	v. o.	ist einzuschalten: Aus 1-Aminopentan und HNO_2 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 253).
,,	234	,,	1	v. u.	statt: $C_{22}H_{26}O$ lies: $C_{22}H_{36}O$.
,,	240	,,	27	v. u.	statt: , 313 lies: ; 413.
,,	246	,,	25	v. u.	statt: $CH_3Cl.CH(OH).CH_3J$ lies: $CH_2Cl.CH(OH).CH_2J$.
,,	247	,,	14	v. o.	statt: $C_4H_8Br_2O_2$ lies: $C_4H_8Br_2O$.
,,	250	,,	20	v. u.	statt: , 464 lies: , 404.
,,	251	,,	24	v. o.	statt: 2-Pentenol(4) $CH_3.CH:CH.CH(OH).CH_3$ lies: 1-Pentenol(4) $CH_2:CH.CH_2.CH(OH).CH_3$.
,,	251	,,	8	v. u.	statt: 3-Hydroxy-4-Buten lies: 1-Pentenol(3).
,,	254	,,	24	v. o.	statt: . ., 363 lies: , 263.
,,	260	,,	4	v. u.	statt: *A. ch.* [3] 39, . . lies: *A. ch.* [3] 69, . .
,,	262	,,	12	v. o.	statt: 16, 1582 lies: *B.* 16, 1582.
,,	268	,,	20	v. o.	statt: 2-Hydroxy-3-Ketopentan lies: 3-Butanolon(2).
,,	278	,,	18	v. o.	statt: 2,3,4-Pentantriol $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_3$ lies: 1,2,4-Pentantriol $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$.
,,	279	,,	26	v. u.	statt: 1,2,4-Trihydroxy-6-Heptadiën lies: 1-Heptentriol(4,6,7).
,,	282	,,	7	v. o.	statt: $C_{16}H_{20}O_4$ lies: $C_{10}H_{20}O_4$.
,,	298	,,	20	v. u.	statt: $C_6H_{18}O$ lies: $C_8H_{18}O$.
,,	299	,,	18	v. u.	statt: LESPICAU lies: LESPIEAU.
,,	312	,,	21	v. o.	statt: 328, lies: 348.
,,	315	,,	2	v. o.	statt: *A.* 104, . . lies: *A.* 101, . .
,,	316	,,	19	v. o.	statt: *B.* 5, 51 lies: *B.* 5, 151.

Seite 332 Zeile 28 v. u. statt: $C_2H_5.SO_2.NH_2$ lies: $C_2H_5O.SO_2.NH_2$.
,, 338 ,, 20 v. o. statt: $P(S.C_2H_5)$ lies: $P(S.C_2H_5)_3$.
,, 346 ,, 13 v. u. statt: 1,241 lies: 1,291.
,, 352 ,, 3 v. o. statt: *B.* 29, . . lies: *B.* 19.
,, 352 ,, 21 v. o. statt: $C_6H_{10}S_2$ lies: $C_4H_{10}S_2$.
,, 353 ,, 21 v. o. statt: 162° lies: 152°.
,, 359 ,, 9 v. o. statt: $C_2H_8Cl_2S_2$ lies: $C_4H_8Cl_2S_2$.
,, 377 ,, 21 v. u. statt: $C_3H_8S_3O_2$ lies: $C_3H_8S_3O_9$.
,, 412 ,, 22 v. o. statt: Methylispropylcarbinol . . . lies: Methylisopropenylcarbinol . . .
,, 413 ,, 1 v. u. statt: 31, . . lies: 41, . .
,, 413 ,, 26 v. u. statt: 328 lies: 338.
,, 438 ,, 7 v. u. statt: Stickoxydpelargonsäure lies: Dinitrononan $C_8H_{17}.CH(NO_2)_2$.
,, 440 ,, 18 v. o. statt: 394 lies: 294.
,, 445 ,, 16 v. u. statt: $C_{21}H_{41}ClO_4$ lies: $C_{21}H_{41}ClO_3$.
,, 447 ,, 24 v. o. statt: $C_{19}H_{30}O_2$ lies: $C_{19}H_{38}O_2$.
,, 460 ,, 12 v. u. statt: *B.* 23, . . lies: *B.* 13, . .
,, 465 ,, 25 v. u. statt: Phosphat lies: Phosgen.
,, 465 ,, 23 v. u. statt: *A.* 70 lies: *A.* 60.
,, 470 ,, 20 v. o. statt: $C_4H_9Cl_2O_3$ lies: $C_4H_4Cl_2O_3$.
,, 476 ,, 8 v. u. statt: 253 lies: 2531.
,, 479 ,, 32 v. o. statt: *B.* lies: *A.*
,, 497 ,, 3 v. u. statt: *A.* 151, . . lies: *A.* 191, . .
,, 502 ,, 14 v. o. statt: *A.* 479, . . lies: *A.* 179, . .
,, 505 ,, 26 v. u. statt: *B.* 119, . . lies: *B.* 19, . .
,, 512 ,, 7 v. o. statt: Cyclopropansäure lies: Cyclopropanmethylsäure.
,, 512 ,, 16 v. o. statt: 1739 lies: 1738.
,, 513 ,, 30 v. u. statt: $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ lies: $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$.
,, 520 ,, 14 v. u. statt: $C_9H_{16}O_3$ lies: $C_9H_{16}O_2$.
,, 534 ,, 25 v. u. statt: *B.* 202, . . lies: *A.* 202, . .
,, 546 ,, 14 v. o. statt: 991 lies 990.
,, 556 ,, 19 v. o. ist einzuschalten: Beim Kochen der konc. wässerigen Lösung des Natriumsalzes erfolgt Spaltung in Acetaldehyd, NaCl und CO_2 (REISSE, *A.* 257, 337).
,, 563 ,, 22 v. o. statt: 192 lies: 200.
,, 565 ,, 3 v. u. statt: $C_5H_3ClNO_2$ lies: $C_5H_6ClNO_2$.
,, 571 ,, 4 v. u. statt: $CH_2.CH(CH_3).CO$ lies: $CH_2.CH(CH_3).CO_2H$.
,, 593 ,, 24 v. o. statt: $C_9H_{10}N_2O_3$ lies: $C_7H_{10}N_2O_3$.
,, 594 ,, 8 u. 9 v. u. statt: Isonitrosomethylphenylpyrazon lies: Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon.
,, 595 ,, 16 v. u. statt: $C_6HCl_8O_3$ lies: $C_6H_2Cl_8O_3$.
,, 595 ,, 13 v. u. statt: $C_6H_2Cl_9O_3$ lies: $C_6HCl_9O_3$.
,, 607 ,, 20 v. u. statt: Methylester lies: Aethylester.
,, 624 ,, 18 v. u. statt: $CH_3.CO.C[CH.CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$ lies: $CH_3.CO.C[:CH.CH(CH_3)_2].CO_2H$.
,, 627 ,, 11 v. o. statt: [2] 29, lies: [2] 19, . .
,, 630 ,, 20 v. u. statt: $K.C_2HO_3$ lies: $K.C_2H_3O_4$.
,, 634 ,, 7 v. u. statt: $C_6H_8O_3$ lies: $C_6H_{10}O_3$.
,, 635 ,, 5 v. u. statt: [2] 34, . . lies: [2] 33, . .
,, 636 ,, 17 v. o. statt: [2] 34, . . lies: [2] 33, . .
,, 657 ,, 9 v. o. statt: 2447 lies: 2748.
,, 676 ,, 8 v. o. statt: $C_{10}H_{18}Br_2O_4$ lies: $C_{10}H_{16}Br_2O_4$.
,, 689 ,, 22 u. 29 v. o. statt: 71 lies: 61.
,, 689 ,, 20 v. u. statt: . . 2,10-Dimethyldekan . . lies: 2,10-Dimethylundekan . .
,, 701 ,, 19—21 v. u. statt: „Erhitzt man Maleïnsäure . . . . in Fumarsäure über." lies: Erhitzt man Maleïnsäure für sich (SKRAUP, *M.* 14, 500) oder mit Wasser auf 135° (SK., *M.* 12, 112), so entsteht Fumarsäure, neben etwas inaktiver Aepfelsäure.
,, 702 ,, 15 v. u. statt: $C_4H_4O_3$ lies: $C_4H_2O_3$.
,, 709 ,, 24 v. u. statt: 103 lies: 351.
,, 709 ,, 3 v. u. statt: 104 lies: 351.
,, 710 ,, 25 v. o. statt: $\begin{matrix}CO_2H.C.C.CH_3\\ H.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$ lies: $\begin{matrix}CO_2H.C.CH_3\\ H.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$.
,, 711 ,, 20 v. o. statt: *A.* 48, . . lies: *A.* 248.

Seite	Zeile	
714	28 v. u.	statt: 110 lies: 170.
714	27 v. u.	statt: 16° lies: 15°.
724	3 v. u.	statt: $C_{12}H_{12}H_{20}O_4$ lies: $C_{12}H_{20}O_4$.
725	30 v. u.	statt: *A. ch.* 70, . . lies: *A. ch.* [2] 70, . .
731	18 v. u.	statt: $C_6H_4Cl_8O_6$ lies: $C_6H_4P_2Cl_8O_6$.
755	8 v. u.	statt: $C_7H_5BrO_5$ lies: $C_7H_9BrO_5$.
771	19 v. o.	statt: 133 lies: 333.
774	27 v. o.	statt: $C_6H_7BrO_4 = C_5H_4BrO_4.CH_3$ lies: $C_7H_5BrO_4 = C_6H_2BrO_4.CH_3$.
782	20 v. o.	statt: $C_{25}H_{26}O_9$ lies: $C_{25}H_{36}O_9$.
786	11 v. o.	statt: *B.* 2, . . . lies: 21, . . .
803	23 v. u.	ist einzuschalten: ; *B.* 25, 397. Die Säure hält 1 H_2O. Schmelzp.: 177—178°.
820	23 v. u.	statt: 650 lies: 325.
840	17 v. o.	statt: $C_6H_8ClO_7$ lies: $C_6H_7ClO_7$.
842	7 v. o.	statt: $C_{11}H_{16}O_7 = C_7H_6O_7(C_2H_5)_2$ lies: $C_{11}H_{18}O_7 = C_7H_8O_7(C_2H_5)_2$.
844	4 v. u.	statt: $C_{15}H_{22}O_2$ lies: $C_{15}H_{22}O_5$.
850	1 v. o.	statt: 1139 lies: 139.
850	24 v. u.	statt: 2172 lies: 272.
850	17 v. u.	statt: 228 lies: 2228.
854	23 v. u.	statt: $C_8H_{12}N_2O_3$ lies: $C_6H_{12}N_2O_3$.
859	12 v. u.	statt: 50 lies: 57.
869	9 v. u.	statt: CLAISEN, . . . lies: CLAISEN, HORI, . . .
889	17 v. o.	statt: KERP, . . . lies: KERN, . . .
891	11 v. o.	statt: *Bl.* 13, lies: *Bl.* 23.
910	6 v. o.	statt: 130° lies: 30°.
910	10 v. o.	statt: 260° lies: 360°.
910	14 v. o	statt: 300° lies: 360°.
911	30 v. o.	statt: KRAUL lies: KRAUT.
936	3 v. u.	statt: $C_6H_{15}NO$ lies: $C_6H_{15}NO_2$.
939	27 v. u.	statt: *A.* 252, . . . lies: *A.* 253, . . .
949	23 v. u.	$C_4H_6Br_3O$ . . . lies: $C_4H_7Br_3O$ . . .
959	7 v. u.	statt: $C_8H_{16}O_2$ lies: $C_8H_{16}N_2$.
969	15 v. o.	statt: $C_2H_4Cl_3NO$ lies: $C_2H_4Cl_3NO_2$.
996	28 v. u.	Das Citat: (LIMPRICHT, *A.* 90, 111) ist zu streichen.
1004	11 v. o.	statt: Pelargonsäurenitril lies: Dinitrononan.
1006	15 v. o.	statt: 1723 lies: 1713.
1006	27 v. o.	statt: 166, . . . lies: 186, . . .
1011	17 v. o.	statt: $C_5H_5.NH(C_6H_5)$ lies: $C_5Cl_5O.NH(C_6H_5)$.
1015	16 v. u.	statt: $C_4H_2Cl_4O$ lies: $C_4H_2Cl_4O_2$.
1019	6 v. o.	statt: 2-Methyl-2,3-Pentandion lies: 2-Methyl-3,4-Pentandion.
1019	3 v. u.	ist einzuschalten: *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Chlor-2-Butanon in absol. Aether mit Natrium (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 809). — Flüssig. Siedep.: 210°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.
1021	15 v. o.	statt: Dichlordioxyamenylcarbonsäure lies: Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure (S. 693).
1027	12 v. o.	statt: $\left\langle\begin{matrix}CHCl.CO\\CO—CCl_2\end{matrix}\right\rangle C(OH)_2$ lies: $\left\langle\begin{matrix}CHCl.CO\\CO\quad CCl_2\end{matrix}\right\rangle C(OH)_2$.
1030	13—15 v. u.	ist zu streichen.
1031	6 v. u.	statt: *A.* 162, . . . lies: 262, . . .
1047	17 v. o.	statt: 213 lies: 243.
1134	23 v. o.	statt: *A.* 76, . . . lies: *A.* 75, . . .
1136	5 v. u.	statt: *B.* 24, . . . lies: *B.* 25, . . .
1140	9—12 v. u.	sind zu streichen: vgl. S. 1170 Z. 8 v. u.
1144	5 v. u.	statt: Tetramethylencarbonsäureamid lies: Tetramethylencarbonsäurenitril.
1145	23 v. o.	statt: $C_9H_{19}NJ$ lies: $C_9H_{20}NJ$.
1154	1—2 v. u.	sind zu streichen.
1155	1—4 v. o.	sind zu streichen; vgl. S. 1017 Zeile 13—18 v. o.
1169	3 v. o.	statt: 2983 lies: 2883.
1172	9 v. o.	statt: Doppelsalz lies: Gold-Doppelsalz.
1211	11 v. u.	statt: *A.* 15, lies: *A.* 157.
1218	13 v. o.	statt: 101 lies: 201.
1218	11—12 v. o.	der Satz: Liefert mit NH_3O die Verbindung $C_3H_7N_3O_3$ (s. S. 1219) gehört auf S. 1218 Zeile 23 v. o.

Seite 1229 Zeile 22 v. u. statt: $C_7H_9N_3O_3S$ lies: $C_7H_9NO_3S$.

„ 1237 „ 28—32 v. u. gehört auf S. 1244 Zeile 20 v. u.

„ 1247 „ 20 v. o. statt: *A.* 174 lies: *A.* 173.

„ 1249 „ 2 v. o. statt: *A* lies: *B.*

„ 1250 „ 14 v. u. statt: *J.* 1856, . . . lies: *J.* 1855.

„ 1253 „ 10 v. o. statt: 608 lies: 628.

„ 1258 „ 17 v. u. statt: $C_8H_{16}N_4O_2$ lies: $C_8H_{16}N_4O_4$.

„ 1270 „ 20 v. u. statt: $C_5H_7N_3O_2$ lies: $C_5H_7N_3O_3$.

„ 1273 „ 27 v. o. statt: GRIES lies: GÉLIS.

„ 1282 „ 14 v. u. ist einzuschalten: Normal-Amylsenföl. Siedep.: 193,4° (kor.) (KALCKHOFF, *Privatmitth.*).

„ 1285 „ 14 v. u. statt: 117 lies: 197.

„ 1285 „ 9 v. u. statt: 31 lies: 32.

„ 1290 „ 4 v. u. statt: [2] lies: [3].

„ 1292 „ 21 v. o. statt: 875 lies: 375.

„ 1294 „ 7 v. u. statt: 5 lies: 51.

„ 1298 „ 17 v. u. statt: 192 lies: 102.

„ 1298 „ 19 v. o. statt: *R.* 12, . . . lies: *B.* 12, . . .

„ 1304 „ 23 v. u. statt: $C_{12}H_{24}N_2O$ lies: $C_{12}H_{24}N_2O_2$.

„ 1309 „ 17 v. u. statt: *B.* lies: *A.*

„ 1312 „ 7 v. u. statt: $C_7H_{11}N_2O_2$ lies: $C_7H_{12}N_2O_2$.

„ 1317 „ 2 v. o. statt; $K_2.C_3H_5N_2SO$ lies: $K.C_3H_5N_2SO$.

„ 1317 „ 5 v. o. statt: Brombrenzweinsäure lies: Dibrombrenztraubensäure.

„ 1317 „ 5 v. o. statt: Sulfuvinursäure lies: 2-Aminothiazolcarbonsäure (5).

„ 1320 „ 12 v. u. statt: $C_4H_9N_2S$ lies: $C_4H_{10}N_2S$.

„ 1328 „ 9 v. u. statt: $C_5H_7N_3O_2 = C_5H_7N_2(NO)O$ lies: $C_5H_7N_3SO_2 = C_5H_7N_2(NO)SO$.

„ 1328 „ 14 v. u. statt: $C_5H_8N_2O$ lies: $C_5H_8N_2SO$.

„ 1331 „ 10 v. u. statt: *H.* 19, . . . lies: *G.* 19, . . .

„ 1352 „ 10 v. u. statt: *A.* 242, . . . lies: *A.* 244, . . .

„ 1355 „ 10 v. u. statt: $C_7H_{13}NO$ lies: $C_7H_{13}NO_2$.

„ 1356 „ 22 v. u. statt: $C_6H_3Cl_6NO$ lies: $C_6H_3Cl_6NO_2$.

„ 1362 „ 7 v. o. statt: $C_6H_8ClNO_4$ lies: $C_6H_8Cl_3NO_4$.

„ 1364 „ 2 v. o. statt: *B.* 6, . . . lies: *B.* 5, . . .

„ 1364 „ 28 v. u. statt: $C_2H_5NSO_2$ lies: $C_3H_5NSO_2$.

„ 1369 „ 13 v. u. statt; $C_2H_4N_2S$ lies: $C_2H_4N_2S_2$.

„ 1370 „ 10 v. u. statt: 304 lies: 364.

„ 1371 „ 13 v. o. statt: *A.* 153, . . . lies: *A.* 253, . . .

„ 1373 „ 27 v. o. statt: *A.* 263, . . . lies: *A.* 236, . . .

„ 1381 „ 3 v. o. statt: Aethylsuccinamid lies: Aethylsuccinimid.

„ 1381 „ 18 v. o. ist einzuschalten: MOINE, *J.* 1886, 558.

„ 1382 „ 26 v. o. statt: *B.* 20, . . . lies: *B.* 14, . . .

„ 1386 „ 10 v. u. statt: 2849 lies: 2846.

„ 1387 „ 6 v. u. statt: $C_8H_{10}NO_2$ lies: $C_8H_{13}NO_2$.

„ 1387 „ 23 v. o. statt: 58 lies: 581.

„ 1388 „ 8 v. o. statt: 2552 lies: 2252.

„ 1388 „ 20 v. u. statt: Fumaraminosäure lies: Fumaramidsäure.

„ 1391 „ 18 v. o. statt: $C_4H_3BrN_2O_2$ lies: $C_4H_5BrN_2O_2$.

„ 1392 „ 9 v. o. statt: 49 lies: 942.

„ 1397 „ 25 v. o. statt: $C_7H_{10}N_2O_5$ lies: $C_7H_{10}N_2O_2$.

„ 1410 „ 13 v. o. statt: (von + 14° bis zu — 9°) lies: bis zu 9,7°, wenn die Anfangstemperatur = 14° ist.

„ 1422 „ 24 v. o. statt: $Fe(CN)_{10}(CO)_2(UrO_2)_3 + xH_2O$ lies: $Fe_2(CN)_{10}(CO)_2(UrO_2)_3 + 5H_2O$.

„ 1432 „ 10 v. o. statt: BECCHI, *A.* 134, . . . lies: BECHI, *A.* 138, . . .

„ 1433 „ 3 v. o. statt: HIMLI, . . . lies: HIMLY, . . .

„ 1434 „ 21 v. o. statt: 149 lies: 159.

„ 1437 „ 20 v. o. statt: 140° lies: 104°.

„ 1454 „ 22 v. u. statt: $C_2H_3N_2.Br_2$ lies: $C_2H_3N.Br_2$.

„ 1454 „ 6 v. u. statt: $C_6H_6N_2O_2$ lies: $C_6H_6N_2O_3$.

„ 1454 „ 3 v. u. statt: $C_8H_{10}N_2O_2$ lies: $C_8H_{10}N_2O_3$.

„ 1455 „ 10 v. o. statt: $C_4H_6N_2$ lies: $C_8H_6N_2$.

„ 1457 „ 3 v. u. statt: *S.* lies: *Soc.*

„ 1475 „ 11 v. u. statt: 1549 lies: 549.

„ 1475 „ 6 v. u. statt: Schmelzpunkt lies: Siedepunkt.

„ 1489 „ 4 v. u. statt: $CH_3N_2O_2$ lies: CH_3NO_2.

Seite 1503 Zeile 21 v. o. statt: $C_4H_{17}P$ lies: $C_7H_{17}P$.
„ 1515 „ 14 v. o. statt: 223 lies: 323.
„ 1525 „ 2 v. u. statt: 97 lies: 79.
„ 1509 Spalte I, Zeile 1 v. u. statt: Methylendiamin lies: Methenylamidin.
„ 1539 „ III, zwischen Zeile 32 u. 33 v. o. ist einzuschalten: Aethylhydroxylamin 1139.
„ 1540 „ I, „ „ 17 u. 18 v. o. ist einzuschalten: Aethyloxyäthylamin 1140.
„ 1548 „ III, „ „ 3 u. 4 v. u. ist einzuschalten: Chlorpropylenoxyd 306.
„ 1550 „ I, Zeile 31 v. o. statt: — propansäure lies: — propanmethylsäure.
„ 1557 „ III, zwischen Zeile 24 u. 25 v. u. ist einzuschalten: Epichlorhydrin 306.
„ 1561 „ III, „ „ 12 u. 13 v. o. ist einzuschalten: Isoäpfelsäure 745.
„ 1562 „ I, „ „ 22 u. 23 v. o. ist einzuschalten: Isobernsteinsäure 662.
„ 1564 „ III, Zeile 9 v. o. statt: Limonitrit lies: Limonetrit.
„ 1565 „ II, zwischen Zeile 9 u. 10 v. u. ist einzuschalten: Methenylamidin 1158.
„ 1569 „ I, Zeile 1 v. u. „(Methylen-)—diamin 1158“ ist zu streichen.
„ 1573 „ III, Zeile 16 v. o. „Perchlorpropadiën 163“ ist zu streichen und dafür zwischen Zeile 7 u. 8 einzuschalten: „Perchlorbutadiën 163“.
„ 1576 „ I, zwischen Zeile 19 u. 20 v. o. ist einzuschalten: Terakonsäure 719.

Berichtigungen zu Band II.

Seite 10 Zeile 4 v. u. ist folgendermaſsen umzuschreiben: Ist in einem Benzolderivate C_6H_5X das HX durch direkte Oxydation in HXO überführbar (z. B. $HNO_2 + O = HNO_3$), so . . .

" 21 " 7 v. u. statt: [2] lies: [3].

" 21 " 13 v. u. statt: Müller, lies: Miller.

" 23 " 8 v. u. statt: Isobenzoglykol $C_6H_6(OH)_2$ lies: Hydrochinon.

" 25 " 10 v. o. statt: 1,47101 lies: 0,8656.

" 25 " 11 v. o. statt: Eykman lies: Brühl.

" 27 " 16 v. o. statt: *A.* 335 lies: *A.* 235.

" 30 " 11 v. o. statt: Leeds lies: Riess.

" 31 " 12 v. o. statt: Wichman lies: Widman.

" 31 " 18 v. o. statt: Armstrong, Spica lies: Armstrong, Miller.

" 31 " 28 v. o. statt: *B.* 221, . . . lies: *A.* 221, . . .

" 31 " 18 v. u. statt: *B.* 1, 121 lies: *B.* 2, 121.

" 36 " 17 v. u. statt: 1,2-Dimethoäthylphen lies: 1,2-Bis-Methoäthylphen.

" 43 " 27 v. o. statt: *A. ch.* [4] 14, . . . lies: *A. ch.* [4] 15, . . .

" 43 " 29 v. u. statt: 44,9° lies: —44,9°.

" 45 " 15 v. o. ist Diphenyl zu streichen.

" 46 " 12 v. o. statt: 768 lies: 468.

" 47 " 24 v. o. statt: 531 lies: 231.

" 48 " 26 v. u. statt: 50 lies: 80.

" 59 " 4 v. u. statt: *B.* 25, . . . lies: *B.* 26, . . .

" 60 " 21 v. o. statt: Hübner, . . . *A.* 196 lies: Hübner, . . . *A.* 169, . . .

" 62 " 1—7 v. u.: Der hier beschriebene Körper ist 1^1-Bromäthylbenzol und gehört auf Seite 63 Zeile 63 v. o.

" 63 " 17 v. o. statt: Dimbrom . . . lies: Dibrom . . .

" 67 " 22 v. u. statt: 264 lies: 267.

" 69 " 29 v. u. statt: p-Aethylpropylbenzols lies: p-Methylpropylbenzols.

" 71 " 27 v. o. statt: $C_{11}H_{13}Br$ lies: $C_{11}H_{13}Br_3$.

" 72 " 21 v. o. ist die Zahl 254° zu streichen.

" 72 " 27 v. u. statt: Jacobeen lies: Jacobsen.

" 73 " 14 v. u. statt: $C_6H_5JCl_3$ lies: $C_6H_4JCl_3$.

" 74 " 29 v. o. statt: C_6HBr_3J lies: $C_6H_2Br_3J$.

" 76 " 20 v. o. statt: $C_6H_6J_4$ lies: $C_9H_6J_4$.

" 76 " 3 v. u. statt: $C_9H_9J_2$ lies: $C_9H_9J_3$.

" 77 " 29 v. u. statt: Askensay lies, Askenasy.

" 81 " 13 v. u. statt: *B.* 28 lies: *B.* 24.

" 84 " 22 v. o. statt: *A.* 160 lies: *A.* 168.

" 86 " 2 v. u. statt: 1,4-Brom-2-Dinitrobenzol lies: 4-Brom-1,2-Dinitrobenzol.

" 91 " 11 v. u. statt: +10,5° lies: —10,5°.

" 95 " 26 v. u. statt: *A.* 287 lies: *A.* 237.

" 96 " 21 v. u. statt: 3-Brom-2,4,6-Dinitrotoluol lies: 3-Brom-2,4(?)-Dinitrotoluol.

" 97 " 27 v. o. statt: Bromdinitrotoluole lies: Dibromdinitrotoluole.

" 99 " 21 v. u. statt: 258 mm lies: 580 mm.

" 100 " 16 v. u. statt: 232 lies: 2321.

" 100 " 21 v. u. statt: $C_8H_7ClNO_2$ lies: $C_8H_7Cl_2NO_2$.

" 102 " 3 v. o. statt: $C_9H_9BrNO_2$ lies: $C_9H_9Br_2NO_2$.

" 102 " 4 v. u. statt: $C_9H_{12}BrN_2O_4$ lies: $C_9H_9BrN_2O_4$.

" 104 " 8 v. o. statt: $C_{10}H_{10}Br_2NO_4$ lies: $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$.

" 114 " 23 v. o. statt: $C_6H_5BrNSO_2$ lies: $C_6H_6BrNSO_2$.

" 118 " 8 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.. 52—53°.

" 145 " 5 v. o. statt: $C_8H_9JSO_3H = (CH_3)_2C_6HJ.SO_3H$ lies: $C_8H_9JSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2J.SO_3H$.

Seite 147 Zeile 3 v. o. statt: $C_8H_{11}Br_2SO_3$ lies: $C_8H_8Br_2SO_3$.
„ 156 „ 15 v. u. statt: ... 2-Sulfonsäure lies: ... 6-Sulfonsäure.
„ 157 „ 12 v. u. statt: $C_{12}H_{16}N_2S_2O_4$ lies: $C_{10}H_{16}N_2S_2O_4$.
„ 164 „ 5 v. u. statt: 3 lies: 5.
„ 165 „ 14 v. o. ist einzuschalten: Beim Kochen von Phenylacetylen mit Zinkstaub und Eisessig (ARONSTEIN, HOLLEMANN, *B.* 22, 1184).
„ 165 „ 24 v. o. statt: 89 lies: 68.
„ 165 „ 28 v. o. und 2 v. u. statt: HOFF lies: VAN T'HOFF.
„ 165 „ 5 v. u. statt: 361 lies: 341.
„ 166 „ 10 v. u. statt: KENNICUTT lies: KINNICUTT.
„ 188 „ 17—21 v. o. 2,3,7-Trichlornaphtalin ist identisch mit 2,3,6-Trichlornaphtalin (Zeile 14—16 v. o.).
„ 189 „ 19 v. o. statt: 1105 lies: 1165.
„ 196 „ 5 v. o. statt: $C_{10}H_6(HO_2)_2$ lies: $C_{10}H_6(NO_2)_2$.
„ 207 „ 3 u. 12 v. u. statt: $C_{10}H_7Cl_2SO_2$ lies: $C_{10}H_7Cl_2NSO_2$.
„ 209 „ 25 v. o. statt: $C_{10}H_7Cl_2NSO$ lies: $C_{10}H_7Cl_2NSO_2$.
„ 209 „ 12 v. u. statt: 136° lies: 163,5° und statt; 269° lies: 218°.
„ 209 „ 17 v. u. statt: 4-Sulfonsäure lies: 8-Sulfonsäure.
„ 212 „ 25 v. o. statt: $C_{10}H_7Cl_2NSO$ lies: $C_{10}H_7Cl_2NSO_2$.
„ 212 „ 21 v. u. statt: 186° lies: 188°.
„ 223 „ 11 v. o. statt: $C_{13}H_9Cl$ lies $C_{12}H_9Cl$.
„ 223 „ 18 v. o. statt: p_2- lies: p-.
„ 223 „ 22 v. o. statt: p- lies: p_2-.
„ 223 „ 5 v. u. statt: 1886 lies: 1866.
„ 225 „ 14 v. u. statt: $C_{12}H_{14}SO_3$ lies: $C_{14}H_{14}SO_3$.
„ 230 „ 8 v. o. statt: m-Methyldiphenyl lies: m-Methylbiphenyl.
„ 230 „ 11 v. o. statt: CaO_2 lies: CrO_3.
„ 235 „ 3 v. u. statt: $[CH_3.C_6H_3O(NH_2)—]_2$ lies: $[CH_3.C_6H_3(NH_2)—]_2$.
„ 249 „ 27 v. u. der Satz: „Lange, prismatische Nadeln (aus Aether-Alkohol); Schmelzpunkt: 40° (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 160)" gehört auf S. 249 Z. 1 v. u.
„ 249 „ 28 v. u. ist einzuschalten: Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 8—9°; spec. Gew. = 1,0415 bei 0°; = 1,0278 bei 15° (REDSKO, *Ж* 22, 365).
„ 250 „ 12 v. o. statt: $C_{14}H_{13}NO_2$ lies: $C_{14}H_{11}NO_2$.
„ 281 „ 19 v. o. statt: $C_{18}H_{10}SO_2$ lies: $C_{16}H_{10}SO_2$.
„ 288 „ 22 v. o. statt: *B.* 26 lies: *B.* 21.
„ 290 „ 27 v. o. statt: *Bl.* 9 lies: *B.* 19.
„ 293 „ 30 v. u. ist einzuschalten: Entsteht, neben Anhydrobishydrindon, beim Kochen von Indanon(5) mit verd. H_2SO_4 (KIPPING, *Soc.* 65, 495).
„ 306 „ 7 v. u. statt: 401 lies: 192.
„ 308 „ 6—9 v. o. ist zu streichen.
„ 313 „ 15—18 v. o. gehört auf S. 466 Z. 14 v. o.
„ 316 „ 11 v. u. statt: essigsaure lies: eisessigsaure.
„ 317 „ 9 v. o. statt: 222° lies: nicht unter 222°.
„ 325 „ 14—17 v. u. Die Verbindung $C_7H_8N_2O + NaOH$ gehört auf S. 325 Z. 6 v. u.
„ 327 „ 20 v. o. statt: $C_6H_5\langle {N \atop S} \rangle CO$ lies: $C_6H_4\langle {N \atop S} \rangle CO$.
„ 339 „ 21 v. o. statt: *B.* lies: *A.*
„ 341 „ 27 v. u. statt: 649 lies: 469.
„ 343 „ 17 v. u. statt: $C_{14}H_{12}N_6O_4$ lies: $C_{14}H_{12}N_6O_8$.
„ 350 „ 21 v. o. statt: Phenylensenföl und Thiocarbanild lies Phenylsenföl und Thiocarbanilid.
„ 352 „ 4 v. u. Der Satz: „vom Schmelzp.: 237° (EMICH, *M.* 12, 16) bezieht sich auf das Hydrochlorid (Z. 2 v. u.).
„ 355 „ 5 v. o. statt: 706 lies: 906.
„ 355 „ 31 v. u. statt: 15 mm lies: 15°.
„ 357 „ 11 v. o. statt: $C_{18}H_{12}Br_6PO$ lies: $C_{18}H_{12}Br_6N_3O$.
„ 357 „ 9 v. u. statt: Dichlorsilcon lies: Dichlorsilicon.
„ 358 ist zwischen Z. 22 u. 23 v. u. einzuschalten: Chlorformylanilid $C_6H_5.NH.CClO = C_6H_5.N.CO.HCl$ s. S. 375.
„ 359 Zeile 6 v. u. statt: 85 lies: 35.
„ 368 „ 1 v. u. statt: JACOBSEN lies: JACOBSON.
„ 371 „ 4—6 v. o. gehört auf S. 406 Z. 7 v. o.
„ 371 „ 7—18 v. o. gehört auf S. 406 Z. 12 v. o.
„ 376 „ 5 v. u. statt: Tribromharnstoff lies: Tribromphenylharnstoff.

Seite 394 Zeile 1 v. o. statt: Butanamidinphenylharnstoff lies: Butanamidinphenylthioharnstoff.

„ 396 „ 24 v. o. statt: 186° lies: 166°.

„ 396 „ 8 v. u. statt: $C_{20}H_{18}N_2$ lies: $C_{20}H_{18}N_2S$.

„ 400 „ 7—8 ist zu streichen; vgl. S. 401 Z. 14—15 v. o.

„ 402 „ 21 v. u. statt: 4,5 g $COCl_2$ lies: 4,5 g einer 50procentiger Lösung von $COCl_2$ in Benzol.

„ 402 „ 23 v. u. statt: Phenylacetanilid lies: Phenylaminoacetanilid.

„ 407 „ 29 v. o. statt: 182 lies: 1820.

„ 409 „ 20 v. u. statt: Aethylphenyldithiooxanilid lies: Aethyldithiooxanilid.

„ 412 „ 22 v. o. statt: $C_{16}H_{12}N_2O_4$ lies: $C_{16}H_{10}N_2O_4$.

„ 413 „ 18 v. u. statt: *B.* 263, lies: *A.* 263.

„ 416 „ 20 v. o. statt: *A.* 289 lies: *A.* 259.

„ 419 „ 9 v. o. statt: *B.* 25, 301 lies: *J. pr.* [2] 46, 301.

„ 427 „ 8 v. u. statt: 25 lies: 251.

„ 431 „ 23 v. o. statt: 150—155° lies: 150—151°.

„ 431 „ 19 v. u. Der Satz: „Liefert, mit .... $\alpha\gamma$-Diacipiperazin“ ist zu streichen.

„ 435 „ 29 v. u. statt: 244 lies: 2332.

„ 439 „ 23 v. u. statt: *B.* 13 lies *B.* 23.

„ 449 „ 22 v. o. statt: [2] 34 lies: [2] 35.

„ 453 „ 18 v. u. statt: 158 lies: 156.

„ 457 „ 4 v. o. statt: *B.* 2 lies: *B.* 21.

„ 461 „ 11 v. o. statt: $C_{11}H_{13}NO$ lies: $C_{11}H_{13}NO_2$.

„ 462 „ 25 v. o. statt: 266 lies: 226.

„ 463 sind Zeile 20 u. 21 v. u. zu streichen.

„ 464 Zeile 31 v. o. statt: o-Tolyldiacitetrahydromiazin lies: o-Tolyldiacitetrahydromazthin.

„ 464 „ 7 v. u. statt: 339° lies: 239°.

„ 468 „ 23 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 152°.

„ 473 „ 9 v. u. statt: $C_{12}H_{17}N_3O$ lies: $C_{12}H_{17}N_3O_2$.

„ 474 „ 16 v. u. statt: 172—180 lies: 172, 180.

„ 477 „ 7 v. o. Die Angabe: „208° ... *B.* 16, 31)“ ist zu streichen; dieselbe bezieht sich auf Dimethyl-p-Toluidin (S. 484).

„ 479 „ 24 v. u. statt: $C_{15}H_{14}ClN_2S$ lies: $C_{15}H_{14}Cl_2N_2S$.

„ 481 „ 7 v. u. statt: *A.* 160 lies: *A.* 168.

„ 494 „ 28 v. u. statt: C_8H_7N lies: C_8H_7NO.

„ 514 „ 29 o. u. statt: 26 [3] 188 lies: *B.* 26 [3].

„ 516 „ 23 v. u. ist einzuschalten: Siedep.: 298—300° (O. F.).

„ 517 „ 10 v. o. statt: $C_{13}H_{10}N_3O_3$ lies: $C_{13}H_{11}N_3O_3$.

„ 519 „ 4 v. o. statt: 300° lies: oberhalb 300°.

„ 527 „ 1 v. u. statt: *A.* 25 lies: *B.* 25.

„ 531 „ 19 v. o. statt: 256 lies: 265.

„ 534 „ 12 v. u. statt: 126 lies: 216.

„ 534 „ 13 v. u. statt: Benzylhydroxylam lies: Benzylhydroxylamin.

„ 534 „ 27 v. u. statt: *B.* lies: *A.*

„ 541 „ 29 v. o. statt: Jacobson lies: Jacobsen.

„ 542 „ 6 v. o. statt: Gervingk lies: Grevingk.

„ 542 „ 17 v. u. statt: 15° lies: 25°.

„ 542 „ 21 v. u. statt: *Bl.* lies: *B.*

„ 543 „ 8 v. u. statt: 120° lies: 129°.

„ 556 „ 19 v. u. statt: 95° lies: 25°.

„ 562 „ 3 v. o. statt: 29 lies: 20.

„ 568 „ 6—10 v. o. statt: „Sulfimide, indifferente .... werden können.“ lies: Disulfide. $2\,C_6H_4(NO)_2.SO_2Cl + 10\,HJ = (C_6H_4.NO_2)_2S_2 + 2\,HCl + 4\,H_2O + 10\,J$ (Cleve, *B.* 21, 1099).

„ 575 „ 27 v. o. statt: *B.* 205 lies: *A.* 205.

„ 581 „ 17 v. u. statt: $C_7H_8NSO_2$ lies: $C_7H_9NS_2O_2$.

„ 591 „ 16 v. o. statt: *B.* 17 lies: *B.* 19.

„ 600 „ 10 v. o. statt: 2127 lies: 2717.

„ 604 „ 20 v. o. statt: Aethylendinaphtylamin lies: Aethylendinaphtyldiamin.

„ 611 „ 7 v. u. statt: *A.* 200 lies *A.* 209.

„ 613 „ 25 v. u. statt: $C_{20}H_{18}N_2O_2$ lies: $C_{24}H_{18}N_2O_2$.

„ 615 „ 15 v. o. statt: $C_{20}H_{16}Cl_2N_2Si_2$ lies: $C_{20}H_{16}Cl_2N_2Si$.

„ 615 „ 22 u. 36 v. o. lies: Jacobson statt: Jacobsen.

„ 619 „ 4—6 v. o. ist zu streichen; vergl. S. 888 Z. 9 v. o.

„ 620 „ 13 v. o. statt: $C_{16}H_{19}NO_3$ lies: $C_{16}H_{19}NO_2$.

Seite 624 Zeile 13—17 v. o. ist zu streichen; vergl. S. 611 Z. 18 v. o.

„ 625 „ 27 v. o. statt: $C_{12}H_{11}NSO_3$ lies: $C_{12}H_{11}NSO_4$.

„ 625 „ 30 v. o. ist einzuschalten: Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von 1-Naphtylamin-3,8-Disulfonsäure mit Natriumamalgam (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* 26, 3032).

„ 626 „ 2 v. u. statt: alkoholischen lies: alkalischen.

„ 627 „ 21 v. o. statt: $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ lies: $C_{12}H_{12}N_2SO_3$.

„ 627 „ 25 v. u. statt: $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ lies: $C_{12}H_{12}N_2SO_3$.

„ 630 „ 14 v. o. statt: $C_{10}H_8N_2SO_2$ lies: $C_{10}H_8N_2SO_5$.

„ 631 „ 8 v. u. statt: fügt Salzsäure zu und dampft lies: dampft ein und fügt Salzsäure hinzu.

„ 631 „ 23 v. u. ist einzuschalten: Entsteht auch aus 2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure und rauch. Schwefelsäure (s. 2-Naphtylamin-1,7-Disulfonsäure (DRESSEL, KOTHE).

„ 631 „ 30 v. u. statt: β-Naphtylamin lies: 2-Naphtylamin-7-Sulfonsäure.

„ 632 „ 8 v. o. statt: $C_{13}H_{12}NO_2$ lies: $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

„ 641 „ 6 v. o. statt: BEYER lies: BAEYER.

„ 643 „ 20 v. u. statt: *A.* 24 lies *B.* 24.

„ 645 „ 17 v. o. statt: Phenole lies: Amine.

„ 648 „ 24 v. u. ist die 6 zu streichen.

„ 649 „ 6 v. o. statt: *A.* 139 lies: *A.* 137.

„ 654 „ 13 v. o. statt: 215—210° lies: 215—220°.

„ 656 „ 20 v. u. ist einzuschalten: Darstellung aus Diazobenzolchlorid und Phenol: HIRSCH, *B.* 23, 3708.

„ 661 „ 18 v. u. statt: $C_7H_8ClO_2$ lies: $C_7H_5ClO_2$.

„ 662 „ 23 v. u. statt: Laurylsaurer lies: Laurinsaurer.

„ 663 „ 25 v. o. statt: Thionkolensäure lies: Thionkohlensäure.

„ 664 „ 3 v. o. statt: $C_{14}H_{13}NO_3$ lies: $C_{14}H_{13}NO_2$.

„ 672 „ 13 v. o. statt: 972 lies: 927.

„ 675 „ 23 v. o. statt: 1500 lies: 1509.

„ 679 „ 21 v. o. statt: FITTIG lies: FITTICA.

„ 681 „ 26 v. o. statt: *B.* lies: *R.*

„ 691 „ 30 v. u. ist einzuschalten: Wie KCN wirkt auch $Zn(CN)_2$ auf Pikrinsäure, nicht aber Cu(CN) oder AgCN (VARET, *Bl.* [3] 5, 482).

„ 703 „ 15 v. u. statt: $C_{11}H_{18}NJ$ lies: $C_{11}H_{18}NJO$.

„ 707 „ 17 v. o. statt: 1787 lies: 178.

„ 711 „ 11 v. u. statt: $C_{13}H_{12}N_2SO$ lies: $C_{10}H_{12}N_2SO$.

„ 714 „ 30 v. o. statt: Phenylaminophenyl lies: Phenylaminophenol.

„ 716 „ 7 v. o. das Citat: *J. pr.* [2] 19, 317 ist zu streichen.

„ 717 „ 11 v. o. statt: $C_{20}H_{24}N_4O$ lies: $C_{20}H_{24}N_4O_6$.

„ 717 „ 22 v. u. statt: Erhitzen lies: Behandeln (in der Kälte), . . .

„ 717 „ 3 v. u. statt: Erhitzen lies: Stehen.

„ 719 „ 23—24 ist zu streichen; vgl. S. 1177 Z. 24—25 v. u.

„ 722 „ 24 v. o. statt: „. . . ist äuſserst leicht . . . dargestellt“ lies: wird, aus dem Hydrochlorid, durch gesättigtes Na_2SO_3 in Blättchen gefällt, die bei 78—80°, unter Zersetzung, schmelzen (LUMIÈRE, SEYEWITZ, *B.* 26 [2] 493).

„ 723 „ 25 v. o. statt: $C_{14}H_{14}N_2O$ lies: $C_{15}H_{14}N_2O$.

„ 725 „ 12 v. o. ist einzuschalten: $C_6H_9NO.H_2SO_3$. Schwer lösliche Blättchen, die bei 120—121° schmelzen (LUMIÈRE, SEYEWITZ, *B.* 26 [2] 493).

„ 731 „ 12 v. o. statt: $C_7H_8N_3O_3$ lies: $C_7H_8N_2O_3$.

„ 732 „ 12 v. u. statt: 448 lies: 492.

„ 733 „ 5, 6, 9, 12 v. u. ist in allen Formeln O_7 zu schreiben, statt: O_3.

„ 742 „ 18 v. u. statt: *A.* 247 lies: *A.* 241.

„ 745 „ 25 v. u. statt: 4-Nitrosokresol lies: 4-Nitrokresol.

„ 747 „ 26 v. u. statt: 139 lies: 122.

„ 750 „ 19 v. u. statt: Triphenylcyanurat lies: Tritolylcyanurat.

„ 750 „ 21 v. u. statt: *B.* 8 lies: *B.* 18.

„ 755 „ 3 v. o. statt: C_8H_7NS lies: C_8H_7NSO.

„ 756 „ 7 v. o. statt: *A.* 138 lies: *A.* 168.

„ 757 „ 1 v. o. statt: $C_{10}H_{12}O = C_9H_9O.CH_3$ lies: $C_9H_{12}O = C_8H_9O.CH_3$.

„ 757 „ 3 v. u. Die Zeile: „*V.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 20, 410)“ gehört auf S. 758 Z. 9 v. o.

„ 759 „ 25—26 v. u. Der Satz: „Beim Erwärmen des . . . . + 2 HBr“ gehört auf S. 759 Z. 25 v. o.

Seite 760 Zeile 5 v. o. statt: SALKOWSKI lies: SUTKOWSKI.
„ 760 „ 7 v. u. statt: Aminoxylenol lies: 6-Aminoxylenol (1,3-4).
„ 760 „ 13 v. u. statt: Nitroxylenol lies: 6-Nitroxylenol (1,3-4).
„ 761 „ 25 v. o. statt: $1^1,1^2$-Dibrompropyl ... lies: $1^1,1^2$-Dibromäthyl ...
„ 766 „ 24 v. u. statt: OH lies: (CH_3).OH.
„ 768 „ 19 v. u. statt: Isonitrosoterpen lies: i-Carvoxim.
„ 772 „ 22 v. u. statt: $C_{12}H_{16}JO_2 = C_{10}H_{13}JO.C_2H_3O$ lies: $C_{12}H_{15}JO_2 = C_{10}H_{12}JO.C_2H_3O$.
„ 776 „ 18 v. o. statt: $C_{12}H_{15}N_6O_7$ lies: $C_{12}H_{15}N_3O_7$.
„ 776 „ 10 v. u. statt: 25° lies: 255°.
„ 777 „ 17 v. o. statt: Paracatol lies: Paracotol.
„ 783 „ 26 v. o. statt: $C_{21}H_{21}S_3O_6$ lies: $C_{21}H_{20}S_3O_6$.
„ 784 „ 18 u. 21 v. o. statt: $(C_2H_5)_2.C(SO_2.C_2H_5)_2$ lies: $(C_2H_5)_2.C(SO_2.C_6H_5)_2$.
„ 784 „ 11 v. u. statt: ...-Triphenylester lies: ...-Triphenyläther.
„ 789 „ 12 v. o. statt: *A.* 200 lies: *A.* 260.
„ 789 „ 27 v. u. statt: $C_6H_5S.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ lies: $C_6H_5S.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$.
„ 793 „ 3 v. u. statt: $C_9H_{11}BrNSO_4$ lies: $C_9H_{10}BrNSO_4$.
„ 794 „ 2 v. u. statt: $C_8H_9N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.C_2H_5$ lies: $C_8H_8N_2SO_4 = C_6H_3N_2SO_4.C_2H_5$.
„ 794 „ 6 v. u. statt: $C_7H_7N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.CH_3$ lies: $C_7H_6N_2SO_4 = C_6H_3N_2SO_4.CH_3$.
„ 795 „ 1 v. o. statt: $C_9H_{12}N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.C_3H_7$ lies: $C_9H_{10}N_2SO_4 = C_6H_3N_2SO_4.C_3H_7$.
„ 795 „ 3 v. o. statt: $C_{10}H_{13}N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.C_4H_9$ lies: $C_{10}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_3N_2SO_4.C_4H_9$.
„ 802 „ 2 v. u. statt: 241 lies: 2471.
„ 803 „ 19 v. u. statt: $C_{12}H_6Cl_2N_2O_4$ lies: $C_{12}H_6Cl_2N_2SO_4$.
„ 803 „ 15 v. u. statt: p-Diaminophenylsulfid lies: o-Diaminophenylsulfid.
„ 812 „ 6 v. u. statt: 208 lies: 308.
„ 817 „ 8 v. u. statt: $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)]_2$ lies: $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)]_2S_2$.
„ 820 „ 25 v. u. ist einzuschalten: Nadeln. Schmelzp.: 190°.
„ 823 „ 10 v. o. statt: $C_8H_7Cl_2SO_2$ lies: $C_8H_8Cl_2SO_2$.
„ 824 „ 19 v. o. statt: $CH_2(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$ lies: $CH_2(CH_2.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$.
„ 827 „ 7 v. o. statt: JACOBSEN lies: JACOBSON.
„ 832 „ 32 v. o. statt: Aethyldiphenylsulfonsäure lies: Aethylendiphenolsulfonsäure.
„ 842 „ 23 v. u. statt: *B.* 230, ... lies: *A.* 230, ...
„ 847 „ 3 v. o. statt: *B.* 151, 1990 lies: *B.* 15, 151, 1990.
„ 849 „ 7 v. u. statt: *B.* 26, 677 lies: *B.* 26 [2] 677.
„ 850 „ 13 u. 14 v. u. statt: p-Methoxyphenylcrotonsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$ lies: Methyläther-p-Propioncumarsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$.
„ 851 „ 28 v. o. statt: 522 lies: 552.
„ 856 „ 13 v. o. statt: $CH:C.C_6H_4.OH$ lies: $CH\vdots C.C_6H_4.OH$.
„ 857 „ 24 v. u. statt: *J.* 1876 lies: *J.* 1879.
„ 860 „ 18 v. o. statt: Tetrachlornaphtalin lies: Tetrachlornaphtol.
„ 863 „ 22 v. o. statt: *B.* 208 lies: *A.* 208.
„ 864 „ 16 v. o. statt: 117° lies: 177°; 180—182° unter Zersetzung (R. MEYER, *Privatmitthl.*).
„ 871 „ 6 v. o. statt: $C_{30}H_{17}BrSO$ lies: $C_{30}H_{17}Br_3SO$.
„ 873 „ 13 v. o. ist: „(Naphtolsulfamidsulfonsäure)“ zu streichen.
„ 874 „ 25 v. u. statt: Naphtolgelb lies: Naphtalgelb.
„ 875 „ 18 v. o. statt: 1,8 naphtalsulfam lies: 1,8-naphtsulfam.
„ 876 „ 22 v. u. statt: filtriren lies: titriren.
„ 878 „ 14 v. o. statt: $C_{17}H_{12}NO_2$ lies: $C_{17}H_{13}NO_2$.
„ 879 „ 7 v. u. statt: 718 lies 719.
„ 880 „ 17 v. o. statt: 184° lies: 189—190°.
„ 890 „ 12 v. o. statt: 315 lies: 3156.
„ 890 „ 29 v. u. statt: Schwefelsäure lies: Salpetersäure.
„ 892 „ 1—4 v. u. Der Satz: „Beim Behandeln ... *B.* 21, 3479).“ ist zu streichen.
„ 893 „ 21 v. o. statt: Die Salze fluoresciren grün lies: Die Lösungen der Salze fluoresciren grün.
„ 893 Folgende Sätze sind zu streichen: Zeile 3—5 v. o.: „$Na.C_{10}H_8NSO_7$ ... — Silber aus;“ — Zeile 8—10 v. o.: „Beim Behandeln. — *B.* 21, 3481).“ — und Zeile 12—13 v. o.: $Na.C_{10}H_8NS_2O_7$ ... nach einigen Minuten. Auf Zeile 13 v. o. ist dafür einzuschalten: Das Natriumsalz ist.

Auf Seite 893 ist einzuschalten: 1-Aminonaphtol(2)-Disulfonsäure $C_{10}H_9NS_2O_7 = NH_2.C_{10}H_4(OH).(SO_3H)_2$. a. 3,6-Disulfonsäure. *B.* Beim Behandeln von m-Benzoësäureazo-β-Naphtol-3,6-Disulfonsäure mit wässerigem $(NH_4)_2S$ (GRIESS, *B.* 14, 2042). Beim Behandeln von benzolazo-β-naphtol-3,6-disulfonsaurem Natrium (Ponceau 2 G) mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, *B.* 21, 3479). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_7$. Seideglänzende Nadeln (W.). Unbeständig. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht 1,2-Naphtendiol-3,6-Disulfonsäure. Scheidet, aus $AgNO_3$, sofort Silber aus.

b. 6,8-Disulfonsäure. *B.* Beim Behandeln von benzolazo-β-naphtol-6,8-disulfonsaurem Natrium (Orange G) mit $SnCl_2$ und HCl (WITT, *B.* 21, 3481). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_7$. Mikroskopische Prismen. Beim Kochen mit Wasser entsteht 1,2-Naphtendiol-6,8-Disulfonsäure. Reducirt $AgNO_3$ erst nach einigen Minuten.

Seite 900 Zeile 26 v. o. statt: 170° lies: 107°.
„ 907 „ 7 v. u. statt: 698 lies: $C_6H_4O_8$.
„ 923 „ 1 v. u. lies: . . . mit Hydroxylamin, besonders in kalter, alkalischer Lösung (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 2816) zu . . .
„ 938 „ 12 u. 36 v. o. statt: HLASIWETZ lies: HLASIWETZ, HABERMANN.
„ 939 „ 26 v. u. ist einzuschalten: Man kocht 50 Thle. Hydrochinon mit 25,5 Thln. KOH, 64,5 Thln. CH_3J und Holzgeist und destillirt dann im Dampfstrome den Dimethyläther ab. Dem Rückstande entzieht man, durch Benzol, den Monomethyläther (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1989).
„ 940 „ 13—15 v. u. gehört auf Seite 1050 Zeile 19 v. o.
„ 942 „ 28 v. o. ist einzuschalten: 164° (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 481).
„ 942 „ 23 v. u. ist einzuschalten: 98° (KEHRMANN, TIESLER).
„ 946 „ 8—12 v. o. ist zu streichen; vgl. S. 1050 Z. 27 v. o.
„ 949 „ 10 v. o. statt: $C_{18}H_{20}N_2O_6$ lies: $C_{18}H_{20}N_2O_8$.
„ 949 „ 22 v. o. statt: 56 lies: 156.
„ 952 „ 22 v. u. statt: *A.* 16 lies: *B.* 16.
„ 952 „ 10 v. u. statt: *B.* 215 lies: *A.* 215.
„ 955 „ 14 v. u. statt: α-Tetraoxyditolyl lies: α-Tetraoxybitolyl.
„ 956 „ 19 v. u. statt: 284 lies: 274.
„ 958 „ 9 v. o. statt: PERKINS lies: PERKIN.
„ 962 „ 13 v. u. statt: $C_7H_3Cl_5O$ lies: $C_7H_3Cl_5O_2$.
„ 963 „ 25 v. u. statt: 312 lies: 212.
„ 966 „ 12 v. u. statt: 2421 lies: 241.
„ 967 „ 15 v. u. statt: 1,3-Dimethylphendiol(1,3), lies: 1,3-Dimethylphendiol(2,4).
„ 969 „ 1 v. o. statt: $C_8H_9(NO)_2O_2$ lies: $C_8H_9(NO)O_2$.
„ 970 „ 18 v. u. statt: 35° lies: 305°.
„ 973 „ 4 v. u. statt: *A.* 27 lies: *A.* 271.
„ 976 „ 14 v. u. statt: *G.* 22 [2] lies: *G.* 24 [2].
„ 977 „ 1 v. u. ist einzuschalten: Beim Kochen von Piperonenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, *B.* 24, 3657).
„ 977 „ 28 v. u. statt: $C_{10}H_{14}N_2O_6$ lies: $C_{16}H_{14}N_2O_6$.
„ 979 „ 6—11 v. o. ist zu streichen.
„ 983 „ 6—7 v. o. ist einzuschalten: 2,3-Dibromnaphtendiol $C_{10}H_4Br_2(OH)_2$. *B.* Aus 2,3-Dibromnaphtochinon(1,4) mit Zinkstaub und Eisessig (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 810). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 255°. — Das Diacetat $C_{10}H_4Br_2(OC_2H_3O)_2$ schmilzt bei 238° (M., *Soc.* 67, 909).
„ 991 „ 17 v. o. statt: 287—288° lies: Siedep.: 287—288°.
„ 1000 „ 9 v. o. statt: *B.* 18 lies: *B.* 15.
„ 1006 „ 25 v. u. statt: β-Dinaphtyltolmethan lies: β-Dinaphtylolmethan.
„ 1009 „ 20 v. o. statt: Nitrobenzol-β-Dinaphtol lies: Nitrobenzal-β-Dinaphtol.
„ 1017 „ 2 v. u. statt: $C_6HBr_3O_3$ lies: $C_6H_3Br_3O_3$.
„ 1022 „ 4 v. o. statt: $C_{15}H_{21}N_2O_9$ lies: $C_{15}H_{21}N_3O_9$.
„ 1022 „ 12 v. u. ist einzuschalten: (BAEYER, *B.* 19, 159).
„ 1024 „ 20 v. o. statt: *M.* 5 lies: *M.* 4.
„ 1028 „ 2 v. o. statt: Batenylnaphtentriol lies: Pentenylnaphtentriol.
„ 1029 „ 1 v. u. statt: $C_{10}H_{10}O_3$ lies: $C_{10}H_{10}O_6$.
„ 1031 „ 14—16 v. o. gehört auf S. 1032 Zeile 8—9 v. o.
„ 1031 „ 6 v. u. statt: *B.* 36 lies: *B.* 26.
„ 1033 „ 28 v. u. statt: *B* 18 lies: *B.* 21.
„ 1035 „ 23 v. u. statt: 707 lies: 507.
„ 1038 „ 1 v. u. statt: 101° lies: 171°.
„ 1039 „ 20 v. u. statt: $C_{20}H_{18}(OH)_4$ lies: $C_{26}H_{18}(OH)_4$.
„ 1049 „ 4 v. u. statt: Benzyl-5-Dinitro lies: Benzyl-3,5-Dinitro
„ 1051 „ 8 v. u. ist einzuschalten: *B.* 25, 1087).

Seite 1055 Zeile 19 v. u. statt: p-Chlorbenzyl lies: 1[1]-Chlorbenzyl.
„ 1056 „ 3 v. o. beschreibt JAHODA und Seite 1059 Zeile 24 v. o. CASSIRER ein und dasselbe (?) o-Dinitrodibenzyldisulfid mit ganz verschiedenen Eigenschaften.
„ 1057 „ 13 v. o. statt: *A.* 166 lies: *A.* 165.
„ 1072 „ 11 v. u. statt: $C_{27}H_{46}O_2Cl_2$ lies: $C_{27}H_{46}OCl_2$.
„ 1096 „ 8 v. o. statt: 151⁰ lies: 138,5—139⁰.
„ 1098 „ 18 v. o. statt: *Bl.* [2] lies: *Bl.* [3].
„ 1100 „ 2 v. u. statt: $C_{16}H_{16}O_2$ lies: $C_{16}H_{16}O_3$.
„ 1103 „ 6 v. u. statt: 133—144⁰ lies: 143—144⁰.
„ 1103 „ 3 v. u. statt: $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ lies: $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$.
„ 1113 „ 26 v. o. statt: 3,4-Phendiolpropenlyol lies: 3,4-Phendiolpropenylol.
„ 1113 „ 15 v. u. statt: 3,-4-Methyläther, lies: 3,4-Methylenäther.
„ 1113 „ 7 v. u. statt: SCHUNCK lies: SCHUCK.
„ 1115 „ 24 v. o. statt: Salizsäure lies: Salzsäure.
„ 1115 „ 24 v. u. ist einzuschalten: (O. FISCHER, *B.* 15, 682).
„ 1117 „ 20 v. o. statt: *B.* 40 lies: *A.* 40.
„ 1121 „ 17 v. u. statt: *J. pr.* [2] lies: *J. pr.* [1].
„ 1139 „ 15 v. u. statt: β-Chloräthyläther lies: β-Chloräthylester.
„ 1141 „ 13 v. u. statt: 100⁰ lies: 112⁰.
„ 1141 „ 15 v. u. statt: *B.* 17 lies: *B.* 15.
„ 1147 „ 15 v. u. statt: 98 lies: 8.
„ 1150 „ 2 v. u. statt: 413⁰ lies: 113⁰.
„ 1154 „ 13—14 v. o. ist einzuschalten: α-Naphtalid. Glänzende Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 155⁰ (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 96). Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton.
„ 1163 „ 15 v. o. statt: *B.* 18 lies: *B.* 10.
„ 1163 „ 2 v. u. statt: 136⁰ lies: 111⁰.
„ 1168 „ 14 v. o. statt: $C_{18}H_{18}NO$ lies: $C_{18}H_{15}NO$.
„ 1175 „ 1 v. o. statt: $C_{27}H_{18}Cl_3N_3S_2$ lies: $C_{27}H_{18}Cl_3N_3S_3$.
„ 1178 „ 27 v. u. statt: $C_7H_6O_3.C_6H_2(OH.C_7H_5O)_2$ lies: $C_7H_6O_2.C_6H_2(NH.C_7H_5O)_2$.
„ 1180 „ 3 v. o. statt: 150⁰ lies: 120⁰.
„ 1183 „ 26 v. u. statt: Biei lies: Blei.
„ 1184 „ 30 v. u. statt: $\left\langle \begin{matrix} CH \\ \dot{C}.OC_6H_5 \end{matrix} \right.$ lies: $\left\langle \begin{matrix} CH \\ \ddot{C}.OC_6H_5 \end{matrix} \right.$.
„ 1190 „ 9 u. 12 v. u. ist in den Formeln O_5 zu setzen statt: O_4.
„ 1202 „ 29 v. o. statt: Benzenylamidozim lies: Benzenylamidoxim.
„ 1205 „ 9 v. o. statt: $C_6H_5.C \left\langle \begin{matrix} N.O.CO \\ N \end{matrix} \right\rangle C_6H_4.CH_3$ lies: $C_6H_5.C \left\langle \begin{matrix} N.O.CO \\ N - C_6H_4.CH_3 \end{matrix} \right.$.
„ 1206 „ 15 v. u. statt: $2K.C_{14}H_{11}NO_3$ lies: $2K.C_{14}H_{10}NO_3$ und statt: $2.C_7H_0O_2K$ lies: $2C_7H_5O_2.K$.
„ 1208 „ 7 v. u. statt: β-Modifikation lies: γ-Modifikation.
„ 1212 „ 19 v. o. statt: Phenyldichloracetamid lies: Phenyldichlorformamid.
„ 1212 „ 24 v. o. statt: Phenyldibromacetanilid lies: Phenyldibromformamid.
„ 1212 „ 24 v. o. statt: $C_6H_5.NH.2HBr$ lies: $C_6H_5.CN.2HBr$.
„ 1212 „ 28 v. o. statt: Phenyldijodacetamid lies: Phenyldijodformamid.
1214 „ 3 v. o. statt: 131 lies: 2131.
1214 „ 8 v. o. ist einzuschalten: $C_{14}H_{13}N_3O.2HCl$. Prismen. Schmelzp.: 92⁰. Leicht löslich in Wasser, zerfließlich in Alkohol.
1215 „ 11 v. o. statt: Dibenzenylisaxoxim lies: Dibenzenylisazoxim.
„ 1222 „ 21 v. o. statt: *A.* 459 lies: *A.* 159.
„ 1227 „ 18 v. u. statt: $C_9H_7.JO_3$ lies: $C_9H_7JO_4$.
„ 1233 „ 1 v. o. statt: $C_9H_4N_2O_3$ lies: $C_8H_4N_2O_3$.
„ 1239 „ 6 v. u. statt: 150⁰ lies: 115⁰.
„ 1240 „ 21 v. o. statt: *B.* 59 lies: *Soc.* 59.
„ 1242 „ 8 v. o. statt: 170—180⁰ lies: 179—180⁰.
„ 1245 „ 15 v. u. statt: Benzophenon lies: Acetophenon.
„ 1248 „ 8 v. u. statt: 197⁰ lies: 179⁰.
„ 1257 „ 31 v. o. statt: m-Aminobobenzoësäureamid lies: m-Aminobenzoësäureamid.
„ 1272 „ 23 v. o. statt: *H.* 27 lies: *H.* 17.
„ 1274 „ 22 v. o. statt: 190 lies: 199.

5 v. o. statt: C_7H_7ClNO lies: $C_7H_7ClN_2O$.

,, 28 v. u. statt: Ca.$\bar{A}_2$ lies: Cu.$\bar{A}_2$.

1280 ,, 2 v. o. statt: 169° lies: 196°.

,, 1284 ,, 24 v. o. statt: *B.* 8 lies: *B.* 5.

,, 1291 ,, 7 v. o. statt: 30,5° lies: 39,5°.

,, 1292 ,, 19 v. u. statt: Dibenzenylazosufim lies: Dibenzenylazosulfim.

,, 1293 ,, 14 v. u. statt: alkoholischen lies alkalischen.

,, 1295 ,, 18 v. o. statt: Sulfonfluoreïn lies: Sulfonfluoresceïn.

,, 1302 ,, 11 v. u. statt: 251 lies: 231.

,, 1303 ,, 10 v. o. statt: 441 lies: 541.

,, 1308 ,, 20 v. u. statt: $C_9H_{13}N_3O_2$ lies: $C_9H_{11}N_3O_2$.

,, 1309 ,, 23 v. u. statt: *B.* 22 lies: *B.* 21.

,, 1310 ,, 13 v. o. statt: $C_{14}H_{12}O_2$ lies: $C_{14}H_{16}O_2$.

,, 1310 ,, 26 v. u. statt: *Soc.* 34 lies: *Soc.* 37.

,, 1312 ,, 1 v. o. ist einzuschalten: o-Toluid. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 159° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 174). Schwer löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn.

,, 1313 ,, 24 v. u. statt: $C_{16}H_{20}N_2O_4$ lies: $C_{17}H_{20}N_2O_4$.

,, 1316 ,, 18 v. o. statt: $C_{14}H_{12}ClO$ lies: $C_{14}H_{12}ClNO$.

,, 1319 ,, 24 v. o. statt: $CO_2.C_2H_2$ lies: $CO_2.C_2H_5$.

,, 1320 ,, 7 v. u. statt: $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_3\\N(CH_3)\end{matrix}\right>CO$ lies: $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\N(CH_3)\end{matrix}\right>CO$.

,, 1322 ,, 10 v. o. statt: $C_8H_8N_2O_2$ lies: $C_8H_8N_2$.

,, 1323 ,, 14 v. o. statt: $C_6H_5.N_2H.C(C_6H_5).CO_2H$ lies: $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$.

,, 1327 ,, 26 v. u. statt: $C_7H_7BrN_2O_4$ lies: $C_8H_7BrN_2O_4$.

,, 1328 ,, 26 v. o. statt: $C_6H_5.CH_2\left<\begin{matrix}S\ldots\\N\ldots\end{matrix}\right.$ lies: $C_6H_5.CH_2.C\left<\begin{matrix}S\ldots\\N\ldots\end{matrix}\right.$

,, 1336 ,, 18 v. o. statt: $C_{20}H_{13}NO_2$ lies: $C_{10}H_{13}NO_2$.

,, 1342 ,, 24 v. o. statt: 141 lies: 441.

,, 1342 ,, 19 v. u. statt: μ-Tolylisocyamid lies: p-Tolylisocyanid.

,, 1352 ,, 20 v. u. statt: *Am.* 40 lies: *Am.* 10.

,, 1355 ,, 31 v. u. statt: $C_8H_{12}N_2S_2O$ lies: $C_8H_{10}N_2S_2O_6$.

,, 1358 ,, 27 v. u. statt: 251—253° lies: 136°.

,, 1359 ,, 22 v. u. statt: 1, . . . lies: 26.

,, 1364 ,, 16 v. o. statt: *B.* 45 lies: *B.* 15.

,, 1364 ,, 26—27 v. u. statt: Beim Behandeln von . . . HCl. lies: Beim Behandeln des entsprechenden Nitrils . . . mit HCl.

,, 1368 ,, 5 v. u. und Zeile 21 v. u. statt: *A.* 222 lies: *A.* 221.

,, 1369 ,, 1 v. o. statt: *A.* 222 lies: *A.* 221.

,, 1372 ,, 17 v. o. statt: 119,5° lies: 169,5°.

,, 1373 ,, 14 v. o. ist einzuschalten: Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$ (ASCHENBRANDT).

,, 1373 ,, 15 v. u. statt: Benzoylchlorid lies: Benzylchlorid.

,, 1374 ,, 18 v. u. ist einzuschalten: Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$ (CL., KR.).

,, 1374 ,, 22 v. u. ist Na.$\bar{A}$ + H_2O zu streichen.

,, 1376 ,, 5 v. u. statt: $(CH_3)_2.C_6H_3\left<\begin{matrix}NO\ldots\\N\ldots\end{matrix}\right.$ lies: $(CH_3)_2.C_6H_3.C\left<\begin{matrix}NO\ldots\\N\ldots\end{matrix}\right.$

,, 1377 ,, 8—9 v. u. ist einzuschalten: Amid $C_8H_8NO_2.CO.NH_2$. Schmelzp.: 183° (AHRENS).

,, 1384 ,, 17 v. u. statt: 3031 lies: 3013.

,, 1390 ,, 29 v. u. statt: $2H_2O$ lies: $1H_2O$.

,, 1391 ,, 9 v. o. statt: 21° lies: 221°.

,, 1392 ,, 19 v. u. statt: Dibrom-γ-Phenyl lies: Dibrom-δ-Phenyl.

,, 1392 ,, 30 v. u. statt: Phenyl-γ-Valeriansäure lies: Phenyl-γ-Brom-δ-Valeriansäure.

,, 1393 ,, 19 v. o. statt: *A.* 259 lies: *A.* 253.

,, 1397 ,, 13 v. u. statt: $C_{12}H_{13}N_2O_2$ lies: $C_{12}H_{12}N_2O_2$.

,, 1398 ,, 4 v. u. statt: Isobutyl-α-Toluylsäure lies: Isobutyl-o-Toluylsäure.

,, 1398 ,, 3 v. u. statt: $(CH_3)_2CH.CH_2.C_6H_3(CH_2).CO_2H$ lies: $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_3(CH_3).CO_2H$.

,, 1411 ,, 15—16 v. o. ist einzuschalten: p-Bromzimmtsäure. Nadeln. Schmelzp.: 251—253° (GABRIEL, *B.* 15, 2301).

,, 1414 ,, 18 v. u. ist das Zeichen [2] zu streichen.

,, 1416 ,, 12 v. o. statt: $C_{11}H_{11}ClNO_4$ lies: $C_{11}H_{10}ClNO_4$.

,, 1417 ,, 29 v. o. statt: 188° lies: 180°.

,, 1418 ,, 28 v. o. statt: *A.* 222 lies: *A.* 221.

Seite 1418 Zeile 3 v. u. statt: o-Carbostyryl lies: o-Carbonstyryl.

„ 1429 „ 3 v. u. statt: $C_2HCl_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ lies: $C_2HCl_2.C_6H_4.CCl_2.CO_2H$.

„ 1431 „ 23 v. o. ist einzuschalten: $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

„ 1432 „ 4 v. o. ist einzuschalten: (PERKIN, *J.* 1877, 789).

„ 1437 „ 9 v. u. statt: 2171 lies: 2172.

„ 1438 „ 2 v. o. statt: 250 lies: 3250.

„ 1442 „ 3 v. u. statt: 250° lies: 253°.

„ 1447 „ 27 v. o. statt: *B.* 8 lies: *B.* 9.

„ 1455 „ 19 v. u. ist einzuschalten: $C_{13}H_{12}N_2O = C_{10}H_7.C\langle{N.O \atop NH}\rangle CH.CH_3$.

„ 1456 „ 28 v. o. statt: $C_{11}H_7ClNO$ lies: $C_{11}H_7Cl_2NO$.

„ 1464 „ 19 v. u. statt: 154° lies: 115°.

„ 1472 „ 6 v. u. statt: $C_{19}H_{22}O_4$ lies: $C_{19}H_{22}O_2$.

„ 1474 „ 9 v. u. statt: $C_{16}H_{16}NO_4 = C_{15}H_{13}NO_4.CH_3$ lies: $C_{16}H_{13}NO_4 = C_{15}H_{10}NO_4.CH_3$.

„ 1477 „ 4 v. o. statt: Schmelzp.: lies: Siedep.:

„ 1494 „ 25—28 v. o. gehört auf Seite 1499 Zeile 25 v. o.

„ 1501 „ 28 v. o. statt: Wnsserdampfen lies: Wasserdämpfen.

„ 1501 „ 3 v. u. statt: 1237 lies: 1273.

„ 1504 „ 1 v. u. statt: *G.* 26 lies: *G.* 16.

„ 1505 „ 8 v. u. statt: 1643 lies: 1463.

„ 1509 „ 10 v. o. statt: 210° lies: 201°.

„ 1511 „ 15 v. u. statt: $C_7H_5ClNO_4$ lies: $C_7H_5ClN_2O_4$.

„ 1512 „ 29 v. u. statt: 17 lies: 37.

„ 1517 „ 5 v. o. statt: 7200 lies: 720.

„ 1517 „ 15—17 v. u. ist einzuschalten auf Seite 1518 Zeile 29 v. o.

„ 1520 „ 30 v. o. statt: 84° lies: 124°.

„ 1526 „ 28—29 v. o. ist einzuschalten auf Seite 1530 Zeile 11 v. u.

„ 1536 „ 29 v. u. statt: *B.* 56 lies: *A.* 56.

„ 1545 „ 17 v. u. statt: $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_5O_3.C_2H_5$ lies: $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$.

„ 1545 „ 19 v. u. statt: $C_9H_8O_3 = C_8H_5O_3.CH_3$ lies: $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$.

„ 1559 „ 12 v. o. statt: β-Chlorid lies: α-Chlorid.

„ 1559 „ 21 v. u. statt: 345 lies: 3452.

„ 1580 „ 26 v. u. statt: Methylphenäthylsäure (4) lies: Methylphenathylolsäure (4).

„ 1584 „ 1 v. o. statt: *A.* 183 lies: *A.* 283.

„ 1591 „ 3 v. o. ist einzuschalten: Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 152—153°.

„ 1593 „ 1 v. o. statt: Phenbutylol (1^3)-Methylsäure (1^2) lies: Phenbutylol (1^3)-Aethylsäure (1^2).

„ 1594 „ 7 v. o. statt: 1, 2, 5, 6-Tetramethyl lies: 1, 2, 4, 5-Tetramethyl.

„ 1594 „ 27 v. o. statt: 27 lies: 127.

„ 1597 „ 1 v. o. statt: $C_8H_6O_2$ lies: $C_8H_6O_3$.

„ 1603 „ 30 v. u. statt: $C_9H_7NO.NH$ lies: $C_9H_7NO:N.OH$.

„ 1607 „ 26 v. u. statt: 547 lies: 546.

„ 1613 „ 21 v. u. statt: $Ag.C_8H_4N_2O_2$ lies: $Ag_2.C_8H_4N_2O_2$.

„ 1613 „ 26 v. u. statt: Nitrodioxindol lies: Nitrosodioxindol.

„ 1615 „ 1, 3, 7, 12, 22 v. o. ist überall das Zeichen [2] zu streichen.

„ 1616 „ 4, 16, 23, 27, 35, 41, 45 v. o. ist überall das Zeichen [2] zu streichen.

„ 1626 „ 13—16 v. o. ist einzuschalten: Offenbar identisch mit Phtalursäure (S. 1798).

„ 1632 „ 10 v. o. ist einzuschalten: Schmilzt bei 241—242°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

„ 1633 „ 12 v. o. statt: $C_6H_4\langle{O - CO \atop CH:C.CN}$ lies: $C_6H_4\langle{O - CO \atop CH:\dot{C}.CN}$.

„ 1633 „ 24 v. u. statt: ... CH:CH ... lies: ... CH.CH ...

„ 1635 „ 30 v. u. statt: $NH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$ lies: $NH_2.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$.

„ 1635 „ 24 v. u. statt: Nitrobenzoësäure lies: Nitrozimmtsäure.

„ 1636 „ 28 v. o. ist einzuschalten: Schmilzt gegen 195°.

„ 1637 „ 12 v. o. statt: $C_{12}H_{12}BrNO_3$ lies: $C_{13}H_{12}BrNO_3$.

„ 1639 „ 28 v. u. statt: mlt lies: mit.

„ 1640 „ 13 v. o. statt: $C_{11}H_{12}ClNO_5 = C_9H_7ClNO_5.C_2H_5$ lies: $C_{11}H_{10}ClNO_5 = C_9H_5ClNO_5.C_2H_5$.

„ 1646 „ 10 v. u. statt: $C_{18}H_{17}N_3O_3$ lies: $C_{18}H_{17}N_3O_2$.

„ 1648 „ 13 v. o. ist einzuschalten: Schmelzp.: 118—119° (Z., C., *A.* 255, 389).

Seite 1652 Zeile 12 v. u. statt: $C_{11}H_{11}N_2O_3$ lies: $C_{11}H_{12}N_2O_3$.

„ 1653 „ 10 v. u. bis S. 1654 Z. 1—31 v. o. gehört auf S. 1656 Z. 19—20 v. o.

„ 1653 „ 11 v. u. statt: 2-Phenol-1[1]-Butenylsäure lies: 2-Phenol-1[1]-Methopropenylsäure $OH.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$.

„ 1653 „ 18 v. u. statt: Schmelzp. lies: Siedep.

„ 1655 „ 12 v. u. statt: 659 lies: 695.

„ 1656 „ 7 v. o. statt: $C_{11}H_{10}BrN_2O_2$ lies: $C_{11}H_{10}Br_2N_2O_2$.

„ 1656 „ 18 v. u. statt: $C_{11}H_{12}O_2$ lies: $C_{11}H_{12}O_3$.

„ 1659 „ 21 v. o. statt: $Ag_3.C_{48}H_{29}N_6O_{19}$ lies: $Ag_3.C_{48}H_{29}N_6O_{19} + 3H_2O$.

„ 1660 „ 17 v. o. ist ganz zu streichen.

„ 1661 „ 10 v. u. statt: Dichloroxyindencarbonsäure lies: Dichloroxyhydrindencarbonsäure.

„ 1662 „ 2 v. o. statt: $(CH_3).C_6H_2$ ... lies: $(CH_3)_3.C_6H_2$ ...

„ 1662 „ 24 v. o. statt: Phenol(2)-1[1]-Butenylsäure $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ lies: 1[1]-Butenylphenol(2)-Methylsäure(1[2]) $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH_2.CH_3$.

„ 1663 „ 6 v. u. statt: $<^{C(CH)_3:}_{O}$ lies: $<^{C(CH_3):}_{O}$.

„ 1663 „ 11 v. u. statt: $\beta\beta$-Dimethylcumarsäure lies: βp-Dimethylcumarsäure.

„ 1664 „ 15 v. u. statt: Phenylangelikaton lies: Phenylangelilaktonen.

„ 1665 „ 5—6 ist einzuschalten: p-Nitrobenzylacetessigsäureäthylester $C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 145° (Roser, *A.* 247, 136). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

„ 1667 „ 2 v. o. statt: Benzylangelikalaketon lies: Benzylangelikalakton.

„ 1667 „ 22 v. o. statt: 3446 lies: 3456.

„ 1672 „ 7 v. o. statt: $C_{17}H_{22}O_3$ lies: $C_{17}H_{24}O_3$.

„ 1677 „ 24 v. o. statt: $C_6H_5.CH:CH.CN$ lies: $C_6H_5.CH:CH.CO.CN$.

„ 1678 „ 17 v. u. statt: *B.* 267 lies: *A.* 267.

„ 1680 „ 23 v. u. statt: $C_{23}H_{20}N_4O_2$ lies: $C_{23}H_{22}N_4O_2$.

„ 1687 „ 7 v. o. statt: $C_{20}H_{15}ClO_8$ lies: $C_{20}H_{13}ClO_8$.

„ 1688 „ 21 v. o. statt: 2701 lies: 2700.

„ 1688 „ 21 v. u. statt: α-Naphtyldithiocarbonsäure lies: α-Naphtoldithiocarbonsäure.

„ 1689 „ 19 v. o. statt: $C_{13}H_{13}O_2$ lies: $C_{13}H_{13}NO_2$.

„ 1690 „ 8 v. o. statt: *A.* 168, 25 lies: *A.* 168, 125.

„ 1690 „ 17 v. o. statt: statt: *A.* 155 lies *A.* 152.

„ 1692 „ 9 v. o. statt: o-Naphtalindioximanhydrid lies: o-Naphtalindioximanhydrid-carbonsäure.

„ 1693 „ 12—13 gehört auf S. 1692 zwischen Z. 9—10 v. u.

„ 1693 „ 20 v. u. statt: 97° lies: 94°.

„ 1694 „ 11 v. u. statt: $C_{24}H_{20}N_{40}$ lies $C_{24}H_{20}N_4O$.

„ 1695 „ 2 v. u. statt: 38 lies: 28.

„ 1695 „ 7 v. u. statt: $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.O}{C_6H_4.CO}$ lies: $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.\dot{O}}{C_6H_4.\dot{C}O}$.

„ 1697 „ 16 v. o. statt: $C_{14}H_{13}NO$ lies: $C_{14}H_{13}NO_2$.

„ 1701 „ 18 v. o. statt: 100° lies: 160°.

„ 1704 „ 11 v. o. statt: $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_3O$ lies: $C_6H_4<^{C(C_6H_5).O.C_2H_3O}_{CO.O}$.

„ 1704 „ 17 v. o. statt: Oxim $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.CO_2H$ lies: Oximanhydrid $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_5.\overset{N--}{C}.C_6H_4.\overset{O}{C}O$.

„ 1713 „ 4 v. o. statt: $C_{15}H_{11}NO_3$ lies: $C_{15}H_{11}NO_5$.

„ 1714 „ 13 v. u. statt: $C_{16}H_{12}N_2O_2$ lies: $C_{16}H_{12}N_2O_3$.

„ 1714 „ 14 v. o. statt: m-Methyldesoxyl ... lies: m-Methyldesoxy ...

„ 1720 „ 1—2 v. u. sind zu streichen.

„ 1725 „ 9 v. o. statt: γ-Triphenyl .... lies: $\alpha\alpha\gamma$-Triphenyl ....

„ 1726 „ 3 v. o. statt: $C_{20}H_{14}O_4$ lies: $C_{20}H_{14}O_3$.

„ 1727 „ 28 v. u ist einzuschalten: Schmelzp.: 194—196°.

„ 1731 Hierher gehört die S. 1834 beschriebene Hexahydroterephtalsäure.

„ 1733 Hierher gehört die S. 1833 beschriebene Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure.

„ 1743 Zeile 23 v. u. statt: $C_9H_8O_3$ lies: $C_9H_8O_4$.

„ 1743 „ 24—26 v. u. ist zu streichen; vergl. S. 977 Z. 4 v. u.

„ 1744 „ 8 v. u. statt: $C_{19}H_9BrO_5$ lies: $C_{10}H_9BrO_5$.

„ 1748 „ 24 v. o. statt: 2,5-Phendiolmethylsäure lies: 2,5-Phendioläthylsäure.

„ 1748 „ 26 v. o. statt: 214 lies: 241.

Seite 1748 Zeile 12 v. u. statt: $(CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$ lies: $(CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CH_2.CO_2H$.

" 1755 " 19 v. u. statt: $\begin{matrix} CH_2.CO.O \\ \dot{C}O.CH:\dot{C}.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$ (?) lies: $\begin{matrix} CH_3.\ddot{C}\ .\ O\ .\ \dot{C}O \\ \ddot{C}H.CO.\dot{C}H.CO.CH_3 \end{matrix}$ (FEIST, *A.* 257, 261).

" 1758 " 21 v. u. statt: $\begin{matrix} CH_2.CH: \\ CH_2.CH: \end{matrix}$ .... lies: $\begin{matrix} CH_2.CH: \\ \dot{C}H_2.CH: \end{matrix}$ ....

" 1761 " 10 v. u. statt: $C_{22}H_{18}O_6$ lies: $C_{23}H_{18}O_6$.

" 1763 " 18 v. o. statt: $C_{10}H_{11}NO_7$ und $C_{10}H_9NO_6$ lies: $C_{10}H_{11}NO_4$ und $C_{10}H_9NO_3$.

" 1763 " 16 v. u. statt: $C_{10}H_{12}N_2O_4$ lies: $C_{10}H_{12}N_2O_5$.

" 1778 " 9 v. o. statt: 169° lies: 199°.

" 1778 " 19 v. o. statt: $C_{10}H_{12}O_3$ lies: $C_{16}H_{12}O_3$.

" 1778 " 2 v. u. statt: 56 lies: 51.

" 1782 " 14 v. o. statt: $C_6H_5.CH_2.CO$... lies: $C_6H_5.CH_2$...

" 1782 " 21 v. o. statt: 2563 lies: 2562.

" 1787 " 19 v. o. statt: *B.* 5 lies: *Bl.* 5.

" 1801 " 13 v. u. statt: $C_{20}H_{16}N_2SO_2$ lies: $C_{20}H_{16}N_2SO_4$.

" 1803 " 21 v. o. statt: Diphtalamidopropylsulfoxyd lies: Diphtalimidopropylsulfoxyd.

" 1814 " 4 v. u. statt: $C_8H_6N_2O$ lies: $C_8H_6N_2O_2$.

" 1819 " 11 v. u. statt: *B.* 18 lies: *B.* 16.

" 1820 " 16 v. u. statt: 153° lies: 135°.

" 1830 " 5 v. o. statt: 1390 lies: 1300.

" 1830 " 17 v. u. statt: *B.* 1,7 1435 lies: *B.* 17, 1435.

" 1835 " 19 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 166°.

" 1836 " 4 v. u. statt: $C_8H_7ClNO_2$ lies: $C_8H_6ClN_2O_2$.

" 1842 " 13 v. u. statt: $C_{10}H_{11}NO_2 = C_9H_8NO_2.CH_3$ lies: $C_{10}H_{11}NO_3 = C_9H_8NO_3.CH_3$.

" 1842 " 21 v. u. statt: $C_9H_9NO_2$ lies: $C_9H_9NO_3$.

" 1844 " 5 v. u. statt: $CH_{3[1]}$... lies: CO_2H...

" 1844 " 31 v. u. statt: $CN.C_6H_4.CH_2\langle\begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix}\rangle$.... lies: $CN.C_6H_4.CH_2.C\langle\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}$....

" 1850 " 26 v. o. statt: Diäthylester lies: Dimethylester.

" 1851 " 17 v. u. statt: $C_{10}H_8Br_4O_4$ lies: $C_{10}H_8Br_2O_4$.

" 1852 " 13 v. o. statt: $C_{10}H_8O_2$ lies: $C_{10}H_8N_2$.

" 1853 " 22 v. o. statt: Naphtonitrisulfonsäure lies: Naphtonitrilsulfonsäure.

" 1855 " 19 v. o. statt: $C_{10}H_{10}O_3$ lies: $C_{11}H_{10}O_3$.

" 1858 " 1 v. o. statt: Phen-1^3-Methopropylsäure-1^2-Methylsäure lies: Phen-1^3-Methobutylsäure-1^2-Methylsäure.

" 1858 " 23 u. 28 v. u. und Z. 24 v. o. lies überall: *B.* 21 statt: *B.* 20.

" 1859 " 4—10 v. o. gehört auf S. 1859 Z. 14—15 v. u.

" 1859 " 20 v. o. statt: *A.* 20 lies: *B.* 20.

" 1867 " 13 u. 14 v. u. ist zu streichen.

" 1867 " 12 v. u. statt: Aethylester $C_{15}H_{17}NO_6 = C_{13}H_{12}NO_6.C_2H_5$ lies: b. p-Nitroderivat.

" 1876 " 14 v. o. statt: Nitrophenylbutincarbonsäure lies: Nitrophenylbutindicarbonsäure.

" 1883 " 4 v. o. muss in der Formel das eine CO_2H bei 1 stehen und nicht bei 9.

" 1884 " 22—23 v. o. Der Satz: „Man rührt .... GRAEBE, MENSCHING, *B.* 13, 1302)" ist zu streichen.

" 1905 " 5 v. u. statt: $C_{17}H_{12}O_3$ lies: $C_{17}H_{12}O_4$.

" 1908 " 3 v. o. statt: .... Propenon(9) .... lies: .... Propenon(10) ....

" 1915 " 13 v. o. statt: 132° lies: 123°.

" 1916 " 23 v. o. statt: Diphenylolfluoransäure lies: Diphenylolfluorensäure.

" 1918 " 26 v. u. statt: $C_{20}H_{25}O_{14} = C_{10}H_5(C_2H_4O)_5O_7$ lies: $C_{20}H_{20}O_{14} = C_{10}H_5(C_2H_3O)_5O_9$.

" 1919 " 4 v. o. statt: *B.* 252 lies: *A.* 252.

" 1936 " 12—14 v. o. Die Sätze: Bei der Oxydation .... mit salpetriger Säure (MILLER)" gehören auf S. 1934 Z. 15 v. u.

" 1936 " 28 v. o. gehört auf S. 1934 Z. 4—5 v. u.

" 1936 " 28 v. u. statt: *B.* 11 lies: *B.* 12.

" 1941 " 23 v. o. statt: $C_{20}H_{18}O_3$ lies: $C_{20}H_{18}O_9$.

" 1943 " 24 v. o. statt: $C_{12}H_{10}BrO_5 = C_{10}H_5BrO_5.C_2H_5$ lies: $C_{12}H_{13}BrO_5 = C_{10}H_8BrO_5.C_2H_5$.

" 1956 " 1 v. o. statt: $C_{11}H_8Cl_2O_5$ lies: $C_{11}H_8Cl_2O_4$.

" 1956 " 9 v. o. statt: $C_{11}H_{10}Cl_2O_5$ lies: $C_{11}H_8Cl_2O_4$.

" 1957 " 3 v. o. statt: Phenol(2)-Butylol(1^1)-Säure lies: Phen-2^1-Butylolsäure-Methylsäure(1).

" 1963 " 5 u. 9 v. u. statt: Benzoxyl- lies: Benzoyl-

Seite 1964 Zeile 25 v. o. statt: $C_6H_4.C\ldots$ · ╲ $CO.NH.O\ldots$ lies: $C_6H_3.C\ldots$ · ╱ $CO.NH.O\ldots$

„ 1970 „ 21 v. o. statt: 1-Phenylcyclohexenon . . . lies: 1-Phenylcyclopentenon . . .

„ 1971 „ 13 v. o. statt: 2639 lies: 2638.

„ 1972 „ 21 u. 26 v. u. statt: Phenyldiolmethanonmethylsäure lies: Phenyldiolmethanonphenylmethylsäure.

„ 1973 „ 14 v. u. statt: Dinitrobenzhydrolcarbonsäure lies: Dinitrobenzhydroldicarbonsäure.

„ 1974 „ 19 v. o. statt: $C_{20}H_{20}O_5 = C_{16}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ lies: $C_{20}H_{22}O_5 = C_{16}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$.

„ 1980 „ 16 v. u. statt: Anthracendiol(1,4)on- . . . lies: 9,10-Dihydroanthracendiol(1,4)on . . .

„ 1981 „ 19 v. o. statt: Diphenyläthenondimethylsäure lies: Diphenylbutenondimethylsäure.

„ 1981 „ 9 v. u. statt: Diphenyl-3-Aethonoylpentandion lies: Diphenyl-3-Aethanoylpentandion.

„ 1981 „ 19 v. u. statt: Diphenyläthanylol(2)-Propandionmethylsäure lies: Diphenyläthanoyl(2).

„ 1982 „ 5 v. o. statt: Tioxim lies: Trioxim.

„ 1982 „ 6 v. o. statt: $C_{16}H_{13}BrO_4$ lies: $C_{16}H_{13}BrO$.

„ 1982 „ 8 v. o. statt: 3225 lies: 3231.

„ 1983 „ 28 v. u. statt: Phenolphtaleïndiacetet $C_{20}H_{18}O_6$ lies: Phenolphtaleïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6$.

„ 1985 „ 10, 15 und 22 v. u. in den Formeln lies überall: phenolphtaleïn statt: phtaleïn.

„ 1989 „ 19 v. o. ist in der Figur statt: C—O—C (mit V über dem ersten C) zu schreiben: C—O—CO (mit V über dem ersten C).

„ 1995 „ 26 v. u. statt: 135 lies: 155.

„ 1995 „ 27 v. u. statt: *M.* 18, 102 lies: *M.* 3, 366; 16, 102.

„ 2002 „ 4 v. u. statt: Diacetyltetrāthylester lies: Diacetyldiäthylester.

„ 2003 „ 7 v. o. statt: Dibenzoyltetrāthylester lies: Dibenzoyldiäthylester.

„ 2005 „ 21—23 v. u. sind zu streichen; vgl. Zeile 20 v. u.

„ 2007 „ 11 v. o. statt: β-Methyldimethoxyoxycumarin lies: β-Methyldimethoxycumarin.

„ 2013 „ 21 v. o. statt: Phenäthylsäure lies: Phenpropylsäure.

„ 2013 „ 25 v. u. statt: $C_{17}H_{22}O_6(C_2H_5)_3$ lies: $C_{17}H_{22}O_6$.

„ 2015 „ 25 v. o. statt: $CH:CH(CO_2H)_2$ lies: $CH.CH(CO_2H)_2$.

„ 2031 „ 25 v. o. statt: 214^0 lies: 237^0.

„ 2032 „ 9 v. o. statt: $C_{25}H_{25}NO_4$ lies: $C_{25}H_{15}NO_4$.

„ 2033 „ 8 v. o. statt: $C_{18}H_{16}O_4$ lies: $C_{18}H_{10}O_4$.

„ 2036 „ 23 v. o. statt: Didesmotrosantonige lies: Didesmotroposantonige.

„ 2040 „ 17 v. o. ist einzuschalten: Beim Kochen von Dibromindanon(5) $C_9H_6Br_2O$ mit alkoholischem Kali (KIPPING, *Soc.* 65, 503).

„ 2044 „ 25 v. u. statt: 1818 lies: 1878.

„ 2053 „ 7 v. u. lies: $(C_{25}H_{28}N_2O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

„ 2061 „ 3 v. o. statt: 297 lies: 397.

„ 2062 „ 4 v. u. statt: 300 lies: 360.

„ 2068 „ 17 v. o. statt: Tetramethyläther lies: Tetramethylester.

„ 2068 „ 21 v. o. statt: $135—135^0$ lies: $134—135^0$.

„ 2073 „ 18 v. u. statt: 35^0 lies: 53^0.

„ 2085 „ 12 v. u. statt: Diphenylhexantramethylsäure lies: Diphenylhexantetramethylsäure.

„ 2087 „ 24 v. o. statt: Auridincarbonsaure lies: Aurindiearbonsäure.

„ 2091 „ 21 v. u. statt: $C_{16}H_{15}O_9$ lies: $C_{16}H_{15}NO_9$.

„ 2093 „ 10—15 v. u. gehört auf S. 2112 Z. 6 v. u.

„ 2094 „ 10 v. u. statt: *Soc.* 12, 406 lies: *A.* 258, 295.

„ 2095 „ 5 v. o. statt: 2,6-Phendioltetramethylsäure lies: 2,5-Phen . . . .

„ 2096 „ 9 v. o. Die Koëfficienten (2,6) . . . (1,3) . . . (1^1,3^1) sind umzuwandeln in: (2,5) . . . (1,4) . . . ($1^1 4^1$).

„ 2097 „ 7 v. u. statt: 388 lies: 329.

„ 2130 Spalte I Zeile 23—24 v. u. einschalten: Bixylyl 240.

„ 2144 „ III „ 19 v. u. statt: (Dimetho-)—phenmethanonphenyldimethylsäure 1978 lies: —phenylmethanon . . . .

„ 2154 „ III einschalten: Hydrocarbostyril 1363.

Abkürzungen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie). Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97 bis 100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880).
Spl. = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—6 Bände.
A. ch. = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 série (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série (30 Bände) 1874—1883. — 6 série. Seit 1884. Jährlich 3 Bände.
Am. = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.
Am. Soc. = Journal of the American chemical society.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868).
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.
Bulet. = Buletinul societății de sciințe fizice din Bucuresci. Seit 1892. Jährlich 1 Band.
Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.
Fr. = FRESENIUS' Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.
G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871).
H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.
J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giefsen, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849). Erscheint seit dem Jahrgange 1886 bei VIEWEG in Braunschweig.
J. pr. = Journal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.
J. Th. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).
M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.
P. = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3 (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877); 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.
Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 1 (1887).
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).
Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.
Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie. Band 1 (1892).
Gm. = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).
Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.
kor. = korrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.